(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/127643 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 31/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056911

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 23 日(23.03.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉本 和大 (SUGIMOTO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 星 幸一 (HOSHI, Koichi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 渡辺 剛 (WATANABE, Takashi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 篠田 祥尚 (SHINODA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 福富 一平 (FUKUTOMI, Ippei) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 高橋 英樹, 外 (TAKAHASHI, Hideki et al.); 〒1600007 東京都新宿区荒木町２０番地 インテック８８ビル５階 特許業務法人 高田・高橋国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

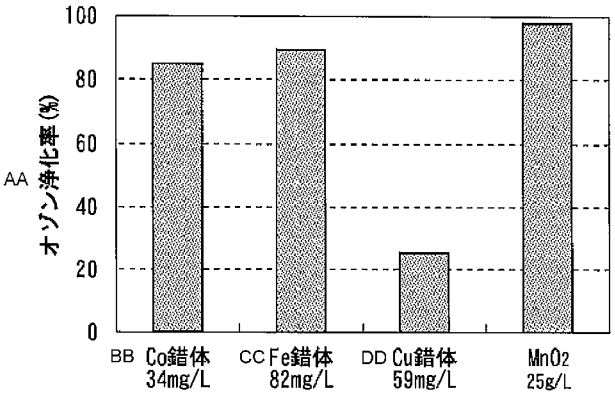
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) **Title**: AIR-PURIFYING DEVICE FOR VEHICLE

(54) 発明の名称 : 車両用大気浄化装置

[図2]



AA... OZONE PURIFICATION ROUTE
BB... Co COMPLEX
CC... Fe COMPLEX
DD... Cu COMPLEX

(57) **Abstract**: The present invention relates to an air-purifying device for a vehicle. The purpose of the invention is to provide a direct ozone reduction (DOR) system capable of achieving good ozone purification performance even in an ordinary temperature range and suppressing decrease in cooling performance of a radiator due to coating. The air-purifying device for a vehicle includes vehicle components disposed at locations in contact with air during travel of the vehicle, and an ozone purifying substance provided on the vehicle components and capable of purifying ozone, and is characterized in that the ozone purifying substance contains at least one of organic metal complexes having manganese, iron, cobalt, nickel, copper, ruthenium, rhodium, or palladium as a central metal. It is preferable that the ozone purifying substance further contains activated charcoal.

(57) 要約: この発明は、車両用大気浄化装置に関し、常温域においても良好にオゾン浄化が可能であり、かつ、コーティングによるラジエータの冷却性能の低下を抑制可能なＤＯＲ(Direct Ozone Reduction)システムを提供することを目的とする。 車両の走行時に大気と接触する箇所に配置された車両構成部品と、上記車両構成部品に設けられ、オゾンを浄化可能なオゾン浄化体と、を備え、上記オゾン浄化体が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムを中心金属とする有機金属錯体のうちの少なくとも１つを含むことを特徴とする。上記オゾン浄化体が、活性炭を更に含むことが好ましい。

WO 2012/127643 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 車両用大気浄化装置

技術分野

[0001] 本発明は、車両用大気浄化装置に関し、大気中のオゾンを浄化することのできる車両用大気浄化装置に関する。

背景技術

[0002] 光化学スモッグの発生原因であるオゾンは、自動車や工場の排気ガスに含まれるＨＣとＮＯｘが光化学反応を起こすことによって生成される。このため、自動車からのＨＣやＮＯｘの排出量を抑えることは、オゾンの生成を抑えて光化学スモッグの発生を防ぐための有効な手段である。一方、光化学スモッグの発生を防ぐ手段としては、大気中のオゾンを直接浄化することも考えられる。反応物であるＨＣやＮＯｘの排出量の低減を目指すだけでなく、生成物であるオゾンの浄化も図ることで、光化学スモッグの発生をより効果的に防ぐことが可能となる。このような観点から、米国カリフォルニア州をはじめとする一部の地域では、大気中のオゾンを直接浄化することのできる車両用大気浄化装置を備えた自動車が実用されている。この車両用大気浄化装置は、特に、ＤＯＲ(Direct Ozone Reduction)システムと呼ばれている。

[0003] このようなＤＯＲシステムとして、例えば特許文献１には、二酸化マンガン等の金属酸化物を車両構成部品に担持させたものが開示されている。ラジエータといった車両構成部品は、車両走行時に大気に接触する箇所に設置されるものであり、二酸化マンガンは、大気中に含まれるオゾンを酸素等の他の物質に変換して浄化する機能を有するものである。従って、特許文献１のＤＯＲシステムによれば、車両走行中に大気中のオゾンを直接浄化できる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本特表２００２－５１４９６６号公報

発明の概要

[0005] しかしながら、二酸化マンガンは、常温域でそのオゾン浄化機能が低下するという問題がある。この問題について、図７を参照しながら説明する。図７は、二酸化マンガンのオゾン浄化率（％）と風速（ｍ／ｓ）との関係を示した図である。本図は、二酸化マンガン試験片を準備し、試験片の前方から後方に向けてオゾン濃度０．２ｐｐｍの空気を異なる速度で通過させた際に、試験片後方のオゾン濃度を測定することにより作成したものである。図７に示すように、何れの風速においても、試験片温度を２５℃とした場合は、試験片温度を７５℃とした場合に比べてオゾン浄化率が低下する。従って、図７によれば、エンジン暖機前といった常温域においては、二酸化マンガンのオゾン浄化機能が十分に発揮されないことが分かる。

[0006] また、二酸化マンガンを車両構成部品に担持させると、その車両構成部品の温度が上昇するという問題がある。例えば、ラジエータの冷却フィンに二酸化マンガンをコーティングする場合、冷却フィンは、その熱伝導性よりも低い二酸化マンガン層に覆われることになるので、冷却フィン本来の高い熱伝導性が低下し、ラジエータ全体として熱伝導性が低下してしまう。従って、ラジエータの冷却性能が低下してしまう。

[0007] 本発明は、上述の課題に鑑みなされたものである。即ち、常温域においても良好にオゾン浄化が可能であり、かつ、コーティングによるラジエータの冷却性能の低下を抑制可能なＤＯＲシステムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 第１の発明は、上記の目的を達成するため、車両用大気浄化装置であって、

車両の走行時に大気と接触する箇所に配置された車両構成部品と、

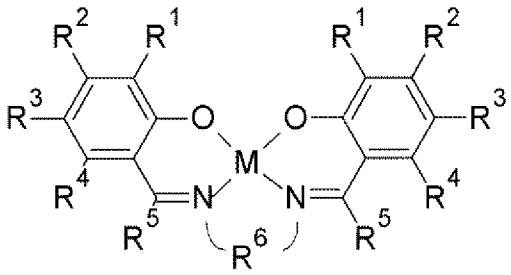
前記車両構成部品に設けられ、オゾンを浄化可能なオゾン浄化体と、を備え、

前記オゾン浄化体が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムを中心金属とする有機金属錯体のうちの少なくとも１つを含むことを特徴とする。

