

(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2020-513303
(P2020-513303A)

(43) 公表日 令和2年5月14日(2020.5.14)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B01J 37/00 (2006.01)	B01J 37/00	H 4G169
B01J 37/04 (2006.01)	B01J 37/04	1O2
B01J 37/16 (2006.01)	B01J 37/16	
B01J 23/755 (2006.01)	B01J 23/755	M
B01J 35/04 (2006.01)	B01J 35/04	311Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-529247 (P2019-529247)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア BASF SE ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ ィヒスハーフェン・アム・ライン カール 一ボッシュシュトラーゼ 38 Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigsha fen am Rhein, Germany
(86) (22) 出願日	平成29年11月29日 (2017.11.29)		
(85) 翻訳文提出日	令和1年7月30日 (2019.7.30)		
(86) 國際出願番号	PCT/EP2017/080794		
(87) 國際公開番号	W02018/099956		
(87) 國際公開日	平成30年6月7日 (2018.6.7)		
(31) 優先権主張番号	16201403.9		
(32) 優先日	平成28年11月30日 (2016.11.30)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁 (EP)		
		(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒モノリスを生成する方法

(57) 【要約】

積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスを生成する方法であって、以下の工程：

a) 触媒活性金属または金属合金の金属、金属合金および／または金属酸化物粒子の液体希釈剤中懸濁液のペーストを製造する工程であり、金属、金属合金、および金属酸化物粒子が、無機酸化物触媒担体粒子上に担持されるかまたは無機酸化物触媒担体粒子と混合されてもよく、懸濁液がバインダー材料をさらに含むことができ、懸濁液中のすべての粒子が 0.5 ~ 500 μm の範囲内の平均粒径を有する、工程、

b) 工程 a) のペーストを、好ましくは 5 mm 未満、より好ましくは 1 mm 未満の最大径を有する 1 個または複数のノズルを通して押し出して纖維を形成し、押し出された纖維を堆積させて三次元多孔質触媒モノリス前駆体を形成する工程、

c) 多孔質触媒モノリス前駆体を乾燥させて液体希釈剤を除去する工程、

d) 必要であれば、多孔質触媒モノリス前駆体中の金属酸化物を還元して触媒活性金属または金属合金を形成する工程

を含み、1000 を上回る温度での多孔質触媒モノリス前駆体または多孔質触媒モノリスの温度処理が実施されない、方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスを生成する方法であって、以下の工程：
:

a) 触媒活性金属または金属合金の金属、金属合金および／または金属酸化物粒子の液体希釈剤中懸濁液のペーストを製造する工程であり、金属、金属合金、および金属酸化物粒子が、無機酸化物触媒担体粒子上に担持されるかまたは無機酸化物触媒担体粒子と混合されてもよく、懸濁液がバインダー材料をさらに含むことができ、懸濁液中のすべての粒子が $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内の平均粒径を有する、工程、

b) 工程a) のペーストを1個または複数のノズルを通して押し出して纖維を形成し、
押し出された纖維を堆積させて三次元多孔質触媒モノリス前駆体を形成する工程、

c) 多孔質触媒モノリス前駆体を乾燥させて液体希釈剤を除去する工程、

d) 必要であれば、多孔質触媒モノリス前駆体中の金属酸化物を還元して触媒活性金属または金属合金を形成する工程

を含み、 1000 を上回る温度での多孔質触媒モノリス前駆体または多孔質触媒モノリスの温度処理が実施されない、方法。

【請求項 2】

積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスを生成する方法であって、以下の工程：
:

a) 触媒活性金属または金属合金の金属、金属合金および／または金属酸化物粒子の液体希釈剤中懸濁液のペーストを製造する工程であり、金属、金属合金、および金属酸化物粒子が、無機酸化物触媒担体粒子上に担持されるかまたは無機酸化物触媒担体粒子と混合され、懸濁液がバインダー材料をさらに含むことができ、懸濁液中のすべての粒子が $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内の平均粒径を有する、工程、

b) 工程a) のペーストを1個または複数のノズルを通して押し出して纖維を形成し、
押し出された纖維を堆積させて三次元多孔質触媒モノリス前駆体を形成する工程、

c) 多孔質触媒モノリス前駆体を乾燥させて液体希釈剤を除去する工程、

d) 必要であれば、多孔質触媒モノリス前駆体中の金属酸化物を還元して触媒活性金属または金属合金を形成する工程

を含む、方法。

【請求項 3】

1000 を上回る温度での多孔質触媒モノリス前駆体または多孔質触媒モノリスの温度処理が実施されない、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

工程b) において、ノズルが 5 mm 未満、好ましくは 1 mm 未満の最大径を有する、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

積層された触媒纖維のモノリスが、規則的な、繰り返される積層パターンで押し出された纖維を堆積させることによって三次元構造化されて、三次元構造化多孔質触媒モノリス前駆体を形成する、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

モノリスが、1本の連続的に押し出された纖維から形成されるか、または複数の個々の押し出された纖維から形成される、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

規則的な、繰り返される積層パターンが、押し出された纖維の積層から構成され、各層において押し出された纖維の少なくとも 50 wt\% が、互いに平行に、かつ互いから空間的に分離されて堆積されるか、またはクモの巣状パターンで堆積される、請求項1または6に記載の方法。

【請求項 8】

押し出された纖維の少なくとも 50 wt\% が、互いに平行に、かつ互いから空間的に分

10

20

30

40

50

離された線状ストランドとして堆積されるか、または複数のクモの巣状パターンが積層され、各層におけるストランドの方向が隣接する層の方向と異なって、隣接する層のストランドの接点を有する多孔質構造体が得られるようになっている、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

