

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-518434

(P2020-518434A)

(43) 公表日 令和2年6月25日(2020.6.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 23/89 (2006.01)</b>	BO1J 23/89	Z 4G169
<b>CO7C 29/17 (2006.01)</b>	CO7C 29/17	4H006
<b>CO7C 33/03 (2006.01)</b>	CO7C 33/03	4H039
<b>CO7B 61/00 (2006.01)</b>	CO7B 61/00	300

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2019-554922 (P2019-554922)	(71) 出願人	503220392
(86) (22) 出願日	平成30年5月1日 (2018.5.1)		ディーエスエム アイピー アセット ピー. ブイ.
(85) 翻訳文提出日	令和1年12月3日 (2019.12.3)		DSM IP ASSETS B. V.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/061068		オランダ国, 6411 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(87) 国際公開番号	W02018/202639		Het Overloon 1, NL-
(87) 国際公開日	平成30年11月8日 (2018.11.8)		6411 TE Heerlen, Net
(31) 優先権主張番号	17168887.2		herlands
(32) 優先日	平成29年5月1日 (2017.5.1)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化プロセスのための金属粉末状触媒

(57) 【要約】

本発明は、新しい金属粉末触媒系（触媒）、水素化プロセスにおけるその製造及びその使用に関する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭素 - 炭素三重結合を含む有機出発物質（好ましくはアルキノール化合物）の水素による選択的接触水素化における、金属合金担体を含む粉末状触媒系の使用であって、前記金属合金担体は、

( i ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 4 5 重量 % ( w t % ) ~ 8 0 w t % の F e と、

( i i ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 0 . 5 w t % ~ 3 0 w t % の N i と、

( i i i ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 2 0 w t % の C o と、

( i v ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 8 w t % の M o と、

( v ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 3 0 w t % の C r と、

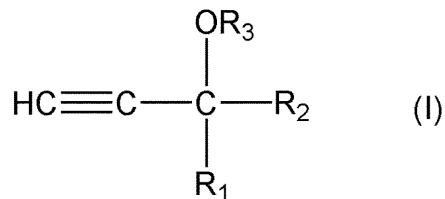
を含み、前記金属合金担体は、金属酸化物層で被覆され P d で含浸され、前記金属酸化物層は、C e O <sub>2</sub> を含むことを特徴する、金属合金担体を含む粉末状触媒系の使用。

10

## 【請求項 2】

炭素 - 炭素三重結合を含む前記有機出発物質は、式 ( I )

## 【化 1】



20

( 式中、

R <sub>1</sub> は、直鎖型又は分岐型 C <sub>1</sub> ~ C <sub>3 5</sub> アルキル或いは直鎖型又は分岐型 C <sub>5</sub> ~ C <sub>3 5</sub> アルケニル部位であり、前記 C 鎖は置換されることができ、

R <sub>2</sub> は、直鎖型又は分岐型 C <sub>1</sub> ~ C <sub>4</sub> アルキルであり、前記 C 鎖は置換されることができ、

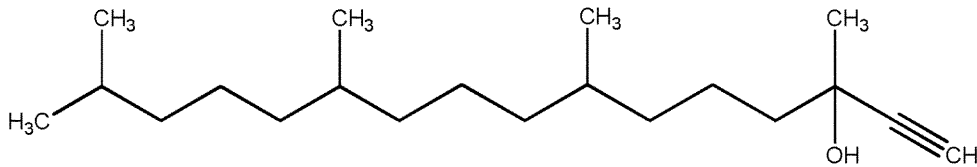
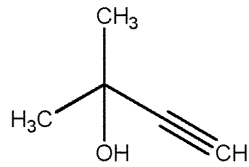
R <sub>3</sub> は H 又は - C ( C O ) C <sub>1</sub> ~ C <sub>4</sub> アルキルである ) の化合物である、請求項 1 に記載の使用。

30

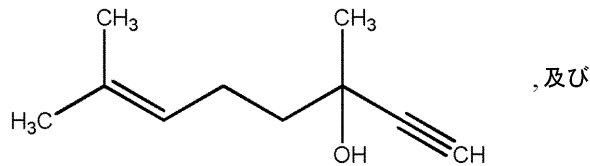
## 【請求項 3】

炭素 - 炭素三重結合を含む前記有機出発物質は、以下の式

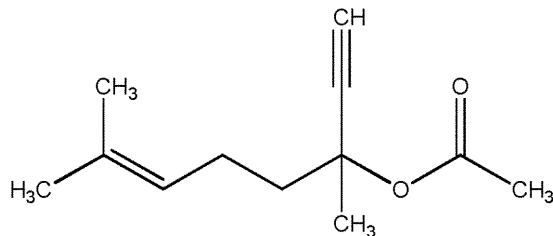
## 【化2】



10



20



の任意の化合物である、請求項1又は2に記載の使用。

30

## 【請求項4】

水素は $H_2$ ガスの形態で使用される、請求項1～3のいずれか一項に記載の使用。

## 【請求項5】

前記金属合金担体は、

(i) 前記金属合金担体の総重量に基づいて45重量%(wt%)～75wt%のFeと、

(ii) 前記金属合金担体の総重量に基づいて15wt%～30wt%のNiと、

(iii) 前記金属合金担体の総重量に基づいて5wt%～20wt%のCoと、

(iv) 前記金属合金担体の総重量に基づいて3wt%～8wt%のMoと、

を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の使用。

40

## 【請求項6】

前記金属合金担体は、

(i) 前記金属合金担体の総重量に基づいて60wt%～70wt%のFeと、

(ii) 前記金属合金担体の総重量に基づいて15wt%～25wt%のNiと、

(iii) 前記金属合金担体の総重量に基づいて5wt%～15wt%のCoと、

(iv) 前記金属合金担体の総重量に基づいて3.5wt%～7wt%のMoと、

を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の使用。

## 【請求項7】

前記金属合金担体は、

(i) 前記金属合金担体の総重量に基づいて60重量%(wt%)～80wt%のFe

50

と、

- ( i i ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 3 0 w t % の C r と、
  - ( i i i ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 0 . 5 w t % ~ 1 0 w t % の N i と、
- を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 8】