[0009] また、第２の発明は、第１の発明において、

前記有機金属錯体が、下記式（Ｉ）で表されるサレン錯体、下記式（ＩＩ）で表されるポルフィリン錯体、下記式（ＩＩＩ）で表されるフタロシアニン錯体または下記式（ＩＶ）で表されるフェナントロリン錯体であることを特徴とする。

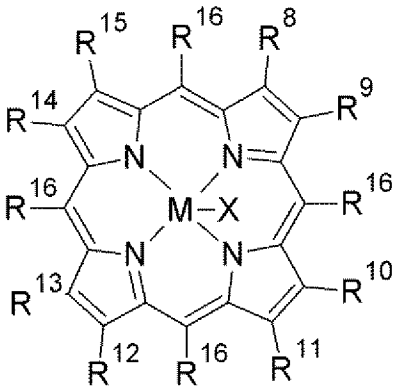
[0010] [化1]



(I)

（上記式（Ｉ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｒ[1]～Ｒ[5]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表し、Ｒ[6]は、炭素数２～８の直鎖もしくは分岐を有するアルキレン基または炭素数３～８のシクロアルキレン基、または一般式－（ＣＨ$_2$）$_p$－ＮＲ[7]－（ＣＨ$_2$）$_q$－（式中、Ｒ[7]は水素原子又はメチル基であり、ｐ、ｑは１～４の整数である。）を表す。）

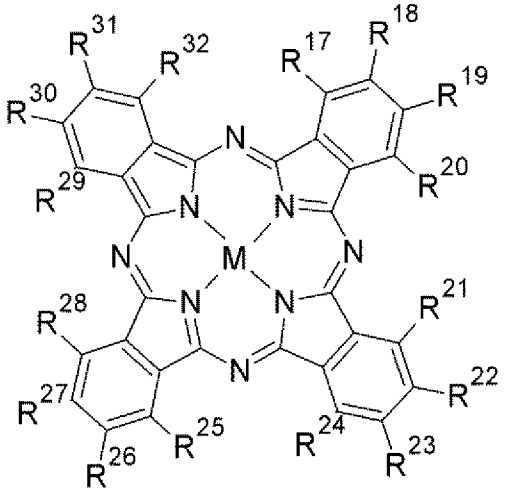
[0011] [化2]



(II)

（上記式（ＩＩ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｒ[8]～Ｒ[15]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表し、Ｒ[16]は、水素原子または置換されていてもよいフェニル基を表し、Ｘは、ハロゲン原子、イソチオシアナト基、イミダゾールおよびその誘導体、ピリジンおよびその誘導体、アニリンおよびその誘導体またはヒスチジンおよびその誘導体を表す。）

[0012] [化3]

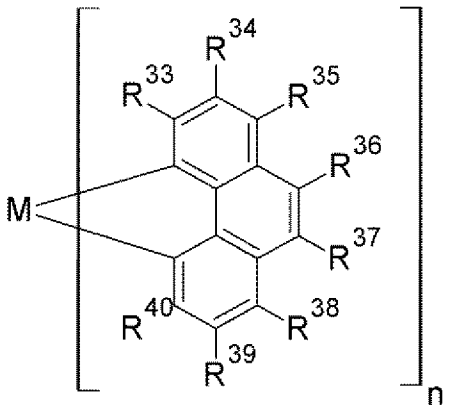


(III)

（上記式（ＩＩＩ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｒ[17]～Ｒ[32]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表す。）

[0013]

[化4]



(IV)

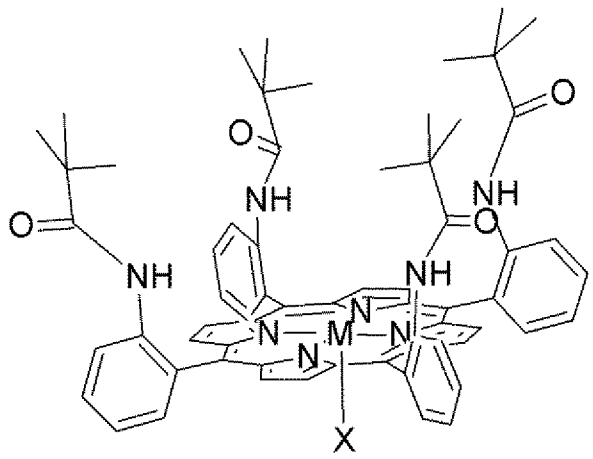
（上記式（ＩＶ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｒ[33]～Ｒ[40]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表し、ｎは自然数を表す。）

[0014] また、第３の発明は、第１または第２の発明において、

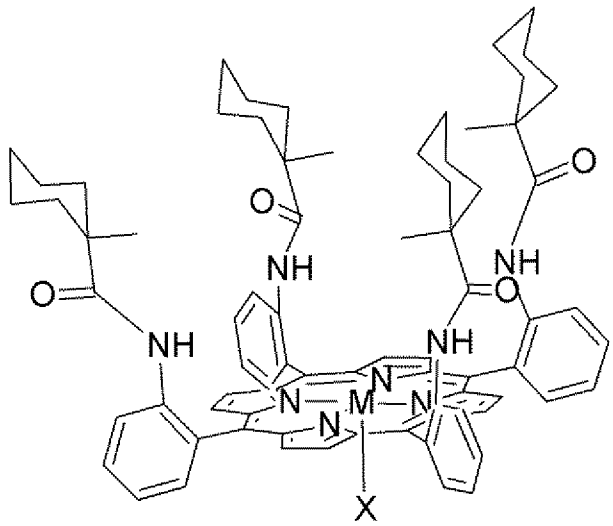
前記有機金属錯体が、下記式（ＩＩ－ａ）または下記式（ＩＩ－ｂ）で表されるピケットフェンス型ポルフィリン錯体であることを特徴とする。

[0015]

[化5]



(II-a)



(II-b)

（上記式（ＩＩ－ａ）および式（ＩＩ－ｂ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｘは、ハロゲン原子、イソチオシアナト基、イミダゾールおよびその誘導体、ピリジンおよびその誘導体、アニリンおよびその誘導体またはヒスチジンおよびその誘導体を表す。）

[0016] また、第４の発明は、第１乃至第３何れか１つの発明において、

前記オゾン浄化体が、活性炭を更に含むことを特徴とする。

発明の効果

[0017] 第１乃至第４の発明によれば、常温域においても良好にオゾン浄化が可能であり、かつ、コーティングによるラジエータの冷却性能の低下を抑制可能

なＤＯＲシステムを提供できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の各実施の形態の大気浄化装置が適用される車両１０の構成を示す概略図である。

[図2]サレン錯体のオゾン浄化率を示した図である。

[図3]オゾン暴露時間（ｈｒ）とオゾン浄化率（%）との関係を示した図である。

[図4]オゾン浄化メカニズムを説明するための図である。

[図5]オゾン暴露時間（ｓ）とオゾン浄化率（%）との関係を示した図である。

[図6]ピケットフェンス型ポルフィリン錯体の構造を説明するための図である。

[図7]二酸化マンガンのオゾン浄化率（%）と風速（ｍ／ｓ）との関係を示した図である。

発明を実施するための形態

[0019] ［車両用大気浄化装置の構成］

以下、図１乃至図６を参照しながら、本発明の実施の形態について説明する。図１は、本実施の形態の大気浄化装置を搭載した車両の構成を示す概略図である。車両１０は、動力装置としての内燃機関１２を備えている。内燃機関１２から排出される排気ガスには、ＨＣやＮＯｘが含まれている。オゾンはＨＣやＮＯｘを反応物として光化学反応により生成される。そのため、内燃機関１２を備える車両１０に大気浄化装置を搭載し、車両１０の走行中に大気中のオゾンを浄化することで、車両１０が環境に与える影響を低減することができる。

