

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4077199号
(P4077199)

(45) 発行日 平成20年4月16日 (2008. 4. 16)

(24) 登録日 平成20年2月8日 (2008. 2. 8)

(51) Int. Cl.	F I
BO 1 J 23/656 (2006. 01)	BO 1 J 23/64 1 O 4 A
BO 1 J 21/16 (2006. 01)	BO 1 J 21/16 A
BO 1 D 53/86 (2006. 01)	BO 1 D 53/36 F
BO 1 D 53/94 (2006. 01)	BO 1 D 53/36 1 O 4 Z

請求項の数 13 (全 69 頁)

(21) 出願番号	特願2001-554778 (P2001-554778)	(73) 特許権者	591044371
(86) (22) 出願日	平成13年1月16日 (2001. 1. 16)		エンゲルハート・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2003-527951 (P2003-527951A)		ENGELHARD CORPORATI ON
(43) 公表日	平成15年9月24日 (2003. 9. 24)		アメリカ合衆国ニュージャージー州088
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/001260		3 O イセリン・ウッドアベニュー1 O 1
(87) 国際公開番号	W02001/054801	(74) 代理人	100060782
(87) 国際公開日	平成13年8月2日 (2001. 8. 2)		弁理士 小田島 平吉
審査請求日	平成15年11月5日 (2003. 11. 5)	(72) 発明者	ホーク, ジェフリー・ビー
(31) 優先権主張番号	09/493, 347		アメリカ合衆国ニュージャージー州089
(32) 優先日	平成12年1月28日 (2000. 1. 28)		02 ノースブランドズウイック・ルークスト
(33) 優先権主張国	米国 (US)		リート1374
(31) 優先権主張番号	09/758, 132		
(32) 優先日	平成13年1月12日 (2001. 1. 12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 触媒および吸着用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基質上に被覆されている混合物を含んでなる構造物であって、前記混合物が、
 (a) 大気からオゾン、一酸化炭素、酸化窒素および酸化硫黄を除去するのに適用される
 、二酸化マンガン又は非化学量論的二酸化マンガンを含む触媒、
 (b) 重合体バインダー、および
 (c) 粘土、ここで重合体バインダーと粘土は金属基質への触媒の接着力を改善する、
 を含んでなる構造物。

【請求項 2】

前記混合物が更にシリコン重合体を含んでなる請求項 1 記載の構造物。

10

【請求項 3】

前記重合体バインダーがアクリル系ベースの重合体である請求項 1 記載の構造物。

【請求項 4】

前記粘土がアタパルジャイト、モンモリロナイト、ベントナイト、ベーデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、サポナイト、カオリナイト、タルク、マイカおよび合成粘土、ならびにこれらの混合物から成る群から選択される請求項 1 記載の構造物。

【請求項 5】

前記粘土がアタパルジャイトである請求項 1 記載の構造物。

【請求項 6】

前記金属基質がアルミニウムを含んでなる請求項 1 記載の構造物。

20

【請求項 7】

二酸化マンガンを含んでなる触媒組成物の金属基質に対する接着力を向上させる方法であって、

- (a) 触媒組成物を重合体バインダーおよび粘土と組み合わせて混合物を生成させ、そして
(b) 前記混合物を金属基質に塗布する、

工程を含んでなる方法。

【請求項 8】

又、シリコン重合体を工程 (a) の間に触媒材料と組み合わせる請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

重合体バインダーがアクリル系ベースの重合体である請求項 7 記載の方法。

10

【請求項 10】

前記粘土がアタパルジャイト、モンモリロナイト、ベントナイト、ベーデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、サポナイト、カオリナイト、タルク、マイカおよび合成粘土、ならびにこれらの混合物から成る群から選択される請求項 7 記載の方法。

【請求項 11】

前記粘土がアタパルジャイトである請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】

被覆した金属表面が、アルミニウムの自動車のラジエーターを含んでなる大気に接触する基質である請求項 7 記載の方法。

【請求項 13】

構造物が自動車のラジエーター表面を含んでなる請求項 6 記載の構造物。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願)

本出願は、1995年1月20日付けで提出して現時点で放棄した米国連続番号08/376, 332のC-I-Pである1995年3月24日付けで提出して現時点で放棄した米国連続番号08/410, 445のC-I-Pである1995年9月29日付けで提出して現時点で放棄した米国連続番号08/537, 206のC-I-Pである1996年1月19日付けで提出して現時点で放棄した米国連続番号08/589, 182のC-I-P出願である1996年7月16日付けで提出した連続番号08/682, 174のC-I-Pであり、前記出願は全部引用することによって本明細書に組み入れられる。

30

【0002】

(発明の背景)

(発明の分野)

本発明は、大気を清浄化する装置、より詳細には、大気接触表面 (atmosphere contacting surface) を少なくとも1つ含んで成っていてその上に汚染物処理用組成物 (pollution treating composition) を有する運搬手段、そして関連方法および組成物に関する。

【0003】

(関連技術の考察)

40

汚染物制御に関する文献を再吟味することで、一般的アプローチは環境に入る込む廃気流れを反応で清浄化するアプローチであることが分かる。検出または排出されるある種の汚染物または別の汚染物がありにも多量であると、汚染物の源、汚染物の原因または汚染物を含有する廃気流れに焦点を当てる傾向があった。気体流れの処理は大部分がそれが大気に入り込む前に汚染物を減少させる目的で行われている。

【0004】

空気に含まれている望ましくない成分を除去する目的で大気の大気を限られた空間の中に導いてそれを処理することが開示された。しかしながら、環境の中に既に入り込んだ汚染物を処理する努力はほとんど行われておらず、環境はこれ自身が浄化装置であるとされているままであった。環境を順向的に (proactively) 浄化することを開示して

50

いる文献は公知である。米国特許第3, 738, 088号には、運搬手段を可動式浄化装置 (mobile cleaning device) として用いて汚染物を周囲の空気から除去するための空気濾過用アセンブリ (assembly) が開示されている。運搬手段を運転して環境の中を通る時に周囲の空気が浄化されるように前記運搬手段と組み合わせて用いるべき構成要素 (elements) がいろいろ開示されている。特に、空気の流速を制御しかつ空気をいろいろなフィルター手段に送り込むダクティング (ducting) が開示されている。そのようなフィルター手段にはフィルターおよび電子沈澱装置が含まれ得る。非粒子状またはエアロゾル汚染物、例えば一酸化炭素、未燃焼の炭化水素、窒素酸化物および／または硫黄酸化物などの処理で用いるに有用であるとして接触後濾過器 (catalyzed post filters) が開示されている。ドイツ特許 DE 43 18 738 C1にもまた屋外の空気を物理的および化学的に浄化する方法が開示されている。通常のフィルターおよび／または触媒を運ぶのに自動車を用いられているが、それらは前記自動車の作動構成要素 (operational components) を構成しておらず、大気 of 空気を直接浄化する目的で用いられている。

10

【0005】

別のアプローチが米国特許第5, 147, 429号に開示されている。可動式空気媒介空気浄化ステーション (mobile airborne air cleaning station) が開示されている。この特許は、特に、空気を集める操縦可能装置 (dirigible) が備わっていることを特徴とする。この操縦可能装置には中にいろいろな種類の複数の空気浄化装置が備わっている。その開示された空気浄化装置には湿式洗浄装置、濾過機およびサイクロン式スプレー浄化装置 (cyclonic spray scrubbers) が含まれる。

20

【0006】

大気 of 空気を順向的に浄化する目的で開示されたこの上に引用した装置を用いた時の困難さは、新しい追加的装置が必要な点にある。米国特許第3, 738, 088号に開示されている改造運搬手段の場合にもダクティングおよびフィルターを用いる必要があり、それには接触フィルター (catalytic filters) が含まれ得る。

【0007】

Klaus Hager の DE 40 07 965 C2 には、オゾン変換用の銅酸化物と一酸化炭素変換用の銅酸化物とマンガン酸化物の混合物を含んで成る触媒が開示されている。この触媒を自己加熱ラジエーター、オイルクーラーまたはチャージドエアークーラー (charged-air coolers) に被膜として塗布してもよい。この触媒の被膜に耐熱性結合剤 (これもまた気体を透過し得る) を含有させている。前記銅酸化物およびマンガン酸化物はガスマスクフィルターで幅広く用いられるが、水蒸気によって効力が低下すると言った欠点を有することが示されている。しかしながら、自動車の表面は運転中に加熱されて水を蒸発させる。このようにして、そのような触媒を連続的に用いるのは可能である、と言うのは、如何なる乾燥剤 (drying agent) も必要とされていないからである。

30

【0008】

マンガンの酸化物はオゾンから酸素を生成させる酸化に触媒作用を及ぼすことが知られている。オゾンから酸素を生成させる反応に触媒作用を及ぼすいろいろな種類のマンガン化合物および組成物 (アルファ酸化マンガンを包含) が商業的に入手可能であることが開示されている。特に、オゾンから酸素を生成させる反応に触媒作用を及ぼす目的でクリプトメラン (cryptomelane) 形態のアルファ酸化マンガンが用いられることは公知である。

40

【0009】

アルファマンガン酸化物は、文献、例えば1991年の8月25-30日に開催された Division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society New York City Meeting につけられた Symposium on Advances in Zeolite

50

s and Pillared Clay StructuresにO' Youngが提出したHydrothermal Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures、Modern Analytical Techniques for Analysis of Petroleumの348頁から始まる所に開示されている。そのような材料はまたO' Young他の米国特許第5, 340, 562号にも開示されている。追加的に、 α - MnO_2 の形態がMcKenzie、the Synthesis of Birnessite, Cryptomelane, and Some Other Oxides and Hydroxides of Manganese, Mineralogical Magazine、1971年12月、38巻、493-502頁に開示されている。本発明の目的で、 α - MnO_2 にはホランダイト ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、クリプトメラン ($\text{KMn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、マンジロイト ($\text{NaMn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) およびコロナダイト ($\text{PbMn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) が含まれると定義する。O' Youngは、そのような材料は三次元網状組織トンネル構造を有することを開示している [米国特許第5, 340, 562号およびO' Young Hydrothermal Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures (両方とも引用することによって本明細書に組み入れられる)]。本発明の目的で、 α - MnO_2 は2x2トンネル構造を持ちそしてこれにはホランダイト、クリプトメラン、マンジロイトおよびコロナダイトが含まれると考えている。

10

【0010】

20

(発明の要約)

本発明は大気処理する装置、方法および組成物に関する。本発明の目的で、大気は地球を取り巻く大部分の空気の集団であるとして定義する。

【0011】

本発明は、大気処理する装置および関連方法に向けたものであり、これは運搬手段とこの運搬手段を1つの場所から別の場所に大気の中を通して移す手段、例えばモーターなどを含んで成る。この運搬手段は大気に接触する運搬手段の表面を少なくとも1つ含んで成り、前記表面の上に汚染物処理用組成物を位置させる。この大気接触表面は、大気に直接接触している前記運搬手段の一構成要素の表面である。好適で有用な大気接触表面には、車体表面、ウィンドデフレクター (wind deflector) の表面、グリル (grille) の表面、ミラーの背面、および「フードの下に位置する (under the hood)」構成要素の表面が含まれる。好適な大気接触表面は、自動車の車体の中に位置していて典型的にはエンジンの近くに位置する、即ちエンジンコンパートメント (engine compartment) の表面である。この表面は好適には冷却手段の表面であり、これは、冷媒壁付きエンクロージャー (coolant walled enclosure)、例えば管またはハウジングなどの中を通る液体または気体のための流路 (in flow path) と外側表面 [これの上に伝熱を向上させるフィン (fin) が位置する] を含んで成る。好適な大気接触表面はフィン付き外側表面を含んで成り、これをラジエーターの外側表面、空調装置のコンデンサ、ラジエーターファンの表面、エンジンオイルクーラー、トランスミッションオイルクーラー、パワーステアリング流体クーラーおよびエアチャージクーラー (またインタークーラーまたはアフタークーラーとも呼ばれる) から選択する。最も好適な大気接触表面は、空調装置のコンデンサおよびラジエーターの外側表面である、と言うのは、それらは大きな表面積を有しかつ約40℃から135℃、典型的には110℃に及ぶ相対的に高い周囲作動温度 (ambient operating temperatures) を有するからである。

30

40

【0012】

本発明の利点は、汚染物処理用組成物を支えるに有用な大気接触表面が現存する運搬手段の構成要素の表面であり得る点にある。追加的フィルターも汚染物処理用組成物を支える装置も必要としない。従って、本発明の装置および方法は、新車の現存構成要素に取り付け可能であるか或は古車の改造で使用可能である。改造は、自動車を運転して大気の中を

50

通る時に大気中の空気に接触する現存の自動車の表面を適切な汚染物処理用組成物で被覆することを含んで成り得る。

【0013】

本発明は、空気に含まれる汚染物を処理する組成物、方法および製品に向けたものである。そのような汚染物は、典型的に、オゾンを経部当り0から400部、より典型的には1から300部、更により典型的には1から200部 (ppb)、一酸化炭素を経部当り0から30部、より典型的には1から20部 (ppm)、および不飽和炭化水素化合物、例えば C_2 から約 C_{20} のオレフィンおよび部分的に酸化された炭化水素、例えばアルコール、アルデヒド、エステル、エーテル、ケトンなどを2から3000ppb含んで成り得る。処理することができる典型的な炭化水素には、これらに限定するものではないが、プロピレン、ブチレン、ホルムアルデヒドおよび他の空気媒介炭化水素ガスおよび蒸気が含まれる。存在する他の汚染物には窒素酸化物および硫黄酸化物が含まれ得る。オゾンに関するNational Ambient Air Quality Standardは120ppbでありそして一酸化炭素に関するそれは9ppmである。

【0014】

汚染物処理用組成物には、大気中に存在する汚染物を不都合でない材料に変化させる変換に触媒作用を及ぼすに有用な触媒組成物が含まれる。別法として、汚染物を吸着して吸着時にそれを分解させ得るか或は後でさらなる処理を受けさせる目的でそれを貯蔵し得る吸着用組成物を汚染物処理用組成物として用いることも可能である。

【0015】

汚染物を無害な化合物またはあまり有害でない化合物に変化させる時に補助をし得る触媒組成物を用いることができる。有用で好適な触媒組成物には、オゾンから酸素を生成させる反応に触媒作用を及ぼし、一酸化炭素から二酸化炭素を生成させる反応に触媒作用を及ぼしそして／または炭化水素から水と二酸化炭素を生成させる反応に触媒作用を及ぼす組成物が含まれる。二重結合を少なくとも1つ有する炭素数が2から20の低分子量の不飽和炭化水素、例えば C_2 から約 C_8 のモノオレフィンなどの反応に触媒作用を及ぼすために、炭化水素の反応に触媒作用を及ぼす好適な特定の触媒が有用である。そのような低分子量の炭化水素はスモッグの原因になるほど反応性を示すとして識別されてきた。反応を起こし得る特定のオレフィンにはプロピレンおよびブチレンが含まれる。有用で好適な触媒は、オゾンと一酸化炭素の両方の反応、好適にはオゾンと一酸化炭素と炭化水素の反応に触媒作用を及ぼす触媒であり得る。

オゾン

オゾンの処理に有用で好適な触媒組成物には、マンガンの化合物 (Mn_2O_3 および MnO_2 などの如き酸化物を包含) を含んで成る組成物が含まれ、好適な組成物は $\alpha-MnO_2$ を含んで成り、クリプトメランが最も好適である。他の有用で好適な組成物は MnO_2 と CuO の混合物を含有する組成物である。好適な具体的組成物は、 CuO と MnO_2 を含有するホプカライト (hopcalite)、より好適には MnO_2 と CuO と Al_2O_3 を含有するCarulite (商標) (Carus Chemical Co. が販売) を含んで成る組成物である。代替組成物は、耐火性金属酸化物支持体を含んで成っていてこれの上にパラジウム成分が触媒有効量で分散しておりかつまた好適にはマンガン成分も含有する組成物である。また、ジルコニアと酸化マンガンの共沈物である支持体に担持されている貴金属成分、好適には白金成分を含んで成る触媒も有用である。このような共沈支持体の使用は白金成分をオゾンの処理で用いることができることで特に有効であることを確認した。オゾンから酸素への変換をもたらし得る更に別の組成物は、炭素、炭素に担持されているパラジウムまたは白金、二酸化マンガン、Carulite (商標) および／またはホプカライトを含んで成る組成物である。また、耐火性酸化物、例えばアルミナなどに担持させたマンガンも有用であることを確認した。

一酸化炭素

一酸化炭素の処理に有用で好適な触媒組成物には、耐火性金属酸化物である支持体を含んで成っていてこれの上に白金および／またはパラジウム成分、好適には白金成分が触媒有

効量で分散している組成物が含まれる。一酸化炭素の処理に最も有効な触媒組成物は、耐火性金属酸化物、好適にはチタニアに担持されている還元された白金族成分を含んで成る組成物である。有用な触媒作用材料には、白金族成分を包含する貴金属成分が含まれ、これには金属およびこの化合物が含まれる。そのような金属を白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウム、金および／または銀成分から選択してもよい。白金はまた結果としてオゾンの反応にも触媒作用を及ぼすであろう。また、ジルコニアと二酸化マンガンの共沈物である支持体に担持されている貴金属成分、好適には白金成分を含んで成る触媒も有用である。この触媒態様は好適には還元する。一酸化炭素を二酸化炭素に変換し得る他の有用な組成物には炭素、または二酸化マンガンを含んで成る支持体に担持されている白金成分を含有する組成物である。そのような汚染物の処理に好適な触媒は還元された触媒である。二酸化炭素の処理で用いるに有用な別の組成物は、白金族金属成分、好適には白金成分と耐火性酸化物である支持体、好適にはアルミナおよびチタニアと、タングステン成分およびレニウム成分から選択される少なくとも１種の金属成分を好適には金属酸化物の形態で含んで成る組成物である。

10

炭化水素

C₂から約C₂₀のオレフィン、典型的にはC₂からC₈のモノオレフィン、例えばプロピレンなどを包含する不飽和炭化水素および部分的に酸化された炭化水素（示した如き）の処理に有用で好適な触媒組成物は、一酸化炭素の反応に触媒作用を及ぼすに有用であるとして示した種類と同じ種類の組成物であることを確認し、不飽和炭化水素の処理に好適な組成物は還元を受けた白金および／またはパラジウム成分とこの白金成分用支持体である耐火性金属酸化物を含んで成る組成物である。好適な支持体である耐火性金属酸化物はチタニアである。炭化水素を二酸化炭素と水に変化させ得る他の有用な組成物は、炭素、または二酸化マンガンを含んで成る支持体、に担持されている白金成分を含有する組成物である。そのような汚染物の処理に好適な触媒は還元を受けた触媒である。炭化水素の変換で用いるに有用な別の組成物は、白金族金属成分、好適には白金成分、と支持体である耐火性酸化物、好適にはアルミナおよびチタニア、とタングステン成分およびルテニウム成分から選択される少なくとも１種の金属成分を好適には金属酸化物の形態で含んで成る組成物である。白金成分とパラジウム成分を組み合わせると結果としてCOの変換が向上するがコストが高くなり、より大きな変換が望まれていてコストの上昇が受け入れられる場合に最も好適である。