前記金属合金担体は、C u、M n、S i、T i、A l 及び N b からなる群から選択される少なくとも 1 つの更なる金属を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 9】

前記金属合金担体は炭素を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 10】

前記金属合金担体は、C e O <sub>2</sub> の層及び任意選択的に少なくとも 1 つの更なる金属 ( C r、M n、Z n、C u 及び / 又は A l ) 酸化物で被覆される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 11】

金属合金担体を含む粉末状触媒系であって、前記金属合金担体は、

- ( i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 4 5 重量 % ( w t % ) ~ 8 0 w t % の F e と、
- ( i i ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 0 . 5 w t % ~ 3 0 w t % の N i と、
- ( i i i ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 2 0 w t % の C o と、
- ( i v ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 8 w t % の M o と、
- ( v ) 前記金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 3 0 w t % の C r と、

を含み、前記金属合金担体は、金属酸化物層で被覆され P d で含浸され、前記金属酸化物層は、C e O <sub>2</sub> を含むことを特徴する、金属合金担体を含む粉末状触媒系。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、新しい金属粉末触媒系 ( 触媒 )、水素化プロセスにおけるその製造及びその使用に関する。

【0002】

粉末状触媒はよく知られており、化学反応に使用される。このような触媒の重要な種類は、例えばリンドラー触媒である。

【0003】

リンドラー触媒は、又様々な形態の鉛で処理される炭酸カルシウム担体に堆積したパラジウムからなる不均一触媒である。

【0004】

このような触媒は重要であることから、常に改善が必要である。

【0005】

本発明の目的は、改善された特性を有する粉末状触媒を見出すことである。

【0006】

本発明による粉末状触媒は、炭酸カルシウム担体の代わりに、担体材料として金属 ( 又は金属合金 ) を有する。

【0007】

この金属合金は、パラジウム ( P d ) が堆積された金属酸化物層で被覆されている。

【0008】

更に、本発明による新しい触媒は鉛 ( P b ) を含まない。これは、この特許出願の一部である全ての粉末状触媒系に適用される。

【0009】

従って、本発明は、

- ( i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 4 5 重量 % ( w t % ) ~ 8 0 w t % の F e と、
- ( i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 . 5 w t % ~ 3 0 w t % の N i と、
- ( i i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 2 0 w t % の C o と、

10

20

30

40

50

( i v ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 8 w t % の M o と、  
 ( v ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 3 0 w t % の C r と、  
 を含む金属合金担体を含む粉末状触媒系 ( I ) に関し、この場合に、前記金属合金担体は、金属酸化物層で被覆され P d ナノ粒子で含浸され、金属酸化物層は、C e O <sub>2</sub> を含むことを特徴する。

【 0 0 1 0 】

全てのパーセントが常に 1 0 0 になることは明らかである。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明は、

( i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 4 5 w t % ~ 8 0 w t % の F e と、

( i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 . 5 w t % ~ 3 0 w t % の N i と、

( i i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 2 0 w t % の C o と、

( i v ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 8 w t % の M o と、

( v ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 w t % ~ 3 0 w t % の C r と、

からなる金属合金担体からなる粉末状触媒系 ( I ' ) に関し、この場合に、前記金属合金担体は、金属酸化物層で被覆され P d ナノ粒子で含浸され、金属酸化物層は、C e O <sub>2</sub> を含むことを特徴する。

【 0 0 1 2 】

触媒系は粉末の形態である。

【 0 0 1 3 】

この新しい触媒は多くの利点を有する：

○触媒は反応後のリサイクル（及び除去）が容易である。これは、例えば、ろ過、磁化によって行うことができる。

○触媒は複数回使用することができる（再利用可能）。

○触媒は簡単に製造できる。

○触媒の取り扱いが簡単である。

○水素化は溶媒の有無にかかわらず実行できる。

○触媒は鉛を含まない。

○触媒は水素化反応で高い選択性を示す。

【 0 0 1 4 】

使用される金属合金は鋼種である。

【 0 0 1 5 】

触媒系は粉末の形態である。

【 0 0 1 6 】

本発明で使用される適切な金属合金は、鉄／ニッケル／コバルト／モリブデン合金である。このような合金は、マルエージング鋼として知られており、M a t t h e y S A ( S w i t z e r l a n d ) 及び E O S G m b H ( G e r m a n y ) などの企業から購入できる。このような鋼は、D u r n c o 又は E O S M a r a g i n g S t e e l M S 1 の商標名で入手できる。

【 0 0 1 7 】

適切な鉄／ニッケル／コバルト／モリブデン合金は、

( i ) 金属合金の総重量に基づいて 4 5 w t % ~ 7 5 w t % の F e と、

( i i ) 金属合金の総重量に基づいて 1 5 w t % ~ 3 0 w t % の N i と、

( i i i ) 金属合金の総重量に基づいて 5 w t % ~ 2 0 w t % の C o と、

( i v ) 金属合金の総重量に基づいて 3 w t % ~ 8 w t % の M o と、

を含む。

【 0 0 1 8 】

更に、適切な鉄／ニッケル／コバルト／モリブデン合金は、

( i ) 金属合金の総重量に基づいて 4 5 w t % ~ 7 5 w t % の F e と、

( i i ) 金属合金の総重量に基づいて 1 5 w t % ~ 3 0 w t % の N i と、

10

20

30

40

50

( i i i ) 金属合金の総重量に基づいて 5 w t % ~ 2 0 w t % の C o と、  
 ( i v ) 金属合金の総重量に基づいて 3 w t % ~ 8 w t % の M o と、  
 からなる。

## 【 0 0 1 9 】

従って、本発明は、粉末状触媒系 ( I ) である粉末状触媒系 ( I I ) に関し、この場合に、金属合金担体は、

( i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 4 5 w t % ~ 7 5 w t % の F e と、  
 ( i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 1 5 w t % ~ 3 0 w t % の N i と、  
 ( i i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 5 w t % ~ 2 0 w t % の C o と、  
 ( i v ) 金属合金担体の総重量に基づいて 3 w t % ~ 8 w t % の M o と、  
 を含む。