[0020] 車両１０において、内燃機関１２の前方には、内燃機関１２に循環させる冷却水を冷却するラジエータ１４が配置されている。ラジエータ１４の前方には、エアコンのコンデンサ１６が取り付けられている。図１に矢印で示すように、車両１０の走行時には、車両１０のフロント面のバンパーグリル１

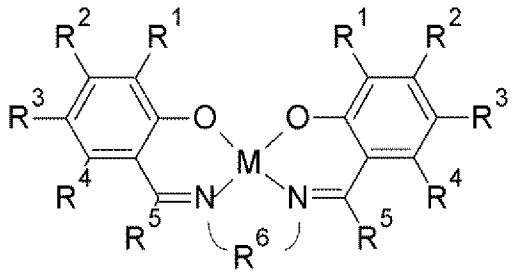
８から大気が取り込まれ、取り込まれた大気が、コンデンサ１６、ラジエータ１４をこの順に通過して後方へ排出される。

[0021] ラジエータ１４のコアにはフィン（図示せず）が設けられている。本実施の形態の大気浄化装置は、このフィンの表面に、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムを中心金属とする有機金属錯体を少なくとも１つ含むオゾン浄化体をコーティングしたものである。そのため、先ず、このオゾン浄化体に好ましく使用できる有機金属錯体について説明する。

[0022] ［有機金属錯体］

オゾン浄化体に好ましく使用できる有機金属錯体としては、先ず、下記式（Ｉ）で表されるサレン錯体が挙げられる。

[0023] ［化6］



(I)

（上記式（Ｉ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、R^1～R^5は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表し、R^6は、炭素数２～８の直鎖もしくは分岐を有するアルキレン基または炭素数３～８のシクロアルキレン基、または一般式－（CH_2）$_p$－NR^7－（CH_2）$_q$－（式中、R^7は水素原子又はメチル基であり、ｐ、ｑは１～４の整数である。）を表す。）

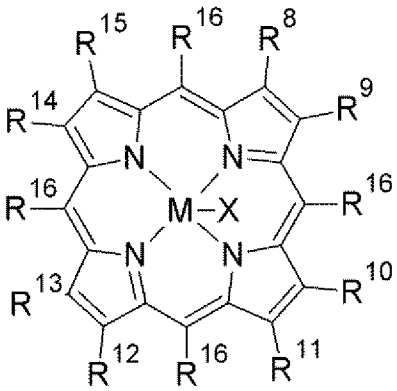
[0024] ここで、炭素数１～８のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチ

ル基、ｔ－ブチル基、ｔ－ペンチル基、ｉ－オクチル基、ｔ－オクチル基、２－エチルヘキシル基等が挙げられる。また、炭素数２～８のアルケニル基としては、１－プロペニル基、２－プロペニル基、２－メチル－１－プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基等が挙げられる。また、炭素数２～８のアシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基及びベンゾイル基等が挙げられる。

[0025] また、炭素数２～８の直鎖もしくは分岐を有するアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、２，２－ジメチル－１，３－プロピレン基等が挙げられる。また、炭素数３～８のシクロアルキレン基としては、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

[0026] また、オゾン浄化体に好ましく使用できる有機金属錯体としては、下記式（ＩＩ）で表されるポルフィリン錯体も挙げられる。

[0027] [化7]



(II)

（上記式（ＩＩ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、R^{8}～R^{15}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表し、R^{16}は、水素原子または置換されていてもよいフェニル基を表し、Ｘは、ハロゲン原子、イソチオシアナト基、イミダゾールおよびそ

の誘導体、ピリジンおよびその誘導体、アニリンおよびその誘導体またはヒスチジンおよびその誘導体を表す。）

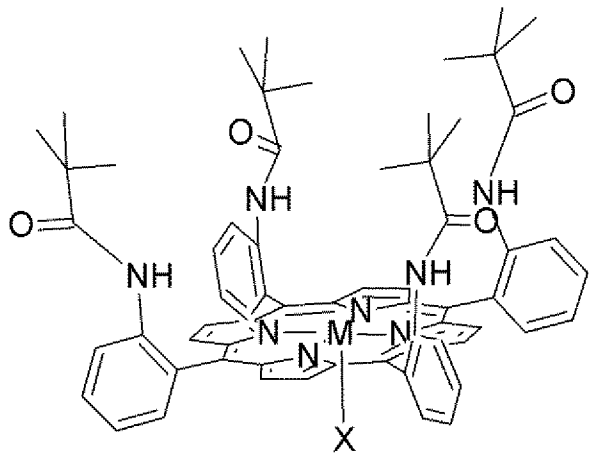
[0028] ここで、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基および炭素数２～８のアシル基としては、R^1～R^5の説明の際に列挙したものが該当する。

[0029] また、イミダゾールの誘導体としては、メチルイミダゾール、エチルイミダゾール、プロピルイミダゾール、ジメチルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。また、ピリジンの誘導体としては、メチルピリジン、メチルピリジルアセテート、ニコチンアミド、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン等が挙げられる。また、アニリンの誘導体としては、アミノフェノール、ジアミノベンゼン等が挙げられる。また、ヒスチジンの誘導体としては、ヒスチジンメチルエステル、ヒスタミン等が挙げられる。

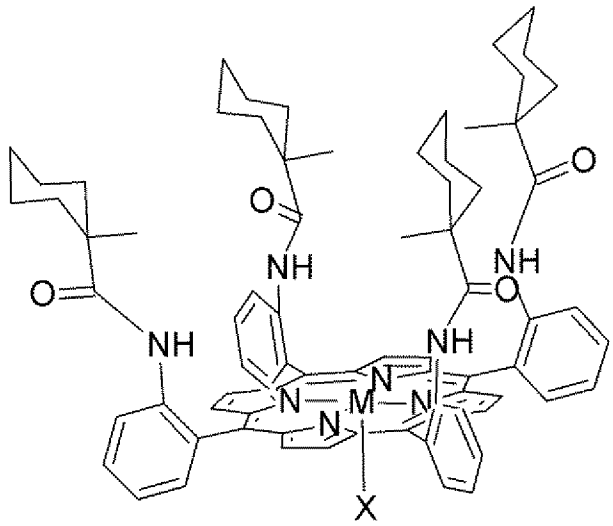
[0030] 上記式（ＩＩ）で表されるポルフィリン錯体のうち、下記式（ＩＩ－ａ）または式（ＩＩ－ｂ）で表されるピケットフェンス型ポルフィリン錯体は、特に好ましく使用できる。その理由の詳細は後述するが、ピケットフェンス型の構造をとることで、ポルフィリン錯体の中心金属に、オゾン以外の物質が配位するのを良好に抑制できるので特に好ましく使用できる。

