

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/064685

発行日 平成20年6月12日(2008.6.12)

(43) 国際公開日 平成18年6月22日(2006.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 67/08 (2006.01)</b>	C07C 67/08	4G169
<b>C07C 69/24 (2006.01)</b>	C07C 69/24	4H006
<b>B01J 27/125 (2006.01)</b>	B01J 27/125 Z	4H039
<b>B01J 27/053 (2006.01)</b>	B01J 27/053 Z	
<b>B01J 27/25 (2006.01)</b>	B01J 27/25 Z	

審査請求有 予備審査請求有 (全 27 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2006-548770 (P2006-548770)	(71) 出願人	304019399 国立大学法人岐阜大学 岐阜県岐阜市柳戸1番1
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/022312	(74) 代理人	100095577 弁理士 小西 富雅
(22) 国際出願日	平成17年12月5日(2005.12.5)	(74) 代理人	100114362 弁理士 萩野 幹治
(11) 特許番号	特許第4092406号 (P4092406)	(72) 発明者	杉 義弘 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐 阜大学内
(45) 特許公報発行日	平成20年5月28日(2008.5.28)	(72) 発明者	小村 賢一 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐 阜大学内
(31) 優先権主張番号	特願2004-359319 (P2004-359319)		
(32) 優先日	平成16年12月13日(2004.12.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-168884 (P2005-168884)		
(32) 優先日	平成17年6月8日(2005.6.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸エステルの製造方法及びエステル化触媒

## (57) 【要約】

アルコール及びカルボン酸がともに炭素数10以上の分子からなるカルボン酸エステルを高収率で製造可能であり、使用した触媒を再利用することができ、廃棄物が少なく、環境問題を生ずるおそれの少ないカルボン酸エステルの製造方法及びそれに用いることが可能なエステル化触媒を提供する。

炭素数が10以上のカルボン酸と、炭素数が10以上のアルコールをエステル化する場合において、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物を触媒として用いる。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

アルコールとカルボン酸とを触媒の存在下で反応させるカルボン酸エステルの製造方法において、

前記触媒はアルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物を含み、前記アルコールは炭素数が 10 以上のアルコールであり、前記カルボン酸は炭素数 10 以上のカルボン酸（ジルコニウム塩水和物及び / 又はハフニウム塩水和物を含む場合には炭素数 10 以上の脂肪族カルボン酸）であることを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法。

10

**【請求項 2】**

前記金属塩水和物は、ハロゲン化金属水和物以外の金属塩水和物であることを特徴とする請求項 1 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

**【請求項 3】**

前記金属塩水和物は、硝酸塩水和物、硫酸塩水和物、カルボン酸塩水和物及び過塩素酸塩水和物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 2 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

**【請求項 4】**

アルコール及びカルボン酸は、ともに炭素数 12 以上の分子であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

20

**【請求項 5】**

エステル化反応終了後に触媒を回収し、再使用することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

**【請求項 6】**

金属塩水和物が担体に担持されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

**【請求項 7】**

担体の表面は疎水性であることを特徴とする請求項 6 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

**【請求項 8】**

担体の表面が疎水化処理されていることを特徴とする請求項 7 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

30

**【請求項 9】**

担体はメソポーラスシリカであることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

**【請求項 10】**

アルコールとカルボン酸とを触媒の存在下で反応させるカルボン酸エステルの製造方法において、

前記触媒はアルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物が担体に担持されてなり、前記アルコールは炭素数が 10 以上のアルコールであり、前記カルボン酸は炭素数 10 以上のカルボン酸であることを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法。

40

**【請求項 11】**

前記金属塩水和物は、ハロゲン化金属水和物以外の金属塩水和物であることを特徴とする請求項 10 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

**【請求項 12】**

前記金属塩水和物は、硝酸塩水和物、硫酸塩水和物、カルボン酸塩水和物及び過塩素酸塩水和物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 11 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

50

## 【請求項 13】

アルコール及びカルボン酸は、ともに炭素数12以上の分子であることを特徴とする請求項10乃至12のいずれか1項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

## 【請求項 14】

エステル化反応終了後に触媒を回収し、再使用することを特徴とする請求項10乃至13のいずれか1項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

## 【請求項 15】

担体の表面は疎水性であることを特徴とする請求項10乃至14のいずれか1項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

## 【請求項 16】

担体の表面が疎水化処理されていることを特徴とする請求項15記載のカルボン酸エステルの製造方法。

## 【請求項 17】

担体はメソポーラスシリカであることを特徴とする請求項10乃至14のいずれか1項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

## 【請求項 18】

アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物であって、炭素数10以上のアルコールと炭素数10以上のカルボン酸（ジルコニウム塩水和物及び/又はハフニウム塩水和物を含む場合においては炭素数10以上の脂肪族カルボン酸）をエステル化するエステル化触媒。

## 【請求項 19】

前記金属塩水和物は、ハロゲン化金属水和物以外の金属塩水和物であることを特徴とする請求項18記載のエステル化触媒。

## 【請求項 20】

前記金属塩水和物は、硝酸塩水和物、硫酸塩水和物、カルボン酸塩水和物及び過塩素酸塩水和物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項19記載のエステル化触媒。

## 【請求項 21】

アルコール及びカルボン酸は、ともに炭素数12以上の分子であることを特徴とする請求項18乃至20のいずれか1項記載のエステル化触媒。

## 【請求項 22】

アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物が担体に担持されるエステル化触媒。

## 【請求項 23】

前記金属塩水和物は、ハロゲン化金属水和物以外の金属塩水和物であることを特徴とする請求項22記載のエステル化触媒。

## 【請求項 24】

前記金属塩水和物は、硝酸塩水和物、硫酸塩水和物、カルボン酸塩水和物及び過塩素酸塩水和物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項22記載のエステル化触媒。

## 【請求項 25】

担体の表面は疎水性であることを特徴とする請求項22乃至24のいずれか1項記載のエステル化触媒。

## 【請求項 26】

担体の表面が疎水化処理されていることを特徴とする請求項25記載のエステル化触媒。

## 【請求項 27】

担体はメソポーラスシリカであることを特徴とする請求項22乃至24のいずれか1項記載のエステル化触媒。

## 【請求項 28】

10

20

30

40

50

炭素数 10 以上のアルコールと炭素数 10 以上のカルボン酸をエステル化するために用いられる、ことを特徴とする請求項 22 乃至 27 のいずれか 1 項記載のエステル化触媒。

【請求項 29】

炭素数 12 以上のアルコールと炭素数 12 以上のカルボン酸をエステル化するために用いられる、ことを特徴とする請求項 22 乃至 27 のいずれか 1 項記載のエステル化触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高級カルボン酸の高級アルコールエステルを製造するためのカルボン酸エステルの製造方法、及びそれに用いるエステル化触媒に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、カルボン酸エステルの製造方法として、アルコールとカルボン酸とを触媒の存在下で反応させる方法が知られている。触媒としては、シリカ、アルミナ、ゼオライト、ニオブ酸等の固体酸触媒や、硫酸、リン酸、塩酸、ヘテロポリ酸等の無機酸が用いられている。また、カルボン酸の誘導体を用いる方法として、カルボン酸塩化物とアルコールとを塩基の存在下で反応させ、エステルとする方法も知られている。

