

(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2017-509486

(P2017-509486A)

(43) 公表日 平成29年4月6日(2017.4.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 0 1 J 37/00 (2006.01)</b>	B 0 1 J 37/00 D	4 G 1 6 9
<b>B 0 1 J 35/04 (2006.01)</b>	B 0 1 J 35/04 3 O 1 E	
	B 0 1 J 35/04 3 O 1 P	
	B 0 1 J 35/04 3 O 1 N	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-501522 (P2017-501522)	(71) 出願人	590004718
(86) (22) 出願日	平成27年3月27日 (2015.3.27)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月18日 (2016.11.18)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(86) 国際出願番号	PCT/GB2015/050951		イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(87) 国際公開番号	W02015/145181	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015.10.1)		園田・小林特許業務法人
(31) 優先権主張番号	102014205760.4	(72) 発明者	バウアー、 ユルゲン
(32) 優先日	平成26年3月27日 (2014.3.27)		ドイツ国 96215 リヒテンフェルス、 ビュルガーマイスターーシュタイナー
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ーシュトラーセ 4

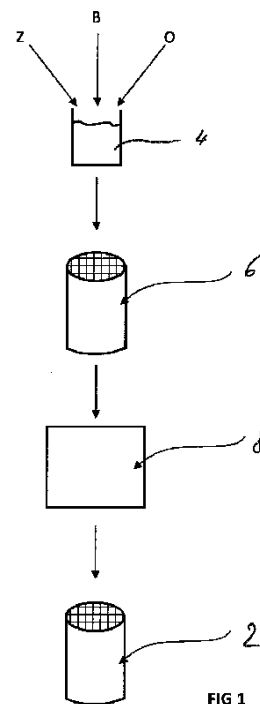
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒製造方法及び触媒それ自体

## (57) 【要約】

SCR触媒(2)、特に触媒的に活性な部分としてゼオライト部分(Z)を有する触媒の生産を、信頼性の高い方法において可能にすると同時に、触媒(2)に良好な触媒活性を達成するために、出発状態において触媒的に不活性であって、且つ触媒活性を発生させるために処理されている無機結合剤部分(B)が、触媒組成物(4)中に混合される。結合剤部分(B)の無機結合剤成分は、出発状態において、好ましくは多孔性粒子(10)、特にメソ多孔性を示す珪藻土である。触媒活性を実現するために、個々の(10)は触媒的に活性な層(12)でコーティングされるか又はメソ多孔性を維持しつつ触媒的に活性なゼオライト(14)に変換される。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

触媒組成物(4)を押出成形して触媒本体(6)を製造する押出成形触媒(2)の製造方法であって、触媒組成物(4)の所望のレオロジー特性にするために、触媒組成物(4)は、出発状態で触媒的に不活性な無機結合剤部分(B)であって、個別の粒子(10)からなる少なくとも一つの無機結合剤成分から構成される無機結合剤部分(B)を含み、無機結合剤部分(B)の少なくとも一部が触媒活性を発生させるために処理されている、方法。

## 【請求項 2】

触媒的に活性な成分(Z)を、結合剤部分(B)に加えて触媒組成物(4)中に混合する、請求項1に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

触媒的に活性な成分が、ゼオライト(Z)及びモレキュラーシーブの中から選択される、請求項2に記載の方法。

## 【請求項 4】

少なくとも一つの無機結合剤成分の粒子(10)が、触媒的に不活性な出発状態においてゼオライトのフレームワーク構造を有さない、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

少なくとも一つの無機結合剤成分の粒子(10)が多孔性の構造を有する、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

粒子(10)がゼオライト(Z)と比較してより大きな孔幅(p)を有する、請求項5に記載の方法。

## 【請求項 7】

少なくとも一つの無機結合剤成分の粒子(10)が、触媒的に活性な層(12)、特にゼオライト層でコーティングされる、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

触媒的に活性な層(12)が、粒子(10)の粒子径(d)の20%未満の、特に0.5 μmから10 μmの範囲の層厚を有する、請求項7に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

少なくとも一つの無機結合剤成分の粒子(10)が、少なくとも部分的にゼオライトのフレームワーク構造を有するように、その粒子形状を維持しながら変換される、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

少なくとも一つの無機結合剤成分が、無機ピラー(16)により離間して配置された粘土層(18)を有する柱状粘土鉱物である、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

少なくとも一つの無機結合剤成分が粘土鉱物である、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

40

## 【請求項 12】

少なくとも一つの無機結合剤成分が珪藻土、シリカゲル又は多孔性ガラスである、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

少なくとも一つの無機結合剤成分を含む無機結合剤部分(B)を有する、任意選択的に請求項1から12のいずれか一項に記載の方法により製造された触媒(4)であって、無機結合剤部分(B)の少なくとも一部が触媒的に活性化されている、触媒。

## 【請求項 14】

無機結合剤部分(B)が、10から80重量%の範囲、特に15から50重量%の範囲

50

である、請求項 13 に記載の触媒。

【請求項 15】

無機結合剤成分が、触媒的に活性な層(12)を有する粒子(10)を有する、請求項 13 又は 14 に記載の触媒。

【請求項 16】

少なくとも一つの無機結合剤成分が、その粒子形状を維持しながら、少なくとも部分的にゼオライトへと変換された粒子(10)を有する、請求項 13 から 15 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 17】

好ましくはアルミノシリケートゼオライトである及び/又は触媒的に活性な成分(Z)としてMFI、BEA、CHA、AEI、FAU、AFX又はERIのフレームワーク構造を有する結晶質モレキュラーシーブを含む、請求項 13 から 16 のいずれか一項に記載の触媒。

10

【請求項 18】

モレキュラーシーブが金属活性剤を含有し、特にイオン交換ゼオライトである、請求項 17 に記載の触媒。

【請求項 19】

触媒的に活性な成分(Z)として卑金属に基づく触媒システムを含む、請求項 13 から 18 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 20】

20

触媒的に活性な成分(V)としてバナジウムを有するチタン-バナジウム系が使用されている、請求項 19 に記載の触媒。

【請求項 21】

遷移金属、特にWO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>系又は安定化されたWO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>系に基づく触媒システムが使用されている、請求項 19 に記載の触媒。