10

## 【 0 0 2 0 】

従って、本発明は、粉末状触媒系 ( I ) である粉末状触媒系 ( I I ' ) に関し、この場合に、金属合金担体は、

( i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 4 5 w t % ~ 7 5 w t % の F e と、  
 ( i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 1 5 w t % ~ 3 0 w t % の N i と、  
 ( i i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 5 w t % ~ 2 0 w t % の C o と、  
 ( i v ) 金属合金担体の総重量に基づいて 3 w t % ~ 8 w t % の M o と、  
 からなる。

## 【 0 0 2 1 】

20

好ましい鉄 / ニッケル / コバルト / モリブデン合金は、

( i ) 金属合金の総重量に基づいて 6 0 w t % ~ 7 0 w t % の F e と、  
 ( i i ) 金属合金の総重量に基づいて 1 5 w t % ~ 2 5 w t % の N i と、  
 ( i i i ) 金属合金の総重量に基づいて 5 w t % ~ 1 5 w t % の C o と、  
 ( i v ) 金属合金の総重量に基づいて 3 . 5 w t % ~ 7 w t % の M o と、  
 を含む。

## 【 0 0 2 2 】

更に、好ましい鉄 / ニッケル / コバルト / モリブデン合金は、

( i ) 金属合金の総重量に基づいて 6 0 w t % ~ 7 0 w t % の F e と、  
 ( i i ) 金属合金の総重量に基づいて 1 5 w t % ~ 2 5 w t % の N i と、  
 ( i i i ) 金属合金の総重量に基づいて 5 w t % ~ 1 5 w t % の C o と、  
 ( i v ) 金属合金の総重量に基づいて 3 . 5 w t % ~ 7 w t % の M o と、  
 からなる。

30

## 【 0 0 2 3 】

従って、本発明は、粉末状触媒系 ( I ) 又は ( I I ) である粉末状触媒系 ( I I I ) に関し、この場合に、金属合金担体は、

( i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 6 0 w t % ~ 7 0 w t % の F e と、  
 ( i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 1 5 w t % ~ 2 5 w t % の N i と、  
 ( i i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 5 w t % ~ 1 5 w t % の C o と、  
 ( i v ) 金属合金担体の総重量に基づいて 3 . 5 w t % ~ 7 w t % の M o と、  
 を含む。

40

## 【 0 0 2 4 】

従って、本発明は、粉末状触媒系 ( I ) である粉末状触媒系 ( I I I ' ) に関し、この場合に、金属合金担体は、

( i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 6 0 w t % ~ 7 0 w t % の F e と、  
 ( i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 1 5 w t % ~ 2 5 w t % の N i と、  
 ( i i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 5 w t % ~ 1 5 w t % の C o と、  
 ( i v ) 金属合金担体の総重量に基づいて 3 . 5 w t % ~ 7 w t % の M o と、  
 からなる。

## 【 0 0 2 5 】

50

従って、本発明は、粉末状触媒系 ( I )、( I ' )、( I I )、( I I ' )、( I I I ) 又は ( I I I ' ) である粉末状触媒系 ( I V ) に関し、この場合に、金属合金担体は、マルエージング鋼である。

【 0 0 2 6 】

別の好ましい金属合金は、鉄 / クロム / ニッケル合金である。

【 0 0 2 7 】

適切な鉄 / クロム / ニッケル合金は、

( i ) 金属合金の総重量に基づいて 6 0 重量 % ( w t % ) ~ 8 0 w t % の F e と、

( i i ) 金属合金の総重量に基づいて 1 w t % ~ 3 0 w t % の C r と、

( i i i ) 金属合金の総重量に基づいて 0 . 5 w t % ~ 1 0 w t % の N i と、

を含む。

10

【 0 0 2 8 】

更に適切な鉄 / クロム / ニッケル合金は、

( i ) 金属合金の総重量に基づいて 6 0 重量 % ( w t % ) ~ 8 0 w t % の F e と、

( i i ) 金属合金の総重量に基づいて 1 w t % ~ 3 0 w t % の C r と、

( i i i ) 金属合金の総重量に基づいて 0 . 5 w t % ~ 1 0 w t % の N i と、

からなる。

【 0 0 2 9 】

従って、本発明は、粉末状触媒系 ( I ) である粉末状触媒系 ( V ) に関し、金属合金担体は、

20

( i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 6 0 重量 % ( w t % ) ~ 8 0 w t % の F e と、

( i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 3 0 w t % の C r と、

( i i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 . 5 w t % ~ 1 0 w t % の N i と、

を含む。

【 0 0 3 0 】

従って、本発明は、粉末状触媒系 ( I ) である粉末状触媒系 ( V ' ) に関し、金属合金担体は、

( i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 6 0 重量 % ( w t % ) ~ 8 0 w t % の F e と、

( i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 3 0 w t % の C r と、

( i i i ) 金属合金担体の総重量に基づいて 0 . 5 w t % ~ 1 0 w t % の N i と、

からなる。

30

【 0 0 3 1 】

適切で好ましい鉄 / クロム / ニッケル合金の種類はステンレス鋼である。

【 0 0 3 2 】

ステンレス鋼の 3 つの主要な種類が知られている。これらは、これらの結晶構造によって分類される：オーステナイト、フェライト、及びマルテンサイト。

【 0 0 3 3 】

最も重要な種類 ( ステンレス鋼の生産量の 7 0 % を超える ) はオーステナイト鋼である。オーステナイト鋼は、主相としてオーステナイトを有する。これらは、通常、合金の総重量に基づいて 1 8 w t % ~ 2 0 w t % のクロムと、合金の総重量に基づいて 8 w t % ~ 1 0 w t % のニッケルを含む合金である。

40

【 0 0 3 4 】

フェライト鋼は、主相としてフェライトを有する。これらの鋼は、鉄と、合金の総重量に基づいて約 1 7 w t % のクロムを含む。

【 0 0 3 5 】

マルテンサイト鋼は、特徴的な斜方晶マルテンサイト微細構造を有する。マルテンサイト鋼は低炭素鋼である。

【 0 0 3 6 】

好ましいステンレス鋼は、

( i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 6 0 w t % ~ 8 0 w t % の F e と、

50

( i i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 2 w t % ~ 2 5 w t % の C r と、  
( i i i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 8 w t % の N i と、  
( i v ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 8 w t % の C u と、  
を含む。