【0003】

エステル化反応に用いられる触媒のうち、固体酸触媒は、反応後に生成物の分離が容易であり、廃酸を発生することもないという利点があるため、エステル化触媒として広く用いられている。しかし、アルコールとカルボン酸の炭素数がともに 10 以上であるような、大きな分子同士のエステル化反応に対しては、従来の固体酸触媒は触媒活性がほとんどないというのが、これまでの当業者の常識であった。しかしながら、高級アルコールの高級カルボン酸エステルは、化粧品、可塑剤、潤滑剤、表面光沢剤、和ロウソク等の機能性材料として用いられる重要なエステルであり、その効率的な製造方法が求められている。

20

【0004】

こうした高級アルコールと高級カルボン酸のエステル化の方法としては、従来、濃硫酸等の無機強酸が使用されている。しかし、この方法は (1) 反応に長時間を要すること、(2) 重質成分のコークが大量に副生し、その抑制も困難であること、(3) 種々の副反応が起こり、高純度化のための精製が困難であること、等の問題点がある。また、反応終了後に、使用した無機酸を回収して再利用することは困難であるため、廃酸が大量に発生し、その処理が問題となる。また、カルボン酸を酸塩化物にした後、塩基の存在下でアルコールと反応させ、エステルとする方法も行われてきたが、酸塩化物の製造のために塩化チオニル、三塩化リン、五塩化リン等の有害な物質を用いなければならず、多量の副生成物が生成し、製造コストも高いという問題があった。

30

【0005】

一方、近年、エステル化のための新たな酸触媒として、ジルコニウム化合物やハフニウム化合物が報告されている。

【0006】

例えば、特許文献 1 には、四価のハフニウム化合物や四価のジルコニウム化合物からなるエステル化触媒が記載されている。これらのエステル化触媒の存在下において、アルコールとカルボン酸とを等モルで反応させた場合、比較的高収率でエステルを得ることができる。このため、原料の無駄が少なく、エステルの分離も容易であるという利点がある。しかしながら、アルコール及びカルボン酸がともに炭素数 10 以上の分子からなるカルボン酸エステルについては、得られたという報告はされていない。

40

【特許文献 1】特開 2002 - 121170 号公報

【0007】

また、特許文献 2 には、四価のジルコニウム化合物や四価のハフニウム化合物からなるエステル化触媒を用いて、炭素数 10 以上のアルコールであるシクロドデカノールと、炭素数が 10 以上のカルボン酸である 4-フェニル酪酸とのエステル化反応を行うことがで

50

きる旨の記載がなされている。しかし、ここで用いられたカルボン酸は4-フェニル酪酸であり、エステル化反応の活性が低い炭素数が10以上の脂肪族カルボン酸については報告されていない。

【特許文献2】特開2004-250388号公報 段落番号0047~0048  
【0008】

比較的大きな分子同士を高収率でエステル化することができる触媒としては、ヘテロポリ酸の金属塩を触媒とする方法が知られている（非特許文献1）。この文献によれば、各種のヘテロポリ酸塩触媒を用いて、カプリン酸と1-オクタノールという比較的大きな分子同士のエステルが得られている。

【非特許文献1】第35回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 要旨集（2004）190ページ  
【0009】

また、特許文献3には、高級アルコールと高級脂肪酸のエステル化反応の触媒として、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化亜鉛、塩化スズ、塩化チタン、塩化アンチモン等のルイス酸を用いることができる旨記載されている。これらの化合物をルイス酸として機能させるためには、水の無い状態で反応させなければならない（もし水が存在するならば、水和してプロトン供与体、すなわちブレンステッド酸となるからである）。すなわち、この特許文献3には、上記の金属塩の水和物がエステル化触媒として機能するか否かについては、何ら記載されていない。

【特許文献3】特公平6-721号公報 カラム6 14行目から19行目  
【0010】

なお、本発明に関連し、金属化合物を用いたエステル化触媒に関する先行技術として、以下のものがある。

【非特許文献2】Indian Chemical Manufacturers, Vol. 17, No.1, 27-30 (1979)

【非特許文献3】Tetrahedron Letters, No.21, 1823 (1973)

【非特許文献4】Indian Journal Chemistry, section B, vol. 16, 725-728 (1978).

【非特許文献5】Chemical Engineering Technology, Vol. 19, No. 12, 538-542 (1996)

【非特許文献6】Microporus and Mesoporus Materials, Vol. 46, No. 10, 179-183 (2001)

【非特許文献7】Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 130, D,3429-3434 (2000)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記従来の実情に鑑みなされたものであり、アルコール及びカルボン酸がともに炭素数10以上の分子からなるカルボン酸エステルを高収率で製造可能であり、使用した触媒を再利用することができ、廃棄物が少なく、環境問題を生ずるおそれの少ないカルボン酸エステルの製造方法及びそれに用いることが可能なエステル化触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

発明者らは、上記課題を解決するために、エステル化触媒として金属塩を用いることについて検討した。従来、金属塩を触媒として用いる場合には、無水物の形態でルイス酸として用いるのが常識とされている。ところがエステル化反応においては、金属塩を水和物の形態で反応系に存在させることにより、高級アルコールと高級カルボン酸とのエステル化反応が迅速に進行するという驚くべき発見をし、本発明を完成させるに至った。

【0013】

すなわち、第1発明のカルボン酸エステルの製造方法は、アルコールとカルボン酸とを触媒の存在下で反応させるカルボン酸エステルの製造方法において、前記触媒はアルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物を含み、前記アルコールは炭素

10

20

30

40

50

数が10以上のアルコールであり、前記カルボン酸は炭素数10以上のカルボン酸（ジルコニウム塩水和物及び/又はハフニウム塩水和物を含む場合においては炭素数10以上の脂肪族カルボン酸）であることを特徴とする。

【0014】

発明者らの試験結果によれば、アルコールとカルボン酸のエステル化反応において、触媒としてアルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物を用いれば、アルコールとカルボン酸の炭素数がともに10以上の場合のエステル化反応である場合においても、エステル化反応が促進され、高収率でエステルを得ることができる。これらの金属塩水和物は、あらかじめ用意しておいたものを反応系に添加してもよいが、金属塩無水物として反応系に添加することも可能である。エステル化反応では脱水により水が生成するため、添加した金属塩無水物が水和されて金属塩水和物に変化するからである。例えば、金属塩として塩化ジルコニウムをエステル化触媒とした場合、塩化ジルコニウムは反応溶液中に生成した水と反応してジルコニウム塩水和物である $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ となり、触媒としての効果を発揮する。

10

【0015】

第1発明のカルボン酸エステルの製造方法では、アルコールとカルボン酸とを等モルで反応させても、対応するエステルが高収率で得られるため、原料を過剰に使用する必要がなく、無駄が少なくなる。さらには、触媒として使用した金属塩水和物は、エステル化反応終了後にろ過やデカンテーション等の手段によって簡単に回収することができる。また、回収した金属塩水和物を再利用した場合においても、触媒活性はほとんど低下しない。このため、触媒の再利用が可能である。また、オレイン酸やリノール酸等、分子内に二重結合を有するカルボン酸を用いた場合、シス-トランス間で異性化を起こすこともないという利点も有する。

20

【0016】

第2発明のカルボン酸エステルの製造方法は、アルコールとカルボン酸とを触媒の存在下で反応させるカルボン酸エステルの製造方法において、前記触媒はアルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物が担体に担持されてなり、前記アルコールは炭素数が10以上のアルコールであり、前記カルボン酸は炭素数10以上のカルボン酸であることを特徴とする。