無機酸化物触媒担体が、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニアム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、混合金属酸化物、ハイドロタルサイト、スピネル、ペロフスカイト、金属ホスフェート、シリケート、ゼオライト、ステアタイト、コーディエライト、炭化物、窒化物、またはそれらの混合物もしくはブレンドからなる群から選択される、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

触媒活性金属が、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、La、Hf、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb、およびCe、ならびにそれらの混合物または合金からなる群から選択される、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

100 nm 未満の平均粒径を有する酸化ニッケルナノ粒子が、無機酸化物触媒担体粒子上に、好ましくは無機酸化物触媒担体粒子に対して 1 ~ 70 wt % の量で担持される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

無機酸化物触媒担体が、0.05 ~ 200 μm の範囲内の平均粒径を有するシリカである、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

無機バインダー、好ましくは、クレイ、アルミナ、シリカ、またはそれらの混合物からなる群から選択されるバインダー材料が用いられる、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

有機バインダー材料が懸濁液中に存在しない、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

乾燥する工程が、-100 ~ 1000 の範囲内の温度で実施される、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

モノリスが少なくとも 20 % の多孔度を有する、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる、積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリス。

【請求項 18】

少なくとも 60 N の側面破壊強度を有する、請求項 17 に記載のモノリス。

【請求項 19】

付加製造設備に実装されたときに、請求項 17 または 18 に記載の、または請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる、三次元多孔質触媒モノリスまたは三次元多孔質触媒モノリス前駆体を生成するように付加製造設備に指示する複数の制御命令を含む、制御システムデータセット。

【請求項 20】

酸化、水素化、脱水、脱硫、アミノ化、または脱水素反応に、請求項 17 または 18 に記載の積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスを使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスを生成する方法、それによって得られるモノリス、およびその使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

典型的には、無機触媒は、押出ストランドまたは押出モノリスまたはハニカム構造体として生成される。

【0003】

線状に伸びるハニカム構造体と比較してより多様化した形状を可能とする代替法は、例えば、ラピッドプロトタイピング法によって製造することができる。例えば、U.S. 8,119,554に記載される方法は、粉末をベースとするラピッドプロトタイピング法を利用する成形体の生成を含み、この方法では、バインダー材料を無機触媒粉末中に選択的に導入して三次元構造体を形成する。

10

【0004】

よくロボキャスティングと呼ばれるさらなる生成方法を用いることができる。この方法では、触媒材料粒子のペーストがストランドに押し出され、それが積層に堆積して所望の三次元構造体を形成する。続いて、該構造体は乾燥され、焼結される。ロボキャスティング法による再生可能なディーゼル煤煙粒子捕集フィルターの生成が、U.S. 7,527,671に開示されている。

20

【0005】

この方法は、ウッドパイル多孔質構造体を有するCu / Al₂O₃触媒系の製造にも用いられてきた。Journal of Catalysis 334 (2016)、110～115頁は、不均一銅系触媒の3D印刷に関する。0.5 μmの平均粒径を有するAl₂O₃粉末は、硝酸銅(II)の水溶液に添加され、得られた懸濁液の粘度は、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを粘度調整剤として添加することによって調整された。得られたインクは、蒸発により水を除去することによって押出に適するまで濃縮された。この水性インクは、直径410 μmのノズルを取り付けたシリンジ内に装填された。ロボット堆積システムが使用されてウッドパイル構造体が作製された。該構造体は、室温で24時間乾燥され、続いて1400℃で2時間、空气中で焼結された。

30

【0006】

Ni / Al₂O₃でコーティングされた構造体触媒が、Catalysis Today、273 (2016)、234～243頁に開示されている。この触媒を製造するために、ステンレス鋼の担体がロボキャスティング法を使用して製造された。得られた3D構造体は1300℃で4時間焼結され、ニッケルを添加したバーム石粉末のコーティングスラリーが塗布された。このように、ステンレス鋼の担体構造体のみがロボキャスティングによって製造された。

【0007】

上述の方法はすべて、1000℃を十分に上回る温度での焼結工程を必要とする。

【0008】

触媒活性金属を用いる幾つもの触媒の場合、そのような高温での焼結は触媒特性に有害である。典型的には、触媒担体上に触媒活性金属が分散したものは、この温度で処理すると劣化する。

40

【0009】

触媒のための、例えば拡散律速反応用の触媒のための高い外部表面積を得るために、または固定層触媒反応器内で低い空隙容量と共に高い充填率(packing fraction)を得るために、より小さい触媒押出物の使用が必要である。物質移動律速反応では、小さい触媒押出物の性能の方が大きい押出物の性能よりも良く、とりわけ、物質移動律速反応ではそうである。しかし、不利な点は、押出物が小さくなると、充填層における圧力損失が高くなることが示されることである。さらに、これらの小さい押出物の機械的強度は、典型的には充填層反応器を形成するのに十分ではない。

50

【先行技術文献】**【特許文献】****【0010】**

【特許文献1】U.S.8,119,554

【特許文献2】U.S.7,527,671

【非特許文献】**【0011】**

【非特許文献1】Journal of Catalysis 334(2016)、110~115頁

【非特許文献2】Catalysis Today 273(2016)、234~243頁 10

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0012】**

本発明の根底にある目的は、触媒活性金属を含む触媒であって、外部表面積が大きいかまたは充填率が高く、担持触媒の場合は、触媒担体上に触媒活性金属が高分散した触媒を提供することである。この触媒構造体は、充填触媒層を反応器内で形成することができるように機械的に十分に安定であるべきである。