20

30

オゾンと一酸化炭素

オゾンと一酸化炭素の両方を処理し得る有用で好適な触媒は、支持体、例えば耐火性金属酸化物である支持体を含んで成っていてこれの上に貴金属成分が分散している触媒である。この耐火性酸化物である支持体はセリア、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアおよびこれらの混合物から成る群から選択される支持体成分を含んで成っていてもよい。また、貴金属触媒成分用支持体としてジルコニアとマンガン酸化物の共沈物も有用である。最も好適には、そのような支持体を白金成分と共に用いそしてこの触媒を還元を受けた形態にする。このような単一の触媒がオゾンと一酸化炭素の両方を有効に処理することを確認した。他の有用で好適な貴金属成分は、パラジウムおよびまた白金成分から選択される貴金属成分で構成されている成分であり、パラジウムが好適である。支持体であるセリアをパラジウム成分と組み合わせると結果としてオゾンと一酸化炭素の両方の処理に有効な触媒がもたらされる。オゾンと一酸化炭素の両方の処理に有用で好適な他の触媒は、チタニアまたはジルコニアとシリカの組み合わせに担持されている白金族成分、好適には白金成分および／またはパラジウム成分、より好適には白金成分を含有する組成物である。白金成分とパラジウム成分を組み合わせると結果としてCOの変換が向上するがコストが高くなり、より大きな変換が望まれていてコストの上昇が受け入れられる場合に最も好適である。オゾンを酸素に変化させかつ一酸化炭素を二酸化炭素に変化させ得る他の有用な組成物は、炭素、または二酸化マンガンを含んで成る支持体、に担持されている白金成分を含有する組成物である。好適な触媒は還元を受けた触媒である。

40

オゾン、一酸化炭素および炭化水素

50

オゾン、一酸化炭素および炭化水素、典型的には低分子量のオレフィン（ C_2 から約 C_{20} ）、典型的には C_2 から C_8 のモノオレフィンおよび部分的に酸化された炭化水素（示した如き）を処理し得る有用で好適な触媒は、支持体、好適には耐火性金属酸化物である支持体を含んで成っていてこれの上に貴金属成分が分散している触媒である。この耐火性金属酸化物である支持体はセリア、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびこれらの混合物から成る群から選択される支持体成分を含んで成っていてもよく、チタニアが最も好適である。有用で好適な貴金属成分は、白金族成分（パラジウムおよび／または白金成分を包含）から選択される貴金属成分で構成されている成分であり、白金が最も好適である。支持体であるチタニアを白金成分と組み合わせると結果としてオゾン、一酸化炭素および低分子量の気体状オレフィン化合物の処理で最も有効な触媒がもたらされることを見いだした。白金成分とパラジウム成分を組み合わせると結果としてCOの変換と炭化水素の変換が向上するがコストが高くなり、より大きな変換が望まれていてコストの上昇が受け入れられる場合に最も好適である。この白金族成分は適切な還元剤で還元するのが好適である。オゾンを酸素に変化させ、一酸化炭素を二酸化炭素に変化させかつ炭化水素を二酸化炭素に変化させ得る他の有用な組成物は、白金成分を含有していてこれが炭素、二酸化マンガンを含んで成る支持体、またはマンガ酸化物とジルコニアの共沈物を含んで成る支持体に担持されている組成物である。好適な触媒は還元された触媒である。

10

【0016】

前記組成物を大気に接触する少なくとも1つの運搬手段表面に被覆することでこれを適用することができる。特に好適な組成物はオゾン、一酸化炭素および／または低分子量の不飽和オレフィン化合物が周囲条件または周囲作動条件下で起こす分解に触媒作用を及ぼす組成物である。周囲条件は大気の状態である。周囲作動条件は、汚染物処理用組成物を加熱する目的で追加的エネルギーを用いることなく運搬手段を通常に作動させている間の大気接触表面の状態、例えば温度などを意味する。特定の大気接触表面、例えばグリルまたはウィンドデフレクターなどの温度は大気の温度と同じか或は類似している可能性がある。オゾンの反応に触媒作用を及ぼす好適な触媒は、オゾンが $5^{\circ}C$ から $30^{\circ}C$ の如き低い温度範囲の周囲条件下で起こす反応に触媒作用を及ぼし得る触媒であることを確認した。

20

【0017】

大気接触表面の温度は、この表面の下に位置する構成要素が作動する性質を有することから周囲の大気温度よりも高い可能性がある。例えば、好適な大気接触表面は空調装置のコンデンサおよびラジエーターの表面である、と言うのは、それらは大きな表面積を有するからである。運搬手段にエアチャージクーラーが用いられている場合、それらは大きな表面積と周囲温度から $250^{\circ}F$ の作動温度を有することから好適である。通常、そのような構成要素の表面は周囲作動条件中にこれらが作動する性質を有することから周囲環境の温度よりも高い温度レベルにまで上昇する。運搬手段のモーターが温まった後の前記構成要素の温度は典型的に約 $130^{\circ}C$ に及び、典型的には $40^{\circ}C$ から $110^{\circ}C$ の範囲の温度になる。これらの大気接触表面がそのような温度範囲になると、この表面に担持されているオゾン、一酸化炭素および炭化水素用の触媒が示す変換速度の向上に役立つ。エアチャージクーラーの作動温度は約 $130^{\circ}C$ に及び、典型的には $60^{\circ}C$ から $130^{\circ}C$ である。

30

【0018】

いろいろな触媒組成物を組み合わせてもよくそして組み合わせた被膜を大気接触表面に取り付けてもよい。別法として、異なる表面または同じ表面の異なる部分を異なる触媒組成物で覆ってもよい。

40

【0019】

本発明の方法および装置の設計を汚染物が処理を周囲の大気条件下でか或は運搬手段の大気接触表面の周囲作動条件下で受け得るように設計する。本発明は特に自動車の大気接触表面をそのような汚染物を周囲条件下でも分解させるに有効でありかつ典型的には少なくとも $0^{\circ}C$ から、好適には $10^{\circ}C$ から $105^{\circ}C$ 、より好適には $40^{\circ}C$ から $100^{\circ}C$ の運搬手段表面温度で分解させるに適切な触媒で覆うことによりオゾンを処理するのに有用である。一酸化炭素に処理を好適には $40^{\circ}C$ から $150^{\circ}C$ の大気接触表面温度で受けさせる。低

50

分子量の炭化水素、典型的には不飽和結合を少なくとも1つ有する不飽和炭化水素、例えば C_2 から約 C_{20} のオレフィン、典型的には C_2 から C_8 のモノオレフィンに処理を好適には $40^{\circ}C$ から $105^{\circ}C$ の大気接触表面温度で受けさせる。オゾン、一酸化炭素および／または炭化水素の変換パーセントは大気の空気の温度および大気接触表面に対する大気空気の空間速度および大気接触表面の温度に依存する。

【0020】

従って、本発明は、最も好適な態様において、現存の運搬手段、特に自動車に如何なる機械的機能もエネルギー源も加えることなく大気に存在するオゾン、一酸化炭素および／または炭化水素の濃度を少なくとも低下させ得る。追加的に、この触媒作用反応は、そのような自動車の構成要素の表面が受ける通常の周囲作動条件でも起こり、その結果として、自動車の構成も運転方法も全く変える必要はない。

10

【0021】

本発明の装置および方法は一般に大気を処理することに向けたものであるが、密封された空間に入っているある体積の空気を処理する目的で本装置の変形を用いることも意図することは理解されるであろう。例えば、汚染物処理用組成物を担持している大気接触表面を有する自動車を用いて工場、鉱山およびトンネル内の空気を処理することができる。そのような装置にはそのような環境で用いられる運搬手段が含まれ得る。

【0022】

本発明の好適な態様は汚染物の分解を大気接触表面の周囲作動温度で起こさせることに向けたものであるが、また、そのような大気接触表面の周囲温度または周囲作動温度より高い触媒作用反応温度(catalyzed reaction temperature)を有する汚染物を処理するのも望ましい。そのような汚染物には炭化水素および窒素酸化物そして大気接触表面を迂回したか或はそこで処理されなかったいかなる一酸化炭素も含まれる。そのような汚染物に処理を典型的には少なくとも $100^{\circ}C$ から $450^{\circ}C$ の範囲のより高い温度で受けさせてもよい。これは、例えば加熱されている触媒作用表面の補助的使用などで達成可能である。補助的加熱表面は、表面を加熱する補助手段が存在することを意味する。好適な補助的加熱表面は、電気で加熱されている触媒作用モノリス(monolith)、例えば本分野の技術者に知られている種類の電気加熱触媒作用金属ハニカム(honeycomb)などの表面である。電気を自動車に存在する如きバッテリーまたは発電機などで供給してもよい。その触媒組成物は良く知られている如何なる酸化および／または還元用触媒であってもよく、好適には耐火性酸化物である支持体に担持されている貴金属の群、例えば白金、パラジウム、ロジウムなどを含んで成るスリーウェイ触媒(three way catalyst)(TWC)であってもよい。補助的加熱触媒作用表面を運搬手段の大気接触表面と組み合わせて好適には下流で用いて汚染物にさらなる処理を受けさせてもよい。

20

30

【0023】

この上で述べたように、汚染物、例えば炭化水素および／または粒状物質などを吸着した後でそれを酸化するか或は後でそれを除去する吸着用組成物を用いることも可能である。有用で好適な吸着用組成物には、ゼオライト、他のモレキュラーシーブ、炭素、およびIIA族のアルカリ土類金属の酸化物、例えば酸化カルシウムなどが含まれる。炭化水素および粒状物質を $0^{\circ}C$ から $110^{\circ}C$ で吸着させた後、脱離させて、次にそれに触媒作用反応または焼却などによる処理を受けさせてもよい。

40

【0024】

自動車を運転して環境の中を通る時に多大な流速の大気空気にさらされる比較的大きな表面積を有する自動車の面積を被覆するのが好適である。陸上使用の自動車の場合に特に好適な大気接触表面には、ラジエーター、ファンのブレード、空調装置のコンデンサまたは熱交換器、エアチャージクーラー、エンジンオイルクーラー、トランスミッションオイルクーラー、そしてトラックキャブの屋根に取り付けられて用いられる種類のウィンドデフレクターが含まれる。

【0025】

50

この大気接触表面は最も好適にはラジエーターの表面である。このラジエーターは内燃機関の流動性冷媒の冷却が向上するように大きな表面積を有する。触媒をラジエーターの表面に塗布してそれに担持させると、通常はラジエーターの冷却機能に影響をほとんどか或は全く与えることなく、ハニカムのような大きな表面積になると言った利点を得ることができる。このように表面積がハニカムのように大きくなるとハニカム様デザインのラジエーターを通る空気と触媒の接触が最大限になり得る。加うるに、ラジエーターは数多くの自動車で空調装置のコンデンサの後側に位置しており、それによって、空調装置のコンデンサで保護されている。

【0026】

本発明は自動車の大気接触表面を汚染物処理用組成物で被覆する方法を包含する。本発明は、特に、フィン付き構成要素、例えばラジエーター、空調装置のコンデンサおよびエアチャージクーラーなどの上を触媒組成物で被覆する方法を包含する。

10

【0027】

計算により、自動車の交通が込み合っている地域では本発明に従い処理した汚染物に有意な影響を与えるに十分な数の自動車が存在することが示唆される。例えば南カリフォルニアの South Coast Air Quality Management District にはほぼ800万の自動車が存在する。各自動車が1日当たり20マイル走行するとしたならば前記地域内の100フィートの高さの所までに存在する空気の全部がラジエーターの中を1回通るのにかかる時間は1週間であり得ると計算した。

【0028】

20

(好適な態様の詳細な説明)

本発明は、運搬手段を大気の中に運ぶ手段を有する運搬手段と共に用いるに有用な大気浄化装置および方法に関する。この運搬手段が大気の中を移動する時、これに存在して汚染物処理用組成物（例えば触媒または吸着剤）を含んで成る少なくとも1つの大気接触表面が大気の中に接触する。この大気の中に前記汚染物処理用組成物に遭遇すると、空気が運ぶいろいろな汚染物（粒状物および／または気体状汚染物を包含）が前記大気接触表面の上に位置させた汚染物処理組成物によって触媒作用で反応するか或は吸着され得る。

【0029】

本分野の技術者は、運搬手段 (vehicle) は運搬手段を進ませる移動手段、例えば車輪、帆、ベルト、トラックなどが備わっている適切な如何なる運搬手段であってもよいことを理解するであろう。そのような手段の動力は適切な如何なる動力手段で与えられてもよく、そのような動力手段には、化石燃料、例えばガソリンまたはディーゼル燃料など、エタノール、メタノールなどが用いられるエンジン、メタンガスの如き燃料で動力が与えられるガスエンジン、風で駆動する帆またはプロペラなどによる風動力、太陽力または電力、例えばバッテリーで作動する自動車の場合の電力などが含まれる。運搬手段には自動車、トラック、バス、列車、ボート、船、飛行機、飛行船、気球などが含まれる。

30

【0030】

大気接触表面は、運搬手段が大気の中を移動する時に空気に遭遇および接触する適切な如何なる表面であってもよい。自動車 (motor vehicle)、好適には自動車 (cars)、トラックおよびバスなどの場合の接触手段は、好適には、このような運搬手段の前部に位置する表面であり、これは前記運搬手段が前方向に進む時に空気に接触し得る。有用な接触表面は比較的大きな表面積を有するべきである。好適な接触表面は運搬手段の中に少なくとも部分的に封じ込められている表面である。好適な大気接触表面は、フードの下に位置しかつ自動車の車体の中に局在、典型的にはエンジンの近くに位置する表面、即ちエンジンコンパートメントの表面である。この表面は好適には冷却手段の外側表面であり、これは、冷媒壁付きエンクロージャー、例えば管またはハウジングなどの中を通る液体または気体のための流路 (flow path) と外側表面 [これの上に伝熱を向上させるフィンが位置する] を含んで成る。有用な接触表面には、流体 (運搬手段で用いられる液体および／又は気体を包含) を冷却する手段、例えば空調装置のコンデンサ、

40

50

ラジエーター、エアチャージクーラー、エンジンオイルクーラー、トランスミッションオイルクーラー、パワーステアリング流体クーラー、ファンシュラウドおよびラジエーターファンなどの外側表面が含まれ、それらは全部運搬手段のハウジング内に位置していて支えられている。この運搬手段の有用な接触表面外側は、典型的にハウジングの前方に位置して支えられているグリル、または大きなトラックのキャブの屋根に通常支えられているウィンドデフレクターであり得る。このような接触表面が運搬手段の前方向に面する表面、側方向に面する表面または上方向または下方向に面する表面であるのが好適である。そのような前方向に面する表面は運搬手段の前方向に面しており、ラジエーターおよびコンデンサ構成要素のフィンの如き表面は運搬手段の側方向、上方向および下方向に面している。運搬手段の前部から離れて位置して後方向に面するような方向であるが空気に接触する表面、例えばファンのブレードの後表面なども大気接触表面であり得る。飛行機のエンジンの表面、例えば翼、プロペラおよびジェットエンジン部分（タービンのローターおよび／またはステーターを包含）などを被覆することも可能である。

10

【0031】

自動車の好適な大気接触表面は、エンジンを冷却する構成要素、例えば自動車のラジエーター、空調装置のコンデンサ、エアチャージクーラー（またインタークーラーまたはアフタークーラーとしても知られる）、エンジンオイルクーラーおよびトランスミッションオイルクーラーなどの上に位置する表面である。そのような構成要素は典型的に大きな表面積の構造を有し、それに関連して、それらは向上した伝熱を示す。大気の大気と汚染物処理用組成物の接触を最大限にするには表面積が大きい方が有用である。そのような構成要素は全部自動車の技術で良く知られている。Robert Bosch GmbHが1986年に出版した「Bosch Automotive Handbook」、第2版の301-303、320および349-351頁（引用することによって本明細書に組み入れられる）が参考になる。この文献には、ラジエーターとインタークーラーとファンが備わっているトラックディーゼルエンジンが説明されている。そのような構成要素を本発明の汚染物処理用表面（pollutant treating surface）で被覆することができる。ラジエーターおよびインタークーラーは典型的に大気の大気の温度より高い温度で作動する。また、ラジエーターおよびフィンのデザインに関してはTaylor、「The Internal Combustion Engine in Theory and Practice」、第1巻、Thermodynamics、Fluid Flow、Performance、第2版、Rev. The MIT Press、1985の304-306頁が参考になりかつアフタークーラーに関しては392頁が参考になる。この上に示したTaylorの頁は引用することによって本明細書に組み入れら。

20

30

【0032】

また、Society of Automotive Engineers, Inc. が1993年に出版した「1993 Vehicle Thermal Management Systems Conference Proceedings」、SAE P: 263に集められた論文も参考になる。下記の論文を引用することによって本明細書に組み入れる。157頁から始まるEichlsederおよびRaab (Steyr Damlar Puchag) 著の表題が「Calculation and Design of Cooling Systems」のSAE Paper No. 931088、そしてCollette (Valeo Thermique Moteur) 著の「Charge Air Cooler for Passenger Cars」、187頁から始まるKernおよびEitel (Behr GmbH and Co.) 著の表題が「State of the Art and Future Developments of Aluminum Radiators for Cars and Trucks」のSAE Paper No. 931092、RollingおよびCummins (Behr of America, Inc.) およびSchweizer (Behr GmbH & Co.) 著の表題が「Air Mix vs. Cool

40

50

ant Flow to Control Discharge Air Temperature and Vehicle Heating Air Conditioning Systems」のSAE Paper 931112。この上に示した論文に自動車に用いるに適したラジエーター、空調装置およびエアチャージクーラーの構造の説明が含まれている。追加的に、379頁から始まるEl-BouriniおよびChen (Calsonic Technical Center) 著の表題が「Engine Cooling Module Development Using Air Flow Management Techniques」のSAE Paper 931115 (引用することによって本明細書に組み入れら) が参考になる。自動車用途に用いるに有用な典型的なラジエーターおよびコンデンサの構造が説明されている付録1および2に興味を持たれる。また、Smith (Valeo Engine Cooling Inc.) 著の表題が「Durability Concerns of Aluminum Air to Air Charged Coolers」のSAE Paper 931125も参考になり、これにエアチャージクーラーが開示されており、引用することによって本明細書に組み入れられる。

10

【0033】

本分野の技術者は添付図1-7を参照することで本発明を理解することができるであろう。

【0034】

図1に、大気接触表面を含んで成るいろいろな運搬手段構成要素を含有するトラック10を図式的に示す。そのような表面には、グリル12の表面、空調装置のコンデンサ14の表面、エアチャージクーラー25の表面、ラジエーター16の表面およびラジエーターのファン18の表面が含まれる。このトラックにはまた前部の偏向表面22を有するウィンドデフレクター20が取り付けられていることも示す。このようないろいろな構成要素の相対的な位置は運搬手段が異なると異なる可能性があるとして認識する。