[0031]

[化8]



(II-a)



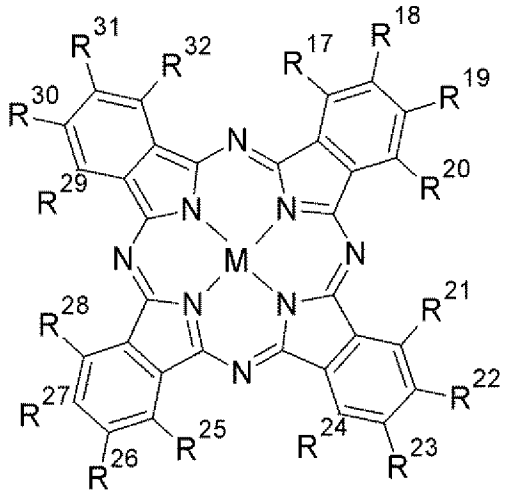
(II-b)

（上記式（ＩＩ－ａ）および式（ＩＩ－ｂ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｘは、ハロゲン原子、イソチオシアナト基、イミダゾールおよびその誘導体、ピリジンおよびその誘導体、アニリンおよびその誘導体またはヒスチジンおよびその誘導体を表す。）

[0032] ここで、イミダゾールの誘導体、ピリジンの誘導体、アニリンの誘導体およびヒスチジンの誘導体としては、上記式（ＩＩ）の説明の際に列挙したものが該当する。

[0033] また、オゾン浄化体に好ましく使用できる有機金属錯体としては、下記式（ＩＩＩ）で表されるフタロシアニン錯体も挙げられる。

[0034] [化9]



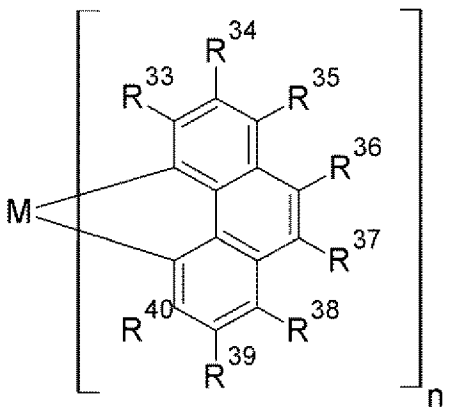
(III)

（上記式（ＩＩＩ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｒ^{17}～Ｒ^{32}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表す。）

[0035] ここで、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基および炭素数２～８のアシル基としては、Ｒ^{1}～Ｒ^{5}の説明の際に列挙したものが該当する。

[0036] また、オゾン浄化体に好ましく使用できる有機金属錯体としては、下記式（ＩＶ）で表されるフェナントロリン錯体も挙げられる。

[0037] [化10]



(IV)

（上記式（ＩＶ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、R^{33}～R^{40}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表し、ｎは自然数を表す。）

[0038] ここで、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基および炭素数２～８のアシル基としては、R^{1}～R^{5}の説明の際に列挙したものが該当する。

[0039] ［有機金属錯体のオゾン浄化能力］

図２は、上記式（Ｉ）のサレン錯体のオゾン浄化率を示した図である。本図は、サレン錯体（中心金属はコバルト、鉄および銅）をラジエータの表面にそれぞれ担持し、ラジエータ床温８０℃、相対湿度６０％（２５℃）の条件下、それらの前方から後方に向けてオゾン濃度０．５ｐｐｍの空気を通過させた際に、ラジエータ後方のオゾン濃度を測定することにより作成したものである。なお、各ラジエータにおいて、サレン錯体の単位体積あたりの担持量はＣｏ錯体：３４ｍｇ／Ｌ、Ｆｅ錯体：８２ｍｇ／Ｌ、Ｃｕ錯体：５９ｍｇ／Ｌとした。

[0040] 図２に示すように、各サレン錯体はオゾン浄化能を有し、特にＣｏ錯体およびＦｅ錯体は、比較用の二酸化マンガン（単位体積あたりの担持量：２５ｇ／Ｌ）に匹敵するオゾン浄化能を有する。この結果から、中心金属の種類によってオゾン浄化特性は異なるものの、有機金属錯体は二酸化マンガンよりも少ない担持量で、二酸化マンガンと同等のオゾン浄化能力を示すことが分かる。また、上記条件のうち、床温を２５℃～１２０℃に変更してオゾン濃度を測定したところ、本図と同様の結果が得られた。

[0041] この結果から、有機金属錯体は、僅かな担持量で良好なオゾン浄化能力を示すことが分かる。また、有機金属錯体は、常温域を含む幅広い温度域において良好なオゾン浄化能力を示すことが分かる。従って、オゾン浄化体に有機金属錯体を使用すれば、オゾン浄化体の担持によるラジエータの温度上昇

を抑制できるので、ラジエータの冷却性能の低下を抑制でき、かつ、常温域においても良好にオゾン浄化できる。上記の結果が得られたのは、有機金属錯体の配位子が電子供与基として作用した結果、中心金属のオゾン浄化能力が活性化されたためであると本発明者らは推察している。

[0042] 次に、図３および図４を参照しながら、上記有機金属錯体と共に、上記オゾン浄化体に好ましく使用できる活性炭について説明する。活性炭は、安価に入手が可能であり、また、常温域において高いオゾン浄化能力を示すことが知られている。一方で、活性炭は、そのオゾン浄化機能が経時劣化し易いという性質を有する。

[0043] しかしながら、本発明者らの知見によれば、上記有機金属錯体を活性炭と組み合わせることで、活性炭の経時劣化が抑制できることが明らかになった。図３は、オゾン暴露時間（ｈｒ）とオゾン浄化率（%）との関係を示した図である。本図は、活性炭のみをコーティングしたラジエータ（ラジエータＡ）と、活性炭および上記式（Ｉ）のサレン錯体をコーティングしたラジエータ（ラジエータＢおよびＣ）とをそれぞれ準備し、ラジエータ床温を２５℃に保持した状態で、ラジエータ前方から後方に向けてオゾン濃度１１０ｐｐｍの空気（Ｗｅｔ（水分濃度２%：湿度６０%相当）条件またはＤｒｙ条件）を通過させた際に、ラジエータ後方のオゾン濃度を暴露時間毎に測定することにより作成したものである。なお、各ラジエータにおいて、活性炭の単位体積あたりの担持量は２５ｇ／Ｌとした。また、ラジエータＢ、Ｃにおいて、サレン錯体の担持量は活性炭に対して０．４ｗｔ%となるように調製した。

[0044] 図３に示すように、ラジエータＡのオゾン浄化率は暴露時間の経過と共に低下した。一方、ラジエータＢのオゾン浄化率は長期間にわたって高い水準を維持した。ここで、ラジエータＡとラジエータＢとの違いは、有機金属錯体のコーティングの有無である。従って、この結果から、有機金属錯体を活性炭に組み合わせれば、長期間にわたり良好なオゾン浄化能力を示すオゾン浄化体が得られることが分かる。このような結果を示したのは、図４に示す