【0013】

さらなる目的は、既製の担持触媒を用いることができる触媒成形方法を提供することである。 20

【課題を解決するための手段】**【0014】**

この目的は、本発明によって、積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスを生成する方法であって、以下の工程：

a) 触媒活性金属または金属合金の金属、金属合金、および／または金属酸化物粒子の液体希釈剤中懸濁液のペーストを製造する工程であり、金属、金属合金、および金属酸化物粒子が、無機酸化物触媒担体粒子上に担持されるかまたは無機酸化物触媒担体粒子と混合されてもよく、懸濁液がバインダー材料をさらに含むことができ、懸濁液中のすべての粒子が0.5~500μmの範囲内の平均粒子径を有する、工程、 30

b) 工程a)のペーストを、好ましくは5mm以下、より好ましくは1mm未満の最大径を有する1個または複数のノズルを通して押し出して纖維を形成し、押し出された纖維を堆積させて三次元多孔質触媒モノリス前駆体を形成する工程、

c) 多孔質触媒モノリス前駆体を乾燥させて液体希釈剤を除去する工程、

d) 必要であれば、多孔質触媒モノリス前駆体中の金属酸化物を還元して、触媒活性金属または金属合金を形成する工程

を含み、1000℃を上回る温度での多孔質触媒モノリス前駆体または多孔質触媒モノリスの温度処理が実施されない、方法によって達成される。

【0015】

この目的はさらに、積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスを生成する方法によって達成されるであって、以下の工程：

a) 触媒活性金属または金属合金の金属、金属合金、および／または金属酸化物粒子の液体希釈剤中懸濁液のペーストを製造する工程であり、金属、金属合金、および金属酸化物粒子が、無機酸化物触媒担体粒子上に担持されるかまたは無機酸化物触媒担体粒子と混合され、懸濁液がバインダー材料をさらに含むことができ、懸濁液中のすべての粒子が0.5~500μmの範囲内の平均粒子径を有する、工程、 40

b) 工程a)のペーストを、好ましくは5mm以下、より好ましくは1mm未満の最大径を有する1個または複数のノズルを通して押し出して纖維を形成し、押し出された纖維を堆積させて三次元多孔質触媒モノリス前駆体を形成する工程、

c) 多孔質触媒モノリス前駆体を乾燥させて液体希釈剤を除去する工程、

40

10

30

50

50

d) 必要であれば、多孔質触媒モノリス前駆体中の金属酸化物を還元して、触媒活性金属または金属合金を形成する工程を含む、方法によって達成される。

【0016】

これに関して、三次元モノリスは、少なくとも2層の纖維の積層から作製された一体型構造体である。

【0017】

工程b)は、後述するように、好ましくはコンピュータシステムに実装された、制御システムデータセットまたはCADファイルによって制御されることが好ましい。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明によれば、触媒活性金属または金属合金の金属、金属合金、または金属酸化物粒子を、ロボキャスティング法に用いることができ、ここでは、機械的に安定な触媒活性構造体を得るために1000℃を上回る温度での処理または焼結工程を必要としないことが見出された。

【0019】

無機酸化物触媒担体粒子上に担持されたまたは無機酸化物触媒担体粒子と混合された金属、金属合金、または金属酸化物を用いるとき、1000℃を上回る温度での温度処理が不要なので、触媒活性金属または金属合金の高分散を達成することができる。多くの場合、そのような温度処理によって触媒活性金属または合金の分散が低下する。

【0020】

さらに、適切であれば、酸化物の形態の触媒活性金属を有する既製の担持触媒の粉末を、その特性、例えば触媒担体上の活性金属の分散などを有意に変化させずにロボキャスティング法で形成することができることが見出された。上述の公知の方法によれば、担持触媒は、ロボキャスティングおよび焼結の終了時にしか得られなかった。

【0021】

ロボキャスティング法によって、通常の押出物と比較して増加した外部表面積および/または好ましくは少なくとも60Nの増加した側面破壊強度を有する、積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリス構造体の製造が可能となる。

【0022】

これは、水素化反応、酸化反応、脱水、脱硫、アミノ化、または脱水素反応のような拡散律速反応において、外部表面積の増加に起因するより高い活性および選択性の増大をもたらす。

【0023】

水素化反応の例は、ブタナールからブタノールへの水素化、またはブチンジオールの水素化である。

【0024】

さらに、酸化反応、例えばエチレンオキシド反応のような、熱輸送律速反応を想定することができる。

【0025】

感受性の高い触媒の被毒を、例えば、高硫黄含有量を有する重質供給物の脱芳香族化における被毒を、首尾よく減速させることができる。

【0026】

さらに、纖維が十分に整列されて積層するために、反応器内での触媒の高密度化を達成することができる。本発明によって製造された規則的に積層された触媒纖維を用いることによって、70%までの充填率が可能である。

【0027】

低い圧力損失が可能であり、よって単一の押出物と比較して、より小さい纖維径で作業することができる。

【0028】

10

20

30

40

50

これらより小さい纖維から形成された、好ましくは少なくとも 60 N の側面破壊強度を有する 3D 構造体は、充填固定層反応器に使用するには弱すぎる単一の押出物と比較して、機械的にはるかに強い。

【0029】

本発明による方法は、高温処理が必要ないので、現在市販される触媒と同程度に活性金属の分散が高くなる。該構造体は、現在市販される触媒にも使用されている活性化工程しか必要としないこととなる。

【0030】

既製の触媒の粉末を出発原料とするとき、触媒担体上の活性金属（酸化物）の当初の分散を維持することができる。

10

【0031】

本発明によって用いられる 3D ポロキャスティング技法は十分に確立されており、 US 7,527,671、US 6,027,326、US 6,401,795、Catalysis Today 273 (2016)、234~243 頁、または Journal of Catalysis 334 (2016)、110~115 頁、または US 6,993,406 に記載される通りに実施することができる。

【0032】

3D ポロキャスティング技法は、粒子径が押出ノズルを通過するのに十分小さいことを条件として、標準的な押出技法に現在使用されているペーストをベースにすることができる触媒配合物と共に使用することができる。押出配合物またはペーストは、予め形成された触媒材料、例えば、酸化ニッケル粒子が既に存在しているニッケル析出物を含有する。必要であれば、バインダーを押出混合物に添加することができる。