20

【0035】

図1から4を参照して、好適な接触表面には、空調装置のコンデンサ14の前部13の表面および側15表面、ラジエーター16の前部17および側19表面、エアチャージクーラー25の相当する表面、そしてラジエーターのファン18の前部21および後部23表面が含まれる。このような表面はトラックのハウジング24の中に位置する。それらは典型的にトラックのフード24の下側にトラックの前部26とエンジン28の間に存在する。空調装置のコンデンサ、エアチャージクーラー、ラジエーターおよびラジエーターのファンはハウジング24またはこのハウジング内のフレーム (示していない) で直接または間接的に支えられている可能性がある。

30

【0036】

図2に、自動車組み立ての図式図を一般的に示す。図1および2に示す相当する構成要素に共通の参照番号を持たせる。この自動車はハウジング30を含んで成る。この自動車の前部32にグリル12が存在し、これはハウジング30の前部で支えられている。空調装置のコンデンサ14、ラジエーター16、およびラジエーターのファン18はハウジング30の内部に位置し得る。

40

【0037】

図1、2および6に示した態様を参照して、グリル12、空調装置のコンデンサ14、エアチャージクーラー25、ラジエーター16、ラジエーターのファン18の前部および後部およびウィンドデフレクター20の前部の中の少なくとも1つの前部および側面に存在する接触表面の上に汚染物処理用組成物を位置させることができる。グリル12のデザインを、トラック10を運転しそしてこれが大気の中を移動する時に空気が通る開口部36を与えるに適切なグリルグリッド (grill grid) 型のデザインにしてもよい。この開口部はグリルグリッド38で限定されている。このグリルグリッド38はグリル前表面40とグリル側表面42を有する。このグリルグリッドの前表面および側表面40および42を大気接触表面として用いてもよく、それらの上に汚染物処理用組成物を位置さ

50

せる。

【0038】

図1および4を参照して、空調装置のコンデンサ14は、空調装置のコンデンサのフィン44を多数含んで成る。追加的に、空調装置の流体をコンデンサ14の中に導く空調流体用導管(air conditioning fluid conduit)46も存在する。この空調装置のフィン44の前表面および側表面、ならびに空調導管46の前表面が大気接触表面であり得、これの上に汚染物処理用組成物を位置させる。示すように、ラジエーターのファン18の前表面21および後表面23の両方が汚染物処理用組成物を支える接触表面であり得る。

【0039】

最も好適な大気接触表面は図3に示す如きラジエーター16の表面である。典型的なラジエーター16は前方のラジエーター表面17、ならびに相当するラジエーター板内に位置する複数の波形ラジエーター板もしくはフィン50またはラジエーター16を貫くフィン通路(fin channels)52を有する。ラジエーター板50の前表面17ならびに側表面および通路52の表面を被覆するのが好適である。ラジエーターはハウジング24または30の中に位置していて少なくともグリル12、好適には空調装置のコンデンサ14によって前方が保護されていることから、ラジエーターが最も好適である。自動車が大気の中を移動する時にフードチャンバ(hood chamber)34の中に空気が入り込むことに加えて、ラジエーターのファン18は空気を通路52の中に引き込んで、空気がその中を流れる。従って、ラジエーター16はグリル12と空調装置のコンデンサ19によって局在および保護されており、ラジエーターのファン18の前方に位置する。追加的に、このラジエーターはこの上に示したように伝熱の目的で大きな表面積を有する。本発明に従い、そのような大きな表面領域の上に汚染物処理用組成物を有効に位置させることができ、かつラジエーターの伝熱機能に有意な悪影響を与えることなくそれを利用することができる。

【0040】

この上で行った説明は特にラジエーター16および空調装置のコンデンサ14の如き装置に存在する大気処理用表面を利用することに向けたものであり、その説明を行ってきた。示したように、大気接触表面はエンジン用流体を冷却する他の適切な手段の上の表面であってもよく、それには、この上に示したエアチャージクーラー25、ならびにエンジンオイルクーラー、トランスミッションオイルクーラーおよびパワーステアリングオイルクーラーなどの如き良く知られた製品が含まれる。そのような冷却手段の全部の共通点は流体が中を通るハウジングまたは導管が存在する点にある。このハウジングは流体が接触する内側表面と典型的には大気に接触する外側表面を有する壁(運搬手段のフレームの中、典型的にはエンジンコンパートメントの中に存在する)を含んで成る。熱をそのようないろいろな装置内の流体から有効に伝達させる目的で、冷却用のハウジングまたは導管の外側表面から伸びるフィンまたは板が存在する。

【0041】

そのような冷却用手段の各々に関する有用で好適な態様を図7に示す。図7は、被覆されているフィン付き冷却用構成要素60の図式的断面図である。この構成要素はハウジングもしくは導管を含んで成り、これはハウジングもしくは導管の壁62で限定されている。この導管の中に流体、例えばオイルまたは冷却用液または空調用流体が通過する通路またはチャンバ64が存在する。そのような流体を参照番号66として示す。前記ハウジングの壁は内側表面68と外側表面70を含んで成る。この外側表面に板またはフィン72が位置していてそれに取り付けられている。本発明に従い、汚染物処理用組成物74を外側表面70とフィンもしくは板72の上に位置させてもよい。運転中、空気の流れが前記汚染物処理用組成物に接触することでいろいろな汚染物が処理を受ける。

【0042】

本出願者は、米国連続番号08/537,208として出願した表題が「Pollution Treating Device and Methods of Making

10

20

30

40

50

the Same」(代理人の処理予定番号3794/3810)の共通譲渡特許出願を引用することによって本明細書に組み入れる。追加的に、本発明の装置の態様およびこれの使用法のいずれにも場合により本明細書に開示する如き取り替え可能汚染物処理装置を更に組み込んでよい。

【0043】

汚染物処理用組成物をまた運搬手段の外側表面に位置させることも可能である。示すように、そのような組成物をグリル12の上に位置させてもよく、そして図1および6に示したトラックの場合には、ウィンドデフレクター20の前方のウィンドデフレクター表面22の上に位置させてもよい。加うるに、ミラー54の前部ならびに前方向に面する多様な表面のいずれに汚染物処理用組成物を位置させてもよい。

10

【0044】

エアチャージクーラー25の使用は、汚染物処理用組成物を支え得るに特に有効な大気接触表面の代表例である。その作動温度は250度Fの如き高い温度に到達し得る。本発明の触媒組成物はそのような温度の時に汚染物であるオゾン、炭化水素および一酸化炭素をより有効に処理し得る。特に、貴金属、例えば白金、パラジウム、金または銀成分などを含有させた組成物が有用である。別法として、本触媒にマンガンの化合物、例えば二酸化マンガンなどと銅の化合物(酸化銅を包含)、例えばCaruliteまたはホプカライトなどを含有させてもよい。

【0045】

運搬手段は、通常運転中、前方向に移動して運搬手段10の前部26が最初に大気の大気に接触する。運搬手段は典型的に空気の中をジェット機の場合には1時間当たり約1,000マイルに及ぶ速度で移動し得る。陸上用運搬手段および水上用運搬手段は典型的に1時間当たり300マイルに及ぶ速度、より典型的には1時間当たり200マイルに及ぶ速度で移動し、自動車の場合には1時間当たり100マイルに及ぶ速度、典型的には1時間当たり5から75マイルの速度で移動する。遠洋航海運搬手段、例えばボートなどは典型的に水の中を1時間当たり30マイルに及ぶ速度、典型的には1時間当たり2から20マイルの速度で移動する。本発明の方法に従い、運搬手段、典型的には自動車または陸が基になった運搬手段が大気の中を移動する時の大気接触表面と大気との相対速度(または面速度)は、1時間当たり0から100マイル、典型的には1時間当たり2から75マイル、自動車の場合、典型的には1時間当たり5から60マイルである。この面速度は汚染物処理用表面に対する空気の速度である。

20

30

【0046】

ラジエーターのファン18が備わっている自動車、例えばトラック10などの場合、この自動車が空気の中を移動する時、前記ファンは大気の大気をグリル12、空調装置のコンデンサ14、エアチャージクーラー25および/またはラジエーター16を通して引き込むことに加えて、そのような構成要素を横切るように空気が通り抜ける。この自動車がアイドリングを行っている時にラジエーターの中に引き込まれる空気の相対面速度は典型的に約5から15mphの範囲である。この自動車が空気の中を移動するにつれてラジエーターのファンがラジエーターの中を通る空気の流速を遅くする。典型的な自動車が空気の中を70mph付近の速度で移動する時の空気の入口面速度は約25mphである。ラジエーターのファンが用いられている自動車のデザインに応じて、自動車が示す面速度は、アイドル中にファンが用いられている時の低速から自動車の速度に相当する面速度の約100%に及ぶ。しかしながら、大気接触表面に対する空気の面速度は典型的にアイドル面速度(idle face velocity)プラス0.1から1.0に等しく、より典型的には運搬手段の速度の0.2から0.8倍である。

40

【0047】

本発明に従うと多量の空気を比較的低い温度で処理することができる。これを運搬手段が大気の中を移動している時に行う。運搬手段に含まれている高い表面積を有する構成要素(ラジエーター、空調装置のコンデンサおよびチャージクーラーを包含)は典型的に空気の流れに遭遇する前方の大きな表面積を有する。しかしながら、このような装置は比

50

較的細く、深さの範囲は典型的に1インチの約3/4から約2インチに及ぶ深さであり、深さの範囲は通常3/4から1.5インチである。そのような装置の前表面に接触する大気の空気の線速度は典型的に1時間当たり20マイルに及び、より典型的には5から15マイルの範囲である。空気が運搬手段の触媒作用構成要素を横切るように通る時に処理を受ける空気の量の指標を通常は空間速度、より正確には1時間当たりの体積空間速度 (volume hourly space velocity) (VHSV) と呼ぶ。これを、触媒作用製品の体積を横切って通る空気の体積 (触媒作用構成要素の体積に相当) / 時間として測定する。この基準は1時間当たりの空気の立方フィートを触媒基質の立方フィートで割った値である。この触媒基質の体積は、空気が流れる方向の深さまたは軸方向の長さ前方の面積を掛けた値である。別法として、1時間当たりの体積空間速度は、処理を受けさせる触媒作用製品の体積を基準にした触媒体積の数値/時である。本発明の触媒作用構成要素の軸方向の深さは比較的浅いことから、空間速度は相対的に高い。本発明に従う処理を受けさせることができる空気の1時間当たりの体積空間速度は1時間当たり100万以上であり得る。そのような構成要素の1つに面する空気の面速度が1時間当たり5マイルであるとする、結果として、空間速度は300,000/時の如く高くなり得る。本発明に従い、触媒の設計を、大気に含まれている汚染物を250,000から750,000、典型的には300,000から600,000/時の如き高い範囲の空間速度で処理するように行う。これは、周囲温度が比較的低くかつ本発明に従う汚染物処理用組成物を含有させた運搬手段の構成要素の周囲作動温度が比較的低い時でも達成される。

10

20

【0048】

大気接触表面の周囲作動温度は、それらが運搬手段内の加熱源の近くに位置するか或は運搬手段の部品を冷却する機能を果たす構成要素の表面であるかに応じて多様であり得る。しかしながら、グリル12、ウィンドデフレクター20の如き接触表面は周囲条件下にある。冷却手段は、典型的な作動中、周囲の大気温度より高い温度で作動し、空調装置のコンデンサ14、ラジエーター16およびエアチャージクーラー25などの表面の如き接触表面は130℃に及ぶ範囲、典型的には105℃に及ぶ範囲、典型的には10℃から105℃、より典型的には40℃から100℃の範囲になり、10℃から75℃であり得る。エアチャージクーラー25は典型的に75℃から130℃の温度で作動する。接触表面の量は、空調装置のコンデンサ、ラジエーターおよびエアチャージクーラーの場合の典型的な20から2,000平方フィートからファンのブレード18の場合の前表面と後表面を考慮した時の典型的な0.2から約40平方フィートに及んで多様であり得る。

30

【0049】

この汚染物処理用組成物は好適には触媒作用組成物または吸着用組成物である。有用で好適な触媒組成物は、空気が表面に接触する時の空気の空間速度および接触地点の表面の温度において目標の汚染物の反応を触媒作用で起こさせ得る組成物である。このような触媒作用反応は典型的に0℃から130℃、より典型的には20℃から105℃、更により典型的には約40℃から100℃の大気接触表面温度範囲で起こるのであろう。反応がいくらか起こる限り反応の効率には制限がない。好適には、変換効率 (conversion efficiency) が少なくとも1%であるようにするが、変換効率ができるだけ高くなるようにする。有用な変換効率は好適には少なくとも約5%、より好適には少なくとも約10%である。好適な変換率は個々の汚染物および汚染物処理用組成物に依存する。大気接触表面に付着させた触媒作用組成物でオゾン进行处理する場合には、変換効率が約30-40%を超え、好適には50%を超え、より好適には70%を超えるようにするのが好適である。一酸化炭素の場合の好適な変換率は30%を超え、好適には50%を超える。炭化水素および部分的に酸化した炭化水素の場合の好適な変換効率は少なくとも10%、好適には少なくとも15%、最も好適には少なくとも25%である。特に大気接触表面が約110℃に及ぶ周囲作動条件下の時にはそのような変換率が好適である。このような温度は運搬手段の大気接触表面 (ラジエーターおよび空調装置のコンデンサの表面を包含) が通常の作動中に典型的に経験する表面温度である。この大気接触表面に例えば電気加

40

50

熱触媒作用モノリス、グリッド、スクリーン、金網などを取り付けることでそれを補助的に加熱する場合には、変換効率が90%を超え、より好適には95%を超えるようにするのが好適である。この変換効率は、空気に含まれている個々の汚染物が触媒組成物の存在下で反応したモルパーセントを基準にした効率である。

【0050】

オゾン処理用触媒組成物にはマンガンの化合物（二酸化マンガンを含む）を含有させ、前記二酸化マンガンは非化学量論的二酸化マンガン〔例えば $\text{MnO}_{(1.5-2.0)}$ 〕および／または Mn_2O_3 が含まれる。好適な二酸化マンガン（これを通常は MnO_2 と呼ぶ）は、マンガン対酸化物のモル比が約1.5から2.0の化学式で表され、例えば Mn_8O_{16} などで表される。オゾン処理用触媒組成物中に二酸化マンガン MnO_2 を100重量パーセントに及んで用いることができる。利用可能な代替組成物は二酸化マンガンと酸化銅単独または酸化銅とアルミナの如き化合物を含んで成る組成物である。

10

【0051】

有用で好適な二酸化マンガンはアルファ二酸化マンガンであり、このマンガン対酸素のモル比は通常1から2である。有用なアルファ二酸化マンガンをO' Young他の米国特許第5,340,562号、また1991年の8月25-30日に開催されたDivision of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society New York City MeetingにかけられたSymposium on Advances in Zeolites and Pillared Clay StructuresにO' Youngが提出したHydrothermal Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structuresの342頁から始まる所、そしてMcKenzie, the Synthesis of Birnessite, Cryptomelane, and Some Other Oxides and Hydroxides of Manganese, Mineralogical Magazine、1971年12月、38巻、493-502頁に開示されている。本発明の目的で、好適なアルファ二酸化マンガンは2x2トンネル構造物であり、これはホランダイト（ $\text{BaMn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）、クリプトメラン（ $\text{KMn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）、マンジロイト（ $\text{NaMn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）およびコロナダイト（ $\text{PbMn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）であり得る。

20

【0052】

本発明の二酸化マンガンの表面積は、BET N_2 吸着で測定して、好適には $150\text{m}^2/\text{g}$ より大きく、より好適には $200\text{m}^2/\text{g}$ より大きく、より好適には $220\text{m}^2/\text{g}$ より大きい。その上限は $300\text{m}^2/\text{g}$ 、 $325\text{m}^2/\text{g}$ または $350\text{m}^2/\text{g}$ の如く高い可能性がある。好適な材料は $200-350\text{m}^2/\text{g}$ 、好適には $200-275\text{m}^2/\text{g}$ 、最も好適には $220-250\text{m}^2/\text{g}$ の範囲の材料である。本組成物に好適には以下に記述する如き結合剤（binder）を含有させ、好適な結合剤は高分子量の結合剤である。本組成物に更に貴金属成分を含有させてもよく、好適な貴金属成分は貴金属の酸化物、好適には白金族金属の酸化物、最も好適にはパラジウムまたは白金の酸化物であり、これらをまたパラジウムブラックまたは白金ブラックとも呼ぶ。パラジウムもしくは白金ブラックの量はマンガン成分と貴金属成分の重量を基準にして0から25%の範囲にしてもよく、有用な量は約1から25、および5から15重量%の範囲である。

30

40

【0053】

クリプトメラン形態のアルファ酸化マンガンを含んで成る組成物（また高分子量の結合剤も含有する）を用いると結果としてオゾン〔これは10億部当たり0から400部（ppb）の濃度範囲で存在しかつラジエーターを横切る空気の流れは300,000から650,000／時の空間速度で動く〕の変換率は50%を超え、好適には60%を超え、最も好適には75-85%になり得ることを確認した。前記クリプトメランの一部を、25重量%以下、好適には15-25重量%のパラジウムブラック（PdO）に置き換えると、粉末反応槽を用いた場合、上述した条件下のオゾン変換率は95-100%の範囲になる。

50

【0054】

好適なクリプトメラン二酸化マンガンはカリウムを典型的には K_2O として1.0から3.0重量パーセント有し、2から10、好適には5nm未満の範囲の結晶子サイズを有する。これに焼成を250℃から550℃、好適には500℃未満から300℃を超える範囲の温度で少なくとも1.5時間、好適には少なくとも2時間から約6時間に及んで受けさせてもよい。

【0055】

好適なクリプトメランの製造はこの上で引用した論文およびO'YoungおよびMcKenzieの特許の記述に従って実施可能である。このクリプトメランの製造はマンガン塩 $[MnCl_2, Mn(NO_3)_2, MnSO_4]$ および $Mn(CH_3COO)_2$ から成る群から選択される塩を包含]と過マンガン酸塩化合物の反応で実施可能である。過マンガン酸カリウムを用いるとクリプトメランが生じ、過マンガン酸バリウムを用いるとホランダイトが生じ、過マンガン酸鉛を用いるとコロナダイトが生じ、そして過マンガン酸ナトリウムを用いるとマンジロイトが生じる。本発明で用いるに有用なアルファマンガンはホランダイト、クリプトメラン、マンジロイトまたはコロナダイト化合物の中の1つ以上を含有し得ると認識している。クリプトメランを製造する時でも他の金属イオン、例えばナトリウムなどを少量存在させてもよい。有用なアルファ二酸化マンガン製造方法がこの上で引用することによって組み入れた文献に記述されている。