【 0 0 3 7 】

別の好ましいステンレス鋼は、

( i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 6 0 w t % ~ 8 0 w t % の F e と、  
( i i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 2 w t % ~ 2 5 w t % の C r と、  
( i i i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 8 w t % の N i と、  
( i v ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 8 w t % の C u と、  
からなる。

10

【 0 0 3 8 】

従って、本発明は、粉末状触媒系 ( I ) 又は ( V ) である粉末状触媒系 ( V I ) に関し、  
この場合に、金属合金担体は、

( i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 6 0 w t % ~ 8 0 w t % の F e と、  
( i i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 2 w t % ~ 2 5 w t % の C r と、  
( i i i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 8 w t % の N i と、  
( i v ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 8 w t % の C u と、  
を含むステンレス鋼である。

20

【 0 0 3 9 】

従って、本発明は、粉末状触媒系 ( I ) 又は ( V ) である粉末状触媒系 ( V I ' ) に関し、  
この場合に、金属合金担体は、

( i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 6 0 w t % ~ 8 0 w t % の F e と、  
( i i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 2 w t % ~ 2 5 w t % の C r と、  
( i i i ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 8 w t % の N i と、  
( i v ) ステンレス鋼担体の総重量に基づいて 1 w t % ~ 8 w t % の C u と、  
からなるステンレス鋼である。

【 0 0 4 0 】

ステンレス鋼は、多くの生産者及び業者から市販されている。例えば、Sverdrup  
Hanssen、Nichelcrom Acciai Inox S.p.A、又は EOS GmbH などの企業から購入できる。

30

【 0 0 4 1 】

適切な製品は、例えば、EOS GmbH ( Germany ) の EOS Stainless Steel GP1 ( 登録商標 ) である。

【 0 0 4 2 】

金属合金は、例えば、Cu、Mn、Si、Ti、Al、及び / 又は Nb などの更なる金属  
を含むことができる。

【 0 0 4 3 】

更に、金属合金は同様に炭素を含むことができる。

【 0 0 4 4 】

従って、本発明は又、触媒系 ( I ) 、 ( I I ) 、 ( I I I ) 、 ( I V ) 、 ( V ) 、 又は  
( V I ) である粉末状触媒系 ( V I I ) に関し、この場合に、金属合金担体は、Cu、Mn、  
Si、Ti、Al、及び Nb からなる群から選択される少なくとも 1 つの更なる金属  
を含む。

40

【 0 0 4 5 】

従って、本発明は又、触媒系 ( I ) 、 ( I I ) 、 ( I I I ) 、 ( I V ) 、 ( V ) 、 ( V I ) 、  
又は ( V I I ) である粉末状触媒系 ( V I I I ) に関し、この場合に、金属合金担  
体は炭素を含む。

【 0 0 4 6 】

本発明の実施形態の金属酸化物層 (  $CeO_2$  を含む ) は、金属合金担体を被覆し、非酸

50



性（好ましくは塩基性又は両性）である。又、適切な非酸性金属酸化物層は、金属がZn、Cr、Mn、Mg、Cu及びAlからなる群から選択される少なくとも1つの更なる金属酸化物を含むことができる。

【0047】

金属合金担体は、好ましくは、金属酸化物層CeO<sub>2</sub>（厚さ0.5～3.5μm）の薄層、及び任意選択的に少なくとも1つの更なる金属酸化物で被覆され、この場合に、金属はZn、Cr、Mn、Mg、Cu及びAlからなる群から選択される。

【0048】

従って、本発明は又、粉末状触媒系（I）、（I'）、（II）、（II'）、（III）、（III'）、（IV）、（V）、（V'）、（VI）、（VI'）、（VII）又は（VII'）である粉末状触媒系（IX）に関し、金属合金担体は、CeO<sub>2</sub>の薄層と、任意選択的に少なくとも1つの更なる金属（Cr、Mn、Mg、Cu、及び/又はAl）酸化物で被覆される。

10

【0049】

従って、本発明は又、粉末状触媒系（IX）である粉末状触媒系（IX'）に関し、この場合に、金属酸化物（CeO<sub>2</sub>）の層は、0.5～3.5μmの厚さを有する。

【0050】

金属合金担体の被覆は、一般的に知られているプロセス、例えば浸漬被覆などによって行われる。

【0051】

通常、本発明の触媒系（触媒）は、触媒の総重量に基づいて0.1wt%～50wt%、好ましくは0.1wt%～30wt%、より好ましくは0.5wt%～5wt%、最も好ましくは0.5wt%～2wt%のCeO<sub>2</sub>を含む。

20

【0052】

従って、本発明は又、粉末状触媒系（I）、（I'）、（II）、（II'）、（III）、（III'）、（IV）、（V）、（V'）、（VI）、（VI'）、（VII）、（VII'）、（VIII）、（IX）又は（IX'）である粉末状触媒系（X）に関し、この場合に、触媒は、触媒系の総重量に基づいて0.1wt%～50wt%（好ましくは0.1wt%～30wt%、より好ましくは0.5wt%～10wt%、最も好ましくは0.5wt%～2wt%）のCeO<sub>2</sub>を含む。

30

【0053】

本発明の好ましい実施形態では、非酸性金属酸化物層は、CeO<sub>2</sub>と、少なくとも1つの更なる金属酸化物とを含み、この場合に、金属は、Zn、Cr、Mn、Mg、Cu及びAlからなる群から選択される。

【0054】

本発明のより好ましい実施形態では、非酸性金属酸化物層は、CeO<sub>2</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含む。

【0055】

又、本発明のより好ましい実施形態では、非酸性金属酸化物層は、CeO<sub>2</sub>と、ZnOとを含む。

40

【0056】

従って、本発明は又、粉末状触媒系（I）、（I'）、（II）、（II'）、（III）、（III'）、（IV）、（V）、（V'）、（VI）、（VI'）、（VII）、（VII'）、（VIII）、（IX）、（IX'）又は（X）である粉末状触媒系（XII）に関し、この場合に、非酸性金属酸化物層は、CeO<sub>2</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含む。

