

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-507065
(P2025-507065A)

(43)公表日 令和7年3月13日(2025.3.13)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
B 0 1 J	23/656 (2006.01)	B 0 1 J	23/656	A	3 G 0 9 1
B 0 1 J	35/57 (2024.01)	B 0 1 J	35/57	E Z A B	3 G 1 9 0
B 0 1 J	37/02 (2006.01)	B 0 1 J	37/02	3 0 1 B	4 D 1 4 8
B 0 1 D	53/94 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 2 2	4 G 1 6 9
F 0 1 N	3/022(2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 4 5	
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全24頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-552786(P2024-552786)				(71)出願人 505470786
(86)(22)出願日	令和5年3月14日(2023.3.14)				ビーエーエスエフ コーポレーション
(85)翻訳文提出日	令和6年9月11日(2024.9.11)				アメリカ合衆国、ニュージャージー州、
(86)国際出願番号	PCT/CN2023/081336				0 7 9 3 2、フローラム パーク、パーク
(87)国際公開番号	WO2023/174267				アヴェニュー、1 0 0
(87)国際公開日	令和5年9月21日(2023.9.21)				(74)代理人 100100354
(31)優先権主張番号	PCT/CN2022/080960				弁理士 江藤 聡明
(32)優先日	令和4年3月15日(2022.3.15)				(74)代理人 100167106
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)				弁理士 倉脇 明子
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,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				(74)代理人 100194135
	最終頁に続く				弁理士 山口 修
					(74)代理人 100206069
					弁理士 稲垣 謙司
					(74)代理人 100185915
					弁理士 長山 弘典
					最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガソリン微粒子フィルター

(57)【要約】

微粒子フィルターであって、入口端（01）から出口端（02）まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量が、入口端（01）で開いており出口端（02）で閉じている入口流路（11）であり、流路のある量が、入口端（01）で閉じており出口端（02）で開いている出口流路（12）である、複数の平行流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁（10）を含む基材と、基材の入口流路（11）及び／又は出口流路（12）内、好ましくは少なくとも入口流路（11）内の多孔質壁（10）の表面上に装填された無機粒子の層と、を含み、無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオライト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第1の無機成分と、第2の無機成分としての酸化マンガんと、を含む、微粒子フィルター。

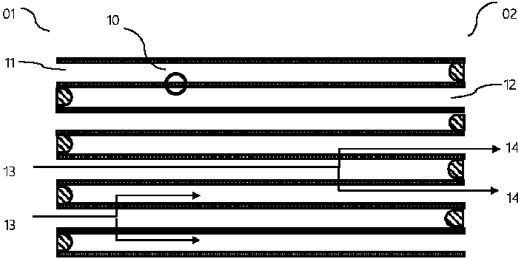


Fig. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微粒子フィルターであって、

－入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、前記流路のある量が、前記入口端で開いており前記出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量が、前記入口端で閉じており前記出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材と、

－前記基材の前記入口流路及び／又は出口流路内、好ましくは少なくとも前記入口流路内の前記多孔質壁の表面上に装填された無機粒子の層と、を含み、

前記無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオライト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第 1 の無機成分と、第 2 の無機成分としての酸化マンガんと、を含む、微粒子フィルター。

10

【請求項 2】

前記第 1 の無機成分が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、及びセリア以外の希土類金属酸化物から選択される 1 つ以上である、請求項 1 に記載の微粒子フィルター。

【請求項 3】

前記第 1 の無機成分が、アルミナ、ジルコニア、及び酸化亜鉛から選択される 1 つ以上である、請求項 2 に記載の微粒子フィルター。

20

【請求項 4】

前記第 1 の無機成分が、アルミナを含むか、又はアルミナである、請求項 3 に記載の微粒子フィルター。

【請求項 5】

前記無機粒子の層が三元変換触媒活性を示さない、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の微粒子フィルター。

【請求項 6】

前記無機粒子の層が PGM 成分を含まない、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の微粒子フィルター。

【請求項 7】

三元変換触媒（TWC）コート、好ましくは TWC 組成物を含むウォッシュコートを更に含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の微粒子フィルター。

30

【請求項 8】

前記三元変換触媒コートが、前記基材の前記入口流路及び／又は出口流路の少なくとも一部にある、請求項 7 に記載の微粒子フィルター。

【請求項 9】

前記無機粒子の層を、 $0.005 \sim 0.83 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $0.3 \sim 50 \text{ g/L}$ ）、又は $0.01 \sim 0.33 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $0.6 \sim 20 \text{ g/L}$ ）、又は $0.02 \sim 0.17 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $1.2 \sim 10 \text{ g/L}$ ）、又は $0.025 \sim 0.1 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $1.5 \sim 6 \text{ g/L}$ ）の装填量で含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の微粒子フィルター。

40

【請求項 10】

ガソリン微粒子フィルターである、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の微粒子フィルター。

【請求項 11】

前記無機粒子が、前記無機粒子の総重量に基づいて、 $3 \sim 70\%$ 又は $3 \sim 50\%$ の量で前記第 2 の無機成分を含む、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の微粒子フィルター。

【請求項 12】

前記無機粒子が、前記無機粒子の前記総重量に基づいて、 $3 \sim 15\%$ 、 $4 \sim 12\%$ 、又は $4 \sim 10\%$ の量で前記第 2 の無機成分を含む、請求項 11 に記載の微粒子フィルター。

50

【請求項 1 3】

前記無機粒子が、前記無機粒子の前記総重量に基づいて、40～70%、40～50%、又は42～46%の量で前記第2の無機成分を含む、請求項11に記載の微粒子フィルター。

【請求項 1 4】

請求項1～13のいずれか一項に記載の微粒子フィルターを製造するための方法であって、

－入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、前記流路のある量は、前記入口端で開いており前記出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量は、前記入口端で閉じており前記出口端で開いている出口流路である、複数の平行流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材を提供することと、

－無機粒子であって、前記無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオライト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第1の無機成分と、第2の無機成分としての酸化マンガんと、を含む、無機粒子を前記基材の前記入口流路及び／又は出口流路内の前記多孔質壁の表面上に適用することと、を含む、方法。

【請求項 1 5】

前記無機粒子が、乾式コーティングプロセス又はウォッシュコーティングプロセスによって、好ましくは乾式コーティングプロセスによって適用される、請求項14に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記無機粒子が、前記無機粒子又はその前駆体を使用することによって適用される、請求項15に記載の方法。

【請求項 1 7】

請求項1～13のいずれか一項に記載の微粒子フィルター、又は請求項14～16のいずれか一項に記載の方法から得ることができるか、若しくは得られた微粒子フィルターを含み、ガソリンエンジンの下流に配置されている、排気処理システム。

【請求項 1 8】

ガソリンエンジンからの排気流を処理するための方法であって、前記排気流を、請求項1～13のいずれか一項に記載の微粒子フィルター又は請求項17に記載の排気処理システムと接触させることを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機粉末粒子コーティングを含む、ガソリンエンジンからの排気流を処理するための微粒子フィルターに関する。本発明はまた、微粒子フィルターを含むガソリンエンジン排気処理システム及びガソリンエンジンからの排気流を処理するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エンジン排気は、実質的に、未燃焼炭化水素(hydrocarbon、HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NO_x)などのガス状汚染物質、並びに粒子状物質(particulate matter、PM)からなる。ガソリンエンジンに関して、ガス状汚染物質用の三元変換触媒(以下、TWC触媒又はTWCと互換的に呼ばれる)及び粒子状物質(PM)用のフィルターは、排気排出が排出規制を満たすことを確実にするための周知の排気処理手段である。

【0003】

ディーゼルリーンバーンエンジンによって生成された微粒子とは対照的に、ガソリン直噴エンジンなどのガソリンエンジンによって生成された微粒子は、より微細であり、より

10

20

30

40

50

少ない量にある傾向がある。これは、ディーゼルエンジンと比較してガソリンエンジンの燃焼条件が異なるためである。また、炭化水素成分は、ディーゼルエンジンと比較して、ガソリンエンジンの排出において異なる。ガソリンエンジンからのエンジン排気を効果的に処理するために、ガソリンエンジン専用の微粒子フィルターが数十年にわたって開発されてきた。

【0004】

例えば、国際公開第2018/024547(A1)号は、微粒子フィルターの壁に浸透するTWC触媒材料を含む触媒化微粒子フィルターを記載している。フィルター上又はフィルター内にTWC触媒材料をコーティングすると、背圧の影響が生じ得る。完全な三元変換機能を提供しながら、背圧の過度な増加を回避するために、特定のコーティングスキームが特許出願で提案された。触媒化微粒子フィルターは、微粒子フィルターのコーティングされていない多孔率よりも小さいコーティングされた多孔率を有することが必要とされる。