20

【0033】

ポロキャスティング技法は、好ましくは 5 mm 未満、より好ましくは 1 mm 未満、最も好ましくは 0.8 mm 未満の最大径を有する 1 個または複数のノズルを通して押し出すことを含意する。詳細には、ノズルの直径は、0.05 mm ~ 0.4 mm、最も好ましくは 0.2 mm ~ 0.4 mm の範囲内であるべきである。ノズルは、任意の所望の断面、例えば、円形、楕円形、四角形、星形、ローブ形を有することができる。最大径は、非円形断面の最大の直径である。

30

【0034】

マイクロ押出の主要な基準の 1 つは、マイクロ押出技法にふさわしいレオロジー性を有する押出可能なペーストを使用することである。上述の文献から、必要とされるレオロジー性をどのようにして得るかについて詳細な助言が得られる。

【0035】

必要であれば、本発明による方法において粘度調整剤を用いることができる。典型的な粘度調整剤は、カルボキシメチルセルロースのようなセルロースである。好ましくは、粘度調整剤またはポリマーを用いない。

【0036】

触媒活性金属または金属合金は、種々の金属から選択することができる。好ましくは、触媒活性金属は、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、La、Hf、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb、およびCe、ならびにこれらの混合物または合金からなる群から選択される。

40

【0037】

2 種以上の触媒活性金属の混合物が用いられてもよい。よって、1 種または複数の触媒活性金属を本発明によって用いることができる。最も好ましくは、1 種のみの触媒活性金属が用いられる。

【0038】

好ましくは、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、S

50

b、La、Hf、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb、およびCe、またはそれらの混合物が用いられる。最も好ましくは、Niが唯一の触媒活性金属として用いられる。

【0039】

金属は、金属、金属合金、または金属酸化物の形態で用いることができる。ニッケルは、好ましくは酸化ニッケルとして用いられる。好ましくは、これらの触媒活性金属の金属酸化物は、三次元多孔質触媒モノリスを形成した後で容易に還元することができるものが用いられる。

【0040】

モノリスは、触媒活性金属または金属合金単独で形成することができる。好ましくは、触媒活性金属、金属合金、または金属酸化物は、無機酸化物触媒担体粒子上に担持されるか、または無機酸化物触媒担体粒子と混合される。好ましくは、それらは、無機酸化物触媒担体粒子上に担持される。

10

【0041】

商業的に用いられるすべての無機酸化物触媒担体粒子が、本発明によって用いられてもよい。好ましくは、無機酸化物触媒担体は、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニアム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、混合金属酸化物、ハイドロタルサイト、スピネル、ペロフスカイト、金属ホスフェート、シリケート、ゼオライト、ステアタイト、コーディエライト、炭化物、窒化物、またはそれらの混合物もしくはブレンドからなる群から選択される。

20

【0042】

担体の量に対する触媒活性金属または金属合金の量は、好ましくは0.1～95wt%、より好ましくは3～75wt%、最も好ましくは8～65wt%の範囲内である。

【0043】

最も好ましくは、触媒活性金属はニッケルであって、100nm未満の平均粒径を有する酸化ニッケルナノ粒子が、無機酸化物触媒担体に対して好ましくは0.1～90wt%の量で、より好ましくは3～75wt%の量で、最も好ましくは8～65wt%の量で、無機酸化物触媒担体上に担持される。

【0044】

ニッケル触媒の場合、好ましい無機酸化物触媒担体は、0.05～200μm、より好ましくは1～100μmの範囲内の平均粒径を有するシリカである。

30

【0045】

これに関して、平均粒径は、粒子をふるい分けすることによって、またはカムサイザーテク法のような写真技法によって測定することができる。平均粒径は、数平均粒径を指す。

【0046】

シリカ粉末上の酸化ニッケルナノ粒子は、析出によって、または米U.S.9,045,410B2に記載されるように製造することができる。最終的な触媒上のニッケル微結晶サイズは、平均して100nm未満、好ましくは0.1～30nmの範囲内である。

40

【0047】

ニッケル微結晶サイズは、TEMおよびXRD、好ましくはTEMのような方法によって決定することができる。活性ニッケルの表面積は、水素昇温脱離法(H₂-TPD)によって測定することができる。

【0048】

本発明による方法の工程a)において製造される懸濁液のペーストは、好ましくは1～95wt%、より好ましくは10～65wt%の固形分を有する。

【0049】

必要であれば、金属(酸化物)および/または担体粒子と共に結合するためのバインダー材料を懸濁液のペースト中に用いることができる。好ましいバインダー材料は、無機バインダー、例えば、クレイ、アルミナ、シリカ、またはそれらの混合物の群から選択される。

50

【0050】

懸濁液のペースト中のバインダー材料の量は、懸濁液のペーストに対して、好ましくは0.1~80wt%、より好ましくは1~15wt%の範囲内である。

【0051】

多くの場合、懸濁液中に有機バインダー材料を追加的に使用する必要はないが、本発明によるそれらの使用は可能である。したがって、好ましくは懸濁液中に有機バインダー材料は存在しない。

【0052】

本明細書で用いられる「多孔質」という用語は、モノリスが材料の固形ブロックではなく、チャネルまたは細孔を含有することを定義している。空間的に分離された触媒纖維層をABAまたはABACA(ABCと呼ばれることがある)様式に積層することによって、貫通チャネルまたは細孔を形成することができる。それによって、直接的見通し経路または非直接的見通し経路を形成することができる。