【0057】

従って、本発明は又、粉末状触媒系（I）、（I'）、（II）、（II'）、（III）、（III'）、（IV）、（V）、（V'）、（VI）、（VI'）、（VII）、（VII'）、（VIII）、（IX）、（IX'）又は（X）である粉末状触媒系（XIII）に関し、この場合に、非酸性金属酸化物層は、CeO<sub>2</sub>と、ZnOとを含む。

50

## 【0058】

CeO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物が使用される場合、CeO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比は2 : 1 ~ 1 : 2 (好ましくは1 : 1)であることが好ましい。

## 【0059】

CeO<sub>2</sub>とZnOの混合物が使用される場合、CeO<sub>2</sub> : ZnOの比は2 : 1 ~ 1 : 2 (好ましくは1 : 1)であることが好ましい。

## 【0060】

金属酸化物の混合物を使用する場合、金属酸化物の総含有量は、触媒系の総重量に基づいて50wt%を超えることはない。

## 【0061】

従って、本発明は又、粉末状触媒系(XI)である粉末状触媒系(XI')に関し、この場合に、CeO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比は2 : 1 ~ 1 : 2 (好ましくは1 : 1)である。

10

## 【0062】

従って、本発明は又、粉末状触媒系(XI)又は(XI')である粉末状触媒系(XI'')に関し、この場合に、触媒は、触媒系の総重量に基づいて0.1wt% ~ 50wt% (好ましくは0.1wt% ~ 30wt%、より好ましくは0.5wt% ~ 10wt%、最も好ましくは0.5wt% ~ 2wt%)の金属酸化物を含む。

## 【0063】

従って、本発明は又、粉末状触媒系(XII)である粉末状触媒系(XII')に関し、この場合に、CeO<sub>2</sub> : ZnOの比は2 : 1 ~ 1 : 2 (好ましくは1 : 1)である。

20

## 【0064】

従って、本発明は又、粉末状触媒系(XII)又は(XII')である粉末状触媒系(XII'')に関し、この場合に、触媒は、触媒系の総重量に基づいて0.1wt% ~ 50wt% (好ましくは0.1wt% ~ 30wt%、より好ましくは0.5wt% ~ 10wt%、最も好ましくは0.5wt% ~ 2wt%)の金属酸化物を含む。

## 【0065】

次いで、被覆された金属合金は、Pdナノ粒子によって含浸される。ナノ粒子は、一般的に知られている方法、例えば、PdCl<sub>2</sub>を前駆体として使用して合成され、次いで水素によって還元される。

## 【0066】

又、音波処理工程を含むプロセスによって金属合金にPdナノ粒子を含浸させるプロセスを使用することができる。音波処理は、試料の粒子を攪拌するために音響エネルギーを適用する動作である。通常、超音波周波数(>20kHz)が使用され、プロセスは超音波処理又は超-音波処理とも知られている。

30

## 【0067】

通常、超音波浴又は超音波プローブを使用して適用される。

## 【0068】

このようなプロセスは、通常(及び好ましくは)以下の工程を含む：

- (a) ポリエチレングリコールを任意選択的に加えるPd塩の水溶液を調製する工程、
- (b) 工程(a)の溶液を加熱し、溶液を音波処理にかける工程、
- (c) 還元剤、好ましくはギ酸の溶液をPd溶液に加える工程、
- (d) 金属酸化物粉末を加える工程、
- (e) 工程(d)で得られた懸濁液をろ過し乾燥する工程。

40

## 【0069】

以下では、音波処理工程が関与するプロセスの工程について、以下で更に詳しく説明する。

## 【0070】

## [工程(a)]

Pd塩を水(又は水性溶媒、これは水が少なくとも1つの他の溶媒と混合されることを意味する)に溶解する。

50

## 【0071】

任意の一般的に知られ使用されているPd塩を使用できる。適切な塩は、PdCl<sub>2</sub>又はNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>である。1つのPd塩並びに2つ以上のPd塩の混合物であり得る。

## 【0072】

更に、少なくとも1つの界面活性剤を溶液に加えることが有利である。

## 【0073】

適切なものは、例えば、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルピロリドン(PVP)又はグルコサミドである。

## 【0074】

## [工程(b)]

工程の溶液は通常、高温まで加熱される。通常、溶媒(又は使用される溶媒混合物)の沸点ほど高い温度までではない。

## 【0075】

通常、30~80の温度まで加熱される。

## 【0076】

音波処理は、通常、30~50kHzの周波数で実行される。

## 【0077】

音波処理工程の期間は、通常、少なくとも10分、好ましくは20分を超える(適切で好ましい範囲は30~120分)。音波処理工程の期間の最大長さは重要ではない。

## 【0078】

音波処理工程は、超音波浴又は浸漬プローブを使用して実行できる。又は更には、両方の方法の組み合わせが可能である。

## 【0079】

## [工程(c)]

工程(b)の溶液に還元剤を加える。通常、これはギ酸ナトリウム溶液である。

## 【0080】

しかし又、他のギ酸塩(又はギ酸塩の混合物)を使用できる。任意選択的に(代わりに又は更に)又、H<sub>2</sub>ガス、L-アスコルビン酸、及び/又はギ酸を加えることができる。

## 【0081】

## [工程(d)]

工程(c)の溶液に、金属酸化物粉末(又は金属酸化物粉末の混合物)が加えられる。通常、反応混合物は攪拌される。

## 【0082】

## [工程(e)]

最後に、工程(d)の懸濁液をろ過し、通常、得られたドープされた金属酸化物粉末を洗浄し乾燥させる。

## 【0083】

通常、Pdナノ粒子は、非酸性金属酸化物層にあり、0.5~20nm、好ましくは2~15nm、より好ましくは5~12nmの平均粒径を有する。(平均粒径は、電子顕微鏡法で測定できる)。

## 【0084】

従って、本発明は又、粉末状触媒系(I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VII')、(VIII)、(IX)、(IX')、(X)、(XI)、(XI')、(XI'')、(XII)、( )又は(XIII)である粉末状触媒系(XIII)に関し、この場合に、Pdナノ粒子は、0.5~20nm(好ましくは2~15nm、より好ましくは5~12nm)の平均粒径を有する。