10

【0005】

英国特許第2560663(B)号では、ガソリンエンジンの排出处理システムにおいて使用するための微粒子フィルターを記載しており、このフィルターは、入口側及び出口側を有し、少なくとも入口側には、例えば5 μ m未満のD₉₀を有し、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、セリウムジルコニウム(混合)酸化物、酸化ジルコニウム、酸化セリウム及び水和アルミナのうちの1つ以上を含む合成灰が装填されている。合成灰は、白金族金属含有触媒材料及び触媒被毒材料である硫黄酸化物、リン、マグネシウム、マンガン及び鉛を欠いていることが記載されている。

20

【0006】

ガソリン微粒子フィルターの濾過性能は、主にフィルターの入口側の壁への灰及び煤の蓄積の結果として、フィルターの寿命にわたって改善されることが知られている。また、試験サイクルのコールドスタート段階中に生成された排出の粒子数は、試験中に放出された全粒子の主要部を表すことが確認された。したがって、フレッシュ濾過効率とも呼ばれる、初期濾過段階での粒子濾過性能は、ガソリン微粒子フィルターを開発するための主要な関心事である。

【0007】

ガソリンエンジンからの微粒子排出は、Euro 6及びChina 6などのより厳格な規制を受けているので、車両製造業者、すなわち相手先商標製品製造業者(original equipment manufacturer、OEM)は、ガソリン微粒子フィルターが、高いフレッシュ濾過効率を有することが要求される。

30

【0008】

煤の蓄積により圧力低下が許容できなくなった場合、ガソリン微粒子フィルターの再生が必要になる。したがって、ガソリン微粒子フィルターの再生性能も重要事項である。

【0009】

低い背圧下でのより高いフレッシュ濾過効率及び／又は所望の再生性能を示すことができる、ガソリンエンジンからの排気流を処理するための改善された微粒子フィルターを提供する必要がある。

40

【発明の概要】

【0010】

本発明の目的は、許容できない背圧増加を被ることなく、より高いフレッシュ濾過効率を示し、かつ／又は望ましい再生性能を示す、ガソリンエンジンからの排気流を処理する微粒子フィルターを提供することである。

【0011】

驚くべきことに、本発明の目的は、フィルターの入口流路及び／又は出口流路内に無機粉末粒子の層を含む微粒子フィルターによって達成されることが見出された。

【0012】

したがって、第1の態様では、本発明は、微粒子フィルターであって、

50

ー入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量が、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量が、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材と、

ー基材の入口流路及び／又は出口流路内の多孔質壁の表面上に装填された無機粒子の層と、を含み、

無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオライト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第１の無機成分と、第２の無機成分としての酸化マンガんと、を含む、微粒子フィルターを提供する。

10

【００１３】

第２の態様では、本発明は、微粒子フィルターを製造するための方法であって、

ー入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量は、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量は、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材を提供することと、

ー無機粒子であって、無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオライト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第１の無機成分と、第２の無機成分としての酸化マンガんと、を含む、無機粒子を基材の入口流路及び／又は出口流路内の多孔質壁の表面上に適用することと、を含む、方法を提供する。

20

【００１４】

第３の態様では、本発明は、ガソリンエンジンの下流に配置されている、第１の態様に記載の微粒子フィルター又は第２の態様に記載の方法から得ることができるか、又は得られた微粒子フィルターを含む排気処理システムを提供する。

【００１５】

第４の態様では、本発明は、ガソリンエンジンからの排気流を処理するための方法であって、排気流を第１の態様に記載の微粒子フィルター又は第３の態様に記載の排気処理システムと接触させることを含む、方法を提供する。

【００１６】

本明細書ではガソリン微粒子フィルターとも呼ばれる、ガソリンエンジンからの排気流を処理するための本発明による微粒子フィルターは、従来技術の対応物と比較して改善されたフレッシュ濾過効率を提供することができる一方、著しい背圧増加は観察されなかったことが見出された。ガソリン微粒子フィルターは、著しく改善された再生性能を示すことも見出された。

30

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】入口端及び出口端を有するウォールフロー基材の外観図を示す。

【図２】基材の入口端から出口端まで長手方向に延在する複数の多孔質壁を有する例示的なウォールフロー基材の長手方向断面図を示す。

40

【図３Ａ】本発明の実施例２及び比較例３の微粒子フィルターについてのＴＨＣ変換を示す。

【図３Ｂ】本発明の実施例２及び比較例３の微粒子フィルターについてのＣＯ変換を示す。

【図３Ｃ】本発明の実施例２及び比較例３の微粒子フィルターについてのＮＯ_x変換を示す。

【図４Ａ】煤燃焼活性の測定中の比較例４の微粒子フィルターについての入口温度（ T_{in} ）及び床温度（ T_{bed} ）を示す。

【図４Ｂ】煤燃焼活性の測定中の本発明の実施例４の微粒子フィルターについての入口温度（ T_{in} ）及び床温度（ T_{bed} ）を示す。

50

【図 5 A】煤燃焼活性の測定中の比較例 4 の微粒子フィルターの入口 ($O_2 - in$) 及び出口 ($O_2 - out$) の両方についての O_2 濃度を示す。

【図 5 B】煤燃焼活性の測定中の、本発明の実施例 4 の微粒子フィルターの入口 ($O_2 - in$) 及び出口 ($O_2 - out$) の両方についての O_2 濃度を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、本明細書の以下に詳細に記載されるであろう。本発明は、多くの異なる方法で実施され得、本明細書に記載される実施形態に限定されるものと解釈されるべきではないことを理解されたい。

【0019】

単数形「1つの (a)」、「1つの (an)」、及び「その (the)」は、文脈上明確に別段の指示がない限り、複数の指示対象を含む。「含む (comprise)」、「含んでいる (comprising)」などの用語は、「含有する (contain)」、「含有している (containing)」などと互換的に使用され、非限定的なオープンな方式で解釈されるべきである。すなわち、例えば、更なる成分又は要素が存在し得る。「からなる (consists of)」という表現又は同族語は、「含む (comprises)」又は同族語に包含されてもよい。

【0020】

本明細書では、例えば無機粒子の層の文脈内の「層」という用語は、基材のブランク又は予めコーティングされた壁に装填された材料の薄いガス透過性コーティングを意味することを意図している。層は、基材の壁上に充填された粒子の形態にあってもよく、それらの間にガスが透過することを可能にする間隙を有する。

【0021】

「 D_{90} 」という用語は、累積粒度分布において、小粒径側からの累積体積が 90% に達する点を指す、それらの通常の意味を有する。 D_{90} は、粒度分布を測定することによって決定される値である。粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いることによって測定される。

【0022】

「パラジウム成分」、「白金成分」及び「ロジウム成分」などの白金族金属 (platinum group metal、PGM) 成分についての用語は、任意の可能な原子価状態のそれぞれの白金族金属の存在を説明することを意図しており、これは、例えば、触媒活性形態としての金属又は金属酸化物であってもよく、又は例えば、触媒の焼成若しくは使用時に分解するか、そうでなければ触媒活性形態に変換する金属化合物、錯体などであってもよい。

【0023】

「担体」という用語は、1つ以上の PGM 成分、並びに任意で安定剤、促進剤及び結合剤などの 1つ以上の他の成分を受容及び担持するための、粒子の形態の材料を指す。

【0024】

本明細書では、 g / ft^3 又は g / in^3 の単位での装填量へのいずれの言及も、それらが装填される基材の単位体積当たりの特定の成分、コート、又は層の重量を意味することを意図している。

【0025】

本発明の第 1 の態様によれば、微粒子フィルターであって、

— 入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量が、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量が、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材と、

— 基材の入口流路及び／又は出口流路内の多孔質壁の表面上に装填された無機粒子の層と、を含み、

無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオラ

10

20

30

40

50

イト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第 1 の無機成分と、第 2 の無機成分としての酸化マンガンを、を含む、微粒子フィルターが提供される。

【0026】

本明細書で使用される基材とは、燃焼エンジンからの排気流で遭遇する条件に耐えるのに好適な構造を指し、それ自体が微粒子フィルターとして機能することができ、機能性材料、例えば、本明細書に記載の無機粒子の層などの濾過改善層、及び任意で任意の他の層を装填することもできる。

【0027】

基材は、入口端から出口端まで延在する複数の平行流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含み、流路のある量が、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、入口流路とは異なる流路のある量が、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である。ウォールフロー基材とも呼ばれる基材の構成は、入口流路内のエンジン排気が基材の多孔質壁を通して出口流路内に流れて出口端に到達することを必要とする。