10

【0053】

多孔度は、好ましくは少なくとも20%、より好ましくは少なくとも30%であり、好ましくは20~90%の範囲内であることができ、Hg-PVおよびHe-密度によって決定することができる。それは、次式によって決定することができる。多孔度(%) = 100 - [(全マイクロ押出構造体の密度 / 繊維材料の密度) × 100]。全マイクロ押出構造体の密度は、その総質量をその総体積で割ることによって決定される。纖維材料の密度は、Hg-PVおよびHe-密度を測定することによって決定することができる。

20

【0054】

纖維から形成された格子または足場は自立しているので、空間が纖維間に残り、それによって多孔性がもたらされる。それぞれの構造体を上述の文献に見ることができる。それらは、反応器内に用いると低い圧力損失を示す。

20

【0055】

本発明によって用いられるロボキャスティング法は、3D纖維堆積(3D fiber deposition)と記載することもできる。

30

【0056】

3DFDの概要

3D纖維堆積(3DFD)は、粉末を成形するために使用される。3DFD法は、高配合ペーストが移動するノズルによって押し出される、適応性のある製造方法である。押出ヘッドのx、y、およびz方向の移動をコンピュータ制御することによって、押し出された纖維またはストランドから多孔質材料を層ごとに生成することができる。乾燥後に、多孔質材料を熱乾燥させることができる。

30

【0057】

この技術の主たる有益性は、多孔質パラメーター(纖維の厚さ、纖維間の距離、および積層設計)に関する自由度である。

40

【0058】

3DFD技術の典型的な流れ図は、続いて行われる以下の工程から構成される：

高粘度のセラミック(または金属)ペーストを製造する工程

細いノズルを通して押し出す工程

纖維をコンピュータ制御により堆積させてセラミック(または金属)の多孔質周期的構造体を形成する工程

乾燥させ、必要であれば還元する工程

40

【0059】

最初の重要な工程は、大きな粒子がペースト中に存在しないように確認することである。したがって、出発原料の粒径を点検する。大きすぎる粒子が粉末中に存在するならば、その粉末をふるい分けて所望の粒径を得る。大体の目安として、最大の粒子(d99値によって表される)は、好ましくは使用しようとするノズルサイズの少なくとも5分の1、より好ましくは少なくとも10分の1でなければならない。

50

【0060】

その次の工程では、粉末を、溶媒／希釈剤（例えば水）、必要であればバインダーおよび添加剤と一緒に混合し、それによって粘性のペーストを得る。よく混合して均質なペーストを達成する（凝集または気泡の取込みを最低限に抑える）ことが、円滑で再現可能なプロセスに不可欠である。機能材料の粉末配合量は、比表面積、粒径分布、および粉末の形態に依存する。全般に、粉末の粒径が減少すると、ペーストの粘度が増加する。したがって、これらの粉末では固体配合量を下げる必要がある。有機バインダーまたは好ましくは無機バインダーとは別に、レオロジー改質剤を添加して、ペーストのレオロジー的挙動を制御することができる。ある場合には、消泡剤も添加してペースト中の気泡を回避する。

【0061】

10

混合および脱気後、ペーストをペーストリザーバーに移し、3D FD装置に装着する。好ましくはプラスチックまたは金属のいずれかであるノズル（200 μm未満）をペーストリザーバーに取り付ける。ペーストの押出を、例えば、容積型ポンプまたはスクリューポンプによって達成する。堆積させる間、乾燥条件を制御することが必要になることもある。

【0062】

室内条件（または制御された雰囲気および温度下）で乾燥させた後、必要であれば3D FD構造体を還元する。1000 を上回る温度での焼または焼結は必要ない。

【0063】

20

3D FD法の実験手順

円滑なプロセスおよび細いフィラメントの押出の精密な制御を得るには、多くの場合、ペーストの配合物と実験用装置の両方の調整が必要である。対処しなければならない主なプロセスパラメーターを以下に列挙する。

【0064】

パラメーター

出発原料の粒径分布

ペーストの製造および混合手順

ペースト配合物

脱気およびペーストリザーバーへの充填

堆積プラットフォームの設計

30

ノズルの高さの制御

層間の回転および移行のプログラミング

移動速度に対する押出速度のチューニング

堆積中の乾燥条件

【0065】

該方法のさらなる説明については、上に列挙した文書を参照することができる。

【0066】

積層設計は、U S 7 , 5 2 7 , 6 7 1 の図1および図2の通りであることが好ましい。最も好ましいのは1 - 3 - 1のパターンである。

【0067】

40

用いられる液体希釈剤は、水および有機液体希釈剤から選択することができる。好ましくは、液体希釈剤は、主に水を含有するか、または水である。

【0068】

乾燥は、好ましくは - 100 ~ 1000 、より好ましくは 0 ~ 300 、最も好ましくは 20 ~ 110 の範囲内の温度で実施される。

【0069】

金属酸化物を還元して触媒活性金属を形成することは、遊離水素の存在下で、好ましくは 1 ~ 1000 、より好ましくは 100 ~ 600 の範囲内の温度で実施される。

【0070】

多孔質触媒モノリス前駆体または多孔質触媒モノリスの、1000 を上回る、好まし

50

くは 900 を上回る、より好ましくは 750 を上回る温度での処理は実施されない。

【0071】

積層された触媒纖維のモノリスは、好ましくは規則的な、繰り返される積層パターン（周期的構造体触媒）に押し出された纖維を堆積させることによって三次元構造化されて、三次元構造化多孔質触媒モノリス前駆体を形成する。

【0072】

モノリスは、1本の連続的に押し出された纖維から形成することも、または複数の個々の押し出された纖維から形成することもできる。

【0073】

好ましくは、規則的な、繰り返される積層パターンは、押し出された纖維の積層から構成され、各層において、押し出された纖維または纖維のそれぞれの少なくとも 50 wt %、より好ましくは少なくとも 90 wt % が、互いに平行に、かつ互いから空間的に分離されて堆積される。平行な堆積物は、直線状または曲線状であり得る。代替として、それらをクモの巣状パターンのように放射状の中間層を有する円形パターンで堆積する／積層することができる。