## 【0085】

本発明による触媒は、触媒の総重量に基づいて0.001wt%~5wt%、好ましくは0.01wt%~2wt%、より好ましくは0.05wt%~1wt%のPdナノ粒子

10

20

30

40

50

を含む。

【0086】

従って、本発明は又、粉末状触媒系 (I)、(I') (II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VIIII)、(IX)、(IX')、(X)、(XI)、(XI')、(XII)、(XIII) 又は (XIII) である粉末状触媒系 (XIV) に関し、この場合に、触媒は、触媒の総重量に基づいて 0.001 wt% ~ 5 wt% (好ましくは 0.01 wt% ~ 2 wt%、より好ましくは 0.05 wt% ~ 1 wt%) の Pd ナノ粒子を含む。

【0087】

通常、触媒は使用前に活性化される。活性化は、H<sub>2</sub> 下での熱活性化などのよく知られたプロセスを使用して行われる。

【0088】

本発明の触媒は、有機出発物質、特に炭素 - 炭素三重結合を含む有機出発物質、更に特にアルキノール化合物の選択的接触水素化に使用される。

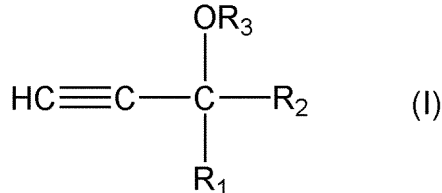
【0089】

従って、本発明は又、有機出発物質、特に炭素 - 炭素三重結合を含む有機出発物質、更に特にアルキノール化合物の選択的接触水素化における、粉末状触媒系 (触媒) (I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VIIII)、(IX)、(IX')、(X)、(XI)、(XI')、(XII)、(XIII)、(XIII')、(XIII'')、(XIII''')、(XIII''''') 又は (XIV) の使用に関する。

【0090】

好ましくは、本発明は、式 (I)

【化 1】



(式中、

R<sub>1</sub> は、直鎖型又は分岐型 C<sub>1</sub> ~ C<sub>35</sub> アルキル或いは直鎖型又は分岐型 C<sub>5</sub> ~ C<sub>35</sub> アルケニル部位であり、C 鎖は置換されることができ、

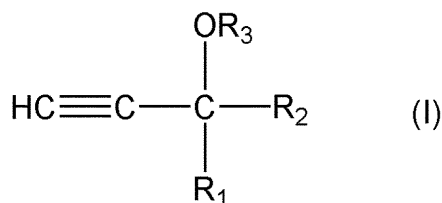
R<sub>2</sub> は、直鎖型又は分岐型 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルであり、C 鎖は置換されることができ、

R<sub>3</sub> は H 又は -C(CO)C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルである) の化合物を、触媒 (I)、(I')、(II)、(II')、(III)、(III')、(IV)、(V)、(V')、(VI)、(VI')、(VII)、(VIIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XI')、(XII)、(XIII)、(XIII')、(XIII'')、(XIII''')、(XIII''''') 又は (XIV) の存在下で水素と反応させるプロセスに関する。

【0091】

従って、本発明は、式 (I)

【化 2】



10

20

30

40

50

(式中、

$R_1$  は、直鎖型又は分岐型  $C_1 \sim C_{35}$  アルキル或いは直鎖型又は分岐型  $C_5 \sim C_{35}$  アルケニル部位であり、 $C$  鎖は置換されることができ、

$R_2$  は、直鎖型又は分岐型  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり、 $C$  鎖は置換されることができ、

$R_3$  は  $H$  又は  $-C(CO)C_1 \sim C_4$  アルキルである) の化合物を、触媒 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(IX)、(X)、(XI)、(I')、(XI'')、(XII)、(XII')、(XII'')、(XIII) 又は (XIV) の存在下で水素と反応させるプロセス (P) に関する。

【0092】

水素は、通常  $H_2$  ガスの形態で使用される。

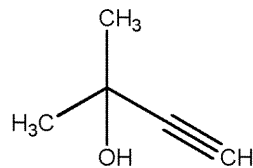
【0093】

従って、本発明は、プロセス (P1)、プロセス (P) に関し、この場合に、水素は、通常  $H_2$  ガスの形態で使用される。

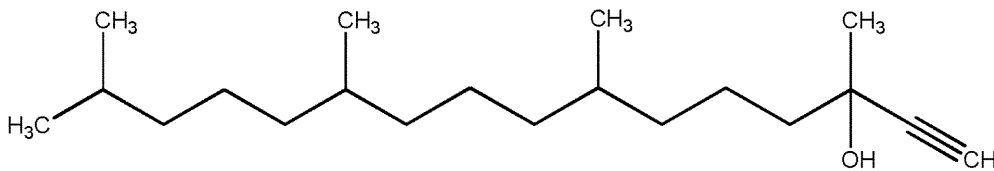
【0094】

式 (I) の好ましい化合物は以下である：

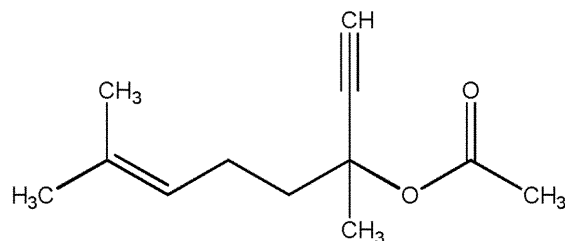
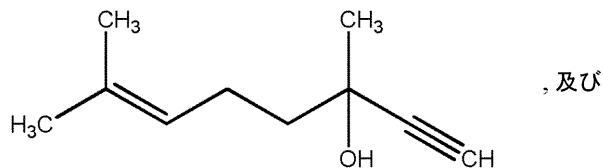
【化3】