【0028】

一般に、基材は、交互の流路が両端のプラグで塞がれた、ハニカム構造を示してもよい。

【0029】

基材の多孔質壁は一般に、セラミック材料又は金属材料から作製される。

基材を構築するために使用される好適なセラミック材料としては、任意の好適な耐火性材料、例えば、コーゼライト、ムライト、コーゼライト-アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、スポジュメン、アルミナ-シリカ-マグネシア、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸マグネシウム、シリマナイト、ペタライト、アルミナ、チタン酸アルミニウム及びアルミノシリケートを挙げてもよい。典型的には、基材の多孔質壁はコーゼライト又は炭化ケイ素から作製される。

【0030】

基材を構築するのに好適な金属材料は、チタン及びステンレス鋼などの耐熱性金属及び金属合金、並びに鉄が実質的又は主要な成分である他の合金を含んでもよい。そのような合金は、1 つ以上のニッケル、クロム、及び／又はアルミニウムを含有してもよく、これらの金属の総量は、有利には、少なくとも 15 重量%の合金、例えば、10～25 重量%のクロム、3～8 重量%のアルミニウム、及び最大 20 重量%のニッケルを含んでもよい。合金は、マンガン、銅、バナジウム、チタンなどの 1 つ以上の金属を少量又は微量含有してもよい。基材の表面上に酸化物層を形成して、合金の耐食性を改善し、金属表面へのウォッシュコート層の接着を促進するために、金属基材の表面を、例えば 1000℃以上の高温で酸化してもよい。

【0031】

閉鎖端の流路は、シーラント材料のプラグで塞がれる。任意の好適なシーラント材料を、限定することなく使用してもよい。

【0032】

基材の流路は、円形、楕円形、三角形、長方形、正方形、六角形、台形又は他の多角形などの任意の好適な断面形状及びサイズであることができる。基材は、断面 1 平方インチ当たり 700 個までの流路（すなわちセル）を有してもよい。例えば、基材は、100～500 セル／平方インチ（cells per square inch、「cps i」）、典型的には 200～400 cps i を有してもよい。基材の壁は様々な厚さを有してもよく、典型的な範囲は 2 ミル～0.1 インチである。好ましくは、基材は、出口流路の数に等しい数の入口流路を有し、流路は、基材全体に均一に分布される。

【0033】

図 1 及び図 2 は、複数の入口及び出口流路を含む典型的なウォールフロー基材を示す。

【0034】

図 1 は、排気流（13）が基材に入る入口端（01）と、処理された排気が出る出口端

10

20

30

40

50

(02)と、を有するウォールフロー基材の外観図を概略的に示す。交互の流路は、プラグで塞がれて、図示されるように入口端(01)に市松模様を形成し、図示されない出口端(02)に反対の市松模様を形成する。

【0035】

図2は、入口端(01)で開いており出口端(02)で閉じている第1の複数の流路(11)と、出口端(02)で開いており入口端(01)で閉じている第2の複数の流路(12)とを含む、ウォールフロー基材の長手方向断面図を概略的に示す。流路は、流路間に一定の壁厚を提供するために互いに平行であることが好ましい。入口端から第1の複数の流路に入る排気流は、多孔質壁(10)を通して第2の複数の流路内に拡散することなく基材から出ることができない。

10

【0036】

本発明による微粒子フィルターは、基材の入口流路及び／又は出口流路内の多孔質壁の表面上に装填された無機粒子の層を含んでもよい。言い換えれば、無機粒子の層は、入口流路のみ、出口流路のみ、又は入口流路及び出口流路の両方で、多孔質壁上に装填されてもよい。特に、無機粒子の層は、入口流路のみ、又は入口流路及び出口流路の両方、より好ましくは入口流路のみで多孔質壁上に装填されてもよい。

【0037】

無機粒子の層は、入口及び／又は出口流路内の多孔質壁の表面上に装填されることが意図されており、これは「オンウォール」コートとも呼ばれるが、少量の無機粒子が多孔質壁内の細孔内に浸透してもよいことが理解されるであろう。

20

【0038】

無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、30～97%、特に50～97%の量で第1の無機成分を含む。例えば、無機粒子は、30%、50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、95%、96%、又は97%の量で第1の無機成分を含む。特に、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、85～97%、88～96%、又は90～96%の量で第1の無機成分を含む。代替的に、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、30～60%、50～60%、又は54～58%の量で第1の無機成分を含む。

【0039】

無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、3～70%、特に3～50%の量で第2の無機成分を含む。例えば、無機粒子は、3%、4%、5%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%、50%、又は70%の量で第2の無機成分を含む。特に、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、3～15%、4～12%、又は4～10%の量で第2の無機成分を含む。代替的に、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、40～70%、40～50%、又は42～46%の量で第1の無機成分を含む。

30

【0040】

いくつかの実施形態では、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、85～97%の量の第1の無機成分及び3～15%の量の第2の無機成分を含む。更に、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、88～96%の量の第1の無機成分及び4～12%の量の第2の無機成分を含んでもよい。特に、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、90～96%の量の第1の無機成分及び4～10%の量の第2の無機成分を含む。

40

【0041】

いくつかの他の実施形態では、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、30～60%の量の第1の無機成分及び40～70%の量の第2の無機成分を含む。更に、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、50～60%の量の第1の無機成分及び40～50%の量の第2の無機成分を含んでもよい。特に、無機粒子は、無機粒子の総重量に基づいて、54～58%の量の第1の無機成分及び42～46%の量の第2の無機成分を含んでも

50

よい。

【0042】

第1の無機成分の量は、第1の無機成分として存在する種が2つ以上ある場合、各成分の総量を指す。

【0043】

第2の無機成分の量は、異なる酸化状態を有する酸化マンガンが第2の成分として存在する場合、 MnO_2 として計算された酸化マンガンの総量を指す。

【0044】

第1の無機成分は、好ましくは、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、及びセリア以外の希土類金属酸化物から選択される1つ以上である。より好ましくは、第1の無機成分は、アルミナ、ジルコニア、及び酸化亜鉛から選択される1つ以上である。特に、第1の無機成分は、アルミナを含むか、又はアルミナである。

10

【0045】

第2の無機成分としての酸化マンガンは、任意の状態のマンガンの酸化物、例えば、 MnO_2 、 MnO 、 Mn_2O 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、及び Mn_2O_7 のうちの1つ以上から選択されてもよい。好ましくは、第2の無機成分は、 MnO_2 を含むか、又は MnO_2 である。

【0046】

第1及び第2の無機成分の各々は、第1又は第2の無機成分として存在する種が2つ以上ある場合、上述のような2つ以上の種の物理的混合物、又は2つ以上の種の複合物であつてもよいことを理解されたい。

20

【0047】

第1の無機成分及び第2の無機成分は、それぞれの粒子の物理的混合物、すなわち、第1の無機成分の粒子と第2の無機成分の粒子との混合物の形態で含まれてもよい。

【0048】

代替的に、第1の無機成分及び第2の無機成分は、それらの複合体の粒子の形態で含まれ得る。例えば、第1の無機成分は、第2の無機成分でドーブされてもよく、かつ／又は第2の無機成分を担持してもよい。言い換えれば、第1の無機成分の種及び第2の無機成分の種は、単一の粒子中に見出される。

【0049】

無機粒子は、任意で、パラジウム成分及び／又は白金成分などのPGM成分を含んでもよい。PGM成分は、存在する場合、第1の成分及び／又は第2の成分上に担持されてもよく、又はそれらから分離されてもよい。

30

【0050】

本明細書では、基材の入口及び／又は出口流路内の多孔質壁上に装填された無機粒子の層は、特に、TWC活性をほとんど又は全く示さない、好ましくは全く示さない層を指すが、1つ以上のPGM成分が無機粒子中に含まれる場合、特定の触媒活性を示してもよい。

【0051】

いくつかの実施形態では、無機粒子は、PGM成分を含まず、好ましくは、第1の無機成分及び第2の無機成分からなる。

40

【0052】

微粒子フィルターは、 $0.005 \sim 0.83 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $0.3 \sim 50 \text{ g/L}$ ）、又は $0.01 \sim 0.33 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $0.6 \sim 20 \text{ g/L}$ ）、又は $0.02 \sim 0.17 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $1.2 \sim 10 \text{ g/L}$ ）、又は $0.025 \sim 0.1 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $1.5 \sim 6 \text{ g/L}$ ）の装填量で無機粒子の層を含んでもよい。

【0053】

無機粒子の層は、乾式コーティングプロセス及びウォッシュコーティングプロセスなどの任意の既知のプロセスによって基材の流路の多孔質壁の表面上に適用されてもよい。

50

【0054】

乾式コーティングプロセスは周知であり、一般に、キャリアガス流によって無機粒子又は粒子形態のその好適な前駆体を開放端から基材の流路内に吹き込み、コーティングされた基材を焼成することによって行われる。このプロセスによって、液体キャリアは使用されない。無機粒子は典型的には、粒子床の形態で流路の多孔質壁の表面上に分布する。