10

【0074】

より好ましくは、押し出された纖維または纖維のそれぞれの少なくとも 50 wt %、最も好ましくは少なくとも 90 wt % が、互いに平行に、かつ互いから空間的に分離された線状ストランドとして堆積され、各層におけるストランドの方向が隣接する層における方向と異なって、隣接する積層体のストランドの接点を有する多孔質構造体が得られるようになっている。代替として、複数のクモの巣状パターンを積層することができ、各パターン層は、その隣接するパターン層に対して回転させることができて好ましい。

20

【0075】

方向が交互に 90° 異なる層の積層体の一例が、U.S.7,527,671 の図 1 および 2 に図示されている。

【0076】

纖維またはストランドは、好ましくは 10 ~ 5000 μm、より好ましくは 10 ~ 1000 μm、最も好ましくは 150 ~ 500 μm の厚さを有する。

30

【0077】

それらは、好ましくは互いから 10 ~ 5000 μm、より好ましくは 100 ~ 1000 μm、最も好ましくは 200 ~ 800 μm 空間的に離れている。

【0078】

一例は、650 μm の間隔が空いた 360 μm のストランドの積層である。

【0079】

典型的なモノリスのサイズは 1 cm³ ~ 100000 m³、より好ましくは 3 ~ 300000 cm³ である。

40

【0080】

モノリスは、任意の所望の形状を有することができる。好ましくは、それは、円形または橢円形の断面を有する円柱、直方体、球体、橢円体、平板、または多角形の形態である。

【0081】

これと比較して、通常作製されているニッケル触媒押出物の標準的な押出法は、1.2 mm の最小径を有する。配合物に応じて、これらの押出物は、S C S 法（側面破壊強度）によって測定したときに 50 N 以下の強度を有する。

【0082】

好ましくは 1, 5 cm × 1, 5 cm × 1, 2 cm (x, y, z 軸、z は積層方向である) の寸法を有する、本発明による触媒モノリスの側面破壊強度は、y z または x y の対向する平らな側面を押したときに、好ましくは少なくとも 60 N、より好ましくは少なくとも 100 N、最も好ましくは少なくとも 300 N である。

50

【0083】

側面破壊強度（ S C S ）の決定は、例えば、 Oil & Gas Science and Technology - Rev. I F P 、第 55巻（ 2000 ）、第 1 号、 67 ~ 85 頁、詳細にはセクション 3.1.1 に開示されている。側面破壊強度（ S C S ）を決定する例は次の通りである：この方法は、形成された触媒の微細構造体の、圧縮力に対する抵抗力を対象とする。微細構造体を、ジョーの間の圧縮荷重に供する。平板を破壊するのに必要な力をニュートン力で測定し、記録する。操作は、半自動式 Schleuniger Model 6 D 硬度計を使用して行う。微細構造体は、 YZ または XZ 平面が測定用ジョーの間で直立して向き合う状態で試験する。 Schleuniger 6 D で「 START 」ボタンを押す。ジョーが互いにゆっくりと近づいて破壊試験を行う。破壊強度は、 Schleuniger およびコンピュータのモニタ上に表示される。

10

【 0084 】

最大側面破壊強度は、触媒モノリスを製造するのに使用される材料だけでなく、触媒モノリスの三次元構造体ならびに纖維径にも依存する。個々の纖維層の間に接点が多いほど、側面破壊強度は高くなることとなる。好ましくは、隣り合う層は、隣接する 1 つの層に対して少なくとも 10 個の接点、より好ましくは少なくとも 20 個の接点、最も好ましくは少なくとも 30 個の接点を有する。よって、隣接する 2 つの層を有する纖維層の場合、接点の数は上で述べた数の 2 倍である。接点により、纖維層の積層体は自立する。

【 0085 】

触媒モノリスの側面破壊強度には上限がない。典型的には、最大側面破壊強度は 100.000 N であり、多くの場合 10.000 N である。よって、本発明による触媒モノリスの側面破壊強度は、好ましくは 60 ~ 100.000 N 、より好ましくは 100 ~ 100.000 N 、最も好ましくは 300 ~ 100.000 N の範囲内である。

20

【 0086 】

最大値は、 S C S を測定する機械が測定可能な最大値でもあり得る。最大値は、モノリスのサイズに依存し得る。モノリスが、それを測定する機械が許容するより大きいならば、モノリスは、適切なサイズ、好ましくは 1,5 cm × 1,5 cm × 1,2 cm (xyz 軸) に切断される。

【 0087 】

360 μm の纖維および 650 μm の纖維間距離ならびに A B A B または A B C 積層から作製された構造体は、 1.5 cm - 1.5 cm - 1.5 cm の構造体では 666.8 N の側面破壊強度を示す。

30

【 0088 】

よって、本発明による方法は、高強度に高表面積 / 多孔度が組み合わされた触媒構造体をもたらす。

【 0089 】

本発明はまた、上の方法で得ることができる、積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスに関する。

【 0090 】

本発明はさらにまた、酸化、水素化、脱水、脱硫、アミノ化、または脱水素反応における触媒としてこれらのモノリスを使用する方法に関する。好ましくは、これらの反応は液相または気 / 液混合相を含む。

40

【 0091 】

本発明はさらに、付加製造設備に実装されたときに、付加製造設備に上記の通りの三次元多孔質触媒モノリスまたは三次元多孔質触媒モノリス前駆体を生成するように指示する複数の制御命令を含む、制御システムデータセットに関する。