浄化メカニズムによるものと本発明者らは推察している。

[0045] 図４は、オゾン浄化メカニズムを説明するための図である。図４（Ａ）が図３のラジエータＡに、同図（Ｂ）が図３のラジエータＢに、それぞれ相当する。活性炭においては、下記式（１）～（４）の反応が進行する。

$O_3 \rightarrow O_3^-$ ・・・（１）

$O_3^- \rightarrow O_2 + O^-$ ・・・（２）

$C + 0 \rightarrow CO$ ・・・（３）

$C + 2O \rightarrow CO_2$ ・・・（４）

[0046] 上記式（１）や式（２）の反応は、活性炭の細孔内においてオゾンが分解される反応（オゾン分解反応）である。このオゾン分解反応は、具体的に、活性炭の細孔内にオゾン分子が入り込み、この細孔内において活性炭から電子を供与された結果進行するものである。上記式（３）および式（４）の反応は、活性炭を構成する炭素原子が消費される反応（炭素消費反応）である。ラジエータＡ上の活性炭においては、この炭素消費反応が進行する。従って、ラジエータＡにおいては、図４（Ａ）に示すように、活性炭の炭素原子がCOやCO_2となるためその細孔構造が経時変化し、オゾン浄化機能が劣化する。

[0047] 一方、有機金属錯体においては、下記式（５）～（７）の反応が進行する。

$O_3 \rightarrow O_3^-$ ・・・（５）

$O_3^- \rightarrow O_2 + O^-$ ・・・（６）

$O^- + O_3^- \rightarrow 2O_2$ ・・・（７）

上記式（５）、（６）の反応は、有機金属錯体の中心金属上で進行する反応であり、上記式（１）、（２）と同一の反応式として表される。上記式（７）の反応は、上記式（５）、（６）同様、有機金属錯体の中心金属上で進行する反応（錯体反応）である。この錯体反応は、上記式（５）、（６）の反応のみならず上記式（１）、（２）の反応により生じたO_3^-やO^-を利用できる。従って、ラジエータＢにおいては、図４（Ｂ）に示すように、上記炭

素消費反応が抑制される。

[0048] 再び図３に戻って説明を続ける。図３に示すように、ラジエータＣのオゾン浄化率は暴露時間の経過と共に低下した。一方、ラジエータＢのオゾン浄化率は長期間にわたって高い水準を維持した。ここで、ラジエータＢとラジエータＣとの違いは、ラジエータを通過させる空気中の水分量条件（Ｗｅｔ条件またはＤｒｙ条件）の違いである。従って、この結果から、Ｗｅｔ条件下では、有機金属錯体のオゾン浄化機能が阻害される可能性が示された。

[0049] しかしながら、本発明者らの知見によれば、上記有機金属錯体のうち、上記式（ＩＩ－ａ）または式（ＩＩ－ｂ）で表されるピケットフェンス型ポルフィリン錯体を使用することで、Ｗｅｔ条件下においても有機金属錯体のオゾン浄化機能低下を抑制できることが明らかになった。図５は、オゾン暴露時間（ｓ）とオゾン浄化率（％）との関係を示した図である。本図は、活性炭のみをコーティングしたラジエータ（ラジエータＤ）と、活性炭および上記式（ＩＩ）のポルフィリン錯体（中心金属は鉄）をコーティングしたラジエータ（ラジエータＥおよびＦ）と、活性炭および上記式（ＩＩ－ａ）のピケットフェンス型ポルフィリン錯体（中心金属は鉄）をコーティングしたラジエータ（ラジエータＧおよびＨ）とをそれぞれ準備し、ラジエータ床温を８０℃に保持した状態で、ラジエータ前方から後方に向けてオゾン濃度１３０ｐｐｍの空気（Ｗｅｔ（水分濃度２％：湿度６０％相当）条件またはＤｒｙ条件）を通過させた際に、ラジエータ後方のオゾン濃度を暴露時間毎に測定することにより作成したものである。

[0050] 図５に示すように、ラジエータＧおよびＨのオゾン浄化率は、長期間にわたって高い水準を維持した。ここで、ラジエータＧとラジエータＨとの違いは、ラジエータを通過させる空気中の水分量条件（Ｗｅｔ条件またはＤｒｙ条件）の違いである。従って、この結果から、ピケットフェンス型ポルフィリン錯体を使用すれば、長期間にわたり良好なオゾン浄化能力を示すオゾン浄化体が得られることが分かる。このような結果を示したのは、ピケットフェンス型の構造上の特徴によるものと本発明者らは推察している。この推察に

ついて、図６を参照しながら説明する。

[0051] 図６は、ピケットフェンス型ポルフィリン錯体の構造を説明するための図である。有機金属錯体を使用する場合、例えば水分子、水とオゾンとの反応により生じた過酸化水素分子や、過酸化水素から生じたプロトンやスーパーオキサイドといったオゾン以外の物質がその中心金属上に配位する可能性がある。オゾン以外の物質が中心金属上に配位すれば、それだけオゾンの配位確率が減少する可能性がある。故に、有機金属錯体のオゾン浄化機能が阻害される可能性が生じる。この点、ピケットフェンス型の錯体は、図６に示すように、アミド残基上の水素原子（Ｈ*）が中心金属上に配位することでピケットフェンスが中心金属に覆い被さるような構造をとることができる。従って、オゾン以外の物質によるオゾンの配位確率の減少を良好に抑制できる。

[0052] なお、図５において、ラジエータＧおよびＨには劣るものの、ラジエータＦのオゾン浄化率が長期間にわたって高い水準を維持した理由は、図３におけるラジエータＢの結果に対する理由と同様である。また、ラジエータＤ、Ｅのオゾン浄化率が暴露時間の経過と共に低下した理由は、図３におけるラジエータＡ、Ｃの結果に対する理由と同様である。

符号の説明

[0053] １０ 車両

１２ 内燃機関

１４ ラジエータ

１６ コンデンサ

１８ バンパーグリル

請求の範囲

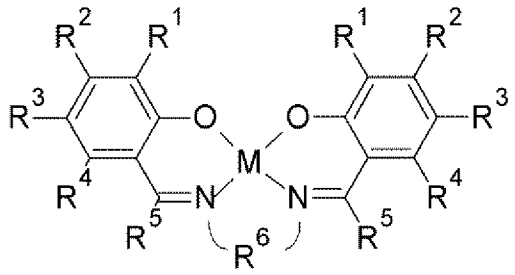
[請求項1] 車両の走行時に大気と接触する箇所に配置された車両構成部品と、

前記車両構成部品に設けられ、オゾンを浄化可能なオゾン浄化体と、を備え、

前記オゾン浄化体が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムを中心金属とする有機金属錯体のうちの少なくとも１つを含むことを特徴とする車両用大気浄化装置。

[請求項2] 前記有機金属錯体が、下記式（Ｉ）で表されるサレン錯体、下記式（ＩＩ）で表されるポルフィリン錯体、下記式（ＩＩＩ）で表されるフタロシアニン錯体または下記式（ＩＶ）で表されるフェナントロリン錯体であることを特徴とする請求項１に記載の車両用大気浄化装置。

[化1]