【0055】

いくつかの実施形態では、無機粒子又はその好適な前駆体は、流路の開放端から閉鎖端に向かって入口流路内に吹き込まれてもよい。入口流路内に形成された粒子床は、入口流路の多孔質壁上に配置されてもよく、また、流路を遮断するプラグに対して配置されてもよい。上述したように、微粒子床、すなわち無機粒子の層はガス透過性であり、このことは排気流の粒子状物質（PM）の捕捉に寄与し、排気流の気体汚染物質がそこを透過することを可能にすることができる。

10

【0056】

粒子床の形態の無機粒子の層は、無機粒子が装填される流路の多孔質壁に沿って延在してもよい。粒子床は、流路の多孔質壁の全長に沿って、又は流路の多孔質壁の長さの一部のみに沿って延在してもよいことが理解されるであろう。

【0057】

ウォッシュコーティングプロセスも周知であり、一般に、液体溶媒（例えば、水）中に無機粒子又はその好適な前駆体及び任意の助剤を含むスラリーを、開放端から基材の流路内にコーティングし、コーティングされた基材を乾燥させ、焼成することによって行われる。ウォッシュコーティングによって適用された無機粒子の層は、多孔質コーティングの形態であってもよく、無機粒子が装填される流路の多孔質壁に沿って延在してもよい。また、多孔質コーティングは、流路の多孔質壁の全長に沿って、又は流路の多孔質壁の長さの一部のみに沿って延在してもよい。

20

【0058】

本発明による微粒子フィルターは、基材の入口流路及び／又は出口流路の少なくとも一部にTWCコートを更に含んでもよい。特に、TWCコートは、基材の入口流路及び出口流路の両方に存在する。

【0059】

TWCコートは典型的には、「インウォール」コートとも呼ばれる、TWC組成物を含むウォッシュコートの形態にある。

30

【0060】

TWCコートは、流路の多孔質壁の細孔内に装填されることが意図されているが、かなりの量のTWC組成物が、コーティングされた流路内の多孔質壁の表面上にも見出されてもよいことが理解されるであろう。

【0061】

微粒子フィルターに含まれるTWCコートに有用なTWC組成物に特に制限はない。典型的には、TWC組成物は、触媒活性種としての白金族金属成分、例えばロジウム成分、並びに白金成分及びパラジウム成分の一方又は両方を含み、これらは担体粒子上に担持されている。担体として有用な材料は、耐火性金属酸化物、酸素貯蔵成分及びそれらの任意の組み合わせであってもよい。

40

【0062】

耐火性金属酸化物の例としては、アルミナ、ランタナドープアルミナ、バリアドープアルミナ、セリアドープアルミナ、ジルコニアドープアルミナ、セリアージルコニアドープアルミナ、ランタナージルコニアドープアルミナ、バリアーランタナドープアルミナ、バリアーセリアドープアルミナ、バリアージルコニアドープアルミナ、バリアーランタナーネオジミアドープアルミナ、ランタナーセリアドープアルミナ、及びこれらの任意の組み合わせを挙げてもよいが、これらに限定されない。

【0063】

酸素貯蔵成分（oxygen storage component、OSC）の例としては、セリアなど

50

の還元性希土類金属酸化物を挙げてもよいが、これらに限定されない。酸素貯蔵成分はまた、セリアとの複合酸化物を構成するために、ランタナ、プラセオジミア、ネオジミア、ユーロピア、サマリヤ、イッテルビア、イットリア、ジルコニア、及びハフニアのうちの1つ以上を含んでもよい。特に、酸素貯蔵成分は、セリアージルコニア複合酸化物及び安定化セリアージルコニア複合酸化物から選択される。

【0064】

本発明による微粒子フィルターは、 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $6.1 \sim 305.1 \text{ g/L}$ ）、又は $0.5 \sim 3.0 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $30.5 \sim 183.1 \text{ g/L}$ ）、又は $0.8 \sim 2 \text{ g/in}^3$ （すなわち、約 $49 \sim 122 \text{ g/L}$ ）の装填量でTWCコートを含んでもよい。

【0065】

TWCコートは、それぞれのPGM元素として計算して、 $1.0 \sim 50.0 \text{ g/ft}^3$ （すなわち、約 $0.04 \sim 1.8 \text{ g/L}$ ）、又は $5.0 \sim 20.0 \text{ g/ft}^3$ （すなわち、約 $0.18 \sim 0.71 \text{ g/L}$ ）の総装填量でPGM成分を含んでもよい。

【0066】

TWCコートは、任意の既知のプロセスによって、典型的にはウォッシュコーティングプロセスによって、基材上に適用されてもよい。ウォッシュコーティングプロセスは一般に、溶媒（例えば水）中の担持されたPGM成分のTWC触媒粒子及び任意で助剤を含むスラリーをコーティングし、コーティングされた基材を乾燥させ、焼成することによって実施される。

【0067】

TWCコートは、存在する場合、上述のように無機粒子の層を装填する前に基材上に適用される。

【0068】

いくつかの例示的な実施形態では、本発明による微粒子フィルターは、

—入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量が、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量が、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材と、

—基材の少なくとも入口流路内の多孔質壁の表面上に装填された無機粒子の層と、

—任意で、TWCコート、好ましくはTWC組成物を含むウォッシュコートを含み、

無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオライト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第1の無機成分と、第2の無機成分としての酸化マンガんと、を含み、

第2の無機成分が、無機粒子の総重量に基づいて、 $3 \sim 15\%$ 又は $40 \sim 70\%$ の量で含まれる。

【0069】

更なる例示的な実施形態では、本発明による微粒子フィルターは、

—入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量が、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量が、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材と、

—基材の少なくとも入口流路内の多孔質壁の表面上に装填された無機粒子の層と、

—任意で、TWC組成物を含むウォッシュコートを含み、

無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第1の無機成分と、第2の無機成分としての酸化マンガんと、を含み、

第2の無機成分が、無機粒子の総重量に基づいて、 $3 \sim 15\%$ 又は $40 \sim 70\%$ の量で含まれる。

【0070】

いくつかの他の例示的な実施形態では、本発明による微粒子フィルターは、

－入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量が、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量が、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材と、

－基材の少なくとも入口流路内の多孔質壁の表面上に装填された無機粒子の層と、

－任意で、ＴＷＣ組成物を含むウォッシュコートを含み、

無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第１の無機成分と、第２の無機成分としての酸化マンガんと、を含み、

第２の無機成分が、無機粒子の総重量に基づいて、４～１２％又は４０～５０％の量で含まれる。

10

【００７１】

上述の例示的な実施形態では、無機粒子の層はＰＧＭ成分を含まないことが好ましい。

【００７２】

微粒子フィルターは、エンジンの排気処理システムの他の部分と動作可能に関連付けられ、流体連通してもよい、排気流のための入口及び出口を有するシェル内に収容されてもよい。

【００７３】

本発明の第２の態様によれば、微粒子フィルターを製造するための方法であって、

－入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量は、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量は、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材を提供することと、

20

－無機粒子であって、無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオライト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第１の無機成分と、第２の無機成分としての酸化マンガんと、を含む、無機粒子を基材の入口流路及び／又は出口流路内の多孔質壁の表面上に適用することと、を含む、方法が提供される。

【００７４】

無機粒子は、第１の態様で上述したような乾式コーティングプロセス又はウォッシュコーティング、好ましくは乾式コーティングプロセスによって多孔質壁の表面上に適用されてもよい。

30

【００７５】

いくつかの実施形態では、微粒子フィルターを製造するための方法は、多孔質壁の表面上に無機粒子を適用する前に、基材の入口及び／又は出口流路の少なくとも一部の多孔質壁にＴＷＣコートを適用することを更に含む。ＴＷＣコートは、上述のウォッシュコーティングプロセスによって適用されてもよい。

【００７６】

第１の態様における無機粒子及びＴＷＣコートについて上述された任意の一般的な説明及び選択されたものは、参照により本明細書に適用可能である。

40

第３の態様によれば、第１の態様に記載の微粒子フィルター又は第２の態様に記載の方法から得られることができるか、又は得られた微粒子フィルターを含み、ガソリンエンジンの下流に配置された、排気処理システムが提供される。

【００７７】

第４の態様によれば、ガソリンエンジンからの排気流を処理する方法であって、排気流を第１の態様に記載の微粒子フィルター又は第３の態様に記載の排気処理システムと接触させることを含む、方法が提供される。