20



30

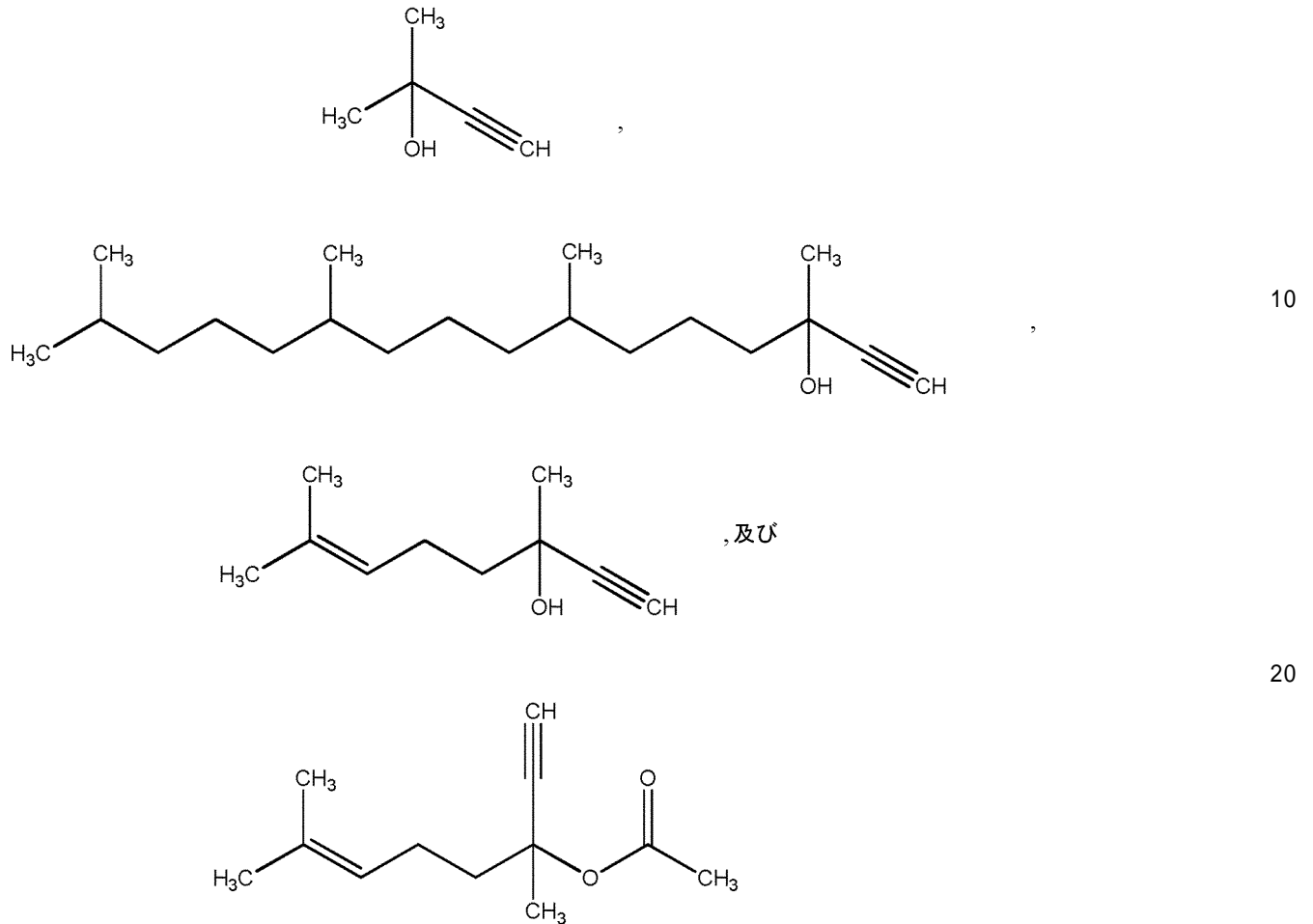


40

【0095】

従って、本発明は、プロセス (P2)、プロセス (P) 又は (P1) に関し、この場合に、以下の化合物

## 【化4】



10

20

30

40

50

が選択的に水素化される。

## 【0096】

以下の実施例は、本発明を例示するのに役立つ。特に明記しない限り、全てのパーセントは重量に関連し、温度は摂氏で示される。

## 【0097】

[実施例]

[実施例1：金属粉末触媒の調製]

EOS Maraging Steel MS1を、空气中450 で3時間加熱した。プライマー溶液の調製については、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (508ミリモル)と700 mLの水をビーカーに加えた。塩が完全に溶解するまで混合物を攪拌した。溶液を90 に加熱し、 $\text{ZnO}$  (508ミリモル)をゆっくりと溶液に加えた。全ての $\text{ZnO}$ が完全に溶解するまで(最終 $c_{\text{HNO}_3} = 1\text{M}$ )、攪拌を90 で維持し65%の硝酸を滴下した。その後、溶液を室温まで冷却し、 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した。 $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$ の堆積は、熱処理したMS1粉末(10.0g)を25 mLの前駆体溶液に加えることで行った。この混合物を室温で15分間攪拌した。その後、懸濁液を $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し、40 で2時間真空乾燥した後、450 で1時間焼成した。所望の数のプライマー層が堆積されるまで、このプロセスを繰り返した。

## 【0098】

テトラクロロパラジウム酸ナトリウム(II) (0.48ミリモル)を133 mLのミリポア水に溶解し、PEG-MS40 (3.2ミリモル)を加えた。溶液を60 に加熱し、この温度で音波処理を開始した。ギ酸ナトリウムの新しい調製溶液(16 mM、67

m L) を加えた。溶液をこの温度で更に 60 分間音波処理し、次いで室温まで冷却した後、被覆された MS1 (10.0 g) を加えた。懸濁液を室温で 60 分間攪拌した後、0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過した。残留物を水で洗浄し、40 で 2 時間真空乾燥した。触媒は、H<sub>2</sub>-Ar 流 (1:9、総流量 - 450 ml / 分) 下で 4 時間 150 ~ 350 (温度ランプ - 10 ° / 分) での温度処理を受けた。

【0099】

[水素化の実施例]

[アルキンからアルケンへの選択的半水素化]

40.0 g の 2-メチル-3-ブチン-2-オール (MBY) 及び所望の量の金属粉末触媒を 125 mL のオートクレーブ反応器に加えた。水素化反応中の等温条件 (338 K) は、加熱/冷却ジャケットによって維持された。反応器にはガス巻き込み攪拌機が装備されていた。窒素でパージした後、反応器を水素でパージし、所望の温度に加熱した。実験中、外部リザーバーから水素を供給することにより、反応器内の圧力 (3.0 バール) を維持した。反応混合物を 1000 rpm で攪拌した。液体試料 (200 μL) を、MBY の最小変換率 95% から開始して定期的に反応器から回収し、ガスクロマトグラフィー (HP 6890 シリーズ、GC システム) で分析した。選択性は、全ての反応生成物と比較して、所望の半水素化生成物 (2-メチル-3-ブテン-2-オール (MBE)) の量として報告される。