【請求項 22】

押出成形触媒、特にハニカム触媒として構成されている、請求項 13 から 21 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 23】

ウォールフロー型フィルターとして構成されている、請求項 13 から 21 のいずれか一項に記載の触媒。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、押出成形触媒の製造方法に関し、更にはSCR触媒などの触媒それ自体に関する。

【背景技術】

【0002】

固定式及び移動式両方の燃焼プラント、特に自動車からの排気ガス中の窒素酸化物を還元するために、既知の選択的触媒還元(SCR)が使用されている。この場合、窒素酸化物はアンモニア及び酸素の存在下において窒素に還元される。原理上、この反応を加速させるために、触媒には様々な種類及びシステムが既知である。特に自動車における移動式用途について近年注目されている触媒の分類は、ゼオライトベースの触媒である。特に、好ましくはZSM-5(MFI)、ベータ(BEA)、チャバサイト(CHA)の種類の、イオン交換又は銅交換ゼオライト、或いは触媒的に活性な成分としてフレームワーク構造AEI、ERI、FERを有する更なるゼオライトが挙げられる。

40

【0003】

高い単位体積当たりミクロ多孔性を有する特異的な形態により、ゼオライトは比較的大きな表面積を有するため、コンパクトな構造に適している。触媒活性は、組み込まれた銅又は鉄イオンによっても増大する。

50

## 【 0 0 0 4 】

自動車に今日使用されている触媒コンバーターは、通常は不活性のセラミック基材、特にハニカムセラミック基材にコーティングされた触媒ウオッシュコートである。或いは、近代的な触媒コンバーターは、典型的にはハニカム体の形態の、押出成形されたセラミック触媒でありうる。運転時、浄化される排気ガスは、コーティングされた基材又は押出成形された触媒本体内のチャンネルを通して流れる。

## 【 0 0 0 5 】

ここで、原理上、全活性押出成形物と、「ウオッシュコート」として知られるコーティングされた担体とを区別する。全活性押出成形物の場合、押出成形された本体は触媒的に活性な触媒組成物からなり、即ち触媒の個々のチャンネル壁が固体の触媒的に活性な材料から作製されている。ウオッシュコートの場合、触媒的に不活性な、押出成形された担体本体が、実際の触媒的に活性な材料でコーティングされる。これは通常、押出成形された担体本体を、触媒材料を含む懸濁液中に浸すことにより行われる。

## 【 0 0 0 6 】

押出成形された触媒本体を製造するために、一般に、押出成形プロセスに適するように設定されたレオロジー特性を備えるセラミック製の押出成形組成物が提供される。この押出成形組成物はプラスチック製の（即ち容易に成形又は変形可能な）、粘性の組成物である。押出成形組成物の所望のレオロジー特性と、更には押出成形物の機械的特性を設定するために、典型的には結合剤又は添加剤が押出成形組成物に添加される。

## 【 0 0 0 7 】

全活性押出成形物の場合、触媒的に活性な成分が押出成形組成物中に存在する。例えば酸化チタン／五酸化バナジウム系に基づく従来の触媒の場合、結合剤の割合は、典型的には数重量パーセント、例えば 2 から 10 重量 % の範囲内である。

## 【 0 0 0 8 】

しかしながら、ゼオライトが触媒的に活性な成分として使用されるとき、その特異的な特性及び形態によりゼオライトの押出成形が比較的困難であることから、押出成形が困難となる。更なる問題は、ゼオライトベースの触媒システムの機械的安定性が低下することである。背景技術に鑑み、二酸化チタン／五酸化バナジウム系と比較した場合、押出成形に適切なレオロジー特性を設定し、且つ十分な機械的安定性を達成するためには、結合剤を極めて高い割合で使用することが必要である。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、これは触媒全体に対して触媒的に活性な成分を全体に減少させることになり、結合剤の割合を増加させる結果として単位体積当たりの特異的な触媒活性が全体的に減少する。

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の目的のために、結合剤は通常、焼結工程後の完成した触媒に、強度と安定性を付与する成分である。結合剤は特に、触媒的に活性な成分への焼結ブリッジを形成するか、又はこれら成分の機械的係合をもたらす。

## 【 0 0 1 1 】

これを出発点として、本発明の目的は、高い触媒活性を呈し、好ましくは信頼性の高い工程において押出成形可能な、好ましくはゼオライトベースの触媒、特に S C R 触媒を可能にすることである。

## 【 0 0 1 2 】

この目的は、本発明に従って、請求項 1 に記載の特徴を有する押出成形触媒、特に S C R 触媒を製造する工程により達成される。ここでは、押出成形される触媒組成物が提供され、押出成形されて触媒本体が製造される。押出成形に必要とされるレオロジー特性を設定するために、触媒組成物は、粒子からなる少なくとも一つの無機結合剤成分から構成される結合剤部分を含む。結合剤部分は、最初、出発状態では触媒的に不活性であり、この出発状態で触媒的に不活性な結合剤部分の少なくとも一部が、触媒活性を発生させるため

10

20

30

40

50

に処理される。本発明の目的のために、出発状態は結合剤成分の粉末状態を意味する。

【0013】

この工程は、第1に、最終的に成形された触媒本体に所望の安定性を保証するために、無機結合剤を高い割合で使用するという着想に基づいている。適切な無機結合剤成分を使用することで、信頼性の高い方法での押出成形工程が確実に可能となる。

【0014】

更に、本発明は、最初は不活性な少なくとも一つの結合剤成分に適切な処理を用いて触媒活性を与えることにより必要とされる結合剤の割合が比較的高いにも関わらず、触媒の触媒活性を十分に高くするという着想に基づいている。このような処理は、好ましくは、押出成形される触媒組成物中に結合剤部分を混ぜる前に実施される。触媒組成物中に混合されるこのような無機結合剤成分は、通常、個々の粒子からなる粉末状の無機物質である。概して、このような粉末粒子は、処理により、触媒組成物中へ混合する前に最初は触媒的に不活性である粒子に所望の触媒活性を付与することが好ましい。したがって、以下で「粒子」という用語を用いるとき、そのような粉末粒子を意味する。