【0056】

本発明に従って用いるに好適なアルファマンガンはクリプトメランである。好適なクリプトメランは「純粋な」、即ち特に表面に無機アニオンを実質的に含まないクリプトメランである。そのようなアニオンには、クリプトメランを生成させる方法中に導入された塩化物、硫酸塩および硝酸塩が含まれ得る。純粋なクリプトメランを製造する代替方法は、カルボン酸マンガン、好適には酢酸マンガンと過マンガン酸カリウムを反応させる方法である。焼成を受けさせておいたそのような材料の使用が「純粋」であることを見いだした。無機アニオンを含有する材料を用いると結果としてオゾンから酸素への変換が約60%以下になってしまう可能性がある。「純粋な」表面を有するクリプトメランを用いると結果として約80%に及ぶ変換率が得られる。

【0057】

そのようなカルボン酸塩は焼成過程に焼失すると考えている。しかしながら、無機アニオンは焼成中でも表面に残存する。硫酸塩の如き無機アニオンは水溶液または若干酸性の水溶液による洗浄で除去可能である。前記アルファ二酸化マンガンは好適には「純粋な」アルファ二酸化マンガンである。クリプトメランを約60℃から100℃で約30分間洗浄すると硫酸塩アニオンが有意量で除去され得る。このような洗浄によってまた存在するカリウムの濃度も低くなる。硝酸塩アニオンも同様な様式で除去可能である。このような「純粋な」アルファ二酸化マンガンは図19に示す如きIRスペクトルを示しかつ図20に示す如きX線回折(XRD)パターンを示すことを特徴とする。そのようなクリプトメランの表面積は好適には $200m^2/g$ を超え、より好適には $250^2/g$ を超える。最も好適なクリプトメランが示したIRスペクトル(図19に示す)の再吟味は、炭酸塩、硫酸塩および硝酸塩基に割り当てられるピークが存在しないことを特徴とする。炭酸塩基が存在する時に予測されるピークは1320から1520の波数の範囲に現れ、そして硫酸塩基のピークは950から1250の波数の範囲の所に現れる。図20は、実施例23で調製した高表面積のクリプトメランが示した粉末X線回折パターンである。本発明で用いるに有用なクリプトメランが示すX線パターンは、結晶子のサイズが小さい(～5-10nm)ことから幅広いピークを示すことを特徴とする。CuK $_{\alpha}$ 放射線を用いた時にクリプトメランが示したおおよそのピーク位置($\pm 0.15^\circ 2\theta$)およびおおよその相対強度(± 5)は、図20に示すように、 2θ /相対強度-12.1/9; 18/9; 28.3/10; 37.5/100; 41.8/32; 49.7/16; 53.8/5; 60.1/13; 55.7/38および68.0/23である。

【0058】

10

20

30

40

50

本発明で用いるに有用なクリプトメランを製造する好適な方法は、酸性のマンガン塩水溶液と過マンガン酸カリウム溶液を混合することを含んで成る。その酸性のマンガン塩溶液のpHを好適には0.5から3.0にするが、普通の任意の酸、好適には酢酸を0.5から5.0モル規定、より好適には1.0から2.0モル規定の濃度で用いてそのような酸性にしてもよい。この混合物はスラリーを生成し、これを50℃から110℃の範囲の温度で攪拌する。このスラリーを濾過した後、その濾液を75℃から200℃の範囲の温度で乾燥させる。その結果得られるクリプトメラン結晶は典型的に200m²/gから350m²/gの範囲の表面積を有する。

【0059】

二酸化マンガンを含んで成る別の有用な組成物は、二酸化マンガンと少量のシリカを典型的には二酸化マンガンとシリカの重量を基準にして2%以下、より典型的には1%以下、好適には0.4から0.8%の量で含んで成る組成物である。シリカをそのような好適な量で存在させるとこれは二酸化マンガン、特にクリプトメラン形態の二酸化マンガンの結晶形態に影響を与えることを確認した。シリカを特に好適な範囲の量で少量存在させると本発明の組成物が特定の利点を示すようになり得ると考えている。シリカを存在させると、本組成物を特に基質の被膜、例えばラジエーターの被膜として用いる時に、組成物はより疎水性を示すようになると考えている。2番目として、二酸化マンガンを含んで成るコーティング組成物にシリカを存在させるとpHが高くなることで二酸化マンガンとラテックスである結合剤の適合性に役立つと考えている。コーティング材料として用いるに好適で有用な組成物はクリプトメランとシリカを含んで成る組成物である。そのような材料に含有させるクリプトメランは、表面積が200から340、好適には220から250m²/gで、カリウムの重量パーセントが1から3%で、硫黄が0.1%未満で、強熱時の測定損失量（主に水分による）が13から18重量%のクリプトメランである。この組成物のpHは約3である。表面積の測定をBET窒素吸着脱離試験で行う。硫黄の量が減少するにつれて典型的にはpHが若干高くなる。加うるに、典型的には、存在するカリウムの量に伴ってpHが高くなり、好適なカリウム量は1.2から2.8重量パーセントである。

【0060】

他の有用な組成物は、二酸化マンガンと場合により酸化銅とアルミナと少なくとも1種の貴金属成分、例えば白金族金属など〔これを二酸化マンガンおよび酸化銅およびアルミナ（存在させる場合）に担持させる〕を含んで成る組成物である。有用な組成物は、二酸化マンガンを100重量パーセント以下、即ち40から80重量パーセント、好適には50から70重量パーセントと酸化銅を10から60、典型的には30から50重量パーセント含有する組成物である。有用な組成物は、ホブカライト（これは二酸化マンガンが約60パーセントで酸化銅が約40パーセントである）を含有する組成物、そしてCarulite（商標）200（Carus Chemical Co. が販売）（これは二酸化マンガンを60から75重量パーセント、酸化銅を11から14パーセントおよび酸化アルミニウムを15から16パーセント含有すると報告されている）を含有する組成物である。このCarulite（商標）の表面積は約180m²/gであると報告されている。Carulite（商標）に焼成を450℃で受けさせると表面積が約50パーセント（50%）小さくなるが、活性は有意な影響を受けない。マンガン化合物に焼成を300℃から500℃、より好適には350℃から450℃で受けさせるのが好適である。焼成を550℃で行うと表面積およびオゾン処理活性が大きく失われてしまう。酢酸と共にボールミルにかけ（ball milling）た後のCarulite（商標）に焼成を受けさせそしてこれを基質に被覆すると、この被膜と基質の接着力が向上し得る。

【0061】

他のオゾン処理用組成物は二酸化マンガン成分と貴金属成分、例えば白金族金属成分を含んで成る組成物であり得る。両方の成分とも触媒活性を示すが、二酸化マンガンはまた前記貴金属成分を担持し得る。この白金族金属成分は好適にはパラジウムおよび／または白金成分である。白金族金属化合物の量を好適には本組成物の約0.1から約10重量パー

10

20

30

40

50

セント（白金族金属の重量を基にして）の範囲にする。白金を存在させる時には、この量を好適には0.1から5重量パーセントにし、汚染物処理用触媒の体積を基にした有用で好適な量は、支持製品（supporting article）の体積を基準にして約0.5から約70g／立方フィートの範囲である。パラジウム成分の量を好適には本組成物の約2から約10重量パーセントの範囲にし、汚染物処理用触媒の体積を基にした有用で好適な量は約10から約250g／立方フィートの範囲である。

【0062】

有用で好適ないろいろな汚染物処理用触媒組成物、特に触媒活性成分、例えば触媒作用貴金属成分などを含有させた組成物に、適切な支持体材料、例えば耐火性酸化物である支持体を含めてもよい。好適な耐火性酸化物はシリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニア、クロミアおよびこれらの混合物から成る群から選択可能である。この支持体はより好適にはアルミナ、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、シリカージルコニア、アルミナシリケート（alumina silicates）、アルミナジルコニア、アルミナクロミアおよびアルミナーセリアから成る群から選択される少なくとも1種の高い表面積を有する活性化（activated）化合物である。このような耐火性酸化物の形態は適切な形態であってもよく、そのような形態には、粒子サイズが典型的に約0.1から約100、好適には1から10μmの範囲のバルク（bulk）粒子形態、または粒子サイズが約1から約50、好適には約1から約10nmの範囲のゾル形態が含まれる。支持体である好適なチタニアゾルは、粒子サイズが約1から約10、典型的には約2から5nmの範囲のチタニアを含んで成るゾルである。

【0063】

また、酸化マンガンとジルコニアの共沈物も好適な支持体として有用である。この組成物の製造は米国特許第5,283,041号（引用することによって本明細書に組み入れられる）に示されている如く実施可能である。簡単に述べると、この共沈支持体材料は好適にはマンガンとジルコニウム金属を重量を基にして5:95から95:5、好適には10:90から75:25、より好適には10:90から50:50、最も好適には15:85から50:50の比率で含んで成る。有用で好適な態様はMnとZrを20:80の重量比で含んで成る。米国特許第5,283,041号に酸化マンガン成分とジルコニア成分の共沈物を製造する好適な方法が記述されている。米国特許第5,283,041号に示されているように、ジルコニア酸化物と酸化マンガンの材料の調製は、適切な酸化ジルコニウム前駆体、例えばオキシ硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウムまたはオキシ硫酸ジルコニウムなどの水溶液と適切な酸化マンガン前駆体、例えば硝酸マンガン、酢酸マンガン、二塩化マンガンまたは二臭化マンガンなどを混合し、塩基、例えば水酸化アンモニウムなどを8-9のpHを得るに十分な量で添加し、結果として生じた沈澱物を濾過し、水で洗浄した後、450-500℃で乾燥させることで実施可能である。

【0064】

オゾン処理用触媒で用いるに有用な支持体を耐火性酸化物である支持体、好適にはアルミナおよびシリカーアルミナから選択し、より好適な支持体はシリカ含有量が約1から10重量%でアルミナ含有量が90から99重量%のシリカーアルミナ支持体である。

【0065】

一酸化炭素処理用白金族金属含有触媒で用いるに有用な耐火性酸化物である支持体をアルミナ、チタニア、シリカージルコニアおよびマンガンージルコニアから選択する。一酸化炭素処理用触媒組成物に好適な支持体は、米国特許第5,145,825号に示されている如きジルコニアーシリカ支持体、米国特許第5,283,041号に示されている如きマンガンージルコニア支持体および高表面積のアルミナである。一酸化炭素の処理ではチタニアが最も好適である。チタニアである支持体に担持されている還元を受けた触媒を用いると還元を受けていない相当する触媒を用いた時に比べて一酸化炭素の変換率が高くなった。

【0066】

炭化水素、例えば低分子量の炭化水素、特に炭素数が約2から約20、典型的には炭素原子数が2から約8の低分子量オレフィン系炭化水素、ならびに部分的に酸化された炭化水素を処理する時に用いる触媒の支持体を好適にはアルミナおよびチタニアを包含する耐火性金属酸化物から選択する。一酸化炭素の処理で用いる触媒の場合と同様に、還元を受けた触媒を用いると結果として炭化水素の変換率が高くなる。特に好適に有用であることを確認した支持体はチタニアである、と言うのは、これを用いると結果として向上したオゾン変換率ばかりでなく一酸化炭素および低分子量のオレフィンの有意な変換率をもたらす触媒組成物が得られるからである。また、高表面積で巨視孔の耐火性酸化物、好ましくは表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、好適には約150から350、好ましくは200から300、より好適には225から275 $\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で、水銀間隙率測定 (porosometry) を基に測定した間隙率が 0.5 cc/g より大きく、典型的には0.5から4.0、好適には約1から2 cc/g の範囲で、粒子サイズが0.1から $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のアルミナおよびチタニアも有用である。有用な材料は、表面積が約 $260\text{ m}^2/\text{g}$ で間隙率が1.4から1.5 cc/g のVersal GLアルミナであり、これをLa Roche Industriesが供給している。

【0067】

一酸化炭素および／または炭化水素の処理で用いる白金族金属、好適には白金および／またはパラジウムに好適な耐火性支持体は二酸化チタンである。このチタニアはバルク粉末形態でか或は二酸化チタンゾルの形態で使用可能である。また、ナノ粒子サイズ (ナノメートル) のチタニアも有用である。このような触媒組成物の調製は、白金族金属を好適には溶液の形態、例えば硝酸白金などの溶液の形態でチタニアゾル (このゾルが最も好適である) と共に液状媒体に添加することで実施可能である。次に、その得られたスラリーを適切な基質、例えば大気処理用表面、例えばラジエーター、金属モノリス基質またはセラミック基質などに被覆してもよい。好適な白金族金属は白金化合物である。この上に示した手順で得た白金とチタニアのゾルである触媒は一酸化炭素および／または炭化水素の酸化に対して周囲作動温度で高い活性を示す。前記チタニアゾルと一緒にしてもよい白金成分以外の金属成分には金、パラジウム、ロジウム、銀成分およびこれらの混合物が含まれる。白金族成分、好適には白金成分がチタンに担持されていて還元を受けた触媒が一酸化炭素の処理で用いるに好適であることが示され、これはまた炭化水素、特にオレフィン系炭化水素の処理で用いるにも有用で好適であることを確認した。

【0068】

好適な支持体であるチタニアゾルは粒子サイズが約1から約10、典型的には約2から5 nm の範囲のチタニアを含んで成るゾルである。

【0069】

好適なバルクチタニアの表面積は約25から $120\text{ m}^2/\text{g}$ 、好適には50から $100\text{ m}^2/\text{g}$ で粒子サイズは約0.1から $10\text{ }\mu\text{m}$ である。好適な具体的バルクチタニア支持体の表面積は $45-50\text{ m}^2/\text{g}$ で粒子サイズは約 $1\text{ }\mu\text{m}$ であり、これをDeGussaがP-25として販売している。ナノ粒子サイズの有用なチタンの粒子サイズは約5から100、典型的には10以上から約50 nm の範囲である。

【0070】

好適な支持体であるシリカ-ジルコニアのシリカ含有量は1から10パーセントでジルコニア含有量は90から99パーセントである。好適な支持体粒子は、これの上に存在させる触媒作用金属成分1種または2種以上が示す分散性が向上するように高い表面積を有し、例えば1グラム当たり100から500平方メートル ($\text{ m}^2/\text{g}$) の表面積、好適には150から $450\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好適には200から $400\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する。好適な耐火性金属酸化物である支持体はまた高い間隙率を有し、例えば1グラム当たり約0.75から1.5立方センチメートル ($\text{ cm}^3/\text{g}$)、好適には約0.9から $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ の間隙率を有し、その孔の半径は約145 nm 以下であり、前記間隙率の少なくとも約50%の孔サイズ範囲は半径が5から100 nm の孔で与えられている。

【0071】

有用なオゾン処理用触媒は、適切な支持体、例えば耐火性酸化物である支持体などの上に分散している少なくとも1種の貴金属成分、好適にはパラジウム成分を含んで成る触媒である。この組成物の支持体、例えば耐火性酸化物支持体に担持されている貴金属の含有量は、貴金属（金属であり、酸化物ではない）と支持体の重量を基準にして0.1から20.0重量パーセント、好適には0.5から15重量パーセントである。パラジウムの場合にはこれを好適には2から15、より好適には5から15、更により好適には8から12重量パーセントの量で用いる。白金の場合にはこれを好適には0.1から10、より好適には0.1から5.0、更により好適には2から5重量パーセントの量で用いる。オゾンから酸素を生成させる反応に触媒作用を及ぼそうとする時にはパラジウムが最も好適である。その支持体材料をこの上に示した群から選択してもよい。好適な態様では、この上に示した如きバルクなマンガン成分を追加的に存在させてもよい、或は貴金属、好適にはパラジウム成分の支持体と同じか或は異なる支持体である耐火性酸化物の上に分散させたマンガン成分を追加的に存在させてもよい。マンガン成分を本汚染物処理用組成物中にパラジウムとマンガン金属の重量を基準にして80重量パーセント以下、好適には50重量パーセント以下、より好適には1から40重量パーセント、更により好適には5から35重量パーセントの量で存在させてもよい。特に明記しない限り、マンガン成分を好適には約2から30、好ましくは2から10重量パーセント存在させる。このような触媒の充填量を、パラジウムが触媒体積1立方フィート当たり20から250グラム、好適には約50から250グラム（g／立方フィート）になるような充填率にする。この触媒の体積は完成した触媒組成物の全体積であり、従って、気体流路によって与えられる間隙空間部を包含する空調装置コンデンサもしくはラジエーターの全体積を包含する。一般にパラジウムの充填率を高くすればするほどオゾンの変換率が高くなる、即ち処理を受けさせた空気流れに存在するオゾンの分解パーセントが大きくなる。

【0072】

アルミナである支持体に担持させたパラジウム／マンガン触媒組成物を用いて約40℃から50℃の温度で達成したオゾンから酸素への変換率は、オゾンの濃度が0.1から0.4ppmで面速度が1時間当たり約10マイルの場合、約50モルパーセントであった。白金がアルミナに担持されている触媒を用いた時に達成した変換率はより低かった。

【0073】

特に興味の持たれる事項は、上述した酸化マンガンとジルコニアの共沈生成物を含んで成る支持体を用いて貴金属、好適には白金およびパラジウムから選択される貴金属、最も好適には白金を担持する使用である。白金をそのような共沈支持体に担持させて用いた時に特に有効であることを確認した点でそれに特に興味が持たれる。白金の量は白金金属と共沈支持体を基準にして0.1から6、好適には0.5から4、より好適には1から4、最も好適には2から4重量パーセントの範囲であってもよい。オゾンの処理で白金を用いる時にはこれをそのような支持体に担持させた時に特に有効であることを確認した。加うるに、以下に考察する如く、このような触媒は一酸化炭素の処理でも有用である。そのような貴金属は好適には白金でありそしてこの触媒に還元を受けさせる。

【0074】

オゾンから酸素への変換に触媒作用を及ぼそうとする時に用いるに有用な他の触媒が米国特許第4,343,776号および4,405,507号（両方とも引用することによって本明細書に組み入れられる）に記述されている。有用で最も好適な組成物が1994年2月25日付けで提出した共通譲渡の米国連続番号08／202,397（現在では表題が「Light Weight, Low Pressure Drop Ozone Decomposition Catalyst for Aircraft Applications」の米国特許第5,422,331号である）（引用することによって本明細書に組み入れら）に開示されている。オゾンから酸素への変換をもたらし得る更に別の組成物は、炭素、および炭素に担持されているパラジウムまたは白金、二酸化マンガン、Carulite（商標）および／またはホブカライトを含んで成る組成物である。また、耐火性酸化物、例えばこの上に示した酸化物などに担持させたマンガンも有用である