【００７８】

実施形態

様々な実施形態が以下に列挙される。以下に列挙される実施形態は、本発明の範囲に従

50

って全ての態様及び他の実施形態と組み合わせられ得ることが理解されるであろう。

【0079】

1. 微粒子フィルターであって、

－入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量が、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量が、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材と、

－基材の入口流路及び／又は出口流路内、好ましくは少なくとも入口流路内の多孔質壁の表面上に装填された無機粒子の層と、を含み、

無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオライト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第1の無機成分と、第2の無機成分としての酸化マンガんと、を含む、微粒子フィルター。

2. 第1の無機成分が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、及びセリア以外の希土類金属酸化物から選択される1つ以上である、実施形態1に記載の微粒子フィルター。

3. 第1の無機成分が、アルミナ、ジルコニア、及び酸化亜鉛から選択される1つ以上である、実施形態2に記載の微粒子フィルター。

4. 第1の無機成分が、アルミナを含むか、又はアルミナである、実施形態3に記載の微粒子フィルター。

5. 無機粒子の層が三元変換触媒活性を示さない、実施形態1～4のいずれか1つに記載の微粒子フィルター。

6. 無機粒子の層がPGM成分を含まない、実施形態1～5のいずれかに1つに記載の微粒子フィルター。

7. 三元変換触媒(TWC)コート、好ましくはTWC組成物を含むウォッシュコートを更に含む、実施形態1～6のいずれか1つに記載の微粒子フィルター。

8. 三元変換触媒コートが、基材の入口流路及び／又は出口流路の少なくとも一部にある、実施形態7に記載の微粒子フィルター。

9. 無機粒子の層を、 $0.005 \sim 0.83 \text{ g/in}^3$ (すなわち、約 $0.3 \sim 50 \text{ g/L}$)、又は $0.01 \sim 0.33 \text{ g/in}^3$ (すなわち、約 $0.6 \sim 20 \text{ g/L}$)、又は $0.02 \sim 0.17 \text{ g/in}^3$ (すなわち、約 $1.2 \sim 10 \text{ g/L}$)、又は $0.025 \sim 0.1 \text{ g/in}^3$ (すなわち、約 $1.5 \sim 6 \text{ g/L}$)の装填量で含む、実施形態1～8のいずれか1つに記載の微粒子フィルター。

10. ガソリン微粒子フィルターである、実施形態1～9のいずれか1つに記載の微粒子フィルター。

11. 無機粒子が、無機粒子の総重量に基づいて、 $3 \sim 70\%$ 又は $3 \sim 50\%$ の量で第2の無機成分を含む、実施形態1～10のいずれか1つに記載の微粒子フィルター。

12. 無機粒子が、無機粒子の総重量に基づいて、 $3 \sim 15\%$ 、 $4 \sim 12\%$ 、又は $4 \sim 10\%$ の量で第2の無機成分を含む、実施形態11に記載の微粒子フィルター。

13. 無機粒子が、無機粒子の総重量に基づいて、 $40 \sim 70\%$ 、 $40 \sim 50\%$ 、又は $42 \sim 46\%$ の量で第2の無機成分を含む、実施形態11に記載の微粒子フィルター。

14. 実施形態1～13のいずれか1つに記載の微粒子フィルターを製造するための方法であって、

－入口端から出口端まで延在する複数の平行流路であって、流路のある量は、入口端で開いており出口端で閉じている入口流路であり、流路のある量は、入口端で閉じており出口端で開いている出口流路である、複数の平衡流路を形成するように長手方向に延在する複数の多孔質壁を含む基材を提供することと、

－無機粒子であって、無機粒子が、アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シリケートゼオライト、アルミノシリケートゼオライト、又はそれらの任意の組み合わせから選択される第1の無機

10

20

30

40

50

成分と、第2の無機成分としての酸化マンガンを、を含む、無機粒子を基材の入口流路及び／又は出口流路内の多孔質壁の表面上に適用することと、を含む、方法。

15. 無機粒子が、乾式コーティングプロセス又はウォッシュコーティングプロセスによって、好ましくは乾式コーティングプロセスによって適用される、実施形態14に記載の方法。

16. 無機粒子が、無機粒子又はその前駆体を使用することによって適用される、実施形態15に記載の方法。

17. 実施形態1～13のいずれか1つに記載の微粒子フィルター、又は実施形態14～16のいずれか1つに記載の方法から得ることができるか、若しくは得られた微粒子フィルターを含み、ガソリンエンジンの下流に配置されている、排気処理システム。

18. ガソリンエンジンからの排気流を処理するための方法であって、排気流を、実施形態1～13のいずれか1つに記載の微粒子フィルター又は実施形態17に記載の排気処理システムと接触させることを含む、方法。

【0080】

本発明の態様は、以下の実施例によってより十分に示され、これらの実施例は、本発明の特定の態様を示すために記載されており、それらを限定するとして解釈されるべきではない。

【実施例】

【0081】

I. 微粒子フィルターの調製

参考例1

ガソリン微粒子フィルターコーゼライト基材を、参照フィルター（ブランクフィルター）として使用し、これは、143.8mm（D）×123.2mm（L）のサイズ、2.0Lの体積（約122.1in³）、1平方インチ当たり300セルのセル密度（cps）、8ミルの壁厚、及び水銀圧入測定によって決定される65%の多孔率を有する。

【0082】

比較例1

TWCコートを有する微粒子フィルターを、参考例1のブランクフィルターと同じフィルター基材から、ブランクフィルターの入口流路及び出口流路の両方にTWCウォッシュコートを適用することによって調製した。

【0083】

30.22gの9.68重量%硝酸ロジウム水溶液を、遊星型ミキサー（P-ミキサー）中で255gの高表面積のガンマアルミナ粉末上に含浸させて、初期湿潤を達成しながら湿潤粉末を形成した。14.27gの20.5重量%硝酸パラジウム水溶液を、遊星型ミキサー（P-ミキサー）中で711gのセリア／ジルコニア（40%セリア）複合粉末上に含浸させて、初期湿潤を達成しながら湿潤粉末を形成した。上記2つの湿潤粉末を1280gの脱イオン水と混合することによって水性スラリーを形成し、これに78gの水酸化バリウム八水和物及び66gの21.5重量%硝酸ジルコニウム水溶液を添加した。スラリーのpHを硝酸で3.6に調整した。スラリーを4.5μmの粒径D₉₀に粉碎し、次いで、50%のウォッシュコート装填量でブランクフィルターの入口流路内にコーティングし、残りの50%のウォッシュコート装填量でブランクフィルターの出口流路内にコーティングした。コーティングされた基材を150℃の温度で1時間乾燥させ、次いで、550℃の温度で1時間焼成した。

【0084】

約0.99g/in³（60g/L）のウォッシュコート装填量及び約10.0g/ft³（0.35g/L）の総PGM装填量及び5/5のPd/Rh比を用いて、インウォールTWCコートを得た。

【0085】

比較例2

TWCコートと、Al₂O₃の無機粒子の層と、を有する、微粒子フィルターを調製し

た。

【0086】

まず、比較例1で説明したものと同一プロセスを繰り返すことによって、TWCコート
を有する微粒子フィルターを調製した。次に、高表面積のガンマアルミナ粉末をキャリア
ガスと混合し、室温で $600\text{ m}^3/\text{h}$ の流量でフィルターの入口流路に吹き込んだ。アル
ミナ粉末は、Sympatec HELOSレーザー回折粒径分析器によって測定される
 $4.8\text{ }\mu\text{m}$ の粒径 D_{90} に乾式粉碎することによって前処理されており、空气中 1100
 $^{\circ}\text{C}$ で4時間焼成した後の比表面積（BETモデル、 77 K 窒素吸着測定）は $61\text{ m}^2/\text{g}$
であった。コーティング後、入口流路内に無機粒子の層を有するフィルターを、 550
 $^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間焼成した。機能性材料層中のアルミナ粒子の装填量は、 3 g/L （ 0.0
 5 g/in^3 ）であった。

10

【0087】

比較例3

比較例2で説明したものと同一プロセスを繰り返すことによって、TWCコート及び無
機粒子の層を有する微粒子フィルターを調製し、次いで、空气中 10% 水蒸気の雰囲気中
で 1000°C で4時間エージングした。

【0088】

比較例4

Al_2O_3 の無機粒子の層を有する微粒子フィルターを調製した。

【0089】

無機粒子の層を有する微粒子フィルターを、フィルター基材から調製し、これは、 13
 2.1 mm （D） $\times 120\text{ mm}$ （L）のサイズ、 1.64 L の体積（約 100.4 in^3 ）
、1平方インチ当たり200セルのセル密度（cps i）、 8.5 ミルの壁厚、及び水
銀圧入測定によって決定される 55% の多孔率を有する。