【0015】

概して、これにより、高い安定性と高い触媒活性を有する押出成形可能な触媒が、信頼性の高い工程において製造可能となる。

【0016】

有用な一実施態様では、従来の触媒的に活性な成分が、結合剤成分に加えて、触媒組成物中に混合される。これは、好ましくは、触媒的に活性なゼオライト及び/又は触媒的に活性なモレキュラーシーブである。本発明の目的のために、ゼオライトは通常、国際ゼオライト学会(Zeolite Association)のStructure Commission(IZA-SC)のゼオライトアトラスによるものである。常套的なAl-Siゼオライトを別として、これらには、特に、SAPO及びAlPOゼオライト種が含まれる。したがって、触媒は、好ましくはゼオライトベースの触媒である。

【0017】

別の構成として、チタン-バナジウム系又は混合酸化物系、例えばセリウム-ジルコニウム混合酸化物に基づくものが触媒的に活性な成分として使用される。

【0018】

触媒組成物のレオロジー特性は、付加される個々の粒子の幾何学的形状、即ち形態の影響を決定的に受ける。したがって、同特性は、好ましくは、所望のレオロジー特性に適した形態を有するように適切に選択される。

【0019】

好ましい実施態様では、粒子は、少なくとも触媒的に不活性な出発状態において、非ゼオライト系フレームワークを有する。

【0020】

したがって、粒子は、従来の触媒的に活性な成分とは異なる。この理由により、活性成分は、触媒組成物中に混合されるとき、少なくともこの活性成分とは異なっている。更に粒子は、典型的には、少なくとも出発状態において、通常結晶質である従来の活性成分とは異なり、非晶質粒子として存在する。

【0021】

このように粒子構造が活性成分とは著しく異なる結果、まず確実に、レオロジー特性に所望の改善を施し、それと同時に、製造される成形体の機械的強度を付与する結合剤としての機能を保証する。

【0022】

好ましい一実施態様では、粒子自体が多孔性を有する。これにより、浄化対象の排気ガスの、更に深い層への到達可能性、したがって物質移動が向上し、これは所望の高い触媒活性にとって有利である。

【0023】

有用な一実施態様では、粒子はゼオライトと比較してそれよりも大きな孔を有する。特

10

20

30

40

50

に、粒子は、 $> 2 \text{ nm}$ 、好ましくは $> 5 \text{ nm}$ の孔幅を有するメソ多孔性又はマクロ多孔性を有する。本発明の目的のために、メソ多孔性という用語は、 $2 \text{ nm}$ から $50 \text{ nm}$ の範囲の孔幅（孔径）を有する孔を指し、マクロ多孔性という用語は $50 \text{ nm}$ を上回る孔幅を指す。したがって、結合剤成分の粒子は、それらの形態、特に孔幅の点でゼオライト又は活性成分とは異なる。

#### 【0024】

ここで、ゼオライトの孔幅は、ゼオライトの環構造の最大径である。適切なゼオライトのフレームワーク構造は、開いた孔又は孔チャネルを形成する。これらは、通常は四面体のゼオライトの基礎構築ブロックにより形成及び画定される。一般に、小孔性（最大8員環）のゼオライト、中孔性（最大10員環）のゼオライト、大孔性（最大12員環）のゼオライト、及び巨大孔性ゼオライト（12員環を上回る）に区別される。最大環サイズは、現在の所24員環であり、これは約 $1.2 \text{ nm}$ の孔幅に相当する。適切な触媒的に活性なゼオライトは、典型的には、約 $0.3$ から $0.7 \text{ nm}$ の孔幅を有する小孔性又は中孔性ゼオライトである。

10

#### 【0025】

このような多孔性により、浄化対象の排気ガスが押出成形触媒の触媒的に活性な壁部の深層に入り込むことができるので、結合剤成分の粒子のメソ多孔性又はマクロ多孔性により全体の触媒活性が改善される。したがって、このような広い孔を介して、更に深いところに位置する触媒の触媒的活性部位にまで供給が行き渡り、触媒的に活性な組成物の利用可能な部分が拡大する。従来の触媒の場合、いわゆる触媒反応は、浄化対象の排気ガスが通る触媒のフローチャネルの直接的な表面領域においてのみ最初に且つ最大に起こる。結合剤部分は通常触媒の全体積にわたって均一に分布しているため、結合剤部分は、触媒の体積中に延びてゼオライトのミクロ多孔性への進入を可能にする流路及び供給路を効果的に形成する。

20

#### 【0026】

結合剤部分の所望の触媒活性を実現するために、第1の好ましい変形例は、触媒的に活性な層、好ましくはゼオライト層でコーティングされる、最初は触媒的に不活性な結合剤成分の粒子を提供する。したがって、この変形例において、触媒的に活性化される粒子は、触媒的に不活性なコアと触媒的に活性な層からなる。したがって、規定された粒子形状を有する各粒子には触媒コーティングにより所望の触媒活性が付与されるが、その粒子形状は維持される。層を形成するために、既知の工程、例えば水熱合成法による化学成長又は懸濁液からの、触媒的に活性な粒子、特にゼオライトの堆積を使用することができる。

30

#### 【0027】

典型的に粒子は数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ 、例えば1から $100 \mu\text{m}$ の範囲の粒子サイズを有する。一方、層厚はその数分の一であり、平均粒子径の特に20%未満、好ましくは10%未満であり、特に $0.5 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ の範囲である。本発明の目的のために、粒子径は各粒子の平均径である。長手方向に延びるロッド様粒子の場合、粒子径は、長手方向に直交する断面内の平均径である。

#### 【0028】

好ましい一実施態様では、粒子はその粒子形状を維持しながら、少なくとも部分的に、好ましくは完全に、触媒的に活性なゼオライト構造に変換される。触媒活性は、特にゼオライトの場合通例そうであるような、特にCu又はFeイオンを用いた金属イオン交換により達成される。このような変換が特に有利であるのは、所望のレオロジー特性に特に重要な粉末粒子の元の粒子形状が維持されることである。本発明の目的のために、粒子形状という用語は、特に、個々の粒子サイズの領域内の、即ち特に $\mu\text{m}$ の範囲の幾何学的構造を指し、これはマクロ形態とも呼ばれる。一方、上方の測定範囲、即ち例えば数 $\text{nm}$ から $1 \mu\text{m}$ の範囲の幾何学的構造も、粒子形状という用語でくくられ、この構造が維持される。この粒子形状は、レオロジー特性だけでなく供給チャネルの形成にも重要であり、したがって維持される。同時に、ゼオライトのフレームワーク構造は、この変換により形成される。したがって、変換という用語は、結合剤粒子の（メソスコピック及びマクロスコピ