ことを確認した。

【0075】

一酸化炭素処理用触媒は、好適には、少なくとも1種の貴金属成分、好適には白金および／またはパラジウム成分から選択される成分、最も好適には白金成分を含んで成る触媒である。白金成分とパラジウム成分を組み合わせるとCO変換率が向上するがコストが高くなり、より高い変換率が望まれていてコストの上昇が受け入れられる時に最も好適である。この組成物の適切な支持体、例えば耐火性酸化物である支持体に担持されている貴金属成分の含有量は、0.01から20重量パーセント、好適には0.5から15重量パーセントであり、この貴金属の量は貴金属（貴金属であり、金属成分ではない）と支持体の重量を基準にした量である。白金が最も好適であり、これを好適には0.01から10重量パーセント、より好適には0.1から5重量パーセント、最も好適には1.0から5.0重量パーセントの量で用いる。パラジウムも有用であり、これを2から15、好適には5から15、更により好適には8から12重量パーセントの量で用いる。好適な支持体はチタニアであり、この上に示した如きチタニアゾルが最も好適である。この触媒をモノリス型構造物、例えばラジエーターなどまたは他の大気接触表面上に充填する場合、この触媒充填率を白金が触媒体積1立方フィート当たり好適には約1から150、より好適には10から100グラム（g／立方フィート）になりそして／またはパラジウムが触媒体積1立方フィート当たり20から250、好適には50から250グラムになるような充填率にする。白金とパラジウムを組み合わせる場合には、白金を約25から100g／立方フィートとパラジウムが50から250g／立方フィート存在させる。好適な組成物は白金を約50から90グラム／立方フィートとパラジウムを100から225グラム／立方フィート含んで成る組成物である。好適な触媒は還元を受けた触媒である。自動車のラジエーターから得たコア（core）にチタニア担持白金組成物を1から6重量パーセント（金属を基にして）被覆したサンプルを用いて25から90℃の温度で達成した一酸化炭素から二酸化炭素への変換率は、一酸化炭素の濃度が15から25ppm（parts per million）で空間速度が300,000から500,000／時の時、5から80モルパーセントであった。また、アルミナ支持体に担持させた白金組成物を1.5から4.0重量パーセント用いて約95℃に及ぶ温度で達成した一酸化炭素から二酸化炭素への変換率は、一酸化炭素の濃度が約15ppmで空間速度が約300,000／時の時、5から65モルパーセントであった。セリア支持体に担持させたパラジウムを用いて達成した変換率はより低かった。

【0076】

一酸化炭素処理用の好適な代替触媒組成物は、上述した酸化マンガンとジルコニアの共沈物に担持させた貴金属成分を含んで成る組成物である。この共沈物はこの上に記述した如く生成させた共沈物である。このマンガンをジルコニアの好適な比率は5：95から95：5、10：90から75：25、10：90から50：50、および15：85から25：75であり、好適な共沈物はマンガン酸化物とジルコニアの比が20：80の共沈物である。この共沈物に担持させる白金のパーセントは、白金金属を基にして、0.1から6、好適には0.5から4、より好適には1から4、最も好適には2－4重量パーセントの範囲である。この触媒に好適には還元を受けさせる。この触媒に還元を粉末形態で受けさせてもよい或はそれを支持用基質の上に被覆した後に還元を受けさせてもよい。一酸化炭素から二酸化炭素への変換をもたらし得る他の有用な組成物は、炭素、または二酸化マンガンを含んで成る支持体に担持させた白金成分を含有させた組成物である。

【0077】

炭化水素、典型的には不飽和炭化水素、より典型的には炭素原子数が2から約20、特に炭素原子数が2から8の不飽和モノオレフィンおよびこの上に示した種類の部分的に酸化された炭化水素の処理で用いる触媒は、少なくとも1種の貴金属成分、好適には白金およびパラジウムから選択される貴金属成分、最も好適には白金を含んで成る組成物である。白金成分とパラジウム成分の組み合わせを用いると結果として炭化水素の変換率が向上するがコストが高くなり、より高い変換率が望まれていてコストの上昇が受け入れられる

場合に最も好適である。有用な触媒組成物には、一酸化炭素の処理で用いるに適すると記述した組成物が含まれる。炭化水素処理用組成物は、適切な支持体、例えば耐火性酸化物である支持体に担持させた貴金属成分を0.01から20重量%、好適には0.5から15重量%含んで成る組成物であり、この貴金属の量は貴金属（金属成分ではない）と支持体の重量を基準にした量である。白金が最も好適であり、これを好適には0.01から10重量%、より好適には0.1から5重量%、最も好適には1.0から5重量%の量で用いる。この触媒をモノリス型構造物、例えば自動車のラジエーター、または他の大気接触表面の上に充填する場合、この触媒の充填量を、好適には、白金が触媒体積1立方フィート当たり約1から150、より好適には10から100グラム（g/立方フィート）になるような充填量にする。白金とパラジウムを組み合わせて用いる場合には白金を約25から100g/立方フィートとパラジウムを50から250g/立方フィート存在させる。好適な組成物は白金を約50から90g/立方フィートとパラジウムを100から225g/立方フィート含んで成る組成物である。好適な耐火性酸化物である支持体は耐火性の金属酸化物であり、これを好適にはセリア、シリカ、ジルコニア、アルミナ、チタニアおよびこれらの混合物から選択し、アルミナおよびチタニアが最も好適である。好適なチタニアはこの上に示した如くであることを特徴とするチタニアであり、チタニアゾルが最も好適である。好適な触媒は還元を受けた触媒である。自動車のラジエーターに被覆を受けさせて試験を行った結果、白金を支持体であるアルミナまたはチタニアに1.5から4重量%担持させて用いた時、プロピレンの如き低分子量のモノーオレフィンから水と二酸化炭素への変換率は、プロピレンの濃度が約10ppmで空間速度が約320,000/時の時、15から25%の範囲であった。この触媒には還元を受けさせなかった。この触媒に還元を受けさせると変換率が向上する。

【0078】

一酸化炭素と炭化水素の両方の酸化に有用な触媒には、一般に、一酸化炭素または炭化水素のいずれかの処理で用いるに有用であるとしてこの上に示した触媒が含まれる。一酸化炭素と炭化水素、例えば不飽和オレフィンなどの両方の処理に良好な活性を示すことを確認した最も好適な触媒は、好適な支持体であるチタニアに担持させた白金成分を含んで成る組成物である。この組成物に好適には結合剤を含有させて、これを適切な支持体構造物に0.8から1.0g/インチの量で被覆する。好適な白金濃度は、支持体であるチタニアを基準にした白金金属が2から6重量%、好適には3から5重量%の範囲の濃度である。有用で好適な基質のセル密度（cell densities）は、1平方インチ当たり約300から400個のセルに等しい。この触媒に好適には適切な還元剤を用いた還元を粉末としてか或は被覆品として受けさせる。この触媒に好適には還元を水素含有量が約7%で残りが窒素である気体流れ中で200℃から500℃で1から12時間受けさせる。最も好適な還元または生成温度は400℃であり、時間は2-6時間である。このような触媒は100℃に及ぶ高温の空気中および湿った空気中で長期間さらされた時でも高い活性を維持することを見いだした。

【0079】

オゾンと一酸化炭素の両方を処理し得る有用な触媒は、適切な支持体、例えば耐火性酸化物である支持体に担持されている少なくとも1種の貴金属成分、最も好適にはパラジウム、白金およびこれらの混合物から選択される貴金属成分を含んで成る触媒である。白金成分とパラジウム成分を組み合わせると結果としてCOの変換率が向上するがコストが高くなり、より大きな変換率が望まれていてコストの上昇が受け入れられる場合に最も好適である。有用な耐火性酸化物である支持体にはセリア、ジルコニア、アルミナ、チタニア、シリカおよびこれらの混合物（この上に示した如きジルコニアとシリカの混合物を包含）が含まれる。また、上述したマンガン酸化物とジルコニアの共沈物も支持体として用いるに有用で好適である。このような組成物の支持体に担持させる貴金属成分の含有量を貴金属と支持体の重量を基準にして0.1から20.0、好適には0.5から15、より好適には1から10重量パーセントにする。パラジウムの場合にはこれを好適に2から15、より好適には3から8重量パーセントの量で用いる。白金の場合にはこれを好適には0.

1 から 6 重量パーセント、より好適には 2 から 5 重量パーセントの量で用いる。好適な組成物は、耐火性成分がセリアを含んで成りそして貴金属成分がパラジウムを含んで成る組成物である。このような組成物を用いると結果としてオゾンの変換率および一酸化炭素の変換率が相対的に高くなる。より詳細には、このような組成物を被覆したラジエーターに試験を受けさせた結果、一酸化炭素含有量が 1 6 p p m の空気流れを 9 5 °C の表面に接触させることに加えて気体流れの面速度を 1 時間当たり 5 マイルにした時の一酸化炭素の変換率は 2 1 % であった。同じ触媒を用いて前記流れのオゾン含有量を 0 . 2 5 p p m にしかつ処理用表面の温度を 2 5 °C にして空気流れの面速度を 1 時間当たり 1 0 マイルにした場合のオゾン変換率は結果として 5 5 % であった。また、貴金属、好適には白金族金属、より好適には白金およびパラジウム成分から選択される金属、最も好適には白金成分とこの上に示した酸化マンガンとジルコニアの共沈物を含んで成る組成物も好適である。この上に示した貴金属含有触媒は還元を受けさせた形態であり、これは触媒粉末または適切な基質の上の被膜の形態である。好適な還元条件にはこの上に示した条件が含まれ、最も好適な条件は水素含有量が 7 % で窒素含有量が 9 3 % の 2 5 0 °C から 3 5 0 °C の還元用ガス中で 2 から 4 時間である。そのような触媒は一酸化炭素とオゾンの両方の処理で用いるに特に有用であることを見いだした。オゾン酸素に変化させかつ一酸化炭素を二酸化炭素に変化させる他の有用な組成物は、炭素、二酸化マンガンまたは耐火酸化物である支持体に担持させた白金成分を含んで成りかつ場合により追加的マンガン成分を有する組成物である。

10

【0080】

20

オゾン、一酸化炭素および炭化水素、ならびに部分的に酸化した炭化水素を処理し得る有用で好適な触媒は、適切な支持体、例えば耐火性酸化物である支持体に担持されている貴金属成分、好適には白金成分を含んで成る触媒である。白金成分とパラジウム成分を組み合わせると結果として C O の変換率が向上するがコストが高くなり、より大きな変換率が望まれていてコストの上昇が受け入れられる場合に最も好適である。有用な耐火性酸化物である支持体にはセリア、ジルコニア、アルミナ、チタニア、シリカおよびこれらの混合物（この上に示した如きジルコニアとシリカの混合物を包含）が含まれる。また、上述したマンガン酸化物とジルコニアの共沈物を含有する支持体も有用である。このような組成物の耐火性支持体に担持させる貴金属成分の含有量を貴金属と支持体の重量を基準にして 0 . 1 から 2 0 、好適には 0 . 5 から 1 5 、より好適には 1 から 1 0 重量%にする。炭化水素成分を二酸化炭素と水に変化させることを求める場合には白金が最も好適な触媒であり、これを好適には 0 . 1 から 5 重量%、より好適には 2 から 5 重量%の量で用いる。

30

【0081】

具体的な態様では、この上に示した触媒、ならびに特にオゾンの処理に好適な触媒、例えばマンガン成分を含んで成る触媒の組み合わせを存在させてもよい。このマンガン成分の場合により白金成分と組み合わせてもよい。このマンガンを白金を同一または異なる支持体に担持させてもよい。マンガン成分を本汚染物処理用組成物に貴金属とマンガンの重量を基準にして 8 0 重量%以下、好適には 5 0 重量%以下、より好適には 1 から 4 0 重量%、更により好適には 1 0 から 3 5 重量%存在させてもよい。この触媒の充填量はこの上にオゾン用触媒に関して示した充填量と同じである。好適な組成物は、耐火性成分が支持体であるアルミナもしくはチタニアを含んで成りそして貴金属成分が白金成分を含んで成る組成物である。そのような組成物をラジエーターに被覆して試験した結果、空気の露点が 3 5 度 F の気体流れを 9 5 °C の表面に 1 時間当たり約 1 0 マイルの面速度（1 時間当たりの空間速度が 3 2 0 , 0 0 0 / 時）で接触させた時、一酸化炭素の変換率は 6 8 から 7 2 % であり、オゾンの変換率は 8 から 1 5 % でありそしてプロピレンの変換率は 1 7 から 1 8 % であった。この変換パーセントは、その接触表面の温度が低くなりかつ汚染物接触表面の上を流れる大気の空気流の空間速度または面速度が高くなるにつれて一般に低下する。

40

【0082】

そのような触媒に還元を生成ガス（forming gas）、例えば水素、一酸化炭素

50

、メタンまたは炭化水素と窒素ガスなど中で受けさせると、触媒の活性、特に一酸化炭素および炭化水素を処理する活性が更に向上し得る。別法として、この還元剤は液体の形態であってもよく、例えばヒドラジン、蟻酸および蟻酸塩、例えば蟻酸ナトリウム溶液などであってもよい。この触媒に還元を粉末としてか或は被膜を基質に取り付けた後に受けさせてもよい。この還元を150℃〜500℃、好適には200℃〜400℃の気体中で1から12時間、好適には2から8時間実施してもよい。好適な方法では、被覆製品または粉末に還元を窒素中の水素含有量が7%の気体を用いて275〜350℃で2から4時間受けさせてもよい。

【0083】

本発明の方法および装置で用いるに適した代替組成物は、白金族金属成分、金成分および銀成分を包含する貴金属成分から成る群から選択される触媒活性材料とタングステン成分およびレニウム成分から成る群から選択される金属成分を含んで成る組成物である。この触媒活性材料とタングステン成分および／またはレニウム成分の相対量を金属の重量を基にして1対25から15対1にする。

【0084】

このタングステン成分および／またはレニウム成分含有組成物に含めるタングステンおよび／またはレニウムを好適には酸化物形態にする。このような酸化物はタングステンもしくはレニウムの塩を用いて組成物を生成させることにより入手可能であり、その後、前記組成物に焼成を受けさせることでタングステンおよび／またはレニウムの酸化物を生成させてもよい。この組成物にさらなる成分、例えば支持体などを含めてもよく、そのような支持体には、耐火性酸化物である支持体、マンガン成分、炭素、および酸化マンガンをジルコニアの共沈物が含まれる。有用な耐火性金属酸化物には、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、クロミアおよびこれらの混合物が含まれる。この組成物に追加的に結合剤材料、例えば金属ゾル（アルミナもしくはチタニアのゾルを包含）または高分子量結合剤（高分子量ラテックス結合剤の形態で供給可能）を含めてもよい。

【0085】

好適な組成物には触媒活性材料を0.5から15、好適には1から10、最も好適には3から5重量パーセント存在させる。好適な触媒活性材料は白金族金属であり、白金およびパラジウムがより好適であり、白金が最も好適である。タングステンおよび／またはレニウム成分の量を金属を基にして1から25、好適には2から15、最も好適には3から10重量パーセントの範囲にする。結合剤の量は0から20重量パーセント、好適には0.5から20、より好適には2から10、最も好適には2から5重量パーセントに及んで多様であり得る。本組成物では、支持体材料によっては結合剤を用いる必要はない。好適な組成物は耐火性酸化物である支持体を60から98.5重量パーセントと触媒活性材料を0.5から15重量パーセントとタングステンおよび／またはレニウム成分を1から25重量パーセントと結合剤を0から10重量パーセント含んで成る組成物である。

【0086】

タングステン成分とレニウム成分を含有させた組成物に焼成をこの上に示した条件下で受けさせてもよい。加うるに、この組成物に還元を受けさせてもよい。しかしながら、以下の実施例に示すように、この組成物に還元を受けさせる必要はなく、タングステンおよび／またはレニウム成分を存在させると、結果として、還元を受けさせておいた白金族金属を含有させた組成物に匹敵する一酸化炭素変換率および炭化水素変換率がもたらされ得る。

【0087】

本発明の汚染物処理用組成物に、好適には、この組成物を大気接触表面に接着させかつそれとの接着力を与える働きをする結合剤を含める。好適な結合剤は高分子量結合剤であることを確認し、この結合剤を本組成物の重量を基準にして0.5から20、より好適には2から10、最も好適には2から5重量%の量で用いる。このような結合剤は好適には高分子量の結合剤であり、これは熱硬化性もしくは熱可塑性の高分子量結合剤であってもよい。この高分子量の結合剤に高分子技術で知られる適切な安定剤および耐老化剤を含有さ

10

20

30

40

50

せてもよい。このような高分子はプラスチックまたは弾性重合体であってもよい。熱硬化性の弾性重合体をラテックスとして触媒に導入し、これを触媒組成物のスラリー、好適には水性スラリーに導入するのが最も好適である。このような組成物を塗布しそして結合剤材料を加熱すると架橋が起こる可能性があり、それによって、被膜の一体性を向上させる適切な支持体が生じ、これと大気接触表面の接着力が向上し、かつ自動車に取り付けた時に遭遇する振動下で構造的な安定性を示すようになる。好適な高分子量結合剤を用いると、下塗り層を用いる必要なく本汚染物処理用組成物を大気接触表面に接着させることができる。このような結合剤に耐水性添加剤を含有させることで耐水性を向上させかつ接着力を向上させることも可能である。そのような添加剤にはフルオロカーボンエマルジョンおよび石油ワックスエマルジョンが含まれ得る。

10

【0088】

有用な高分子組成物には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリブタジエン共重合体、塩素化ゴム、ニトリルゴム、ポリクロロブレン、エチレン-プロピレン-ジエン弾性重合体、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ(ビニルエステル)、ポリ(ハロゲン化ビニル)、ポリアミド、セルロース系重合体、ポリイミド、アクリリック(acrylics)、ビニルアクリリックおよびスチレンアクリリック、ポリビニルアルコール、熱可塑性ポリエステル、熱硬化性ポリエステル、ポリ(フェニレンオキサイド)、ポリ(フェニレンスルフィド)、フッ化重合体、例えばポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリフッ化ビニリデン、ポリ(フッ化ビニル)など、およびクロロ/フルオロ共重合体、例えばエチレンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体など、ポリアミド、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂、ポリウレタンおよびシリコン重合体が含まれる。最も好適な高分子量材料は、添付実施例に記述する如きアクリル系重合体ラテックス(acrylic polymeric latex)である。

20

【0089】

特に好適な重合体および共重合体は、ビニルアクリル系重合体およびエチレンと酢酸ビニルの共重合体である。好適なビニルアクリル系重合体は、National Starch and Chemical CompanyがXlink(商標) 2833として販売している架橋性重合体(cross linking polymer)である。これはTgが -15°C で固体量が45%でpHが4.5で粘度が300 cpsのビニルアクリル系重合体であると記述されている。特に、酢酸ビニル(CAS No. 108-05-4)が0.5パーセント未満の濃度範囲で用いられていることが示されている。これは酢酸ビニルの共重合体であることが示されている。National Starch and Chemical Companyが販売している他の好適な酢酸ビニル共重合体には、Dur-O-Set(商標) E-623およびDur-O-Set(商標) E-646が含まれる。Dur-O-Set E-623はTgが 0°C で固体量が52%でpHが5.5で粘度が200 cpsのエチレン酢酸ビニル共重合体であることが示されている。Dur-O-Set E-646はTgが -12°C で固体量が52%でpHが5.5で粘度が300 cpsのエチレン酢酸ビニル共重合体であることが示されている。有用で好適な結合剤はNational Starch and Chemical CompanyがX-4280(商標)として販売している架橋性アクリル系共重合体である。これはpHが2.6で沸点が212度Fで凝固点が32度Fで比重が1.060で粘度が100 cpsの乳白色水性エマルジョンであると記述されている。