30

【0017】

第2発明は金属塩水和物を担体に担持させて固体触媒として用いる。固体触媒にすることにより、触媒のハンドリングが容易となる。さらに、担体に担持された触媒は、ろ過等の手段によって簡単に回収することができ、回収された触媒の活性もそれほど低下しないため、再利用は十分に可能である。担体としては、例えばメソポーラスシリカ、シリカゲル、アルミナ、ジルコニア、活性炭等を用いることができる。

【0018】

金属塩水和物を担体に担持させて固体触媒として用いる場合、担体の表面は疎水性であることが好ましい。こうであれば、アルコールとカルボン酸とのエステル化反応で生じた水が担体表面から速やかに排除されることとなり、エステル化反応が進行し、エステル収率も高くなる。疎水性表面を有する担体としては、メソポーラスシリカやシリカゲル等のシリカや、活性炭等が挙げられる。

40

【0019】

また、担体の表面を疎水化処理しても同様の効果を得ることができる。このような疎水化処理方法として、例えば、疎水基を有するシランカップリング剤でシリカ担体の表面を処理する方法等が挙げられる。担体の表面が疎水性である場合であっても、その担体の表面を疎水化処理すれば、さらにエステル化反応を促進することができる。

【0020】

第1発明及び第2発明に用いられる金属塩水和物としては特に限定はなく、金属塩とし

50

ては、塩化物、臭化物等のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、燐酸塩、過塩素酸塩及び酢酸塩、クロロ酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、アセチル酢酸塩等のカルボン酸塩、メタンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩のカルボン酸塩等が挙げられ、これらの水和物を用いることができる。

【0021】

また第1発明及び第2発明の製造方法を溶媒中で行う場合に用いられる溶媒としては、水酸基を有する溶媒を除き、特に制限はないが、芳香族炭化水素溶媒等の炭化水素溶媒を用いれば、エステル化に伴って生ずる水が共沸して除去され、反応平衡をエステル側に偏らせることができるため好適である。特にメシチレンやテトラリンのような高沸点の炭化水素は、反応温度を高くして反応速度を高めることができるため、さらに好ましい。

10

【0022】

さらに、第1発明及び第2発明に用いられるアルコールは、炭素数が10以上のアルコールが用いられる。炭素数が10以上のアルコールとして、例えばカプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等が挙げられる。不飽和アルコール、分枝アルコール、第2アルコール等を用いることも、もちろん可能である。

【0023】

また、第1発明及び第2発明に用いられるカルボン酸は、炭素数が10以上のものが用いられる。このようなカルボン酸として、例えば飽和脂肪酸系としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸等がある。また、不飽和脂肪酸としては、トウハク酸、リンデル酸、ツズ酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、ガドレイン酸、エルシン酸、セラコレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ヒラゴ酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸、エライジン酸等がある。また、カルボン酸は、直鎖であってもよく、枝分かれをしていてもよく、芳香環を有するカルボン酸であってもよい。

20

【0024】

第1発明のカルボン酸エステルの製造方法では、上述したように、金属塩水和物が用いられる。すなわち、第3発明のエステル化触媒は、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物であって、炭素数10以上のアルコールと炭素数10以上のカルボン酸（ジルコニウム塩水和物及び/又はハフニウム塩水和物を含む場合においては炭素数10以上の脂肪族カルボン酸）をエステル化することを特徴とする。

30

【0025】

また、第2発明のカルボン酸エステルの製造方法では、上述したように、担体に担持された金属塩水和物が用いられる。すなわち、第4発明のエステル化触媒は、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物が担体に担持されている。

【発明の効果】

【0026】

本発明のカルボン酸エステルの製造方法及びエステル化触媒は、高級アルコールと高級カルボン酸のエステルを高収率で製造することができ、使用した触媒を再利用することが可能であるという利点がある。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明を具体化した実施例を説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

【0028】

(実施例1~4)

実施例1~4では表1に示す各種のアルミニウム塩を用い、以下のようにしてパルミチン酸とセチルアルコールのエステル化を行った。すなわち、100mlフラスコにメシチレン4

50

0mlを入れ、さらにパルミチン酸 (6mmol)、セチルアルコール (6mmol) 及び表 1 に示すアルミニウム塩 (0.12mmol) を加える。そして、オイルバスによって温度を 162 °C とし、スターラで攪拌しながら反応により生成する水を冷却管で凝縮して留去させた。24 時間経過後、反応液をろ過し、減圧下で溶媒を留去させて、ガスクロマトグラフィー (Ultra-1 キャピラリーカラム) で分析し、対応するエステル収率を求めた。結果を表 1 に示す。

【表 1】

	触 媒	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 1	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	パルミチン酸	セチルアルコール	73.8
実施例 2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	49.2
実施例 3	$\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	53.6
実施例 4	$\text{Al}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	72.4

10

## 【0029】

表 1 に示すように、エステル化触媒としてアルミニウム塩を用いれば、そのアルミニウム塩の種類にかかわらず、炭素数 16 のカルボン酸であるパルミチン酸と、炭素数 16 のアルコールであるセチルアルコールを高い収率でエステル化できることが分かった。

## 【0030】

(実施例 5 ~ 11)

実施例 5 ~ 11 ではエステル化触媒として  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 0.12mmol (実施例 10 及び実施例 11 では 0.6mmol) 用い、各種の高級カルボン酸と高級アルコールとのエステル化反応を行った。他の条件は実施例 1 ~ 4 と同様である。結果を表 2 に示す。

【表 2】

	触 媒	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 5	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	オレイン酸	セチルアルコール	20.0
実施例 6	〃	〃	2-デカノール	8.2
実施例 7	〃	リノレン酸	セチルアルコール	25.7
実施例 8	〃	〃	2-デカノール	7.2
実施例 9	〃	パルミチン酸	〃	67.4
実施例 10	〃	イステアリン酸	2-デカノール	10.8 <sup>a</sup>
実施例 11	〃	〃	2-ドデカノール	5.2 <sup>a</sup>

30

<sup>a</sup>他の 5 倍量の触媒を使用した。

## 【0031】

表 2 に示すように、エステル化触媒として  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いれば、各種の高級カルボン酸と各種の高級アルコールとのエステル化反応を行うことができることが分かった。また、分子内に二重結合を有するオレイン酸及びリノレン酸については、シス - トランス間の異性化を起こすこともなかった。

40

## 【0032】

(実施例 12 ~ 16)

実施例 12 ~ 16 では、各種のアルミニウム塩をメソポーラスシリカに担持させた触媒を用いた。

- メソポーラスシリカ担持触媒の調製 -

表 3 に示す各種のアルミニウム塩 (72.5mg, 0.06mmol) をエタノール 25ml に溶解し、メソポーラスシリカ (MCM-41) (290mg) を加え、一夜放置する。その後、溶媒を減圧下で除去し、110 °C で乾燥したものをメソポーラスシリカ担持触媒とした。

50



- メソポーラスシリカ担持触媒によるエステル化 -

100ml フラスコにメシチレン40mlを入れ、さらにパルミチン酸6mmol、セチルアルコール6mmol及び上記メソポーラスシリカ担持触媒を加える。そして、オイルバスによって温度を165°Cとし、スターラで攪拌しながら反応により生成する水を冷却管で凝縮して留去させた。そして12時間経過後、反応液をろ過し、減圧下で溶媒を留去させて、ガスクロマトグラフィー(Ultra-1キャピラリーカラム)で分析した。結果を表3に示す。