40

50

ック)形態を維持したままの化学変換を指す。フレームワーク構造として、ゼオライトに典型的な四面体の結晶構造、特に四面体状の $\text{SiO}_4/2$ ・ $\text{AlO}_4/2$ から作製された構造が形成される。概して、ゼオライトのフレームワーク構造又はナノ構造を有するが非ゼオライト形態の粒子が形成される。

#### 【0029】

触媒活性を発生させるため、次いで触媒的活性部位を形成するために、有用な一実施態様では、金属イオン、特にCu又はFeイオンがイオン交換によりゼオライトミクロ構造に導入される。

#### 【0030】

この場合も、粒子の(メソ)多孔性の最初の構造が維持され、この多孔性により、更に深いところに位置する壁部領域まで供給が行き渡るような改善がなされるという利点が維持される。

10

#### 【0031】

ゼオライトへの変換は原理上既知である。必須要件は、構造形成に適した更なる成分の付加により、合成において高温及び高圧力で所望のゼオライトミクロ構造へと次いで変換される、酸化シリコン含有材料及び/又は酸化アルミニウム含有材料から粒子がなっていることである。

#### 【0032】

変換は、上記水熱合成法を用いて実施される。この変換において、各粒子は通常、担体の補助による合成のための基材として利用される。珪藻土(kieselguhr)粒子(珪藻土(diatomaceous earth))が使用されるとき、この粒子中に存在する非晶 $\text{SiO}_2$ が、ゼオライト形成のためのシリコン源として利用される。この場合粒子は、更なる成分、特にアルミニウム源及び通常は一又は複数の有機テンプレートを含有する水性の反応混合物中に導入される。したがって、これら更なる成分は、所望のネットワーク形成のための反応物を形成する。次いで変換及びミクロ構造の形成が、典型的に80から200の高温及び自発生圧力において、典型的には数日間、例えば1から10日間にわたる反応時間を経て水熱合成法により実行される。このようにして水熱処理の後に得られた結晶質材料は、続いて洗浄され、乾燥され、400から800の温度で焼かれる。焼には特に、有機反応物(テンプレート)を焼くという作用がある。変換は時に表面近傍領域のみににおいて起こることがあり、ゼオライト表面層が形成される。代替例として、変換は完全に実施され、粒子全体がゼオライトフレームワーク構造を獲得する。

20

30

#### 【0033】

変換は、好ましくは、フレームワーク構造MFI(例えばZSM-5)、BEA(例えばベータ)、CHA(チャバサイト)、AEI(例えばALPO18)、ERI(例えばエリオナイト)又はFER(例えばフェリエライト)(FERは中孔性モレキュラーシーブ)を有するゼオライトを形成する。変換後、ゼオライトは好ましくは鉄又は銅と交換される。特に、変換は、触媒的に活性なゼオライト成分にも使用されたものと同じゼオライト種を形成する。したがって、この触媒的に活性なゼオライト成分及び結合剤は、この場合はそのメソ形態及びマクロ形態において異なる。

40

#### 【0034】

例えば、多孔性ガラス、シリカゲル又は酸化アルミニウムが、この場合結合剤成分の出発粒子として使用される。粘土鉱物及び好ましい実施態様では珪藻土が、触媒組成物の所望のレオロジー特性を設定するために特に適しており、やはり使用される。必要に応じて、このような複数の結合剤成分の混合物も結合剤部分に使用される。

#### 【0035】

最後に、更なる実施態様では、柱状化粘土(PILC)として知られる柱状粘土鉱物が結合剤成分として使用される。この粘土材料は通常、無機ピラーによる間隔で互いに分離された二次元の粘土層を有する。ピラーは、例えば、酸化チタン又は酸化アルミニウムからなる。更に、触媒活性を付与するために、触媒的に活性化されたセルが、無機ピラーに

50

よって粘土層間に形成された自由空間内に挿入されることが好ましい。このため、鉄、銅、マンガン又はセリウムが、必要に応じて挿入される。

【0036】

有用な一実施態様では、結合剤成分は珪藻土である。これは特に、所望のレオロジー特性を設定するために適している。これは、コーティングされた粒子を有する変形例と、更にはゼオライトに変換された粒子を有する変形例の両方に当てはまる。

【0037】

珪藻土の特定の利点は、その高い多孔性である。実施態様により、珪藻土が特に適性であることが示されている。これは、特にゼオライトに変換される場合に利用される。したがって、珪藻土のマクロスコピック形態を有し、且つ適切なメソ多孔性及びマクロ多孔性を有するゼオライトが形成され、より深くに位置する触媒の所望の到達可能性レベルが達成される。

【0038】

本発明により、目的は、請求項13に記載の特徴を有する触媒によっても達成される。これは特に、好ましくは上述の工程により全活性押出成形物として製造されたSCR触媒である。これは特に、触媒的に活性な成分として少なくとも一つのゼオライトと、少なくとも部分的に触媒的に活性化された無機結合剤成分を含む無機結合剤部分とを含む。

【0039】

特に触媒の組成物に関し、工程に関連させて上述した利点及び好ましい実施態様、並びに特に結合剤部分と結合剤成分の実施態様は、同様に触媒にも適用できる。

【0040】

触媒は、特に、押出成形された（ハニカム）触媒である。代替的な実施態様では、触媒は、プレート触媒として、ウオッシュコートとして又は押出成形ペレット（ルース材料）として、構成される。実際の触媒を形成する触媒的に活性な触媒組成物は、完成状態で、いずれの場合も工程についても上述した組成物を有している。

【0041】

無機結合剤部分は通常、10から80重量%の範囲内、特に15から50重量%の範囲内であり、いずれの場合も完成した焼結触媒の総重量に基づいている。したがって、境界領域では、触媒活性は触媒的に活性化された結合剤成分によってのみ形成されている。

【0042】

結合剤成分の高い質量比率は、同時に、所与の堆積において触媒の全活性が確実に全体的に高くなるように、以前は不活性であった結合剤部分を後で活性化することによってのみ可能となる。したがって、結合剤部分は、そのメソ形態又はマクロ形態の点でゼオライトの活性触媒成分とは根本的に異なる。