30

40

【0090】

代替の有用な結合剤はジルコニウム化合物が用いられている結合剤である。酢酸ジルコニルが使用に好適なジルコニウム化合物である。ジルコニアは高温安定剤として働き、触媒活性を助長しかつ触媒の接着性を向上させると考えている。酢酸ジルコニルの如きジルコニウム化合物は焼成時に ZrO_2 に変化し、これが結合剤になると考えている。有用ないろいろなジルコニウム化合物には、触媒中で ZrO_2 を生成させる酢酸塩、水酸化物、硝酸塩などが含まれる。酢酸ジルコニルを本触媒用の結合剤として用いる場合、ラジエータ

50

一の被膜に焼成を受けさせない限り ZrO_2 は生成しないであろう。ほんの $120^\circ C$ の「焼成」温度で良好な接着が達成されたことから、酢酸ジルコニルが分解を起こして酸化ジルコニウムになるのではなく汚染物処理用材料、例えば Carulite (商標) 粒子および酢酸塩 (酢酸を用いたボールミリングで生じた) と共に架橋した網状組織を形成すると考えている。従って、本触媒で任意のジルコニウム含有化合物を用いることはジルコニアのみに限定するものでない。加うるに、このジルコニウム化合物を他の結合剤、例えばこの上に示した高分子量結合剤などと共に用いることも可能である。

【0091】

代替の汚染物処理用触媒組成物は活性炭組成物が含まれ得る。このような炭素組成物は活性炭、結合剤、例えば高分子量結合剤など、場合により通常の添加剤、例えば消泡剤などを含んで成る。有用な活性炭組成物は活性炭、例えば「ヤシ殻」炭素または木から得た炭素などを75から85重量パーセントおよび結合剤、例えばアクリル系結合剤などに加えて消泡剤を含んで成る。有用なスラリーは固体を10から50重量パーセント含んで成る。このような活性炭はオゾンから酸素を生成させる還元で触媒作用を及ぼし得るばかりでなく他の汚染物を吸着する能力も有する。

【0092】

本発明の汚染物処理用触媒組成物の調製は適切な如何なる方法で行われてもよい。好適な方法は米国特許第4, 134, 860号 (引用することによって本明細書に組み入れられる) に開示されている方法である。この方法に従うと、耐火性酸化物である支持体、例えば活性アルミナ、チタニアまたは活性シリカアルミナなどをジェットミルにかけ (jet milled)、触媒作用金属塩、好適には貴金属塩の溶液を含浸させ、そしてこれに焼成を適切な温度、典型的には約 $300^\circ C$ から約 $600^\circ C$ 、好適には約 $350^\circ C$ から約 $550^\circ C$ 、より好適には約 $400^\circ C$ から約 $500^\circ C$ の温度で約0.5から約12時間受けさせる。パラジウム塩は好適には硝酸パラジウムまたはパラジウムアミン、例えばパラジウムテトラアミンの酢酸塩、またはパラジウムテトラアミンの水酸化物などである。白金塩には好適にはアミン中で可溶化を受けさせた (solubilized) 水酸化白金が含まれる。好適な具体的態様では、その焼成を受けさせた触媒に還元をこの上に示したようにして受けさせる。

【0093】

オゾン処理用組成物では、次に、その乾燥と焼成を受けさせておいたアルミナ担持 (alumina supported) パラジウムとマンガン塩、例えば硝酸マンガンなどを脱イオン水の存在下で混合してもよい。この添加する水の量は湿り開始点 (point of incipient wetness) に及ぶ量であるべきである。この上に引用して組み入れた米国特許第4, 134, 860号の中で再吟味されている方法が参考になる。湿り開始点は、添加した液体の量が粉末混合物が液体の本質的に全部を吸収するほど十分に乾燥している最も低い濃度である点である。このようにして、可溶マンガン塩、例えば $Mn(NO_3)_2$ などを水に入れて、その焼成を受けさせておいた支持型 (supported) 触媒作用貴金属に添加してもよい。次に、この混合物に乾燥と焼成を適切な温度、好適には 400 から $500^\circ C$ の温度で約0.5から約12時間受けさせる。

【0094】

別法として、前記支持型触媒作用粉末 (即ちアルミナに担持されているパラジウム) を液体、好適には水と一緒にしてスラリーを生成させ、このスラリーにマンガン塩、例えば $Mn(NO_3)_2$ などの溶液を添加する。好適には、マンガン成分と耐火性支持体、例えば活性アルミナ、より好適には活性シリカアルミナなどに担持させたパラジウムを固体量が15から40%、好適には20から35重量パーセントのスラリーが生成するのに適切な量の水と混合する。この一緒にした混合物を担体、例えばラジエーターなどに被覆した後、このラジエーターを適切な条件、例えば $50^\circ C$ から $150^\circ C$ の空气中で1から12時間乾燥させてもよい。次に、その被膜を担持している基質を適切な条件、典型的には $300^\circ C$ から $550^\circ C$ 、好適には $350^\circ C$ から $500^\circ C$ 、より好適には $350^\circ C$ から $450^\circ C$ 、最も好適には $400^\circ C$ から $500^\circ C$ の酸素含有雰囲気、好適には空気が入っているオーブ

10

20

30

40

50

ンに入れて約0.5から約12時間加熱することで、前記成分に焼成を受けさせかつ前記被膜が基質である大気接触表面に固定されるのを補助してもよい。そのような組成物に更に貴金属成分を含有させる場合には、これに好適には還元を焼成後に受けさせる。

【0095】

本発明の方法は、少なくとも1種の白金族金属成分、金成分、銀成分、マンガン成分およびこれらの混合物から選択される触媒活性材料と水を含んで成る混合物を生成させることを包含する。この触媒活性材料を適切な支持体、好適には耐火性酸化物である支持体に担持させてもよい。この混合物に粉碎を受けさせた後、場合により焼成および還元を受けさせてもよい（貴金属である触媒作用材料を用いた時には）。この焼成段階は粉碎および高分子量結合剤添加前に実施可能である。また、前記触媒活性材料に還元を粉碎、焼成および高分子量結合剤添加前に受けさせておくのも好適である。このスラリーにカルボン酸化合物またはカルボン酸基もしくはこれの誘導体を含有する重合体を結果としてpHが約3から7、典型的には3から6になるような量で含有させる。この酸に好適には氷酢酸を前記触媒活性材料と酢酸の重量を基準にして0.5から15重量パーセント含める。添加する水の量は所望の固体濃度および／または粘度を示すスラリーが達成されるに適した量であってもよい。固体パーセントが典型的には20から50、好適には30から40重量パーセントになるようにする。好適な媒体は脱イオン水（D. I.）である。この酢酸の添加は前記触媒活性材料（焼成を受けさせておいてもよい）と水の混合物を生成させる際に実施可能である。別法として、この酢酸の添加は前記高分子量結合剤の添加と一緒にであってもよい。二酸化マンガンに触媒として用いてオゾン进行处理する好適な組成物の製造は、二酸化マンガンを約1,500g用いてこれを2,250gの脱イオン水および75gの酢酸と一緒に混合することにより実施可能である。この混合物を1ガロンのボールミルに入れて一緒にしてボールミルに粒子の約90%が8ミクロメートル未満になるまで約4時間かける。このボールミルから排水した後、高分子量結合剤を150g加える。次に、この混合物をロールミルで30分間ブレンドする。その結果として生じた混合物はこれを適切な基質、例えば自動車のラジエーターなどに以下に記述する方法に従って被覆する準備が来ている。

【0096】

触媒作用材料と高分子量結合剤、例えばラテックスエマルジョンなどを含んで成るスラリーの安定性および均一性を維持するにはそれに入っている成分が適合性を示すことが望ましいことを確認した。本発明の目的で、適合性は結合剤と触媒作用材料がスラリー中で個々別々の粒子の混合物として存在したままであることを意味する。前記高分子量結合剤がラテックスエマルジョンでありそして触媒作用材料が帯電していることでそれらが互いに反発する場合にそれらが適合性を示しかつスラリーが安定で触媒作用材料と重合体ラテックスが液状媒体、例えば水性流体、例えば水などの中に均一に分散すると考えている。触媒作用材料とラテックスエマルジョンの粒子が互いに反発しない場合には、ラテックスが触媒作用材料の上に不可逆的に凝集することが起こるのであろう。従って、そのような材料は適合せず、エマルジョンからラテックスが析出して来る。

【0097】

安定で均一なスラリーを生成させようとする時に高表面積の触媒と有機ラテックスである結合剤の適合性が鍵となる特性である。この触媒とラテックスエマルジョンの粒子が互いに反発しないと不可逆的な凝集が起こってしまうであろう。その結果として不安定で不均一なスラリーが生成し、それによって、もたらされる被膜の接着力が劣ってしまう。触媒と結合剤粒子の互いの反発は多様な物理力で調節されるが、表面の電荷が鍵となる役割を果たす。ラテックスエマルジョンの粒子は典型的に負に帯電していることから、触媒の粒子も同様に帯電していなければならない。しかしながら、ゼータ電位測定により、触媒粒子、例えば MnO_2 などが負に帯電している度合は若干のみであるか或は正に帯電していることさえあることが分かっており、その結果として、触媒とラテックスの不可逆的な凝集が起こってしまう（即ち触媒とラテックスが適合しない）。この上に記述した酢酸添加方法は本発明のスラリーに特定の利点、例えば粘度制御などの利点を与えはするが、これ

10

20

30

40

50

は適合性を向上させず、熟成を受けさせたスラリーの安定性にとって有害でさえあり得ることを確認した。

【0098】

触媒活性材料が正に帯電しているか或は若干負に帯電している場合には、そのスラリーをより塩基性にすることで適合性の向上を達成することができる。このスラリーのpHは触媒作用材料の酸性度に応じて調節可能であり、好適なpHのレベルは少なくとも6、好適には少なくとも7、より好適には少なくとも8.5である。一般的には、このスラリーがあまりにも高い苛性を示さないようにすべきであり、好適な上限は約11である。好適な範囲は8.5から11である。

【0099】

ラテックスエマルジョンと MnO_2 （クリプトメラン）を含んで成るスラリーのpHを ≥ 8.5 に維持することが重要である。このpHが長期間（数日間）に亘って8.5未満にまで低下したままであると、結合剤と触媒が不可逆的に凝集してしまうであろう。そのようなpHの時にはクリプトメラン粒子が大きく負に帯電しているにも拘らずクリプトメラン含有スラリーの長期安定性を達成するのが困難であった。好適な結合剤はポリ（アクリル酸）誘導体が基になった結合剤であり、そのような条件下で長期間に亘って安定な特に好適な結合剤は、National Starchがx-4280アクリル系ラテックスとして販売しているアクリル系ラテックスである。負に帯電しているラテックスと触媒粒子を含有させた塩基性のスラリーを用いた時でも長期の適合性を達成するのが困難なことは、表面の帯電が重要であっても結合剤／触媒の適合性を決定するただ1つの要因ではないことを示している。ある役割を果たす他の要因には、エマルジョンの粒子サイズ、界面活性剤パッケージ（package）などが含まれる。本方法は、ボールミルにかけた触媒のスラリーの安定性が向上するようにそのpHを $pH \geq 8.5$ 、好適には9にまで上昇させることを伴う。

【0100】

スラリーの安定性を向上させる別の方法は、pHを上昇させる代わりにか或はそれに加えて界面活性剤、例えば高分子量の分散剤（polymeric dispersant）などを前記スラリーに添加することを包含する。この2番目のケースでは、pHを上昇させる代わりに高分子量のアクリレートから誘導された分散剤を添加（固体基準で約3%）することで結合剤／触媒の適合性を達成する。しかしながら、その結果は、触媒の粒子に大きな負の電荷が与えられることで同様に帯電したラテックス粒子を反発し得る点で同じである。このような分散剤の添加はボールミル操作中または後であってもよい。触媒粒子に大きな負の電荷が生じるにも拘らず、必ずしもあらゆる分散剤が同様にうまく働くとは限らない。好適な分散剤は、カルボン酸基もしくはこれの誘導体、例えばエステルおよび塩などを含有する重合体を含んで成る分散剤である。好適な分散剤にはAccusol（商標）445（Rohm & Haas）およびColloids 226/35（商標）（Rhône-Poulenc）が含まれる。Rhône-Poulenc、Surfactants & Specialtiesが出版したAdditives for Dispersion Technology（引用することによって本明細書に組み入れられる）に有用な分散剤および分散技術の論評が示されている。有用な高分子量分散剤には、これらに限定するものでないが、ポリアクリル酸の部分ナトリウム塩、およびRhône-PoulencがColloid（商標）高分子量分散剤として販売しているアニオン性共重合体ナトリウム塩が含まれる。再び、触媒／結合剤の適合性を決定する時に表面の電荷が重要な要因ではあるが、これがただ1つの要因ではない。一般に、分散剤（特にColloid 226）はスラリーの安定化で良好な働きをする、と言うのは、より多様なラテックス結合剤（例えばアクリル系、スチレンアクリル系およびEVA）と適合し得るからである。分散剤の量を多くするか、pHをいくらか高くするか、或は両方を行うことを通して、長期の適合性に関する問題を取り扱うことができる。

【0101】

この上に示した方法は適合性を向上させる結果として安定な触媒スラリーを生成させる方

10

20

30

40

50

法である。両方の方法とも触媒粒子の表面に大きな負電荷を生じさせ、それによって今度は同様に帯電した（アニオン性の）ラテックスエマルジョン粒子の存在下で触媒を安定にする。両方のシステムとも、高分子量結合剤を10重量%充填（固体を基準）すると接着力が良好になる（即ち、触媒が被覆モノリスの表面から拭き取られる可能性がなくなる）ことを確認した。5%の時には接着力がそのようには良好でなく、最適な充填率は恐らくはそれらの間のどこかであろう。

【0102】

そのような方法を用いると MnO_2 /ラテックススラリーの適合性が向上することを示してきたが、本発明を負に帯電したラテックスエマルジョンを用いたシステムに限定するものでない。本分野の技術者は、カチオン性のラテックスエマルジョンを用い、カチオン性の界面活性剤を用いそして／または触媒粒子を安定にする分散剤パッケージを用いることでも同様にスラリーの適合性を達成することができることを理解するであろう。

10

【0103】

本発明の高分子スラリー（polymeric slurries）、特に重合体ラテックススラリーに通常の添加剤、例えば増粘剤、殺生物剤、抗酸化剤などを含有させてもよい。

【0104】

本汚染物処理用組成物を運搬手段の大気接触表面に塗布する時、これは適切な如何なる手段で実施されてもよく、例えばスプレーコーティング（spray coating）、粉末コーティング、ハケ塗り、または表面を触媒スラリーに浸漬することなどで実施可能である。

20

【0105】

好適には、そのような大気接触表面を清浄にすることで表面の汚れ、特に本汚染物処理用組成物と表面の接着力を悪化させる可能性のある油を除去する。可能ならば、そのような表面が位置する基質を表面のくずまたは油が蒸発または焼失するに十分なほど高い温度に加熱するのが好適である。

【0106】

大気接触表面が存在する基質が高温に耐え得る材料で出来ている場合（例えばアルミニウム製のラジエーターの場合）には、その基質の表面に処理を本触媒組成物、好適にはオゾン、一酸化炭素および／または炭化水素用触媒組成物との接着力が向上するような様式で受けさせてもよい。1つの方法は、アルミニウム基質、例えばラジエーターなどを空気中で酸化アルミニウムの薄層が表面に生成するに十分な温度で十分な時間加熱する方法である。これは、接着に有害であり得る油を除去することで表面を清浄にするのに役立つ。加うるに、その表面がアルミニウムの場合には、ラジエーターを350℃から500℃、好適には400から500℃、より好適には425から475℃の空気中で0.5から24時間、好適には8から24時間、より好適には12から20時間加熱すると酸化されたアルミニウムの層が十分な量で生じ得ることを確認した。ある場合には、アルミニウム製ラジエーターを450℃の空気中で16時間加熱すると、下塗り層を用いることなく十分な接着が達成された。このような方法は特に被膜を新しい表面に取り付ける時（例えばラジエーターまたは空調装置のコンデンサなどを自動車の中に元々の装置としてか或は取り替えとして組み立てる前に取り付ける時）に有用である。

30

40

【0107】

アンダーコート（undercoat）またはプレコート（precoat）を基質に付着させておくことで接着力が向上し得る。有用なアンダーコートまたはプレコートには、この上に考察した種類の耐火性酸化物である支持体が含まれ、アルミナが好適である。大気接触表面とオゾン触媒組成物のオーバーコート（overcoat）の間の接着力を向上させるに好適なアンダーコートが共通譲渡の米国特許第5,422,331号（引用することによって本明細書に組み入れられる）に記述されている。このアンダーコート層はシリカ、アルミナ、ジルコニアおよびチタニアゾルから選択されるゾルと耐火性の微粒子状金属酸化物の混合物を含んで成るとして開示されている。本発明の方法に従い、ラジエータ

50

一、ラジエーターのファンまたは空調装置のコンデンサなどの如き基質を現存の運搬手段に取り付けた状態で前記運搬手段の表面に被覆を受けさせてもよい。この触媒組成物を前記表面に直接塗布してもよい。追加的接着力が望まれる場合には、この上に示した如きアンダーコートを用いてもよい。

【0108】

ラジエーターを運搬手段から取り外すことができる場合には、示した如き支持体材料、例えば活性アルミナ、シリカーアルミナ、バルクなチタニア、チタンゾル、シリカジルコニア、マンガンジルコニアなどからスラリーを生成させそしてそれを好適には接着力が向上するようにシリカゾルと一緒に基質に被覆してもよい。次に、この予備被覆を受けさせた (p r e c o a t e d) 基質に可溶貴金属塩、例えば白金および／またはパラジウム塩および場合により硝酸マンガンによる被覆を受けさせてもよい。次に、この被覆を受けさせた基質をオープンに入れて空气中でパラジウムおよびマンガン成分がこれらの酸化物になるに十分な時間 (350℃から550℃で0.5から12時間) 加熱することで焼成を行ってもよい。

【0109】

本発明は、大気接触表面に担持させた吸着用組成物も包含し得る。この吸着用組成物を用いて気体状汚染物、例えば炭化水素および二酸化硫黄ばかりでなく粒状物、例えば粒状炭化水素、煤、花粉、細菌および病菌などを吸着させてもよい。有用な支持型組成物は、炭化水素を吸着する吸着剤、例えばゼオライトを含有する組成物であり得る。有用なゼオライト組成物 (z e o l i t i c c o m p o s i t i o n) が1994年12月8日付けで公開された表題がN i t r o u s O x i d e D e c o m p o s i t i o n C a t a l y s t の公開番号WO 94/27709 (引用することによって本明細書に組み入れられる) に記述されている。特に好適なゼオライトはベータゼオライトおよび脱アルミニウムを受けさせた (d e a l u m i n a t e d) ゼオライトYである。