20

【0090】

高表面積のガンマアルミナ粉末をキャリアガスと混合し、室温で $600\text{ m}^3/\text{h}$ の流量
でフィルターの入口流路に吹き込んだ。アルミナ粉末は、Sympatec HELOS
レーザー回折粒径分析器によって測定される $4.8\text{ }\mu\text{m}$ の粒径 D_{90} に乾式粉碎すること
によって前処理されており、空气中 1100°C で4時間焼成した後の比表面積（BETモ
デル、 77 K 窒素吸着測定）は $61\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

30

【0091】

コーティング後、入口流路内に無機粒子の層を有するフィルターを、 550°C の温度で
1時間焼成した。無機粒子の層中のアルミナ粒子の装填量は、 3.75 g/L （約 0.0
 6 g/in^3 ）であった。

【0092】

比較例5

TWCコートと、 Al_2O_3 及び MnO_2 （ $50:1$ ）の無機粒子の層と、を有する、
微粒子フィルターを調製した。

【0093】

まず、比較例1で説明したものと同一プロセスを繰り返すことによって、TWCコート
を有する微粒子フィルターを調製した。次いで、 $50:1$ の重量比の高表面積のガンマア
ルミナ粉末と二酸化マンガ（ MnO_2 ）との混合物をキャリアガスと混合し、室温で
 $600\text{ m}^3/\text{h}$ の流量でフィルターの入口流路に吹き込んだ。アルミナ粉末は、Sympa
tec HELOSレーザー回折粒径分析器によって測定される $4.8\text{ }\mu\text{m}$ の粒径 D_{90}
に乾式粉碎することによって前処理されており、空气中 1100°C で4時間焼成した後の
比表面積（BETモデル、 77 K 窒素吸着測定）は $61\text{ m}^2/\text{g}$ であった。 MnO_2 粉末
は、乾式粉碎によって $6.8\text{ }\mu\text{m}$ の粒径 D_{90} に前処理されている。

40

【0094】

コーティング後、入口流路内に無機粒子の層を有するフィルターを、 550°C の温度で
1時間焼成した。無機粒子の層中のアルミナの装填量は、 3 g/L （約 0.05 g/in

50

³であり、 MnO_2 の装填量は、 0.06 g/L （約 0.001 g/in^3 ）であった。
【0095】

本発明の実施例 1

アルミナ粉末対二酸化マンガン粉末の重量比が20：1であることを除いて、比較例5で説明したものと同一プロセスを繰り返すことによって、TWCコートと、 Al_2O_3 及び MnO_2 （20：1）の無機粒子の層と、を有する、微粒子フィルターを調製した。無機粒子の層中のアルミナの装填量は、 3 g/L （約 0.05 g/in^3 ）であり、 MnO_2 の装填量は、 0.15 g/L （約 0.0025 g/in^3 ）であった。

【0096】

本発明の実施例 2

本発明の実施例1で説明したものと同一プロセスを繰り返すことによって、TWCコート及び無機粒子の層を有する微粒子フィルターを調製し、次いで、空气中10%水蒸気の雰囲気中で1000℃で4時間エージングした。

【0097】

本発明の実施例 3

アルミナ粉末対二酸化マンガン粉末の重量比が10：1であることを除いて、比較例5で説明したものと同一プロセスを繰り返すことによって、TWCコートと、 Al_2O_3 及び MnO_2 （10：1）の無機粒子の層と、を有する、微粒子フィルターを調製した。無機粒子の層中のアルミナの装填量は、 3 g/L （約 0.05 g/in^3 ）であり、 MnO_2 の装填量は、 0.3 g/L （約 0.005 g/in^3 ）であった。

【0098】

本発明の実施例 4

Al_2O_3 及び MnO_2 （5：4）の無機粒子の層を有する微粒子フィルターを調製した。

【0099】

無機粒子の層を有する微粒子フィルターを、フィルター基材から調製し、これは、 $132.1 \text{ mm (D)} \times 120 \text{ mm (L)}$ のサイズ、 1.64 L の体積（約 100.4 in^3 ）、1平方インチ当たり200セルのセル密度（cps）、8.5ミルの壁厚、及び水銀圧入測定によって決定される55%の多孔率を有する。

【0100】

5：4の重量比の高表面積のガンマアルミナ粉末と二酸化マンガン（ MnO_2 ）との混合物をキャリアガスと混合し、室温で $600 \text{ m}^3/\text{h}$ の流量でフィルターの入口流路に吹き込んだ。アルミナ粉末は、Sympatec HELOSレーザー回折粒径分析器によって測定される $4.8 \mu\text{m}$ の粒径 D_{90} に乾式粉碎することによって前処理されており、空气中1100℃で4時間焼成した後の比表面積（BETモデル、77K窒素吸着測定）は $61 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。 MnO_2 粉末は、乾式粉碎によって $6.8 \mu\text{m}$ の粒径 D_{90} に前処理されている。

【0101】

コーティング後、入口流路内に無機粒子の層を有するフィルターを、550℃の温度で1時間焼成した。無機粒子の層中のアルミナの装填量は、 3.75 g/L （約 0.06 g/in^3 ）であり、 MnO_2 の装填量は、 3 g/L （約 0.05 g/in^3 ）であった。

【0102】

II. 濾過性能

II. 1 背圧

微粒子フィルターを、 $600 \text{ m}^3/\text{h}$ の冷気流下でSuperFlow SF-1020フローベンチによって測定される背圧について調査した。

【0103】

II. 2 濾過効率

「BS EN ISO 29463-5:2018-Part 5: Test method for filter elements」に定義された標準手順に従って、6

10

20

30

40

50

0.0 m³ / h の冷気流を有する固定空気フィルター性能試験ベンチ上で、セバシン酸ジ（2-エチル-ヘキシル）エアロゾルを粒子として使用して、フレッシュ状態（0 km、又は未使用状態）での微粒子フィルターの濾過効率を測定した。0.10～0.15 μm の範囲の粒子の粒子数（particle number、PN）を、試験されるフィルターの上流及び下流の両方について PN カウンターによって記録した。フレッシュ濾過効率（fresh filtration efficiency、FFE）は、以下の式に従って計算した

【0104】

【数1】

FFE = (1 - $\frac{PN_{(下流)}}{PN_{(上流)}}$) x 100%。

10

【0105】

試験結果を以下の表に要約する。

【0106】

【表1】

実施例	TWC コート	無機粒子の層	第1及び第2の 成分	背圧(mbar)	FFE (%)
参考例1	なし	なし	/	23	73
比較例1	あり	なし	/	25	72
比較例2	あり	あり	Al ₂ O ₃	30	85
比較例5	あり	あり	98.04%Al ₂ O ₃ 、 1.96%MnO ₂	30	85
本発明の実施例1	あり	あり	95.24%Al ₂ O ₃ 、 4.76%MnO ₂	30	87
本発明の実施例3	あり	あり	90.91%Al ₂ O ₃ 、 9.09%MnO ₂	29	87

20

【0107】

比較例1と参照例1との間の比較から、TWCコートを有する微粒子フィルターは、ブランクフィルターよりも低いフレッシュ濾過効率（FFE）を有するが、同等の低い背圧が維持されることがわかり、これは、TWC成分が微粒子フィルターの基材の多孔質壁に浸透するためであり得る。

30

【0108】

フレッシュ濾過効率は、比較例2に示されるように、微粒子フィルターの基材の入口流路の多孔質壁上に無機粒子の層を適用することによって、背圧の許容可能な増加を伴って、改善されてもよい。

【0109】

驚くべきことに、フレッシュ濾過効率は、微粒子フィルターの基材の多孔質壁上に2%超のMnO₂粒子をAl₂O₃と一緒に適用することによって更に改善されてもよいことが見出された。本発明の実施例1及び3の微粒子フィルターは、比較例2の微粒子フィルターよりも2%高いフレッシュ濾過効率（FFE）を示すが、比較例5の微粒子フィルターは示さなかった。上述の0.10及び0.15 μmを使用する試験方法による2%のFFEの増加は、当技術分野において著しいと認められる。

40

【0110】

III. 排気除去性能

比較例3及び本発明の実施例2の微粒子フィルター上のTHC、CO、及びNO_x変換を、2.0 Lターボ過給ガソリンエンジンベンチ上で、0.98～1.02のラムダ走査を通して、695℃の微粒子フィルターの入口温度で測定した。THC、CO、及びNO_x濃度を、試験されているフィルターの上流及び下流の両方について記録した。THC、CO、及びNO_x変換を、以下の式に従って計算した