【0043】

通常は、全体の無機結合剤部分の大部分、好ましくは80%を上回る部分が触媒的に活性化される。特に、無機結合剤部分の全体が触媒的に活性化される。ここで、触媒的に活性化された様々な結合剤成分の組み合わせを使用することも好ましい。

【0044】

概して、結合剤成分の適切な選択により多くの利点が達成される。

【0045】

ここで特に、浄化対象の排気ガスの、ゼオライトの触媒的に活性なセルへの到達が改善されることが分かる。結果として、浄化対象の排気ガスの、触媒の体積中への拡散率が向上し、触媒効果の全体的な改善、したがって比較的高価なゼオライト触媒材料の完全利用が達成される。結合剤部分は通常、触媒に均一に分布している。通常は $\mu\text{m}$ サイズのゼオライト触媒は、触媒反応のためによりよく利用される。これは、全体の触媒活性を同じに維持しながら、自動車の分野において特に重要な、触媒の構築スペースの小型化のためにも利用できる。

【0046】

最後に、これら改善された触媒特性は、押出成形式の全活性体を信頼性の高い工程で製

10

20

30

40

50



造するための根本的能力によっても決定的に支持される。

【 0 0 4 7 】

原理上、無機結合剤成分の触媒活性なしで、適切な粘土鉱物、珪藻土及び／又は柱状粘土鉱物（P I L C）といった多孔性の無機結合剤成分のみを使用することが可能である。結合剤部分の触媒活性なしでも、触媒活性が改善された触媒が、供給チャネルの導入の結果として達成される。良好な押出成形可能性及び高い機械的安定性も、無機結合剤により達成される。本明細書に記載された、但し触媒活性を有さない、触媒、特にS C R触媒のためのこのような無機結合剤成分の使用、及び製造工程を目的とする分割出願を提出する権利が保持されている。

【 0 0 4 8 】

触媒的に活性化された結合剤部分に加えて、触媒は、好ましくは少なくとも一つの触媒的に活性な成分を含有する。原理上、触媒のために、様々な触媒システムが既知である。本発明の目的のために、触媒システムは、触媒活性を部分的に担う少なくとも一つの触媒的に活性な成分を含む成分系である。

【 0 0 4 9 】

好ましい第1の変形例では、結晶質のモレキュラーシーブが少なくとも一つの触媒的に活性な成分として使用される。これは、好ましくは、20～80重量%の割合で存在する。

【 0 0 5 0 】

本発明の目的のために、結晶質モレキュラーシーブは特に、狭義のゼオライト、いわゆる結晶質アルミノシリケートである。加えて、結晶質モレキュラーシーブは、アルミノシリケートではなく、国際ゼオライト学会のS t r u c t u r e C o m m i s s i o n ( I Z A - S c ) のゼオライトアトラスによるゼオライトフレームワーク構造を有する更なるモレキュラーシーブも含む。これは特に、上述のゼオライトアトラスに同様に列挙されている、シリコアルミノホスフェート（S A P O）又はアルミノホスフェート（A L P O）に当てはまる。

【 0 0 5 1 】

触媒的に活性な成分として、ここでは特に、フレームワーク構造C H A、特にチャバサイト、A E I、特にA L P O 1 8又は／及びそのアルミノシリケート形態、例えばS S Z - 3 9、E R I、M F I、B E A、F A U、A F X又はF E R（ここで使用される学名命名法はゼオライトアトラスにおいて使用される学名命名法に基づいている）を有するモレキュラーシーブが使用される。

【 0 0 5 2 】

ゼオライトアトラスによるフレームワーク構造を有する結晶質モレキュラーシーブは通常、小孔径、中孔径、及び大孔径に区別される。小孔径モレキュラーシーブは、8の四面体原子構造からなる環構造を有する、最大孔開口を有するシーブである。中孔径及び大孔径モレキュラーシーブは、最大孔開口が、10以下（中孔径）又は12以下（大孔径）の四面体に配置された原子構造の環を有する環状開口によって形成されるモレキュラーシーブである。上述のフレームワーク構造B E Aは、大孔径フレームワーク構造であり、M F Iは中孔径構造であり、C H Aは小孔径構造である。上述のF A Uフレームワーク構造は、同様に、大孔径構造、好ましくはYゼオライトである。A E Iは、小孔径フレームワーク構造であり、この場合S S Z - 3 9という名称のゼオライトを用いることが好ましい。F E Rは中孔径フレームワーク構造であり、材料としてフェリエライト又はZ S M - 3 5を用いることが好ましい。E R Iは小孔径構造であり、材料としてエリオナイトを用いることが好ましい。A F Xは小孔径フレームワーク構造であり、材料としてS S Z - 1 6を用いることが好ましい。好ましくは、フレームワーク構造B E A、M F I及びF A U（この場合特にゼオライト-Y）が、炭化水素トラップとして使用される。言及したすべてのフレームワーク構造及び材料は、S C R触媒として使用できる。これらは金属を用いて適切に活性化され、特に銅及び／又は鉄及び／又はセリウムでイオン交換され、好ましくは銅又は鉄で活性化される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 3 】

通常、モレキュラーシーブの場合、金属活性剤（促進剤）を含有することが有用である。これは特に、銅、鉄、若しくはセリウム、又はこれらの混合物である。モレキュラーシーブは、特にこのような金属イオンで交換されたモレキュラーシーブ、特にゼオライトである。金属イオンがフレームワーク構造中に取り込まれているイオン交換モレキュラーシーブの代替として、これら金属活性剤が、フレームワーク構造に取り込まれておらず、したがって、例えばモレキュラーシーブに化合物を含有する溶液を含浸させることにより、モレキュラーシーブの個別のチャンネル内に「遊離」金属又は金属化合物（例えば金属酸化物）として効果的に存在することも可能である。イオン交換金属と遊離金属化合物をモレキュラーシーブ内において組み合わせることも可能である。

10

## 【 0 0 5 4 】

結晶質モレキュラーシーブの代替として、原理上、触媒的に活性な成分を有する別の触媒システムを使用することも可能である。この場合の触媒は、好ましくは、卑金属に基づく触媒的な非ゼオライト系を有する。