【0110】

炭素、好適には活性炭を用いて、活性炭と結合剤、例えば本技術分野で公知の重合体などを含んで成る吸着用炭素組成物 (c a r b o n a d s o r p t i o n c o m p o s i t i o n) を生じさせることができる。この吸着用炭素組成物を大気接触表面に付着させてもよい。活性炭は炭化水素、揮発性有機成分、細菌、花粉などを吸着し得る。更に別の吸着用組成物は、SO₃を吸着し得る成分を含有する組成物であり得る。特に有用なSO₃吸着剤は酸化カルシウムである。この酸化カルシウムは硫酸カルシウムに変化する。このような吸着剤である酸化カルシウム組成物にまたバナジウムもしくは白金触媒を含有させてもよく、そのような触媒を用いて二酸化硫黄を三酸化硫黄に変化させることができ、次に、この三酸化硫黄が前記酸化カルシウムに吸着されると硫酸カルシウムが生じ得る。

【0111】

本発明は、汚染物が含まれている大気の空気を周囲条件または周囲作動条件で処理することに加えて、本技術分野で公知の如き電気加熱触媒に担持させた通常のスリーウェイ触媒を用いて炭化水素、窒素酸化物および残存一酸化炭素に酸化および／または還元を触媒作用で受けさせることを意図する。この電気加熱触媒を図1に示す電気加熱触媒モノリス56の上に位置させてもよい。そのような電気加熱触媒基質は本技術分野で公知であり、米国特許第5,308,591号および5,317,869号 (引用することによって本明細書に組み入れられる) の如き文献に開示されている。本発明の目的で、電気加熱触媒は、流れ方向に適合するに適切な厚み、好適には1/8インチから12インチ、より好適には0.5から3インチの厚みを有する金属製ハニカムである。この電気加熱触媒を狭い空間に適合させる必要がある場合には、その厚みを0.25から1.5インチにしてもよい。好適な支持体は、通路が前部26から入っている空気流れに開放されておりそしてそれがモノリス56の中をファン20に向かう方向に流れるように担体の入り口表面から出口表面に向かって全体に渡って伸びている多数の平行な微細気体流路を有する種類のモノリス型担体である。前記通路は好適にはこれの入り口から出口に向かって本質的に真っすぐで壁で限定されており、前記通路を通して流れる気体が本触媒作用材料に接触するよう

10

20

30

40

50

に、前記壁に本触媒作用材料をウォッシュコート (wash coat) として塗布しておく。前記モノリス型担体の流路は薄壁通路 (これの断面形状およびサイズは適切な如何なる形状およびサイズであってもよく、例えば台形、長方形、正方形、正弦形、六角形、楕円形、円形などであってもよい) であってもよい、或は金属構成要素 (これは本分野で公知のように波形および平らである) で作られていてもよい。そのような構造物が含有する気体流入開口部 (「セル」) の数は断面 1 平方インチ当たり約 60 から 600 またはそれ以上であってもよい。前記モノリスは適切な如何なる材料で作られていてもよく、好適には、電流をかけた時に加熱され得る材料で作られていてもよい。塗布する有用な触媒はこの上に示した如きスリーウェイ触媒 (TWC) であり、この触媒は炭化水素および一酸化炭素の酸化を向上させるばかりでなく窒素酸化物の還元も向上させ得る。有用な TWC 触媒が米国特許第 4, 714, 694 号、4, 738, 947 号、5, 010, 051 号、5, 057, 483 号および 5, 139, 992 号に示されている。

10

【0112】

以下に示す参考例で本発明のさらなる説明を行うが、これは本発明の範囲を限定することを意図するものでない。

【0113】

(参考例)

参考例 1

1993 Nissan Altima (登録商標) のラジエーターのコア (Nissan 部品番号 21460-1E400) を 450℃ の空气中で 16 時間熱処理して表面を綺麗にしかつ酸化させた後、このラジエーターの通路の中にシリカアルミナが入っている水スラリーを注ぎ込み、過剰分をエアガンで吹き飛ばし、ファンを用いて室温で乾燥させた後、焼成を 450℃ になるまで行うことで、一部を高表面積のシリカアルミナアンダーコートで覆った (乾燥充填率 = 0.23 g / 立方インチ)。前記シリカアルミナスラリーの調製では、焼成を受けさせておいた高表面積の SRS-II (商標) アルミナ (Davison) を酢酸 (アルミナを基準にして 0.5%) および水 (全固体含有量が約 20%) と一緒にボールミルに粒子サイズが 90% < 4 μm になるまでかけることを通して調製を行った。次に、そのボールミルにかけた材料と NaIco (商標) シリカゾル (#91SJ06S-28% 固体) を 25% / 75% の比率でブレンドした。前記 SRS-II アルミナは $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ の構造を有していて活性化後には Al_2O_3 が 92-95 重量% で SiO_2 が 4-7 重量% であると指定されている。焼成後の BET 表面積は最低で 260 m² / g であると指定されている。

20

30

【0114】

Pd / Mn / Al_2O_3 触媒スラリー (名目上はパラジウムがアルミナに 10 重量% 担持) の調製では、酢酸パラジウムテトラアミンが十分な量で入っている水溶液を高表面積の SRS-II アルミナ (Davison) に湿り開始点になるまで含浸させることを通して調製を行った。その結果として得た粉末を乾燥させた後、これに焼成を 450℃ で 1 時間受けさせた。次に、この粉末を硝酸マンガンの水溶液 (アルミナ粉末を基準にして 5.5 重量% の MnO_2 に相当する量) および固体量が 32-34% のスラリーが生じるに十分な希釈量の水と一緒に高せん断下で混合した。このスラリーで前記ラジエーターを被覆し、ファンを用いて空气中で乾燥させた後、これに焼成を 450℃ の空气中で 16 時間受けさせた。このオゾン分解用触媒は高表面積の SRS-II アルミナに担持されているパラジウム (乾燥充填率 = ラジエーターの体積 1 立方フィート当たり 263 g) と二酸化マンガンを (乾燥充填率 = 142 g / 立方フィート) を含有していた。この部分的に被覆したラジエーターを冷媒用タンク (またヘッダーとも呼ばれる) と一緒に再び組み立て、これを図 8 に示す。

40

【0115】

前記被覆した触媒のオゾン分解性能の測定では、オゾンが所定濃度で入っている空気流れをラジエーターの通路の中に運転速度に典型的な面速度で吹き込みそして次に前記ラジエーターの後面から出て来るオゾンの濃度を測定することを通して測定を行った。使用し

50

た空気は約 20℃であり、これが示した露点は約 35 度 F であった。約 50℃の温度の冷媒流体を前記ラジエーターの中に通して循環させた。オゾンの濃度は 0.1-0.4 ppm の範囲であった。1 時間当たり 12.5 マイルに相当する線形空気速度（面速度）で測定した時の測定オゾン変換率は 43% であり、25 mph の時の測定オゾン変換率は 33% であり、37.5 mph の時の測定変換率は 30% でありそして 49 mph の時の測定変換率は

24% であった。

参考例 2（比較）

参考例 1 で用いたラジエーターと同じラジエーターの一部を触媒で被覆しないで、これにオゾン分解性能に関する同様な評価を受けさせた（即ち対照実験）。オゾンの変換は全く観察されなかった。

参考例 3

Lincoln Town Car（登録商標）のラジエーターのコア（部品 # F1VY-8005-A）に熱処理を 450℃の空气中で 60 時間受けさせた後、これに次いろいろなオゾン分解用触媒組成物による被覆を 6"x6"平方のパッチ（patches）の状態で行う。いろいろな受けさせた（即ち、異なる触媒、異なる触媒充填率、異なる結合剤配合および異なる熱処理）。このラジエーターのパッチのいくつかに高表面積のアルミナまたはシリカアルミナによる予備被覆を受けさせ、450℃になるまで焼成を受けさせた後、触媒による被覆を受けさせた。実際の被覆では、参考例 1 と同様にして、特定の触媒配合物を入れることで生じさせた水スラリーをラジエーターの通路の中に流し込み、過剰分をエアガンで吹き飛ばしそしてファンを用いた乾燥を室温で行うことで被覆を達成した。次に、前記ラジエーターのコアに乾燥を 120℃になるまで受けさせるか或は乾燥を 120℃になるまで受けさせた後に焼成を 400 から 450℃になるまで受けさせた。次に、このラジエーターのコアを再びこのプラスチック製タンクに取り付けた後、いろいろな触媒が示すオゾン分解性能の測定を参考例 1 に記述したように約 40℃から 50℃のラジエーター表面温度および 10 mph の面速度で行った。

【0116】

表 I に、ラジエーターに被覆した多様な触媒を要約する。触媒スラリーの調製の詳細を以下に示す。

【0117】

アミンで可溶化した $H_2Pt(OH)_6$ （Pt が 17.9%）を 520 g の水に溶解させることで生じさせた白金塩溶液（114 g）を 1000 g の Condea SBA-150（商標）高表面積（約 $150 m^2/g$ であると明記）アルミナ粉末に含浸させることを通して、Pt/ Al_2O_3 触媒（名目上は Al_2O_3 が Pt を 2 重量%担持）の調製を行った。次に、酢酸を 49.5 g 加えた。次に、前記粉末に乾燥を 110℃で 1 時間そして焼成を 550℃で 2 時間受けさせた。次に、ボールミルに水を 1069 g および酢酸を 44.6 g 入れてこれに前記粉末を 875 g 加え、この混合物を $90\% < 10 \mu m$ の粒子サイズになるまで粉碎することで、触媒スラリーを調製した（パッチ 1 および 4）。

【0118】

炭素触媒スラリー（carbon catalyst slurry）は Grant Industries, Inc.（Elmwood Park, NJ）から購入した調合物（固体が 29%）であった。この炭素はヤシ殻から得られた炭素である。アクリル系結合剤（acrylic binder）および消泡剤が存在する（パッチ 8 および 12）。

【0119】

Carulite（商標）200 触媒（ CuO/MnO_2 ）の調製では、最初に 1000 g の Carulite（商標）200 [Carus Chemical Co.（Chicago, IL）から購入] を 1500 g の水と一緒に $90\% < 6 \mu m$ の粒子サイズになるまでボールミルにかけることで調製を行った。Carulite（商標）200 は MnO_2 を 60 から 75 重量パーセントと CuO を 11-14 パーセントと Al_2O_3 を 15-16 パーセント含有するとして明記されている。その結果として得たスラリーを固体量が

約28%になるまで希釈した後、3%（固体を基準）のNalco #1056シリカゾルとか或は2%（固体を基準）のNational Starch #x4260アクリル系共重合体と混合した（パッチ5、9および10）。

【0120】

Pd/Mn/Al₂O₃触媒スラリー（名目上はアルミナがパラジウムを10重量%担持）の調製を参考例1に記述したのと同様に行った（パッチ2、3および6）。

【0121】

I. W.（湿り開始）Pd/Mn/Al₂O₃触媒（名目上はアルミナを基準にしてパラジウムが8%でMnO₂が5.5%）の調製では、同様に、最初に酢酸パラジウムテトラアミンが入っている水溶液を高表面積のSR5-11アルミナ（Davison）に湿り開始点になるまで含浸させることを通して調製を行った。その粉末に乾燥に続いて焼成を450℃で2時間受けさせた後、この粉末に硝酸マンガンが入っている水溶液を湿り開始点になるまで再び含浸させた。再び、この粉末に乾燥そして焼成を450℃で2時間受けさせた後、これをボールミルに入れて酢酸（触媒粉末の3重量%）および固体量が35%のスラリーが生じるに十分な量の水と一緒に混合した。次に、この混合物の粉碎を粒子サイズが90%<8μmになるまで行った（パッチ7および11）。

10

【0122】

SiO₂/Al₂O₃プレコートスラリーの調製を参考例1に記述した如く行った（パッチ3および11）。

【0123】

高表面積のCondea SBA-150アルミナを酢酸（アルミナを基準にして5重量%）および水（全固体量が約44%）と一緒にボールミルに90%<10μmの粒子サイズになるまでかけることで、Al₂O₃プレコートスラリーの調製を行った（パッチ9および12）。

20

【0124】

結果を表Iに要約する。パッチ#4に関しては、また、自動車に取り付けて5,000マイル走行後の一酸化炭素の変換率を参考例1に示した条件下で測定した。ラジエーターの温度が50℃で線形速度が10mphの時には変換が全く観察されなかった。

【0125】

【表1】

30

表 I - 触媒の要約

ハッチ番号	触媒	オゾン変換率(%)
1	Pt/Al ₂ O ₃ 0.67 g/in ³ (23 g/ft ³ Pt) フレコートなし 焼成なし(120°Cのみ)	12
2	Pd/Mn/Al ₂ O ₃ 0.97 g/in ³ (171 g/ft ³ Pd) フレコートなし 450°Cで焼成	25
3	Pd/Mn/Al ₂ O ₃ 1.19 g/in ³ (209 g/ft ³ Pd) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ フレコート (0.16 g/in ³) 450°Cで焼成	24
4	Pt/Al ₂ O ₃ 0.79 g/in ³ (27 g/ft ³ Pt) フレコートなし 450°Cで焼成	8
5	Carulite 200 0.49 g/in ³ 3% SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 結合剤 フレコートなし 400°Cで焼成	50
6	Pd/Mn/Al ₂ O ₃ 0.39 g/in ³ (70 g/ft ³ Pd) フレコートなし 450°Cで焼成	28
7	I.W. Pd/Mn/Al ₂ O ₃ 0.69 g/in ³ (95 g/ft ³ Pd) フレコートなし 焼成なし(120°Cのみ)	50
8	炭素 0.80 g/in ³ フレコートなし 焼成なし(120°Cのみ)	22
9	Carulite 200 0.65 g/in ³ 3% SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 結合剤 Al ₂ O ₃ フレコート (0.25 g/in ³) 450°Cで焼成	38

【0126】

【表2】

10	Carulite 200 0.70 g/in ³ 2%ラテックス結合剤 フレコートなし 焼成なし(120°Cのみ)	42
11	I.W. Pd/Mn/Al ₂ O ₃ 0.59 g/in ³ (82 g/ft ³ Pd) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ フレコート (0.59 g/in ³) いずれのコートも焼成なし(120°Cのみ)	46
12	炭素 1.07 g/in ³ Al ₂ O ₃ フレコート (0.52 g/in ³) に 焼成を450°Cになるまで受けさせた トップコートには焼成を受けさせなかった (120°Cのみ)	17

10

【0127】

参考例 4

1993 Nissan Altimaのラジエーターのコア（Nissan部品番号21460-1E400）に熱処理を400°Cの空气中で16時間受けさせた後、このラジエーターの通路の中にアルミナが入っている水スラリーを注ぎ込み、過剰分をエアガンで吹き飛ばし、ファンを用いて室温で乾燥させた後、焼成を400°Cになるまで行うことで、一部をCondea高表面積SBA-150アルミナで覆った（乾燥充填率=0.86 g/立方インチ）。前記アルミナプレコートスラリーの調製を参考例3に記述したのと同様に行った。次に、このラジエーターに異なる7種類のCO分解用触媒（表II）による被覆を2"x2"平方のパッチの状態を受けさせた。各被膜を取り付ける時、特定の触媒調合物を入れておいた水スラリーをラジエーターの通路の中に注ぎ込み、過剰分をエアガンで吹き飛ばしそしてファンを用いた乾燥を室温で行うことで取り付けを行った。

20

【0128】

Carulite（商標）および2%Pt/Al₂O₃触媒（それぞれパッチ#4および#6）の調製を参考例3に記述した手順に従って行った。3%Pt/ZrO₂/SiO₂触媒（パッチ#3）の調製では、最初に510gのジルコニア/シリカフリット（frit）（95%ZrO₂/5%SiO₂-Magnesium Elektron XZO678/01（商標））に焼成を500°Cで1時間受けさせることを通して調製を行った。次に、脱イオン水を480g、前記の結果として得た粉末を468g、氷酢酸を42gおよび白金塩溶液（Ptが18.2%）[アミンで可溶化したH₂Pt(OH)₆から生じさせた]を79.2g添加することで、触媒スラリーを生じさせた。その結果として得た混合物をボールミルで90%が3μm未満の粒子サイズになるまで8時間粉碎した。

30

【0129】

3%Pt/TiO₂触媒（パッチ#7）の調製では、通常のブレンダーで500gのTiO₂（Degussa P25）、500gの脱イオン水、12gの濃水酸化アンモニウムおよび82gの白金塩溶液（Ptが18.2%）[アミンで可溶化したH₂Pt(OH)₆から生じさせた]を混合することで調製を行った。ブレンドを90%が5μm未満の粒子サイズになるまで5分間行った後、Nalco 1056シリカゾルを32.7gそして脱イオン水を固体含有量が約22%にまで低下するに十分な量で加えた。その結果として得た混合物をロールミルでブレンドすることで全材料を混合した。

40

【0130】

3%Pt/Mn/ZrO₂触媒スラリー（パッチ#5）の調製では、ボールミルに金属の重量を基にしてマンガンが20重量パーセントでジルコニウムが80重量パーセントの共沈物を含んで成るマンガン/ジルコニアフリット（Magnesium Elektron XZO719/01（商標））を70g、脱イオン水を100g、酢酸を3.5gおよび白金塩溶液（Ptが18.2%）[アミンで可溶化したH₂Pt(OH)₆から生じさせた]を11.7g入れて一緒にすることを通して調製を行った。その結果として得た

50

混合物の粉碎を90%が10 μ m未満の粒子サイズになるまで16時間行った。

【0131】

2%Pt/CeO₂触媒（パッチ#1）の調製では、アルミナによる安定化を受けている高表面積のセリア（Rhône Poulenc）（490g）に54.9gの白金塩溶液（Ptが18.2%）[アミンで可溶化したH₂Pt(OH)₆を脱イオン水に溶解させることで生じさせた]（全体積155mL）を含浸させることで調製を行った。この粉末に乾燥を110℃で6時間そして焼成を400℃で2時間受けさせた。次に、ボールミルに脱イオン水を593g入れてこれに前記粉末を491g加えた後にこの混合物を90%が4 μ m未満の粒子サイズになるまで2時間粉碎することで、触媒のスラリーを生じさせた。4.6%Pd/CeO₂触媒（パッチ#2）の調製も同様に酢酸パラジウムテトラ

10

【0132】

7種類の触媒全部を取り付けた後のラジエーターに焼成を400℃で約16時間受けさせた。このラジエーターのコアをプラスチック製タンクに取り付けた後、このラジエーターの通路にCO含有（約16ppm）空気流れを5mphの線形面速度（315,000/時の空間速度）で吹き込みそして次に前記ラジエーターの後面から出て来るCOの濃度を測定することを通して、いろいろな触媒が示したCO分解性能を測定した。前記ラジエーターの温度は約95℃でありそして前記空気流れの露点は約35度Fであった。結果を表IIに要約する。