10

【0100】

[表 1 a 及び 1 b : 様々な酸化物層の試験結果、Pd - 源、Pd - 量、及び Pd - 還元]

20

上記の実施例で説明したプロセスに従って調製した触媒を、調製手順で述べたように熱活性化した。反応条件: 500 mg の触媒、40.0 MBY、1000 rpm、3.0 バール H<sub>2</sub>、65 。

【0101】

実施例 1 は、従来技術から知られている酸化物層を使用した比較例である。

【0102】

【表 1】

**表1a**

実施例	酸化物層及び層番号	Pd源(充填重量%)	Pd還元手順
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO (3)	PdCl <sub>2</sub> (0.50)	H <sub>2</sub> バブリング (25°C)
2	CeO <sub>2</sub> /ZnO (3)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> (0.50)	H <sub>2</sub> バブリング (25°C)
3	CeO <sub>2</sub> /ZnO (5)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> (0.35)	HCOONa, PEG, 音波処理 (60°C)

30

40

【0103】

## 【表 2】

表1b:

実施例	変換 (%)	時間 (分)	選択性 (%)	活性 (ミリモル/sgPd)
1	99.9	195	95.1	247.1
2	99.7	125	96.0	315.8
3	99.7	107	97.0	535.5

10

## 【0104】

新しい金属酸化物粉末は、改善された選択性及び改善された活性を示すことがわかる。

## 【0105】

[表 2 : 様々な  $CeO_2 / ZnO$  の金属酸化物層の厚さ及び Pd 量での試験結果 (ギ酸ナトリウム / 音波処理 / PEG で 60 にて還元された  $Na_2PdCl_4$ )。]

上記の実施例で説明したプロセスに従って調製した触媒を、調製手順で述べたように熱活性化した。反応条件 : 500 mg の触媒、40.0 MBY、1000 rpm、3.0 パール  $H_2$ 、65。

20

## 【0106】

## 【表 3】

実施例	金属酸化物層数	Pd 充填 (重量%)	変換 (%)	時間 (分)	選択性 (%)	活性 (ミリモル/sgPd)
4	3	0.20	99.7	119	96.64	733.6
5	3	0.35	99.6	92	96.66	582.5
6	3	0.50	99.7	134	96.33	353.0
7	5	0.20	99.6	120	96.70	630.6
8	5	0.35	99.7	112	96.84	508.8
9	5	0.50	99.6	105	96.28	366.4
10	8	0.20	99.7	151	96.73	553.1
11	8	0.35	99.7	171	96.44	474.1
12	8	0.50	99.7	157	96.22	355.8

30

40

## 【0107】

[表 3 : 様々な熱活性化温度での試験結果、5 層  $CeO_2 / ZnO$  及び 0.35 wt % の Pd (ギ酸ナトリウム / 音波処理 / PEG で 60 にて還元された  $Na_2PdCl_4$ )。]

50



上記の実施例で説明したプロセスに従って調製した触媒。反応条件：500 mgの触媒、40.0 MBY、1000 rpm、3.0 パールH<sub>2</sub>、65。

【0108】

【表4】

実施例	活性化温度 (°C)	変換 (%)	時間 (分)	選択性 (%)	活性 (ミリモル/sgPd)
13	200	99.7	103	96.9	538.1
14	250	99.7	107	97.0	535.5
15	300	99.9	112	96.6	508.8
16	350	99.8	127	96.2	464.0

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/061068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B01J23/44	B01J23/63 B01J35/00 B01J37/02 C07C5/00	
B01J37/08	B01J37/00 B01J37/34 B01J37/16 B01J37/18	
B01J23/83		
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) B01J C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/106962 A1 (DURANTE VINCENT A [US] ET AL) 17 April 2014 (2014-04-17) abstract examples 5-7 claim 18	1-11
X	----- WO 2016/092957 A1 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]; MITSUI MINING & SMELTING CO [JP]) 16 June 2016 (2016-06-16) abstract example 1	11
X,P	& EP 3 231 511 A1 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]; MITSUI MINING AND SMELTING CO LTD [JP]) 18 October 2017 (2017-10-18) abstract example 1 -----	11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*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
*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date		*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
*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)		*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
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 17 July 2018		Date of mailing of the international search report 24/07/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fischbach, Malaika

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/061068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2014106962	A1	17-04-2014	EP 2906343 A2	19-08-2015
			US 2014106962 A1	17-04-2014
			US 2016354767 A1	08-12-2016
			WO 2014058865 A2	17-04-2014
-----				
WO 2016092957	A1	16-06-2016	BR 112017002337 A2	16-01-2018
			CA 2956294 A1	16-06-2016
			CN 106794449 A	31-05-2017
			EP 3231511 A1	18-10-2017
			JP 6334731 B2	30-05-2018
			JP W02016092957 A1	27-04-2017
			PH 12017500280 A1	03-07-2017
			TW 201627056 A	01-08-2016
			US 2017232425 A1	17-08-2017
			WO 2016092957 A1	16-06-2016
-----				

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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

(72)発明者 ボンラス, ワーナー  
 スイス, 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェク 576, ケアオブ ディー  
 エスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド, パテント デパートメント

(72)発明者 ゴイ, ロマン  
 スイス, 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェク 576, ケアオブ ディー  
 エスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド, パテント デパートメント

(72)発明者 メドロック, ジョナサン, アラン  
 スイス, 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェク 576, ケアオブ ディー  
 エスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド, パテント デパートメント

Fターム(参考) 4G169 AA03 BA01A BA01B BA17 BB04A BB04B BC35A BC35B BC43A BC43B  
 BC66A BC66B BC68A BC68B BC72A BC72B CB02 CB62 DA06 EA02Y  
 4H006 AA02 AC11 BA08 BA14 BA19 BA20 BA21 BA25 BC32 BE20  
 FE11  
 4H039 CA22 CB10