【 0092 】

付加製造設備は、例えば、 3D 繊維堆積（ 3DFD ）、 3D 印刷、ステレオリソグラフィー、熱溶解フィラメント製法（FFF）、またはレーザー焼結である。これらの設備または機器は、三次元の触媒モノリスまたはその前駆体を形成するために、粉末またはペーストを成形するのに使用される。よって、付加製造設備は、 3D 繊維堆積プリンタ、 3D

50

プリンタ、ステレオリソグラフィーデバイス、またはレーザー焼結デバイスであり得る。これらの製造設備または製造機器は、典型的には、C A D ファイル（コンピュータ援助設計ファイル）を使用してコンピュータ制御される。C A D ファイルは、多孔質触媒モノリスまたはその前駆体の三次元構造体についての情報を含んでおり、付加製造設備を操作するために必要である。

【 0 0 9 3 】

制御システムデータセットとしても記載することができるこのC A D ファイルは、付加製造設備、例えば3 D 繊維堆積装置における移動ノズルを駆動する、複数の制御命令を含む。制御システムデータセットは、制御システムデータレコードまたはデータドライブセットとも記載することができる。制御システムデータセットまたはC A D ファイルは、モノリスまたはモノリス前駆体を生成するために付加製造設備を駆動するのに必要なすべての情報を含む。この意味は、上で使用した通りの「指示する」という用語に包含される。制御システムデータセットおよび制御命令は、典型的には、コンピュータのまたはコンピュータに取り付けられたC D、D V D、U S B スティック、ハードドライブ、またはS S D ドライブであり得る、適正なデータ格納デバイスに格納された電子データである。

10

【 0 0 9 4 】

制御システムデータセットは、典型的には、3 D 構造体を印刷または押し出すする前に、付加製造設備を制御するコンピュータにロードされる。よって、「実装すること」という用語は、典型的には、付加製造設備を操作するコンピュータシステムに制御システムデータまたは制御命令をロードすることを意味する。よって、その後に付加製造設備はそこに実装された制御命令を有する。

20

【 0 0 9 5 】

本発明を以下の実施例によってさらに例示する。

【 0 0 9 6 】

3 D マイクロ押出触媒の実施例：

3 D マイクロ押出ニッケル触媒

触媒前駆体粉末（析出によって得た、シリカ粉末上の酸化ニッケルナノ粒子）、クレイバインダー、および脱塩水から懸濁液を作製した。この懸濁液は、3つの構成成分を次の質量百分率で混合することによって作製した：触媒前駆体3 0 . 6 %、クレイ4 . 4 %、脱塩水6 5 %。これらの成分は手作業で添加し、専用の混合機（スピードミキサー）によって混合して、4 0 0 μ m のサイズのノズルを通して押し出すのに適正なレオロジー性を得た。この押出ができるように粉末の粒径を選択した。懸濁液は、シリンジ容器およびノズルからなる分注ユニットに取り込む。このユニットをマイクロ押出機に装着する。マイクロ押出機は、明確なパターンに従って明確な形態内で移動するようプログラムされたコンピュータ数値制御（C N C）機である。フィラメントを層ごとに所定のパターンで連続的に堆積するようにC N C 機をプログラムする。用途において予測されるフィラメントの厚さに応じて、適正な、例えば0 . 1 ~ 2 mm の間の絞り開口部を有するノズルを選択することとなる。堆積パラメーター、例えば、ノズルと構造体の表面との間の距離、ノズルの移動速度、空気圧、ならびに環境の温度および空気流などを調節する。3 D 構造体は、層ごとにプログラムされたパターンおよび必要とされる寸法に従ってフィラメントを堆積することによって筐体内に構築される。3 D 構造体は、その後8 0 ℃で2日間9 5 %の相対湿度で乾燥させた。3 5 0 ℃で水素処理して酸化ニッケルナノ粒子をニッケルに還元した。この構造体（1 . 5 5 c m × 1 . 5 5 c m × 1 . 2 5 c m（縦×横×高さ）のA B A B 積層）をその側面破壊強度について試験し、これはx - x 方向において6 6 0 N であることが分かった。ニッケル（酸化物）ナノ粒子のサイズは、粉末とモノリスとの間で変化していなかった。

30

【手続補正書】

【提出日】平成30年12月11日(2018.12.11)

40

【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】

積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスを生成する方法であって、モノリスが既製の触媒の粉末から出発する、無機酸化物触媒担体粒子上に担持された触媒活性金属または金属合金から形成され、以下の工程：

a) 既製の担持触媒の粉末の液体希釈剤中懸濁液のペーストを製造する工程であり、触媒活性金属または金属合金の金属、金属合金、および／または金属酸化物粒子が無機酸化物触媒担体粒子上に担持されており、懸濁液がバインダー材料をさらに含むことができ、懸濁液中のすべての粒子が、粒子のふるい分けまたは写真技法によって測定される、0.5～500 μmの範囲内の数平均粒径を有する、工程。

b) 工程a)のペーストを1個または複数のノズルを通して押し出して纖維を形成し、押し出された纖維を堆積させて三次元多孔質触媒モノリス前駆体を形成する工程、

c) 多孔質触媒モノリス前駆体を乾燥させて液体希釈剤を除去する工程、

d) 必要であれば、多孔質触媒モノリス前駆体中の金属酸化物を還元して触媒活性金属または金属合金を形成する工程

を含み、1000 を上回る温度での多孔質触媒モノリス前駆体または多孔質触媒モノリスの温度処理が実施されない、方法。

【請求項 2】

工程b)において、ノズルが5 mm未満の最大径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

ノズルが1 mm未満の最大径を有する、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

積層された触媒纖維のモノリスが、規則的な、繰り返される積層パターンで押し出された纖維を堆積させることによって三次元構造化されて、三次元構造化多孔質触媒モノリス前駆体を形成する、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