【表3】

	触媒(メソポーラスシリカ担持)	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 12	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	パルミチン酸	セチルアルコール	82.5
実施例 13	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$	〃	〃	78.3
実施例 14	$Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	〃	〃	41.0
実施例 15	$Al_2O(CH_3COO)_4 \cdot nH_2O$	〃	〃	73.8
実施例 16	$Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$	〃	〃	82.0

10

【0033】

表3に示すように、メソポーラスシリカ担持触媒を用いても、高級カルボン酸と高級アルコールのエステル化反応を促進することが分かった。これらのメソポーラスシリカ担持触媒は、反応終了後、ろ過によって簡単に回収することができ、さらにそれを再度エステル化反応に使用することも十分に可能であり、触媒活性もそれほど低下することはなかった。

20

【0034】

(実施例17)

実施例17では、メソポーラスシリカに対する $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ の担持量を変えて、パルミチン酸とセチルアルコールとのエステル化反応を行った。他の反応条件は実施例12~16と同様である。結果を表4に示す。

【表4】

担体に対する $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ の割合 (重量%)	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
10	パルミチン酸	セチルアルコール	55.3
20	〃	〃	82.5
30	〃	〃	92.0
50	〃	〃	98.5

30

【0035】

(実施例18~23)

実施例18~23では、実施例12と同じメソポーラスシリカ担持 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ を用い、各種の高級カルボン酸と高級アルコールとのエステル化反応を行った。反応条件は実施例12と同様である。結果を表5に示す。

40

【表 5】

	触媒	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 18	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MCM-41}$	オレイン酸	セチルアルコール	96.8
実施例 19	〃	〃	2-デカノール	11.0
実施例 20		リルイン酸	セチルアルコール	88.8
実施例 21	〃	〃	2-デカノール	10.5
実施例 22	〃	パルミチン酸	〃	79.2
実施例 23	〃	〃	2-ヘキサデカノール	12.2

10

## 【0036】

(実施例 24 ~ 39)

実施例 24 ~ 39 では、表 6 に示す各種の金属塩を用い、パルミチン酸とセチルアルコールとのエステル化反応を行った。反応条件は実施例 1 ~ 4 と同様である。結果を表 6 に示す。

【表 6】

	触媒	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 24	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	パルミチン酸	セチルアルコール	92.5
実施例 25	$\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	84.3
実施例 26	$\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	〃	〃	88.0
実施例 27	$\text{GaCl}_3$	〃	〃	97.5
実施例 28	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$	〃	〃	98.0
実施例 29	$\text{InCl}_3$	〃	〃	98.6
実施例 30	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	89.1
実施例 31	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	〃	〃	95.6
実施例 32	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	95.8
実施例 33	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	93.5
実施例 34	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	〃	〃	88.2
実施例 35	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	99.6
実施例 36	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	70.5
実施例 37	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	32.3
実施例 38	$\text{ZnCl}_2$	〃	〃	81.5
実施例 39	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	〃	〃	99.2

20

30

## 【0037】

表 6 から、ジルコニウムの硝酸塩、硫酸塩及び酢酸塩や、ガリウム塩、インジウム塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩、及び亜鉛塩を用いても、炭素数が 10 以上の高級カルボン酸と、炭素数が 10 以上の高級アルコールとのエステル化反応を高収率で行うことができることが分かる。

40

## 【0038】

(実施例 40 ~ 52)

実施例 40 ~ 52 では、実施例 27 ~ 39 で用いた金属塩をメソポーラスシリカに担持させた触媒を用いた。触媒調製方法及び反応条件は実施例 12 ~ 16 と同様である。結果を表 7 に示す。

【表 7】

	触 媒	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 40	GaCl <sub>3</sub>	パルミチン酸	セチルアルコール	98.5
実施例 41	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	〃	〃	93.0
実施例 42	InCl <sub>3</sub>	〃	〃	100.0
実施例 43	In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ・9H <sub>2</sub> O	〃	〃	88.6
実施例 44	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	〃	〃	97.8
実施例 45	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	〃	〃	97.8
実施例 46	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・9H <sub>2</sub> O	〃	〃	90.0
実施例 47	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ・9H <sub>2</sub> O	〃	〃	85.5
実施例 48	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	〃	〃	99.6
実施例 49	CoCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	〃	〃	82.7
実施例 50	NiCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	〃	〃	42.8
実施例 51	ZnCl <sub>2</sub>	〃	〃	90.5
実施例 52	ZnCl <sub>2</sub>	〃	〃	90.2

10

## 【 0 0 3 9 】

20

( 実施例 5 3 ~ 5 9 )

実施例 5 3 ~ 5 9 では、表 8 に示す各種の金属塩を用い、イソステアリン酸（あるいはパルミチン酸）とセチルアルコールとのエステル化反応を行った。反応条件は実施例 1 ~ 4 と同様（ただし実施例 5 3 ~ 5 5 では触媒量を他の 5 倍とした）である。結果を表 8 に示す。

【表 8】

	触 媒	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 53	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	イステアリン酸	2-トデカノール	40.0 <sup>b</sup>
実施例 54	GaCl <sub>3</sub>	〃	〃	42.4 <sup>b</sup>
実施例 55	InCl <sub>3</sub>	〃	〃	45.5 <sup>b</sup>
実施例 56	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	パルミチン酸	〃	83.6
実施例 57	GaCl <sub>3</sub>	〃	〃	82.5
実施例 58	InCl <sub>3</sub>	〃	〃	87.0
実施例 59	ZnCl <sub>2</sub>	〃	〃	36.2

30

b: 触媒の量は実施例 56~59 の 5 倍量とした。

## 【 0 0 4 0 】

40

( 実施例 6 0 ~ 6 6 )

実施例 6 0 ~ 6 6 では、実施例 5 3 ~ 5 9 で用いた金属塩をメソポーラスシリカに担持させた触媒を用いた。担持方法は実施例 1 2 ~ 1 6 と同様であり、反応条件は実施例 5 3 ~ 5 9 と同様である（ただし実施例 6 0 ~ 6 2 では触媒量を実施例 6 3 ~ 6 6 の 1 / 2 の量とした）。結果を表 9 に示す。

【表 9】

	触 媒	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 60	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	イステアリン酸	2-ドデカノール	55.7°
実施例 61	GaCl <sub>3</sub>	〃	〃	69.4°
実施例 62	InCl <sub>3</sub>	〃	〃	67.8°
実施例 63	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	パルミチン酸	〃	67.8
実施例 64	GaCl <sub>3</sub>	〃	〃	86.0
実施例 65	InCl <sub>3</sub>	〃	〃	88.5
実施例 66	ZnCl <sub>2</sub>	〃	〃	32.0

c: 触媒の量を実施例 63~66 の 1/2 とした。

## 【 0 0 4 1 】

< Z r O C l<sub>2</sub> 水和物を触媒として用いたカルボン酸エステルの製造 >

( 実施例 6 7 )