## 【 0 0 5 5 】

第 1 の実施態様では、この場合の触媒は、触媒的に活性な成分としてバナジウムを有するチタン - バナジウム系触媒である。

## 【 0 0 5 6 】

概して、異なるチタン - バナジウム系が様々な実施態様で使用される。特に、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) と五酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) の混合物を有する酸化物系が使用される。代替例として、チタン - バナジウム系は、特に鉄バナデート ( $\text{FeVO}_4$ ) 及び / 又は鉄 - アルミニウムバナデート ( $\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{VO}_4$ ) を含む、バナジウム - 鉄化合物を触媒的に活性な成分として含む。このような構成は、国際公開第 2 0 1 4 / 0 2 7 2 0 7 号に開示されている（この内容全体が参照により本明細書に包含される）。

20

## 【 0 0 5 7 】

酸化物系は、特に、チタン - バナジウム - タングステン系、チタン - バナジウム - タングステン - シリコン系、チタン - バナジウム - シリコン系である。バナジウム - 鉄化合物を含む第 2 の群の場合、チタン - バナジウム - タングステン - 鉄系、チタン - バナジウム - タングステン - シリコン - 鉄系又はチタン - バナジウム - シリコン - 鉄系が存在する。

## 【 0 0 5 8 】

チタン / バナジウムの重量比 ( $\text{Ti} / \text{V}$ ) は通常、35 から 90 の範囲内である。酸化物チタン - バナジウム系の場合、二酸化チタンと五酸化バナジウムの重量比 ( $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5$ ) は、典型的には 20 から 60 の範囲である。

30

## 【 0 0 5 9 】

チタン - バナジウム系は通常、完成した触媒に基づいて、70 から 90 重量 % の重量比で存在する。残りの 10 から 30 重量 % は、結合剤成分と、必要であれば充填剤成分又は繊維からなっている。

## 【 0 0 6 0 】

卑金属ベースの触媒システムの第 2 の変形例では、酸化タングステン - 酸化セリウム系又は安定化酸化タングステン - 酸化セリウム系 ( $\text{WO}_3 / \text{CeO}_2$ ) が触媒システムに使用される。

40

## 【 0 0 6 1 】

安定化タングステン / セリウム系は、特に Ce - ジルコニウム混合酸化物を含有するジルコニウム - 安定化系である。好ましくは、遷移金属、特に鉄がこのような担体材料内に分散される。使用される遷移金属は、特に、Cr、Ce、Mn、Fe、Co、Ni、W 及び Cu からなる群より選択され、特に Fe、W、Ce 及び Cu からなる群より選択される。

## 【 0 0 6 2 】

触媒系は、特に国際公開第 2 0 0 9 / 0 0 1 1 3 1 号（この内容全体が参照により本明細書に包含される）の図 3 に関連して記載されているように、特に Fe - W /  $\text{CeO}_2$  又

50

は  $\text{Fe} - \text{W} / \text{CeZrO}_2$  系である。触媒に占める遷移金属の割合は、好ましくは、触媒の総重量に基づいて 0.5 ~ 20 重量% の範囲内である。

【0063】

本明細書に記載される様々な触媒系は、必要に応じて個別に、又は組み合わせて使用される。特に、チタン - パナジウムに基づく系と結晶質モレキュラーシーブの混合物がこの場合使用される。特に、このような混合触媒は、第1の成分としてアルミノシリケート又は鉄シリケートモレキュラーシーブを含み、これは任意選択的に H+ 形態であるか、又は一又は複数の遷移金属、特に鉄でイオン交換されている。第2の成分は、金属酸化物担体上の酸化パナジウムであり、その金属は、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、セリウム、シリコン及びこれらの組み合わせから選択される。第2の成分の担体材料は、特に酸化チタンである。第1の成分は、特に、鉄交換 MFI、BEA 又は FER アルミノシリケートモレキュラーシーブ（ゼオライト）である。このような混合物中における第1の成分と第2の成分との比は、5 : 95 ~ 約 40 : 60 の範囲内である。

10

【0064】

触媒は特に、押出成形触媒、好ましくはハニカム触媒である。一実施態様では、触媒本体は、押出成形される本体と同じか又は異なる触媒的に活性なコーティングでコーティングされる。このようなコーティングは、DE 10 2012 213 639 A1（この内容全体が参照により本明細書に包含される）に開示されるようなウオッシュコートとして適用される。これは特に、押出成形された SCR ハニカム触媒である。代替的な一実施態様では、コーティングは適用されない。

20

【0065】

好ましい一実施態様では、押出成形触媒、特に押出成形ハニカム触媒は、運転中に排気ガスが多孔性壁部を通して流れるウォールフロー型フィルターとして構成される。これとは異なり、フロースルーモノリスの触媒本体（同様にセラミックハニカム触媒として構成されることが多い）は、長手方向に配置された排気ガス用のフローチャネルを有する。ウォールフロー型フィルターの形成は、適切に設定された多孔性により実現される。このようなウォールフル型フィルターは、例えば、DE 10 2011 010 106 A1（この内容全体が参照により本明細書に包含される）に記載されている。

【0066】

触媒は、好ましくは SCR 触媒として構成され、したがって所望の  $\text{DeNO}_x$  反応に関する触媒活性を有する。

30

【0067】

しかしながら、触媒的に活性化された結合剤成分についてここに記載された構想は、SCR 触媒のための使用に制限されるものではない。この構想は、原理上、触媒活性を改善するためにすべての種類の触媒に適している。

【0068】

特に、触媒は、例えば、特に追加の触媒コーティングを含まない炭化水素トラップである。このような触媒は、それらの炭化水素の貯蔵能により内燃機関の始動期間の間に排気ガス中の HC の割合を制御するため、コールドスタート触媒とも呼ばれる。このようなコールドスタート触媒は、例えば国際公開第 2012 / 166868 号に記載されている（この内容全体が参照により本明細書に包含される）。このような触媒は特に、結晶質モレキュラーシーブを備える押出成形ハニカム触媒として、特にこのようなモレキュラーシーブと貴金属、特にパラジウム（Pd）との混合物として構成される。貴金属も、卑金属と一緒にゼオライトに加えることができる。研究により、パラジウムを含浸させた、特に鉄を含まない結晶質モレキュラーシーブは、同様にコールドスタート触媒の所望の特性を呈することが示されている。このようなコールドスタート触媒は、例えば、良好な  $\text{NO}_x$  貯蔵能及び低温での  $\text{N}_2$  に対する高い選択性での変換能、低温での良好な貯蔵能及び炭化水素の変換、並びに改善された一酸化炭素酸化活性を示す。