【0111】

50

【数 2】

$$\text{変換} = \left(1 - \frac{\text{濃度}_{(\text{下流})}}{\text{濃度}_{(\text{上流})}} \right) \times 100\%$$

【0112】

試験結果を以下の表に要約する。

【0113】

【表 2】

実施例	第1及び第2の成分	THC Conv.	CO Conv.	NOx Conv.
本発明の実施例2	95.24% Al_2O_3 、4.76% MnO_2	同等	同等	同等
比較例3	Al_2O_3			

10

Conv. : 変換

【0114】

THC、CO、及びNOx変換試験結果を、それぞれ図3A、図3B、及び図3Cに示す。

驚くべきことに、同じ層中に Al_2O_3 粒子と一緒に存在する MnO_2 粒子は、 MnO_2 を含有しない比較例3のものと比較して、本発明の実施例2の微粒子フィルターの触媒活性に対して被毒作用を与えないことが見出された。

20

【0115】

IV. フィルター再生性能（煤燃焼活性）

煤燃焼活性の測定前に、比較例4及び本発明の実施例4の微粒子フィルターに、2.0 Lターボ過給ガソリンエンジン上でそれぞれ約7 gの煤を予め装填した。

【0116】

微粒子フィルターの煤燃焼活性を、以下の手順に従って2.0 Lターボ過給ガソリンエンジンで評価した。

第1の段階：温度が上昇して600℃のフィルターの入口温度に達するように、リッチ条件下で、2000rpmのエンジン速度でエンジンを作動させ、

30

第2の段階：次いで、1.05の空気／燃料比（λ）を有するリーン条件下で、1000rpmのエンジン速度で75秒間エンジンを作動させた。

【0117】

この手順中、フィルターの入口温度（ T_{in} ）及び床温度（ T_{bed} 、出口端の1インチ前に配置された）を測定し、フィルターの入口（ O_2_{in} ）及び出口（ O_2_{out} ）の両方についての O_2 濃度も測定した。床温度（ T_{bed} ）の上昇は、煤が燃焼して CO_2 になることによるフィルター上での発熱発生を示す。フィルターの出口における O_2 濃度の減少は、煤が燃焼して CO_2 になることによる煤層上での酸素消費を示す。

【0118】

試験結果を以下の表に要約する。

40

【0119】

【表 3】

実施例	TWC コート	無機粒子の層	第1及び第2の 成分
比較例4	なし	あり	Al_2O_3
本発明の実施例4	なし	あり	55.56% Al_2O_3 、44.44% MnO_2

【0120】

温度測定結果を図4A及び図4Bに示し、酸素消費測定結果を図5A及び図5Bに示す。

50

【0121】

図4Aに示すように、本発明の実施例4の微粒子フィルターについては、煤燃焼に起因する急激な温度上昇が観察されたが、入口温度（ T_{in} ）は低下している。図4Bに示すように、比較例4の微粒子フィルターについては、 600°C 超の床温度（ T_{bed} ）の目立った上昇は観察されなかった。

【0122】

図5Aに示すように、本発明の実施例4の微粒子フィルターについては、リーン条件下（ $\lambda = 1.05$ ）、 1000rpm ）での第2の段階中の微粒子フィルター上の明らかな O_2 消費が観察され、これは、煤燃焼に起因する。しかしながら、図5Bに示すように、比較例4の微粒子フィルターについては、 O_2 の消費は観察されなかった。

【0123】

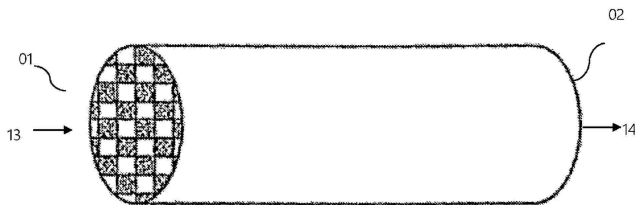
本発明による Al_2O_3 粒子及び MnO_2 粒子を含有する無機粒子の層を有する微粒子フィルターの再生は、はるかに低い温度で開始することができることがわかる。 Al_2O_3 粒子を含む層中に MnO_2 を添加することによって、フィルターの煤燃焼活性を改善することができることが証明された。

【0124】

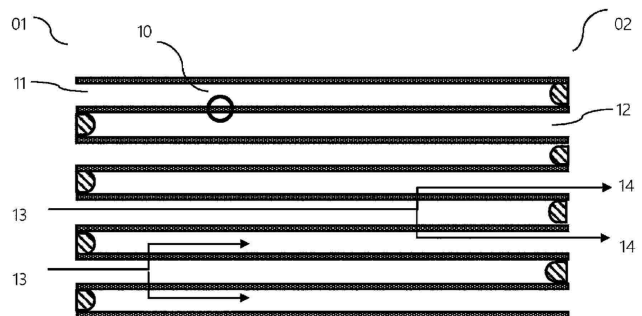
本明細書における本発明を特定の実施形態を参照して説明してきたが、これらの実施形態は、本発明の原理及び用途の単なる例示であることを理解されたい。本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、本発明の方法及び装置に対して様々な修正及び変形を行うことができることは当業者には明らかであろう。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲及びそれらの均等物の範囲内にある修正及び変形を含むことが意図される。