100ml フラスコにメシチレン 40ml を入れ、さらにステアリン酸 6mmol、デカノール 6mmol 及び Z r O C l<sub>2</sub> 水和物 0.12mmol を加える。そして、オイルバスによって温度を 165 °C とし、スターラで撈拌しながら反応により生成する水を冷却管で凝縮して留去させた。24 時間経過後、反応液をろ過し、減圧下で溶媒を留去させて、ガスクロマトグラフィー (Ultra-1 キャピラリーカラム) で分析し、対応するエステル収率を求めた。

## 【 0 0 4 2 】

( 実施例 6 8、6 9 )

アルコールとして、実施例 6 8 ではラウリルアルコール、実施例 6 9 ではミリスチルアルコールを用いた。他の条件は実施例 6 7 と同様である。

## 【 0 0 4 3 】

( 実施例 7 0 ~ 7 2 )

実施例 7 0 ~ 7 2 では、アルコールとしてセチルアルコールを用い、カルボン酸として実施例 7 0 ではカプリン酸、実施例 7 1 ではラウリン酸、実施例 7 2 ではミリスチン酸を用いた。他の条件は実施例 6 7 と同様である。

## 【 0 0 4 4 】

上記実施例 6 7 ~ 7 2 における結果を表 1 0 に示す。

【表 1 0】

	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 67	パルミチン酸	デカノール	100
実施例 68	〃	ラウリルアルコール	100
実施例 69	〃	ミリスチルアルコール	90
実施例 70	カプリン酸	セチルアルコール	100
実施例 71	ラウリン酸	〃	100
実施例 72	ミリスチン酸	〃	99

## 【 0 0 4 5 】

表 1 0 に示すように、エステル化触媒として Z r O C l<sub>2</sub> 水和物を用いれば、炭素数 10 以上のカルボン酸と、炭素数 10 以上のアルコールとを極めて高い収率でエステル化できることが分かった。

## 【 0 0 4 6 】

( 実施例 7 3 )

100mlフラスコにテトラリン40mlを入れ、さらにパルミチン酸6mmol、セチルアルコール6mmol及びZrOCl<sub>2</sub>水和物0.12mmolを加える。そして、オイルバスによって温度を207°Cとし、スターラで攪拌しながら反応により生成する水を冷却管で凝縮して留去させた。そして24時間経過後、実施例67と同様の方法によりエステル収率を求めた。

【0047】

(実施例74)

実施例74では溶媒としてメシチレンを用い、反応温度を165°Cとし、反応時間を24時間とした。他の条件は、実施例73と同様である。

【0048】

上記実施例73及び74におけるエステル収率を表11に示す。

10

【表11】

	カルボン酸	アルコール	溶媒	反応温度 (°C)	収率 (%)
実施例73	パルミチン酸	セチルアルコール	テトラリン	207	100
実施例74	〃	〃	メシチレン	165	86

【0049】

表11に示すように、高沸点の反応溶媒を用いて反応温度を高くすれば、短時間で高いエステル収率が得られることが分かった。

20

【0050】

(実施例75)

実施例75では、溶媒としてテトラリンを用い、ステアリルアルコールとパルミチン酸とのエステル化反応を行った。他の条件は実施例73と同様である。その結果、パルミチン酸ステアリルへの収率は99.9%以上という極めて高い値となった。

【0051】

(実施例76)

100mlフラスコにメシチレン40mlを入れ、さらにイソステアリン酸6mmol、ステアリルアルコール6mmol及びZrOCl<sub>2</sub>水和物0.12mmolを加える。そして、オイルバスによって温度を165°Cとし、スターラで攪拌しながら反応により生成する水を冷却管で凝縮して留去させた。そして、24時間経過後、実施例67と同様の方法によりエステル収率を求めた。

30

【0052】

(実施例77~79)

アルコールとして、実施例77ではセチルアルコール、実施例78ではミリスチルアルコール、実施例79ではラウリルアルコールを用いた。他の条件は実施例76と同様である。

【0053】

(実施例80)

実施例80では、アルコールとしてセチルアルコールを用い、溶媒はテトラリンを使用し、反応温度は207°Cとした。他の条件は実施例76と同様である。

40

【0054】

上記実施例76~80における結果を表12に示す。

【表 1 2】

	カルボン酸	アルコール	反応温度 (° C)	収率 (%)
実施例 76	イソステアリン酸	ステアリアルアルコール	165	28
実施例 77	〃	セチルアルコール	〃	31
実施例 78	〃	ミリスチルアルコール	〃	34
実施例 79	〃	ラウリアルアルコール	〃	35
実施例 80	〃	セチルアルコール	207	55

10

## 【0055】

表 1 2 に示すように、エステル化触媒として  $ZrOCl_2$  水和物を用いれば、分枝を有するイソステアリン酸の各種の高級アルコールエステルが得られることが分かった。また、実施例 76 と実施例 80 との比較から、高沸点の反応溶媒を用いて反応温度を高くすれば、短時間で高いエステル収率が得られることが分かった。

## 【0056】

(実施例 81)

100ml フラスコにメシチレン 40ml を入れ、さらにパルミチン酸 6mmol、2 - ドデカノール 6mmol 及び  $ZrOCl_2$  水和物 0.12mmol を加える。そして、オイルバスによって温度を 162 °C とし、スターラで攪拌しながら反応により生成する水を冷却管で凝縮して留去させた。そして、24 時間経過後、実施例 67 と同様の方法によりエステル収率を求めた。

20

## 【0057】

(実施例 82、83)

アルコールとして、実施例 82 では 2 - テトラデカノール、実施例 83 では 2 - ヘキサデカノールを用いた。他の条件は実施例 81 と同様である。

## 【0058】

上記実施例 81 ~ 83 における結果を表 1 3 に示す。

【表 1 3】

	カルボン酸	アルコール	反応温度 (° C)	収率 (%)
実施例 81	パルミチン酸	2-ドデカノール	162	60
実施例 82	〃	2-テトラデカノール	〃	41
実施例 83	〃	2-ヘキサデカノール	〃	33

30

## 【0059】

表 1 3 に示すように、エステル化触媒として  $ZrOCl_2$  水和物を用いれば、分枝を有する各種アルコールのカルボン酸エステルが得られることが分かった。

40

## 【0060】

(実施例 84 ~ 86)

実施例 84 ~ 86 では、エステル化反応において、 $ZrOCl_2$  水和物触媒を 0.04 mmol 使い、セチルアルコールを 2 mmol、不飽和カルボン酸 (実施例 84 ではオレイン酸 (cis)、実施例 85 ではエライジン酸 (trans)、実施例 86 ではリノレン酸) を 2 mmol 使い、溶媒としてメシチレンを 30 ml 用いた。他の条件は実施例 76 と同様である。

## 【0061】

上記実施例 84 ~ 86 における結果を表 1 4 に示す。

【表 1 4】

	カルボン酸	アルコール	反応温度 (°C)	収率 (%)
実施例 84	オレイン酸(cis)	セチルアルコール	162	100
実施例 85	エライジン酸(trans)	//	//	100
実施例 86	リノレン酸	//	//	70

## 【0062】

10

表 1 4 に示すように、不飽和カルボン酸のエステル化反応においても、触媒として  $ZrOCl_2$  水和物を用いれば、異性化反応することなく高い収率で対応するエステルを得ることができた。

## 【0063】

<メソポーラスシリカ担持触媒によるカルボン酸エステルの製造>

(実施例 87)