40

【0069】

炭化水素トラップとして構成された好ましくはコーティングを有さないこれら押出成形

50

触媒の代替例として、触媒は、炭化水素トラップとしてとして機能することのできる、コーティングを有する押出成形ハニカム触媒として構成される。この場合も、触媒は、例えばH<sup>+</sup>形態の、特に「金属化されていない(unmetallized)」(即ち金属活性剤を含まない)結晶質モレキュラーシブを備えることが好ましい。代替例として、結晶質モレキュラーシブはパラジウム及び/又は銀を含有する。この実施態様では、このような押出成形ハニカム体は、特にディーゼル酸化触媒、三元触媒を形成するために、触媒的に活性なコーティングを施されるか、又はウォールフロー型フィルターに変換され、続いてディーゼル酸化触媒と同じ方法で、触媒化スートフィルター(CSF)に変換するために酸化触媒でコーティングされる。三元触媒の一例は、国際公開第2011/092517号(この内容全体が参照により本明細書に包含される)に見ることができ、押出成形ディーゼル酸化触媒の一例と、押出成形触媒化スートフィルターの一例は、例えば国際公開第2011/092519(この容全体が参照により本明細書に包含される)に見ることができる。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0070】

本発明の実施態様について、添付図面を援用して以下に説明する。

【図1】製造工程を示す概略図である。

【図2】触媒的に活性な層を備える結合剤成分の粒子の製造を説明する概略図である。

【図3】ゼオライトに変換される結合剤成分の粒子の製造を説明する概略図である。

【図4】結合剤成分としての出発状態において不活性である柱状粘土鉱物の、触媒的に活性なセルの導入による触媒的活性化を説明する概略図である。

20

#### 【実施例】

#### 【0071】

図1には、触媒2を製造するための押出成形工程が示されている。最初に、触媒的に活性な成分としてゼオライトZを有する触媒的に活性なゼオライト部分を主成分として含み、更には無機結合剤部分B、加えて通常は一定の割合の有機結合剤O又は可能であれば更なる添加剤を含む、触媒組成物4が提供される。ゼオライト部分及び無機結合剤部分Bは、出発粉末として、有機結合剤部分O及び任意選択的な更なる成分と共に均一に混合され、押出成形可能な触媒組成物4を提供する。続いて行われる押出成形のための触媒組成物4のレオロジー特性は、触媒組成物4が押出成形ツールに適切な可塑性を有するように、結合剤部分B、Oにより適切に設定される。

30

#### 【0072】

続いてこの触媒組成物4の押出成形により、触媒本体6が全活性押出成形物として生成され、この触媒本体6はまず乾燥され、続いて炉8内で焼結されて、最後にセラミック触媒2が押出成形された全活性触媒として形成される。この実施例では、触媒は、例えば、円筒状の基本形状を有するハニカム触媒である。ゼオライト部分は、好ましくは、特にZSM-5、ベータ又はチャバサイトのタイプの、鉄交換又は銅交換ゼオライトZからなる。ゼオライト部分は、このようなゼオライトZの混合物からなってもよい。

#### 【0073】

結合剤部分Bは、好ましくは、元の状態では触媒的に不活性な粉末であり、特に珪藻土の、個別の粒子10からなる。これら粒子10は前処理により触媒的に活性化され、粒子はそのような前処理の間も形態を維持する。粒子10は、好ましくは多孔性の粒子である。粒子10は概ね、典型的には>5nmである孔幅p(平均孔径)を有するメソ多孔性を有する。特に珪藻土が、これら粒子10の出発物質として用いられる。粒子10は通常、数μmから数10μmの範囲の(平均)粒子径dを有する。

40

#### 【0074】

図2に示す第1の実施態様では、粒子10は触媒的に活性な層12でコーティングされ、このようにして触媒的に活性化される。層12は、特に、ゼオライト層である。

#### 【0075】

図3に示す大が家的な第2の実施態様では、粒子10は、それらの基本的な形態を維持

50

しつつ、即ち特にそのメソ多孔性を維持しつつ、既知の適切な処理によりゼオライト粒子 1 4 に変換される。ここで、粒子 1 0 のミクロ構造は、ゼオライトに典型的な酸化シリコン / 酸化アルミニウムの四面体からなる四面体構造に変換される。同時に、メソ多孔性を備える粒子 1 0 のメソ構造又はマクロ構造が維持される。

#### 【 0 0 7 6 】

図 4 に示す第 3 の実施態様では、柱状粘土鉱物（柱状化粘土）が結合剤部分 B に使用される。このような柱状粘土鉱物は、ピラー 1 6 により互いに離間して配置された粘土層 1 8 からなる。このような触媒的に不活性な構造において、触媒的に活性な部位 2 0 が粘土層 1 8 間の自由空間に挿入される。

#### 【 0 0 7 7 】

粒子 1 0 はこのように処理され、したがって触媒組成物 4 に添加されて混合される前に触媒的に活性化される。結合剤部分 B の全体、即ち無機出発粉末全体がこのようにして触媒的に処理されることが好ましい。一代替例としては、一部のみが処理される。例として図 2 から 4 に示すように、触媒的に不活性であるものと、触媒的に活性化されたもの両方を含め、異なる無機結合剤成分の混合物を用いることも可能である。異なる出発物質、例えば異なる粘土鉱物を、互いに混合することも可能である。結合剤成分は、完成した触媒 2 中に、少なくとも概ね均一分布する。

#### 【 0 0 7 8 】

完成した触媒 2 は、いずれも最終状態における焼結済みの触媒 2 の全質量に基づき、5 0 から 8 0 重量 % の触媒的に活性なゼオライトと、2 0 から 5 0 重量 % の無機結合剤部分 B とからなる組成物を有することが好ましい。更なる添加剤などの更なる成分も存在してよい。これらの全体の割合は 5 重量 % 以下である。揮発性有機結合剤部分 O の割合は、典型的にはそれに対して数重量パーセントである。