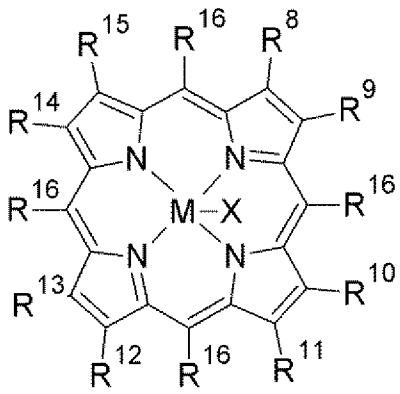


(I)

（上記式（Ｉ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、R^1～R^5は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表し、R^6は、炭素数２～８の直鎖もしくは分岐を有するアルキレン基または炭素数３～８のシクロアルキレン基、または一般式－（CH_2）$_p$－NR^7－（CH_2）$_q$－（式中、R^7は水素原子又はメチル基であり、ｐ、ｑは１～４の整数で

ある。）を表す。）

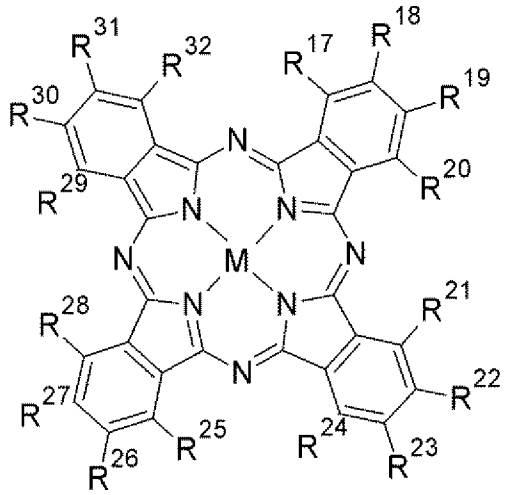
[化2]



(II)

（上記式（ＩＩ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｒ[8]～Ｒ[15]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表し、Ｒ[16]は、水素原子または置換されていてもよいフェニル基を表し、Ｘは、ハロゲン原子、イソチオシアナト基、イミダゾールおよびその誘導体、ピリジンおよびその誘導体、アニリンおよびその誘導体またはヒスチジンおよびその誘導体を表す。）

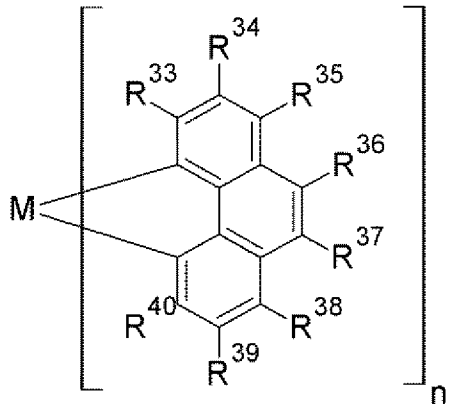
[化3]



(III)

（上記式（ＩＩＩ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｒ[17]～Ｒ[32]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表す。）

[化4]

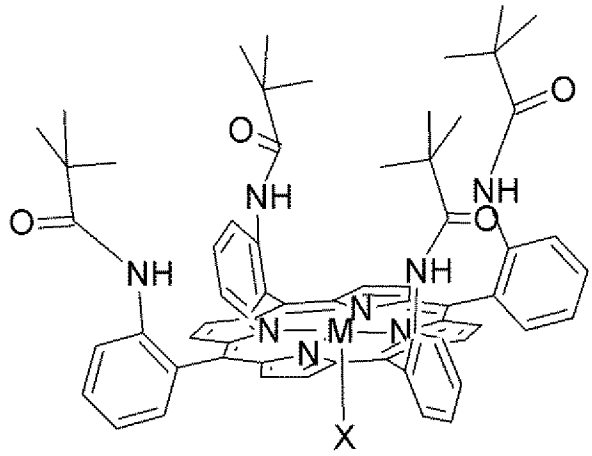


(IV)

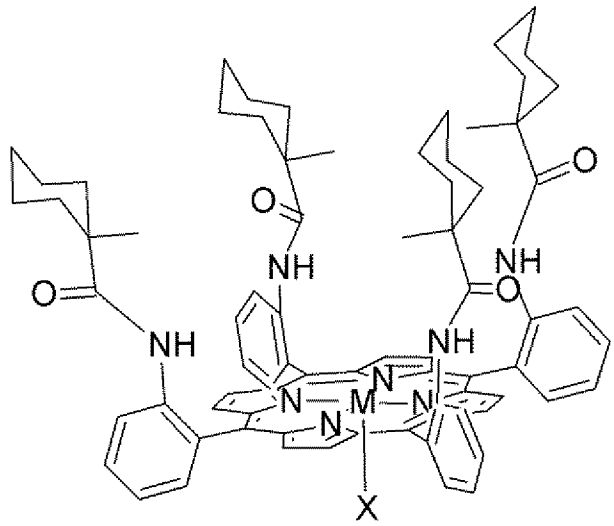
（上記式（ＩＶ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｒ[33]～Ｒ[40]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数２～８のアシル基またはニトロ基を表し、ｎは自然数を表す。）

[請求項3] 前記有機金属錯体が、下記式（ＩＩ－ａ）または式（ＩＩ－ｂ）で表されるピケットフェンス型ポルフィリン錯体であることを特徴とする請求項１または２に記載の車両用大気浄化装置。

[化5]



(II-a)

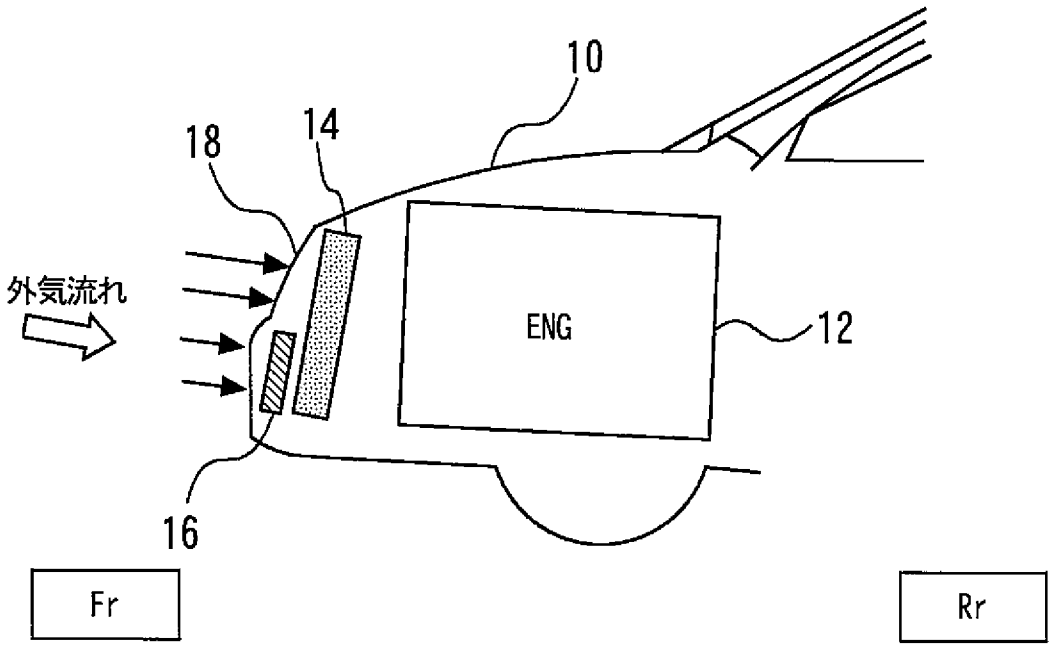


(II-b)