-メソポーラスシリカ担持触媒の調製-

市販の  $ZrOCl_2 \cdot 8$  水和物 (0.1g, 0.31mmol) をエタノール 25ml に溶解し、メソポーラスシリカ ([Si]-MCM-41) 1g を加え、一夜放置する。その後、溶媒を減圧下で除去し、110 °C で乾燥したものをメソポーラスシリカ担持触媒とした。

20

-メソポーラスシリカ担持触媒によるエステル化-

100ml フラスコにメシチレン 40ml を入れ、さらにパルミチン酸 6mmol、セチルアルコール 6mmol 及び上記メソポーラスシリカ担持触媒 0.05g を加える。そして、オイルバスによって温度を 165 °C とし、スターラで攪拌しながら反応により生成する水を冷却管で凝縮して留去させた。そして 24 時間経過後、反応液をろ過し、減圧下で溶媒を留去させて、ガスクロマトグラフィー (Ultra-1 キャピラリーカラム) で分析した。

## 【0064】

(実施例 88)

実施例 88 では、エステル化反応において、メソポーラスシリカ担持触媒を 0.2 g 用いた。他の条件は実施例 87 と同様である。

30

## 【0065】

(実施例 89)

実施例 89 では、メソポーラスシリカ担持触媒の調整において、メソポーラスシリカ 1g に対して  $ZrOCl_2 \cdot 8$  水和物を (0.15g, 0.46mmol) とし、メソポーラスシリカ担持触媒の使用量を 0.1 g とした。また、エステル化反応における溶媒は m-キシレンとし、反応温度は 140 °C とした。他の条件は実施例 87 と同様である。

## 【0066】

(実施例 90)

実施例 90 では、メソポーラスシリカ担持触媒の使用量を 0.05 g とした。他の条件は実施例 87 と同様である。

40

## 【0067】

(実施例 91)

実施例 91 では、カルボン酸としてミリスチン酸を用いた。他の条件は実施例 90 と同様である。

## 【0068】

(実施例 92)

実施例 92 では、アルコールとしてステアリルアルコールを用い、メソポーラスシリカ担持触媒の使用量を 0.15 g とした。他の条件は実施例 90 と同様である。

## 【0069】

(実施例 93)

50

実施例 93 では、カルボン酸としてイソステアリン酸を用い、アルコールとしてセチルアルコールを用いた。また、メソポーラスシリカ担持触媒の使用量を 0.15 g とした。他の条件は実施例 90 と同様である。

【0070】

(実施例 94)

実施例 94 では、カルボン酸としてパルミチン酸を用い、アルコールとしてラウリルアルコールを用いた。また、メソポーラスシリカ担持触媒の使用量を 0.05 g とした。他の条件は実施例 90 と同様である。

【0071】

実施例 87 ~ 94 の結果を表 15 に示す。

10

【表 15】

	カルボン酸	アルコール	担持量	触媒量 (g)	温度 (°C)	収率 (%)
実施例 87	パルミチン酸	セチルアルコール	10%	0.05	165	61
実施例 88	〃	〃	〃	0.2	165	100
実施例 89	〃	〃	15%	0.1	140	53
実施例 90	〃	〃	〃	0.05	140	41
実施例 91	ミリスチン酸	ミリスチルアルコール	〃	0.05	140	55
実施例 92	パルミチン酸	ステアリルアルコール	10%	0.15	165	89
実施例 93	イソステアリン酸	セチルアルコール	〃	0.15	165	73
実施例 94	パルミチン酸	ラウリルアルコール	〃	0.05	140	76

20

【0072】

表 15 に示すように、メソポーラスシリカ担持触媒は、炭素数 10 以上のカルボン酸と、炭素数 10 以上のアルコールとのエステル化反応を促進することが分かった。

【0073】

(実施例 95)

実施例 95 では、エステル化反応において、メソポーラスシリカ担持触媒を 0.15 g 用いた。他の条件は実施例 75 と同様である。また、反応終了後、ろ過によってメソポーラスシリカ担持触媒を回収し、再度それを使用して同じ反応をおこなった。回収されたメソポーラスシリカ担持触媒によるエステル化反応は 2 回繰り返した。

30

【0074】

実施例 95 の結果を表 16 に示す。

【表 16】

	再利用回数	収率 (%)
実施例 95	0	92
	1	69
	2	70

40

【0075】

表 16 に示すように、メソポーラスシリカ担持触媒を再利用した場合、エステル収率が若干低下するものの、十分再利用が可能であることが分かった。

【0076】

(実施例 96 ~ 98)

実施例 96 ~ 98 では、カルボン酸としてパルミチン酸を用い、アルコールは第 2 アル

50



コール(実施例 96 では 2 - ドデカノール、実施例 97 では 2 - テトラデカノール、実施例 98 では、2 - ヘキサデカノール)を用いた。他の条件は実施例 90 と同様である。

【0077】

上記実施例 96 ~ 98 における結果を表 17 に示す。

【表 17】

	カルボン酸	アルコール	反応温度 (°C)	収率 (%)
実施例 96	パルミチン酸	2-ドデカノール	162	99
実施例 97	〃	2-テトラデカノール	〃	76
実施例 98	〃	2-ヘキサデカノール	〃	70

10

【0078】

表 17 に示すように、アルコールが分枝アルコールであってもエステル化が可能であることが分かった。

【0079】

(実施例 99 ~ 101)

実施例 99 ~ 101 では、カルボン酸として不飽和脂肪酸(実施例 99 ではオレイン酸、実施例 100 ではエライジン酸、実施例 101 ではリノレン酸)を 2 mmol 用い、アルコールとしてセチルアルコールを 2 mmol 用いた。他の条件は実施例 90 と同様である。

20

【0080】

上記実施例 99 ~ 101 における結果を表 18 に示す。

【表 18】

	カルボン酸	アルコール	反応温度 (°C)	収率 (%)
実施例 99	オレイン酸	セチルアルコール	162	100
実施例 100	エライジン酸	〃	〃	100
実施例 101	リノレン酸	〃	〃	100

30

【0081】

表 18 に示すように、いずれの場合もエステルへの収率 100% という高率で対応するエステルが得られた。また、シス - トランス間での異性化反応も生じなかった。

【0082】

<ジルコニア担持触媒によるカルボン酸エステルの製造>

(実施例 102)

- ジルコニア担持触媒の調製 -

100ml-フラスコにメソポラスジルコニア 10g、濃塩酸 70ml を入れ、110 °C で 6 時間攪拌した。その後 120 °C で真空乾燥を 2 時間行い、ZrOCl<sub>2</sub> 水和物がジルコニアに担持された、ジルコニア担持触媒(以下「ZrOCl<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>触媒」で表わす)を得た。この触媒を原子吸光分析装置によって分析した結果、塩素含量は 0.65mmol/g であった。

40

【0083】

- ジルコニア担持触媒によるエステル化 -

100ml フラスコにカプリン 6mmol、セチルアルコール 6mmol、ZrOCl<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 触媒 0.25g 及び溶媒としてメシチレン 40ml を入れ、反応により生成する水を除去しながら 165 °C を保った。24 時間経過後、ZrOCl<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 触媒をろ過によって分離し、溶媒を除去した後、GC(Ultra-1 キャピラリーカラム)で生成物を分析した。

【0084】

50

(実施例 103 ~ 106)