【図面】

【図1】



【図2】



10

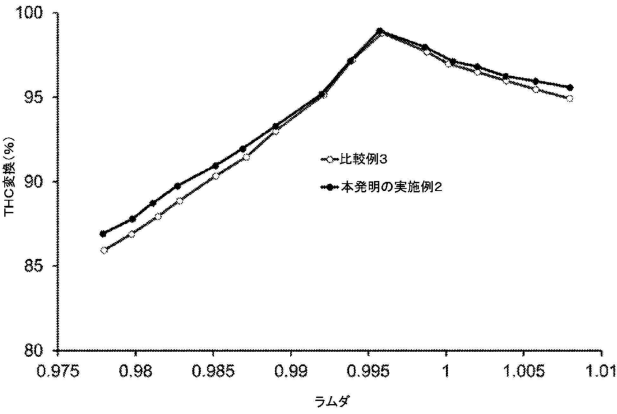
20

30

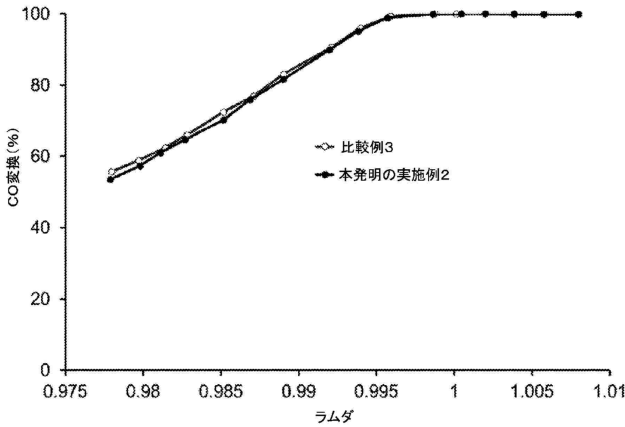
40

50

【図 3 A】

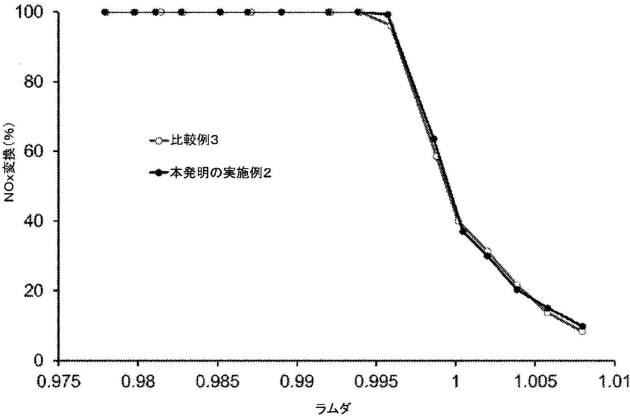


【図 3 B】

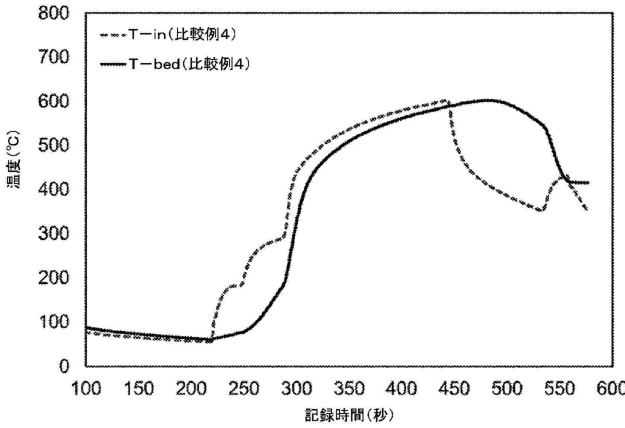


10

【図 3 C】



【図 4 A】



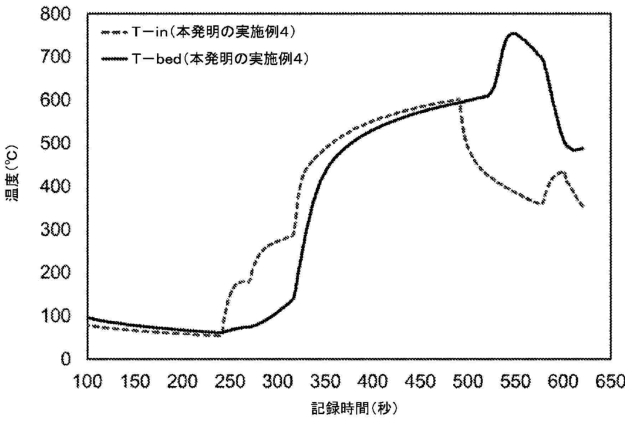
20

30

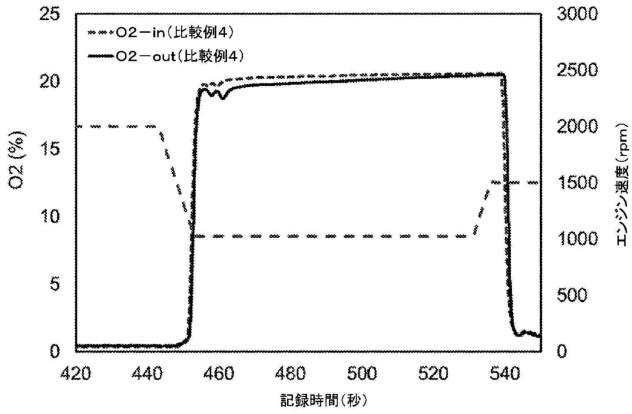
40

50

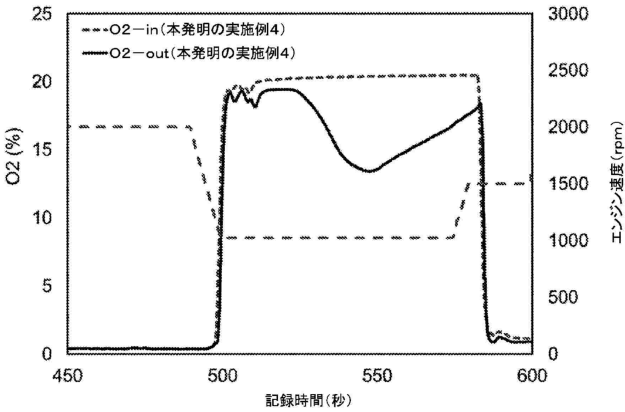
【図 4 B】



【図 5 A】



【図 5 B】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/081336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01D53/94(2006.01)i; B01J23/63(2006.01)i; F01N3/035(2006.01)i; B01D53/86(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)		
IPC: B01D53,B01J23,F01N3		
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)		
CNTXT,DWPLENTXT,ENTXTC,WPABSC:BASF CORP, filter, inlet, outlet, alumina, ceria, manganese, Mn2O, Mn2O7, MnO, MnO2, Mn2O, Mn2O3, Mn3O4, silica, titania, zirconia, calcium oxide, particle?, particulate, calcium carbonate, "PF", aluminosilicate, zeolite, zinc oxide, silicate zeolite, "PM", zinc carbonate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021096841 A1 (BASF CORPORATION) 20 May 2021 (2021-05-20) description, page 1, lines 9-12, page 5, lines 1-36, page 6, lines 1-31, page 12, lines 13-16, and figure 1	1-18
X	WO 2022047134 A1 (BASF CORPORATION) 03 March 2022 (2022-03-03) description, page 26, lines 19-33, page 27, lines 1-33, page 33, lines 3-10 and figure 2	1-18
X	WO 0226379 A1 (OMG AG & CO. KG) 04 April 2002 (2002-04-04) description, page 7, lines 20 to page 12, lines 1-13 and figure 1	1-18
A	CN 113441150 A (NGK. INSULATORS LTD.) 28 September 2021 (2021-09-28) description, paragraphs [0052]-[0061] and figure 3	1-18
A	WO 2020219376 A1 (BASF CORPORATION) 29 October 2020 (2020-10-29) description, page 6, lines 21-36, page 7, lines 1-35, page 8, lines 1-33	1-18
A	WO 2022046389 A1 (BASF CORPORATION et al.) 03 March 2022 (2022-03-03) description, page 3, lines 18-36 and figure 1	1-18
☐ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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
31 May 2023		07 June 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
CHINA NATIONAL INTELLECTUAL PROPERTY ADMINISTRATION 6, Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088, China		LI,Peng
		Telephone No. (+86) 010-53962735

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/081336

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021096841	A1	20 May 2021	EP	4058182	A1	21 September 2022
				US	2022395814	A1	15 December 2022
				BR	112022005879	A2	21 June 2022
				JP	2023502363	A	24 January 2023
				KR	20220095236	A	06 July 2022
WO	2022047134	A1	03 March 2022	BR	112023003300	A2	21 March 2023
				WO	2022047132	A1	03 March 2022
				BR	112023003439	A2	28 March 2023
WO	0226379	A1	04 April 2002	EP	1328343	A1	23 July 2003
				JP	2004509740	A	02 April 2004
				US	2004065078	A1	08 April 2004
				AU	9384101	A	08 April 2002
				US	2009285736	A1	19 November 2009
				BR	0114205	A	07 October 2003
				KR	20030034204	A	01 May 2003
				KR	100605005	B1	28 July 2006
				DE	10048511	A1	18 April 2002
				EP	1250952	A1	23 October 2002
CN	113441150	A	28 September 2021	US	2021299641	A1	30 September 2021
				DE	102021203079	A1	30 September 2021
				JP	2021155276	A	07 October 2021
WO	2020219376	A1	29 October 2020	CN	113710351	A	26 November 2021
				BR	112021019526	A2	07 December 2021
				KR	20210149185	A	08 December 2021
				EP	3959001	A1	02 March 2022
				IN	202127051489	A	11 March 2022
				US	2022154612	A1	19 May 2022
				JP	2022534180	W	28 July 2022
				EP	3959001	A4	18 January 2023
WO	2022046389	A1	03 March 2022	KR	20230052899	A	20 April 2023
				BR	112023003288	A2	21 March 2023

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F O 1 N 3/035(2006.01)
F O 1 N 3/10 (2006.01)

F I

B 0 1 D 53/94 2 8 0
F 0 1 N 3/022 C
F 0 1 N 3/035 A
F 0 1 N 3/10 A

テーマコード (参考)

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シアーニ、アッティリオ

ドイツ連邦共和国 3 0 1 7 3 ハノーファー セリグマンアレー 1

(72)発明者 チェン、チュンユ

中華人民共和国 2 0 1 2 0 6 シャンハイ プドン ニュー エリア ジンキャオ エクスポート プロセッシング ゾーン

(72)発明者 ウー、イエフイ

中華人民共和国 2 0 1 2 0 6 シャンハイ プドン ニュー エリア ジンキャオ エクスポート プロセッシング ゾーン

(72)発明者 デング、チェンガオ

中華人民共和国 2 0 1 2 0 6 シャンハイ プドン ニュー エリア ジンキャオ エクスポート プロセッシング ゾーン

(72)発明者 ドウンブヤ、カリファラ

ドイツ連邦共和国 3 0 1 7 3 ハノーファー セリグマンアレー 1

F ターム (参考)

3G091 AA17 AB03 AB13 BA07 BA38 BA39 GB01W GB04W GB10W

3G190 AA13 BA01 BA26 CA03 CB24

4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB09 BA01Y BA02Y BA03X BA06Y

BA07Y BA08Y BA10Y BA11Y BA14Y BA16Y BA18Y BA19Y BA23Y BA25Y BA28X

BA35Y BA41X BA42Y BA45Y BA46Y BB01 BB02 BB14 BB17 BC05 DA03

DA11 DA12 EA04

4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA04A BA05A BA05B BA07A BA13B

BB04A BB04B BB05B BB06B BB16A BC09A BC13B BC35A BC43A BC43B BC44A

BC51B BC62A BC62B BC71B BC72B CA03 CA09 CA10 CA18 DA06 EA18

EA27 EB12Y EB15Y EB18Y EC02Y EC28 EE06 EE09 FA02 FA06 FB14

FB23 FB30 FC08 ZA01A ZA36A