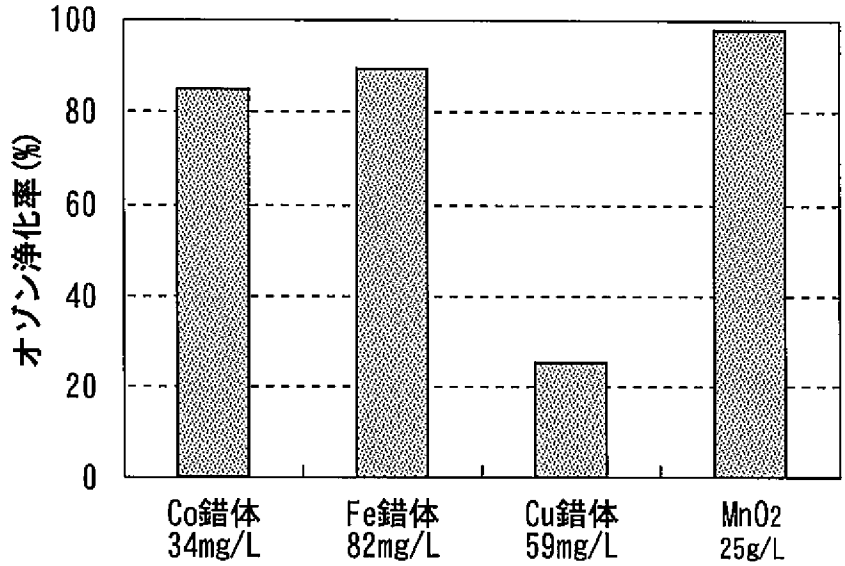
（上記式（ＩＩ－ａ）および式（ＩＩ－ｂ）中、Ｍは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウムまたはパラジウムであり、Ｘは、ハロゲン原子、イソチオシアナト基、イミダゾールおよびその誘導体、ピリジンおよびその誘導体、アニリンおよびその誘導体またはヒスチジンおよびその誘導体を表す。）

[請求項4] 前記オゾン浄化体が、活性炭を更に含むことを特徴とする請求項１乃至３何れか１項に記載の車両用大気浄化装置。

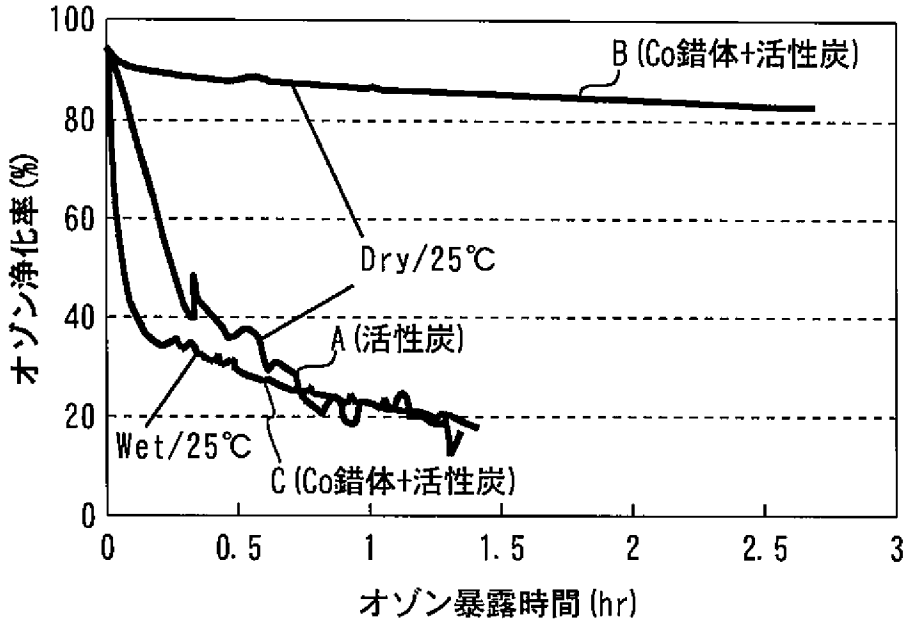
[図1]


10
18
14
外気流れ
ENG
12
16
Fr
Rr

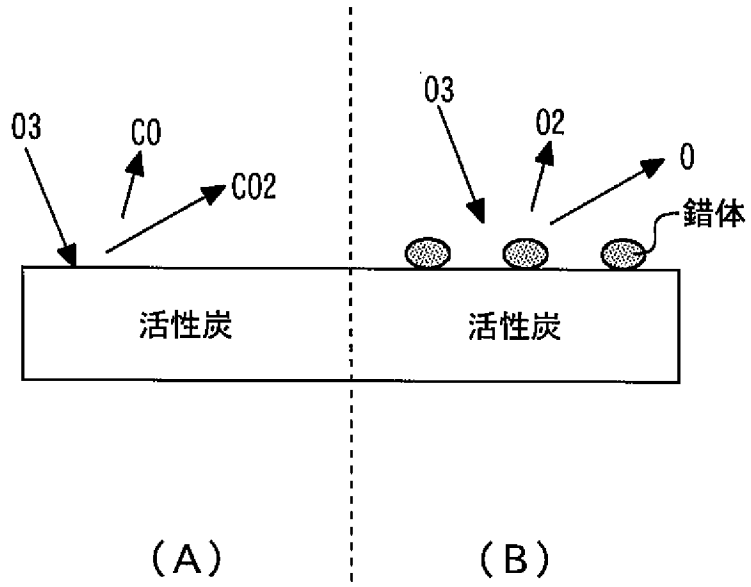
[図2]


100
80
60
40
20
0
オゾン浄化率(%)
Co錯体
34mg/L
Fe錯体
82mg/L
Cu錯体
59mg/L
MnO2
25g/L

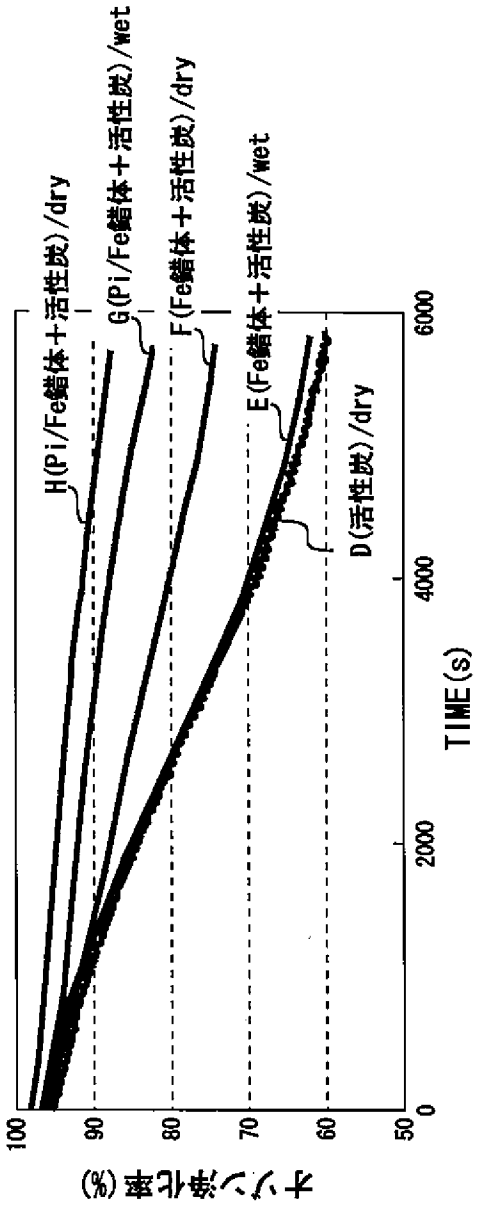
[図3]