モノリスが、1本の連続的に押し出された纖維から形成されるか、または複数の個々の押し出された纖維から形成される、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

規則的な、繰り返される積層パターンが、押し出された纖維の積層から構成され、各層において押し出された纖維の少なくとも50 wt %が、互いに平行に、かつ互いから空間的に分離されて堆積されるか、またはクモの巣状パターンで堆積される、請求項1または5に記載の方法。

【請求項 7】

押し出された纖維の少なくとも50 wt %が、互いに平行に、かつ互いから空間的に分離された線状ストランドとして堆積されるか、または複数のクモの巣状パターンが積層され、各層におけるストランドの方向が隣接する層の方向と異なって、隣接する層のストランドの接点を有する多孔質構造体が得られるようになっている、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

無機酸化物触媒担体が、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニアム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、混合金属酸化物、ハイドロタルサイト、スピネル、ペロフスカイト、金属ホスフェート、シリケート、ゼオライト、ステアタイト、コージエライト、炭化物、窒化物、またはそれらの混合物もしくはブレンドからなる群から選択される、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

触媒活性金属が、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn

、Sb、La、Hf、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb、およびCe、ならびにそれらの混合物または合金からなる群から選択される、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

粒子のふるい分けまたは写真技法によって測定される、100nm未満の数平均粒径を有する酸化ニッケルナノ粒子が、無機酸化物触媒担体粒子上に、好ましくは無機酸化物触媒担体粒子に対して1～70wt%の量で担持される、請求項8または9に記載の方法。

【請求項11】

無機酸化物触媒担体が、粒子のふるい分けまたは写真技法によって測定される、0.05～200μmの範囲内の数平均粒径を有するシリカである、請求項8または9に記載の方法。

【請求項12】

無機バインダー、好ましくは、クレイ、アルミナ、シリカ、またはそれらの混合物からなる群から選択されるバインダー材料が用いられる、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

有機バインダー材料が懸濁液中に存在しない、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

乾燥する工程が、-100～1000 の範囲内の温度で実施される、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

モノリスが、Hg-PVまたはHE-密度によって決定される少なくとも20%の多孔度を有する、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスが、少なくとも60Nの側面破壊強度を有する、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

積層された触媒纖維の三次元多孔質触媒モノリスが、酸化、水素化、脱水、脱硫、アミノ化、または脱水素反応に使用される、請求項1から16のいずれか一項に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2017/080794						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29C64/106 B29C64/165 B01J23/755 B01J21/08 B01J35/04 ADD.								
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) B29C B01J								
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 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px; vertical-align: top;"> US 2015/035209 A1 (SHAH RAMILLE N [US] ET AL) 5 February 2015 (2015-02-05) paragraph [0003] paragraph [0007] - paragraph [0010] paragraph [0012] - paragraph [0013] paragraph [0017] paragraph [0019] - paragraph [0027] paragraph [0032] - paragraph [0037] paragraph [0039] - paragraph [0040] examples 1, 2 figures 1-4, 6, 7 claims 1-5, 8-15, 17, 19 ----- </td> <td style="padding: 2px;">1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2015/035209 A1 (SHAH RAMILLE N [US] ET AL) 5 February 2015 (2015-02-05) paragraph [0003] paragraph [0007] - paragraph [0010] paragraph [0012] - paragraph [0013] paragraph [0017] paragraph [0019] - paragraph [0027] paragraph [0032] - paragraph [0037] paragraph [0039] - paragraph [0040] examples 1, 2 figures 1-4, 6, 7 claims 1-5, 8-15, 17, 19 -----	1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	US 2015/035209 A1 (SHAH RAMILLE N [US] ET AL) 5 February 2015 (2015-02-05) paragraph [0003] paragraph [0007] - paragraph [0010] paragraph [0012] - paragraph [0013] paragraph [0017] paragraph [0019] - paragraph [0027] paragraph [0032] - paragraph [0037] paragraph [0039] - paragraph [0040] examples 1, 2 figures 1-4, 6, 7 claims 1-5, 8-15, 17, 19 -----	1-20						
<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 "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 30 January 2018	Date of mailing of the international search report 16/02/2018							
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kyriopoulos, Aliki							

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/080794

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015035209	A1 05-02-2015	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 33 Y 10/00 (2015.01)	B 33 Y 10/00	
B 33 Y 80/00 (2015.01)	B 33 Y 80/00	
B 33 Y 50/02 (2015.01)	B 33 Y 50/02	

(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,R0,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,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 グレーネヴェルド,エステル
オランダ、3454 PK、デ メールン、ストレイクヴィールテル 61

(72)発明者 バーベン,ペーター
オランダ、3454 PK、デ メールン、ストレイクヴィールテル 61

(72)発明者 レーシング,ベルナルト
オランダ、3454 PK、デ メールン、ストレイクヴィールテル 61

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA01A BA01C BA02A BA02B BA02C BA04A BA05A
BA06A BA07A BA10C BA13A BA15A BB02A BB04A BB04B BB05A BB06A
BB11A BB14A BB15A BC02A BC03A BC09A BC10A BC11A BC16A BC21A
BC22A BC26A BC31A BC32A BC33A BC35A BC40A BC42A BC43A BC50A
BC51A BC52A BC54A BC55A BC58A BC59A BC60A BC62A BC64A BC66A
BC67A BC68A BC68B BC70A BC71A BC72A BC74A BC75A BD05A CB02
CB07 CB21 CB77 CC02 DA06 EA03X EA03Y EA07 EA13 EA19
EA20 EB12X EB12Y EB14X EB14Y EB18X EB18Y EC30 ED03 EE06
FB05 FB43 FB57 FB67 FB80 FC05 FC07 FC08 ZA01A