#### 【 0 0 7 9 】

参 照 記 号 の リ ス ト

2	触 媒
4	触 媒 組 成 物
6	触 媒 本 体
8	炉
1 0	粒 子
1 2	層
1 4	ゼオライト粒子
1 6	ピラー
1 8	粘土層
2 0	部 位
Z	ゼオライト
B	無機結合剤部分
O	有機結合剤部分

10

20

30

【図 1】

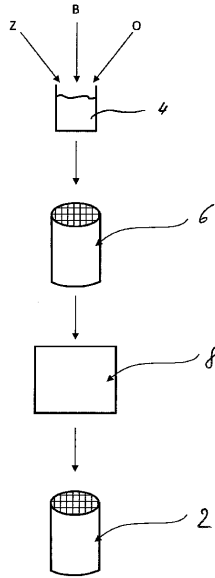


FIG 1

【図 2】

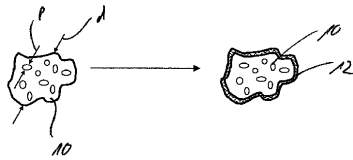


FIG 2

【図 3】

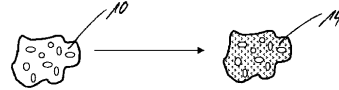


FIG 3

【図 4】

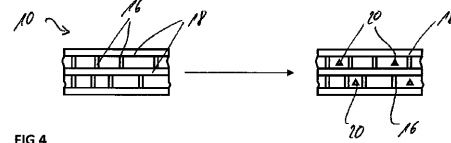


FIG 4

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/GB2015/050951

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>				
INV.	B01J35/04	B01J37/00	B01J37/10	B01J29/04
	B01J29/40	B01J29/50	B01J29/65	B01J29/85
	B01J29/70	B01J23/10	B01J23/22	B01J21/06
				B01D53/56
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)				
B01J B01D F01N				
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				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	EP 1 103 525 A1 (TOSOH CORP [JP]) 30 May 2001 (2001-05-30)  the whole document paragraphs [0044] - [0046] -----			1-5, 9-14,16, 22
X	JP 2001 180928 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 3 July 2001 (2001-07-03) abstract the whole document paragraph [0047] ----- -/-			1,13,22
<input checked="" 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			Date of mailing of the international search report	
5 June 2015			06/07/2015	
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  Gosselin, Daniel	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2015/050951

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 157 375 A (BROWN STANLEY M [US] ET AL) 5 June 1979 (1979-06-05)	1,10-13, 16-18, 22,23
Y	the whole document column 1, lines 10-12 column 3, line 10 - column 4, line 14 claims	2,3,7,8, 15,17-23
Y	----- IRWIN M. LACHMAN ET AL: "Extruded monolithic catalyst supports", CATALYSIS TODAY, vol. 14, no. 2, 1 May 1992 (1992-05-01), pages 317-329, XP055179119, ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/0920-5861(92)80032-I the whole document page 323, lines 1-7	2,3,7,8, 15,17-23
Y	----- WO 2014/027207 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 20 February 2014 (2014-02-20) the whole document examples claims	2,7,8, 15,17-23
X	----- WO 99/28032 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 10 June 1999 (1999-06-10)  the whole document page 3, line 12 - page 5, line 5 page 5, line 17 - page 9, line 6 page 12, lines 6-9 page 14, lines 1-22 examples claims	1-6,9, 12-14, 16-18
X	----- WO 00/66263 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 9 November 2000 (2000-11-09)  the whole document page 4, line 10 - page 5, line 16 page 5, line 25 - page 6, line 14 page 8, line 1 - page 9, line 29 page 10, line 22 - page 11, line 16 page 20, lines 8-27 table 1 examples claims	1-6,9, 12-14, 16-18
	-----	



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2015/050951

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1103525	A1	30-05-2001	DE 60031824 T2 20-09-2007 EP 1103525 A1 30-05-2001 US 6478854 B1 12-11-2002
JP 2001180928	A	03-07-2001	JP 4827289 B2 30-11-2011 JP 2001180928 A 03-07-2001
US 4157375	A	05-06-1979	NONE
WO 2014027207	A1	20-02-2014	CN 104582845 A 29-04-2015 DE 112013000477 T5 30-10-2014 EP 2755764 A1 23-07-2014 GB 2510284 A 30-07-2014 KR 20150044911 A 27-04-2015 WO 2014027207 A1 20-02-2014
WO 9928032	A1	10-06-1999	AU 1623799 A 16-06-1999 CA 2303172 A1 10-06-1999 CN 1285770 A 28-02-2001 DE 69805003 D1 23-05-2002 DE 69805003 T2 14-11-2002 EP 1044069 A1 18-10-2000 ES 2174520 T3 01-11-2002 US 6150293 A 21-11-2000 US 6300535 B1 09-10-2001 WO 9928032 A1 10-06-1999
WO 0066263	A1	09-11-2000	AU 4823600 A 17-11-2000 BR 0010606 A 26-02-2002 CA 2373051 A1 09-11-2000 CN 1379698 A 13-11-2002 EP 1206317 A1 22-05-2002 JP 2002542929 A 17-12-2002 MX PA01011229 A 04-10-2002 WO 0066263 A1 09-11-2000 ZA 200109075 A 31-03-2004

## フロントページの続き

(81)指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 ドッツェル, ラルフ

ドイツ国 9 0 4 8 9 ニュルンベルク, ミットラレ ツヴィンガーシュトラッセ 9

(72)発明者 ミュンヒ, イェルク ヴェルナー

ドイツ国 9 6 2 1 5 リヒテンフェルス, アルテ コーブルガー シュトラッセ 2 1

Fターム(参考) 4G169 AA02 AA08 AA09 BA02A BA02C BA08A BA08B BA09A BA09C BA10A  
BA10C BA14A BA14C BA38 BB06A BC31B BC43A BC50A BC54A BC60A  
BC66B CA03 CA08 CA13 DA05 EA18 EA19 EA27 EB01 EB15X  
EB15Y EB18X EB18Y EC28 FB04 FB67 FC02 FC05 ZA01A ZA03A  
ZA07A ZA11A ZA11B ZA12A ZA14A ZA14B ZA19A ZA19B ZF02A ZF02B  
ZF05B ZF07B ZF09A ZF09B