実施例 103 ~ 106 では、アルコールとしてセチルアルコールを用い、カルボン酸として実施例 103 ではカプリン酸、実施例 104 ではラウリン酸、実施例 105 ではミリスチン酸、実施例 106 はパルミチン酸を用いた。他の条件は実施例 102 と同様である。

【0085】

実施例 103 ~ 106 の結果を表 19 に示す。

【表 19】

	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 103	カプリン酸	セチルアルコール	56
実施例 104	ラウリン酸	〃	49
実施例 105	ミリスチン酸	〃	41
実施例 106	パルミチン酸	〃	41

10

【0086】

表 19 に示すように、 $ZrOCl_2/ZrO_2$  触媒を用いても、炭素数 10 以上のカルボン酸と、炭素数 10 以上のアルコールとのエステル化反応を促進することが分かった。この  $ZrOCl_2/ZrO_2$  触媒は、反応終了後、ろ過によって簡単に回収することができ、さらにそれを再度エステル化反応に使用することも十分に可能であり、触媒活性のもそれほど低下することはない。

20

【0087】

(実施例 107)

実施例 107 では、疎水化処理したメソポーラスシリカに  $ZrOCl_2 \cdot 8$  水和物を担持させたエステル化触媒を用いた。詳細は以下のとおりである。

【0088】

- シランカップリング剤によるメソポーラスシリカの疎水化処理 -

デシルトリメトキシシランの 1% メタノール溶液 50 ml 中にメソポーラスシリカ ([Si]-MCM-41) 1g を加え、5 分間攪拌した後、ろ別し、さらにメタノールで洗浄し、乾燥して疎水化メソポーラスシリカを得た。

30

【0089】

- 疎水化メソポーラスシリカ担持触媒の調製 -

市販の  $ZrOCl_2 \cdot 8$  水和物 (0.1g, 0.31mmol) をエタノール 25ml に溶解し、上記疎水化メソポーラスシリカ ([Si]-MCM-41) 1g を加え、一夜放置する。その後、溶媒を減圧下で除去し、110 °C で乾燥したものを疎水化メソポーラスシリカ担持触媒とした。

【0090】

- 疎水化メソポーラスシリカ担持触媒によるエステル化 -

上記疎水化メソポーラスシリカ担持触媒を用いて実施例 79 と同様のエステル化反応を行った。すなわち、100ml フラスコにメシチレン 40ml を入れ、さらにパルミチン酸 6mmol、セチルアルコール 6mmol 及び上記疎水化メソポーラスシリカ担持触媒 0.05g を加える。そして、オイルバスによって温度を 165 °C とし、スターラで攪拌しながら反応により生成する水を冷却管で凝縮して留去させた。そして 24 時間経過後、反応液をろ過し、減圧下で溶媒を留去させて、ガスクロマトグラフィー (Ultra-1 キャピラリーカラム) で分析した。

40

【0091】

その結果、表 20 に示すように、疎水化メソポーラスシリカに  $ZrOCl_2 \cdot 8$  水和物を担持させた実施例 107 では、疎水化を行っていないメソポーラスシリカに  $ZrOCl_2 \cdot 8$  水和物を担持させた実施例 90 と比較してエステル収率が高いことが分かった。こ

50

れは、実施例 107 では、担体が疎水化処理されているため、アルコールとカルボン酸とのエステル化反応で生じた水が担体表面から速やかに排除されることとなり、エステル化反応が進行しやすくなるためであると考えられる。

【表 20】

	カルボン酸	アルコール	担持量	触媒量 (g)	温度 (°C)	収率 (%)
実施例 90	パルミチン酸	セチルアルコール	10%	0.05	165	61
実施例 107	〃	〃	〃	0.05	165	90

10

## 【0092】

実施例 108 ~ 111 では、実施例 67 ~ 72 における  $ZrOCl_2$  水和物に替えて、 $HfOCl_2$  水和物を用いて同様の試験を行った。結果を表 21 に示す。

【表 21】

	カルボン酸	アルコール	収率 (%)
実施例 108	パルミチン酸	デカノール	100.0
実施例 109	〃	ラウリルアルコール	99.2
実施例 110	〃	ミリスチルアルコール	99.2
実施例 111	カプリン酸	セチルアルコール	99.2
実施例 112	ラウリン酸	〃	98.2
実施例 113	ミスチン酸	〃	92.0

20

## 【0093】

表 21 に示すように、エステル化触媒として  $HfOCl_2$  水和物を用いても、炭素数 10 以上のカルボン酸と、炭素数 10 以上のアルコールとを極めて高い収率でエステル化できることが分かった。

30

## 【0094】

実施例 114、115 では、実施例 87、88 における  $ZrOCl_2$  水和物に替えて、 $HfOCl_2$  水和物を用いてメソポーラスシリカ担持触媒を調製し、同様の試験を行った。結果を表 22 に示す。

【表 22】

	カルボン酸	アルコール	担持量	触媒量 (g)	温度 (°C)	収率 (%)
実施例 114	パルミチン酸	セチルアルコール	20	0.05	165	99.2
実施例 115	ステアリン酸	〃	20	0.05	165	95.6

40

## 【0095】

表 22 に示すように、 $HfOCl_2$  水和物を用いたメソポーラスシリカ担持触媒でも、炭素数 10 以上のカルボン酸と、炭素数 10 以上のアルコールとを極めて高い収率でエステル化できることが分かった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0096】

本発明によれば、高級アルコールと高級カルボン酸のエステルを高収率で製造することができる。このようなカルボン酸エステルは、化粧品、可塑剤、潤滑剤、表面光沢剤離型

50

剤、和ロウソク等の機能性材料として用いることができる。使用した触媒を再利用することもでき、エステル製造に伴う廃棄物も少ない。

【手続補正書】

【提出日】平成19年1月31日(2007.1.31)

【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】 アルコールとカルボン酸とを触媒の存在下で反応させるカルボン酸エステルの製造方法において、

前記触媒はアルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物を含み、前記アルコールは炭素数が10以上のアルコールであり、前記カルボン酸は炭素数10以上のカルボン酸であることを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項2】(削除)

【請求項3】 前記金属塩水和物は、ハロゲン化金属水和物以外の金属塩水和物であることを特徴とする請求項1記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項4】 前記金属塩水和物は、硝酸塩水和物、硫酸塩水和物、カルボン酸塩水和物及び過塩素酸塩水和物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項3記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項5】 アルコール及びカルボン酸は、ともに炭素数12以上の分子であることを特徴とする請求項1、3又は4のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項6】 エステル化反応終了後に触媒を回収し、再使用することを特徴とする請求項1、3、4又は5のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項7】 前記金属塩水和物が担体に担持されていることを特徴とする請求項1、3、4、5又は6のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項8】 担体の表面は疎水性であることを特徴とする請求項7記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項9】 担体の表面が疎水処理されていることを特徴とする請求項8記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項10】 担体はメソポーラスシリカであることを特徴とする請求項7乃至9のいずれか1項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項11】(削除)

【請求項12】(削除)

【請求項13】(削除)

【請求項14】(削除)

【請求項15】(削除)

【請求項16】(削除)

【請求項17】(削除)

【請求項18】(削除)

【請求項19】 アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物であって、炭素数10以上のアルコールと炭素数10以上のカルボン酸をエステル化するエステル化触媒。

【請求項20】(削除)