100
80
60
40
20
0
オゾン浄化率(%)
B(Co錯体+活性炭)
Dry/25℃
A(活性炭)
Wet/25℃
C(Co錯体+活性炭)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
オゾン暴露時間(hr)

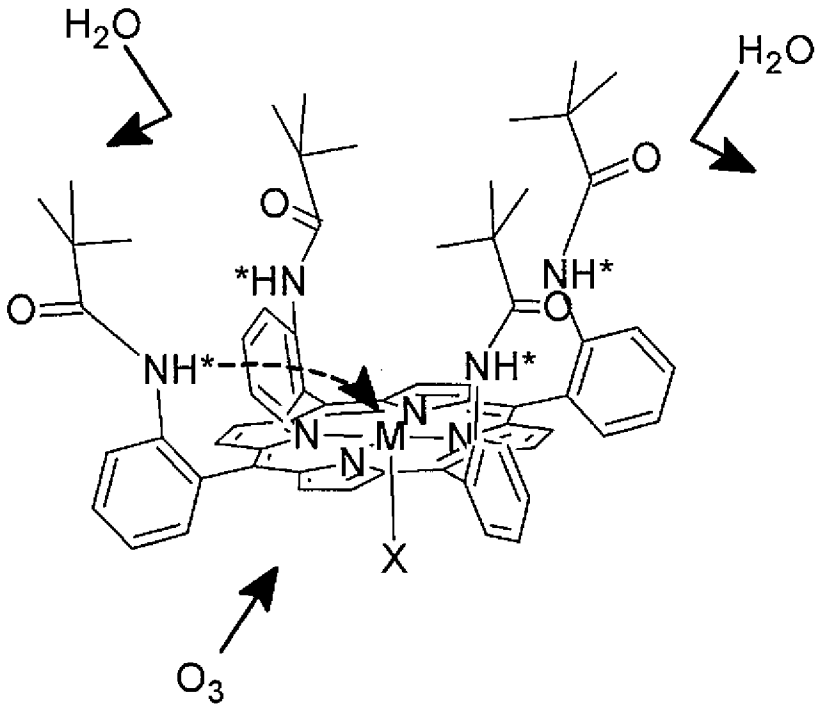
[図4]


O3
CO
CO2
O3
O2
O
錯体
活性炭
活性炭
(A)
(B)

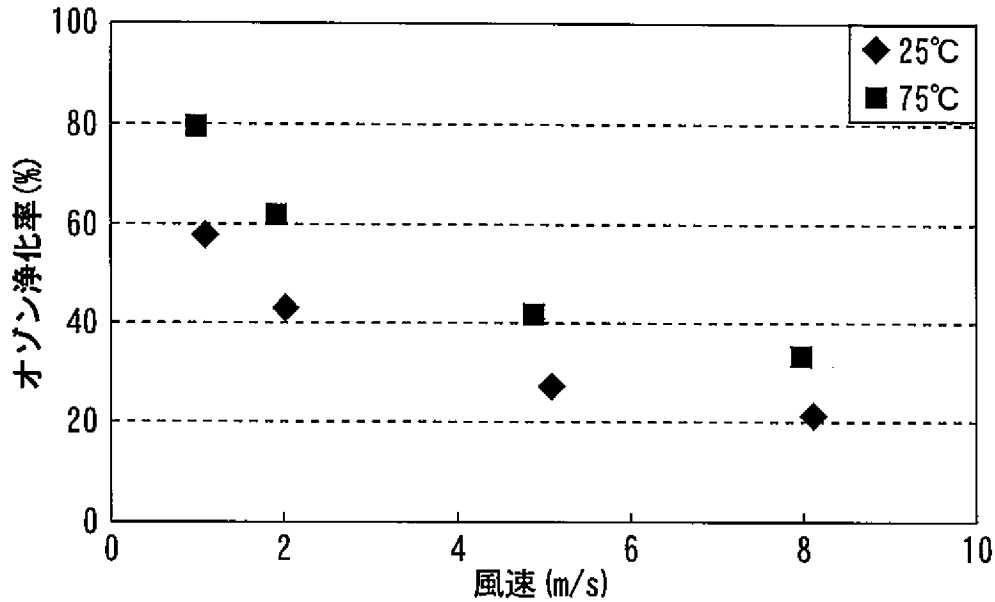
[図5]


H(Pi/Fe錯体＋活性炭)/dry
G(Pi/Fe錯体＋活性炭)/wet
F(Fe錯体＋活性炭)/dry
E(Fe錯体＋活性炭)/wet
D(活性炭)/dry
TIME(s)
0
2000
4000
6000
100
90
80
70
60
50
オゾン溶化率(%)

[図6]


H2O
H2O
O
*HN
NH*
O
O
NH*
NH*
N
N
M
N
N
X
O3

[図7]


100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
10
オゾン浄化率(%)
風速(m/s)
25℃
75℃

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/056911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J31/22(2006.01)i

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)
B01J31/22

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 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 55-152530 A (Toho Besuron Kabushiki Kaisha), 27 November 1980 (27.11.1980), claim 1; page 2, upper left column, line 19 to upper right column, line 9; examples & BE 886179 A & NL 8006231 A	1,4 2,3
Y	JP 2002-514966 A (Engelhard Corp.), 21 May 2002 (21.05.2002), claims 3 to 5, 38 & EP 814893 A & WO 1996/022146 A2 & AU 4964796 A	1,4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
08 April, 2011 (08.04.11)	26 April, 2011 (26.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５６９１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J31/22(2006.01)i

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.　B01J31/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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	関連する請求項の番号
Y A	JP 55-152530 A (東邦ベスロン株式会社) 1980.11.27, 請求項1, 第2頁左上欄第19行-右上欄第9行、実施例 & BE 886179 A & NL 8006231 A	1,4 2,3
Y	JP 2002-514966 A (エンゲルハード・コーポレーション) 2002.05.21, 請求項3-5,38 & EP 814893 A & WO 1996/022146 A2 & AU 4964796 A	1,4

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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の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 ０８．０４．２０１１	国際調査報告の発送日 ２６．０４．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｇ　３４４２ 岡田　隆介 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６