【請求項21】 前記金属塩水和物は、ハロゲン化金属水和物以外の金属塩水和物であることを特徴とする請求項19に記載のエステル化触媒。

【請求項22】 前記金属塩水和物は、硝酸塩水和物、硫酸塩水和物、カルボン酸塩水和物及び過塩素酸塩水和物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項21記載のエス

テル化触媒。

【請求項 2 3】 アルコール及びカルボン酸は、ともに炭素数 1 2 以上の分子であることを特徴とする請求項 1 9、2 1 又は 2 2 のエステル化触媒。

【請求項 2 4】 前記金属塩水和物が担体に担持されてなることを特徴とする請求項 1 9、2 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項記載のエステル化触媒。

【手続補正書】

【提出日】平成19年12月27日(2007.12.27)

【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】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコールとカルボン酸とを触媒の存在下で反応させるカルボン酸エステルの製造方法において、

前記触媒はアルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物を含み、前記アルコールは炭素数が 1 0 以上のアルコールであり、前記カルボン酸は炭素数 1 0 以上のカルボン酸であることを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 2】

前記金属塩水和物は、ハロゲン化金属水和物以外の金属塩水和物であることを特徴とする請求項 1 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 3】

前記金属塩水和物は、硝酸塩水和物、硫酸塩水和物、カルボン酸塩水和物及び過塩素酸塩水和物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 2 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 4】

アルコール及びカルボン酸は、ともに炭素数 1 2 以上の分子であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 5】

エステル化反応終了後に触媒を回収し、再使用することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 6】

前記金属塩水和物が担体に担持されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 7】

担体の表面は疎水性であることを特徴とする請求項 6 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 8】

担体の表面が疎水化処理されていることを特徴とする請求項 7 記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 9】

担体はメソポーラスシリカであることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項記載のカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 1 0】

アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛及びニオブから選ばれた少なくとも一種の金属塩水和物であって、炭素数 1 0 以上のアルコールと炭素数 1 0 以上のカルボン酸をエステル化するエステル化触媒。

【請求項 1 1】

前記金属塩水和物は、ハロゲン化金属水和物以外の金属塩水和物であることを特徴とする請求項 1 0 記載のエステル化触媒。

【請求項 1 2】

前記金属塩水和物は、硝酸塩水和物、硫酸塩水和物、カルボン酸塩水和物及び過塩素酸塩水和物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 1 記載のエステル化触媒。

【請求項 1 3】

アルコール及びカルボン酸は、ともに炭素数 1 2 以上の分子であることを特徴とする請求項 1 0 乃至 1 2 のいずれか 1 項記載のエステル化触媒。

【請求項 1 4】

前記金属塩水和物が担体に担持されてなることを特徴とする請求項 1 0 乃至 1 3 のいずれか 1 項記載のエステル化触媒。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/022312
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07C67/08(2006.01), B01J27/053(2006.01), B01J27/125(2006.01), B01J27/25(2006.01), B01J27/135(2006.01), B01J27/128(2006.01), B01J38/00(2006.01), C07C69/24(2006.01), C07C69/58(2006.01), C07B61/00(2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J27/053, B01J27/125, B01J27/128, B01J27/135, B01J27/25, B01J38/00, C07B61/00, C07C67/08, C07C69/24, C07C69/58 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-250388 A (Japan Science and Technology Agency), 09 September, 2004 (09.09.04), Claims; Par. Nos. [0018] to [0019] (Family: none)	1, 4, 5, 18, 21 2, 3, 6-17, 19, 20, 22-29
Y A	JP 8-504762 A (Divi Purosesu Tekunoroji Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), Claims; examples & WO 94/10112 A1 & GB 2286186 A	1, 4, 5, 18, 21 2, 3, 6-17, 19, 20, 22-29
X A	JP 2002-20348 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; Par. No. [0010]; examples (Family: none)	22-24 1-21, 25-29
<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 01 February, 2006 (01.02.06)		Date of mailing of the international search report 14 February, 2006 (14.02.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/022312

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/36538 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 10 May, 2002 (10.05.02), & JP 2002-121170 A & US 2004/15005 A1 & EP 1334960 A1	1-29



国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/022312									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C67/08 (2006.01), B01J27/053 (2006.01), B01J27/125 (2006.01), B01J27/25 (2006.01), B01J27/135 (2006.01), B01J27/128 (2006.01), B01J38/00 (2006.01), C07C69/24 (2006.01), C07C69/58 (2006.01), C07B61/00 (2006.01)											
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. B01J 27/053, B01J 27/125, B01J 27/128, B01J 27/135, B01J 27/25, B01J 38/00, C07B 61/00, C07C 67/08, C07C 69/24, C07C 69/58											
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>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006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	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号									
Y A	JP 2004-250388 A (独立行政法人 科学技術振興機構) 2004.09.09, 特許請求の範囲, 段落[0018]-[0019] (ファミリーなし)	1, 4, 5, 18, 21 2, 3, 6-17, 19, 20, 22-29									
Y A	JP 8-504762 A (ディヴィー プロセス テクノロジー リミテッド) 1996.05.21, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 94/10112 A1 & GB 2286186 A	1, 4, 5, 18, 21 2, 3, 6-17, 19, 20, 22-29									
<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 01.02.2006		国際調査報告の発送日 14.02.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JIP) 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) 松本 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9546								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2005/022312

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
X A	JP 2002-20348 A (日産化学工業株式会社) 2002.01.23, 特許請求の 範囲, 段落[0010], 実施例 (ファミリーなし)	22-24 1-21, 25-29
A	WO 02/36538 A1 (科学技術振興事業団) 2002.05.10 & JP 2002-121170 A & US 2004/15005 A1 & EP 1334960 A1	1-29

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 31/04 (2006.01)	B 0 1 J 31/04	Z
B 0 1 J 29/035 (2006.01)	B 0 1 J 29/035	Z
B 0 1 J 27/128 (2006.01)	B 0 1 J 27/128	Z
B 0 1 J 27/138 (2006.01)	B 0 1 J 27/138	Z
B 0 1 J 37/00 (2006.01)	B 0 1 J 37/00	Z
B 0 1 J 27/28 (2006.01)	B 0 1 J 27/28	Z
B 0 1 J 29/90 (2006.01)	B 0 1 J 29/90	Z
B 0 1 J 31/40 (2006.01)	B 0 1 J 31/40	Z
B 0 1 J 38/00 (2006.01)	B 0 1 J 38/00	3 0 1 E
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(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, LV, 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

## (72) 発明者 クシュディラム マントリ

岐阜県岐阜市柳戸 1 番 1 国立大学法人岐阜大学内

F ターム(参考) 4G169 AA02 AA03 AA08 AA10 BA02A BA02B BA07A BA07B BA21A BA21B  
 BB08A BB08B BB10A BB10B BB12A BB12B BB20A BB20B BC16A BC16B  
 BC17A BC17B BC18A BC18B BC35A BC35B BC51A BC51B BC52A BC55A  
 BC66A BC66B BC67A BC67B BC68A BC68B BD12B BE08A BE08B CB25  
 CB75 DA08 EA02Y EC13X EC13Y EC14X EC14Y EC15X EC15Y ED01  
 FA02 FB14 GA20 ZA36A ZA36B  
 4H006 AA02 AC48 BA07 BA09 BA10 BA19 BA20 BA21 BA32 BA34  
 BA36 BA39 BA81 BD36 KA06  
 4H039 CA66 CD10 CD30

(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。