【0133】

20

オゾン分解性能の測定を参考例1に記述したのと同様にして25℃で行ったが、この場合のオゾン濃度は0.25ppmで線形面速度は10mphで流量は135.2L/分で1時間当たりの空間速度は640,000/時であった。用いた空気の露点は35度Fであった。結果を表IIに要約する。図9にパッチ番号3、6および7に関するCO変換率を温度に対比させて示す。

【0134】

前記触媒にまたプロピレンの分解に関する試験も受けさせたが、この場合には、プロピレン含有（約10ppm）空気流れをラジエーターの通路に5mphの線形面速度[流量が68.2L/分で1時間当たりの空間速度が320,000/時]で吹き込みそして次に前記ラジエーターの後面から出て来るプロピレンの濃度を測定することで試験を行った。前記ラジエーターの温度は約95℃でありそして前記空気流れの露点は約35度Fであった。結果を表IIに要約する。

30

【0135】

【表3】

表Ⅱ-CO/HC/オゾン変換率の要約

パッチ#	触媒	一酸化炭素変換率(%) ¹	オゾン変換率(%) ²	プロピレン変換率(%) ³
1	2% Pt/CeO ₂ 0.7 g/in ³ (24 g/ft ³ Pt)	2	14	0
2	4.6% Pd/CeO ₂ 0.5 g/in ³ (40 g/ft ³ Pd)	21	55	0
3	3% Pt/ZrO ₂ /SiO ₂ 0.5 g/in ³ (26 g/ft ³ Pt)	67	14	2
4	Carulite 200 0.5 g/in ³ 3% SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 結合剤	5	56	0
5	3% Pt/Mn/ZrO ₂ 0.7 g/in ³ (36 g/ft ³ Pt)	7	41	0
6	2% Pt/Al ₂ O ₃ 0.5 g/in ³ (17 g/ft ³ Pt)	72	8	17
7	3% Pt/TiO ₂ 0.7 g/in ³ (36 g/ft ³ Pt) 3% SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 結合剤	68	15	18
¹ 試験条件: 16ppmのCO; 95°C; 5mphの面速度; 68.2L/分; LHSV(1時間当たりの空間速度)=320,000/時; 空気の露点=35度F ² 試験条件: 0.25ppmのO ₃ ; 25°C; 10mphの面速度; 135.2L/分; LHSV(1時間当たりの空間速度)=640,000/時; 空気の露点=35度F ³ 試験条件: 10ppmのプロピレン; 95°C; 5mphの面速度; 68.2L/分; LHSV(1時間当たりの空間速度)=320,000/時; 空気の露点=35度F				

【0136】

参考例5

この参考例では、1995年の2月および3月にロサンゼルス地域で実施した路上車試験の技術的結果を要約する。この試験の目的は、触媒作用ラジエーターが実際の運転条件下で示す触媒作用オゾン分解効率を測定することにあった。ロサンゼルス(LA)地域では3月の試験期間中のオゾンレベルを測定することができることが主な理由でLA地域を最も適切な試験場所として選択した。加うるに、このLA地域内のAMおよびPMの運転ピークおよびオフピークに典型的な特定の運転ルートを限定する。下記の異なる2種類の触媒組成物に評価を受けさせた: 1) Carulite (商標) 200 (Carus Chemical Companyから購入したCuO/MnO₂/Al₂O₃) および2) 実施例3に記述した如く調製したPd/Mn/Al₂O₃ (Pdが77g/立方フィート)。両方の触媒を最新モデルCadillac (登録商標) V-6エンジンのアルミニウム製ラジエーターにパッチの状態で被覆した。このラジエーターは、Chevrolet Caprice (登録商標) 試験車に搭載されていた銅-真鍮製OEMラジエーターの代替アルミニウム製ラジエーターであった。この車に1/4"のTeflon (商標) PTFE製サンプリングラインを取り付け、これを各触媒パッチの直ぐ後に位置させかつラジエーターの未被覆部分(対照パッチ)の後にも位置させた。ラジエーターの前部に位置させたサンプリングラインを通して周囲[触媒イン(catalyst in)]オゾン濃度を測定した。車の後方シートに位置させた2個のDasibi Model 1003AH (商標) オゾン監視装置を用いてオゾン濃度を測定した。各ラジエーター試験パッチに温度探針を直接取り付け(エポキシで)、それを前記サンプリングラインの数インチ内に位置させた。2つのパッチの間の中間部に単一の空気流速探針を取り付け、これをラジエーターの前面に取り付けた。オゾン分析装置、温度探針、空気速度探針および車速度計によるデータをトランク内に位置させたパソコンで集めてフロッピーディスクにダウンロードした。

【0137】

この試験で得た結果全部を以下の表 I I I に要約する。各触媒 [Carulite (商標) および Pd/Mn/Al₂O₃] に関する冷アイドル (cold idle)、熱アイドル (hot idle) および路上運転の結果を報告する。1995 年の 2 月および 3 月に LA に向かって個別に行った 2 回の旅行に関してデータを集めた。1 回目の旅行は周囲のオゾン濃度が低かったことからほんの数日間に短縮した。3 月に行った 2 回目の旅行中ではいくらか高かったが、それでも周囲の濃度は平均で約 40 ppm のみであった。この試験の最後の 3 日間 (3 月 17 - 20 日) に最も高いオゾン濃度に遭遇した。ピーク濃度は約 100 ppb であった。一般に、変換率をオゾン濃度に対比させる傾向はないことを注目した。冷アイドルの結果を除き、表 I I I に報告する結果は、少なくとも 11 回行った異なる実験の平均である (値の実際の範囲を括弧内に示す)。流入オゾン濃度が 30 ppb に等しいか或はそれよりも高いことに相当するデータのみを含めた。フリーウェイのデータは含めなかった、と言うのは、周囲の濃度が 20 ppb 以下にまで低下したからである。冷アイドル試験に関して完了した実験は 2 つのみであった。冷アイドルはアイドル中に車を始動させた直後であるがサーモスタットのスイッチが入ってポンプが温かい冷媒流体をラジエーターに送る前に集めたデータを指す。全体として、両方の触媒ともオゾンの変換率は非常に良好であり、熱アイドル中に最大の値を得た。これは、アイドリングに伴って温度がより高くなりかつ表面速度がより遅くなることに起因し得る。冷アイドルではラジエーター表面の周囲温度がより低いことから変換率が最も低くなった。運転時の結果は熱アイドルの結果と冷アイドルの結果の中間であった。ラジエーターは温まっているが、温度は熱アイドル条件の時に遭遇するそれよりも低くかつ空間面速度は低い。一般に、Carulite (商標) が示した測定オゾン変換率の方が Pd/Mn/Al₂O₃ が示した測定オゾン変換率よりも高かった (例えば運転中では 63.0 % に対して 78.1 %)。しかしながら、熱アイドルおよび運転実験では、Carulite (商標) 触媒の平均温度の方が Pd/Mn/Al₂O₃ 触媒のそれよりも典型的に 40 度 F 高いと同時に平均ラジエーター面速度は典型的に 1 mph 低かった。

【0138】

この結果は、全体として、オゾンは典型的な運転条件下で高い変換速度で分解し得ることを示している。

【0139】

【表 4】

10

20

30

表Ⅲ：路上オゾン変換結果*				
	オゾン変換率(%)	温度(度F)	面速度(mph)	車速度(mph)
Pd/Mn/Al₂O₃				
冷アイドル	48.2 (47.2-49.2)	70.6 (70.5-70.8)	9.0 (8.9-9.2)	0.0
熱アイドル	80.6 (70.7-89.9)	120.0 (104.7-145.2)	7.4 (6.1-8.4)	0.0
運転	63.0 (55.5-69.9)	104.3 (99.2-109.6)	13.2 (12.2-14.9)	23.3 (20.5-29.7)
Carulite (CuO/MnO₂)				
冷アイドル	67.4 (67.4-67.5)	71.8 (70.8-72.9)	8.2 (7.5-8.9)	0.0
熱アイドル	84.5 (71.4-93.5)	157.1 (134.8-171.2)	7.5 (6.7-8.2)	0.0
運転	78.1 (72.3-83.8)	143.7 (132.9-149.6)	12.2 (11.2-13.5)	19.2 (13.7-24.8)
* 平均値。範囲を括弧の中に示す				

【0140】

このモーター (motor) 試験の結果は一般にラジエーターを取り付ける前に実験室で測定した新鮮な活性 (fresh activity) に一致している。Pd/Mn/Al₂O₃およびCarulite (商標) のそれぞれが実験室で示した変換率は、室温 (～25℃)、20%の相対湿度 (0.7%の絶対水蒸気) および10mphに相当する面速度の時、55および69%であった。室温 (～25℃) でRHを70% (2.3%の絶対水蒸気) にまで高くすると変換率がそれぞれ38および52%にまで低下した。9mphの面速度の時の測定冷アイドル (70度F) 変換率がそれぞれ48および67%であったことから、試験中に遭遇した湿度のレベルは低かったと思われる。

【0141】

ラジエーターに入る空気の面速度は低かった。おおよそ20mphの平均運転速度 (市内運転に典型的) の時のラジエーター面速度はほんの約13mphであった。フリーウェイで速度が60mphを超えた時でもラジエーターの面速度はほんの約25mphであった。このラジエーターの中を流れる空気の制御はファンの影響を大きく受ける。アイドリング中にはファンが典型的に約8mph引き上げる。

参考例6

100gのCarulite (商標) 200粉末 (ブレンダー内で粉碎) に酢酸パラジウムテトラアミンが入っている水溶液 (Pdが12.6%) (69.0g) を湿り開始点になるまで含浸させることを通して、PdがCarulite (商標) に8重量パーセント担持されている触媒を生じさせた。この粉末に乾燥を90℃で一晩受けさせた後、焼成を450℃または550℃で2時間受けさせた。次に、その結果として焼成を受けた触媒 (92g) をボールミルに入れて171gの脱イオン水と一緒にすることで固体量が35%のスラリーを生じさせた。粉碎を90% ≤ 9μmの粒子サイズになるまで30分間行った後、National Starch x4260 (商標) アクリル系ラテックス結合剤 (固体量が50%) を3.1g加え、そしてその結果として生じた混合物に粉碎を更に30分間受けさせることで前記結合剤を分散させた。Carulite (商標) を基準にしてPdを2、4および6重量パーセント含有する組成物である触媒を同様に調製して、これらに評価を受けさせた。

【0142】

これらの触媒にオゾン分解に関する評価をウォッシュコートした (wash coated) 300 cpsi (1平方インチ当たりのセル数) セラミック製ハニカムを用いて室温において630, 000/時の空間速度で受けさせた。触媒サンプルの調製をこの上に示した如く行った。結果を表IVに要約する。容易に分かるであろうように、焼成を450℃で受けさせておいた4%および8% Pd/Carulite (商標) 触媒は相当する初期および45分オゾン変換率 (それぞれ約62および60%) を与えた。これらの結果はCarulite (商標) 単独が同じ試験条件下で示した結果に相当している。焼成を550℃で受けさせておいた2%および4% Pd触媒が45分後に与えた変換率は有意に低かった (47%)。これは、焼成の高温で表面積が失われたことに起因する。前記6%触媒にもまた焼成を550℃で受けさせたが、それほど大きい活性低下を示さなかった。

10

【0143】

【表5】

表IV :オゾン結果(300cpsのハニカム、630,000/時の空間速度)			
触媒	充填率 (g/in ²)	変換率(%) 初期	変換率(%) 45分後
Carulite 200に担持させたPd			
4%Pd/Carulite (450℃で焼成)	1.8	64	59
8%Pd/Carulite (450℃で焼成)	2.0	61	60
2%Pd/Carulite (550℃で焼成)	2.1	57	48
4%Pd/Carulite (550℃で焼成)	1.9	57	46
6%Pd/Carulite (550℃で焼成)	2.3	59	53

20

【0144】

参考例7

パラジウム成分を含んで成る多様な触媒組成物を評価する目的でオゾンを0.25 ppm含有する空気を処理する一連の試験を実施した。この空気は周囲条件 (23℃; 0.6%の水) 下であった。前記組成物を1インチ当たり300個のセルのセラミック (コーザイト) 製フロースルー (flow through) ハニカムに基質1立方インチ当たり約2gのウォッシュコートから成る充填率で被覆した。いろいろな支持型パラジウム触媒を含有するように被覆を受けさせておいたモノリスを直径が1"のステンレス鋼製パイプの中に充填した後、前記空気の流れを前記ハニカムの開放面に対して垂直に630, 000/時の空間速度で流した。この触媒の入り口および出口の所でオゾン濃度を測定した。用いた1つの支持体であるアルミナは、参考例1に記述した如き特徴 (約300 m²/gの表面積) を有するSRS-IIガンマアルミナ (Davisonから購入) であった。また、表面積が約58 m²/gで平均孔半径が約80オングストロームであることを特徴とする低表面積のシータアルミナも用いた。E-160アルミナは表面積が約180 m²/gで平均孔半径が約47オングストロームであることを特徴とするガンマアルミナである。使用したセリアは表面積が約120 m²/gで平均孔半径が約28オングストロームであった。また、脱アルミニウムを受けさせたベータゼオライトも使い、これのシリカ対アルミナの比率は約250:1でありそして表面積は約430 m²/gであった。また、表面積が約850 m²/gであることを特徴とする炭素、即ち微孔性の木炭も支持体として用いた。最後に、表面積が約110 m²/gであることを特徴とするチタニア (Rhône-Poulencから購入) (DT51グレード) も支持体として用いた。結果を表Vに要約し、この表にいろいろな触媒成分の相対重量パーセント、ハニカムへの充填率、初期オゾン変換率および45分後の変換率を含める。

30

40

【0145】

【表6】

表 V : オゾン結果-(300cpsiのハニカム、630,000/時の空間速度、 0.6%の水、約0.25ppmのオゾン)			
触媒	充填率 (g/in ³)	変換率(%) 初期	変換率(%) 45分後
I.W. 8%Pd / 5% Mn / Al ₂ O ₃	1.8	60	55
I.W. 8%Pd / 5% Mn / 低表面積 Al ₂ O ₃	1.9	64	60
8% Pd / 低表面積 Al ₂ O ₃	1.9	56	44
8% Pd / E-160 Al ₂ O ₃	2.2	61	57
4.6% Pd / CeO ₂	1.99	59	58
8% Pd / BETAゼオライト (脱アルミニウムを受けた)	1.9	38	32
5% Pd/C	0.5	63	61
8% Pd / DT-51 TiO ₂	1.8	39	20

10

【0146】

参考例 8

20

酢酸ビニルラテックスである結合剤を含有させた Carulite (商標) スラリーの調製を以下に示し、これをラジエーターの被覆で用いた結果、触媒とアルミニウム製ラジエーターの接着力が優れていた。

【0147】

1 ガロンのボールミルに Carulite (商標) 200 を 1000 g、脱イオン水を 1500 g および酢酸を 50 g [Carulite (商標) を基準にして 5%] 入れて一緒にして、 $90\% \leq 7\mu\text{m}$ の粒子サイズになるまで 4 時間粉碎した。その結果として生じたスラリーを前記ミルから排出させた後、National Starch Dur-O-Set E-646 架橋用 EVA 共重合体 (固体量が 48%) を 104 g (固体を基準にして 5%) 加えた。粉碎用媒体を用いないで前記スラリーをミルで数時間回転させることで結合剤の徹底的なブレンドを達成した。このスラリーを 1 片のアルミニウム基質 (例えばラジエーター) に被覆し、次にこれを 30℃ で 30 分間乾燥させた後、優れた接着力を得た (即ち、被膜を拭いて除去することが出来なかった)。望まれるならば、より高い硬化温度 (150℃ に及ぶ) を用いることも可能である。

30

参考例 9

いろいろなチタニア担持白金組成物を参考例 6 に記述した如きセラミック製ハニカムに被覆することを通して、一酸化炭素の変換率を試験した。触媒の充填率を約 2 g/立方インチにしそして一酸化炭素が 16 ppm の空気 (露点が 35 度 F) 流れを 315,000/時の空間速度で用いて試験を実施した。H₂ が 7% で N₂ が 99.3% の生成ガスを用いて、前記ハニカムに付着させた触媒組成物に還元を 300℃ で 3 時間受けさせた。TiO₂ 含有組成物に、P25 チタニアが白金成分を 2 および 3 重量パーセント担持している組成物、そして DT52 グレードのチタニアが白金成分を 2 および 3 重量パーセント担持している組成物を含めた。DT51 グレードのチタニアは Rhone-Poulenc から購入したチタニアであり、これの表面積は約 110 m²/g であった。DT52 グレードのチタニアは、Rhone-Poulenc から購入したタングステン含有チタニアであり、これの表面積は約 210 m²/g であった。P25 グレードのチタニアは Degussa から購入したチタニアであり、これは粒子サイズが約 1 μm で表面積が約 45-50 m²/g であるとして特徴づけられた。結果を図 10 に示す。

40

参考例 10

参考例 10 は、アルミナ、セリアおよびゼオライトを含有させた組成物が示す CO 変換

50

率の評価に関する。このような支持体は参考例 7 に記述した如き特徴を有する。評価を受けさせた組成物に、低表面積のシータアルミナが白金を 2 重量パーセント担持している組成物、2 重量パーセントの白金とセリアの組成物、S R S - I I ガンマアルミナが白金を 2 重量パーセント担持している組成物、そしてベータゼオライトが白金を 2 重量パーセント担持している組成物を含めた。結果を図 1 1 に示す。

参考例 1 1

S R S - I I ガンマアルミナを基準にして白金を 2 重量パーセント含有する組成物および Z S M - 5 ゼオライトを基準にして白金を 2 重量パーセント含有する組成物を参考例 4 に示した如き 1 9 9 3 N i s s a n A l t i m a のラジエーターに被覆した後、これに参考例 4 で用いた C O 試験と同じ手順を用いて試験を受けさせることで、C O 変換率を温度に対比させて測定した。結果を図 9 に示す。

10

参考例 1 2

1 1. 7 重量パーセントの水性チタニアゾルスラリーをガラスビーカーに 2 0 g 入れて磁気攪拌機で攪拌しながら、これに、白金が 1 7. 7 5 重量パーセント（白金金属を基準）入っているアミン可溶化水酸化白金溶液の溶液（0. 6 5 9 g）をゆっくり加えた。このスラリーに直径が 1 インチで長さが 1 インチで 1 平方インチ当たりのセル数が 4 0 0 （c p s i）の金属製モノリスのコアサンプル（c o r e d s a m p l e）を浸漬した。この被覆したモノリスに空気を吹きつけて通路を奇麗にした後、このモノリスを 1 1 0 °C で 3 時間乾燥させた。この時点で、このモノリスを前記スラリーにもう一度再浸漬しそして通路に空気を吹き込みかつ 1 1 0 °C で乾燥させる段階を繰り返した。この被覆を 2 回受けさせたモノリスに焼成を 3 0 0 °C で 2 時間受けさせた。被覆を受けさせていない金属製モノリスの重量は 1 2. 3 6 g であった。これに 1 番目の浸漬を受けさせた後の重量は 1 4. 0 6 g であり、1 番目の乾燥後の重量は 1 2. 6 g であり、2 番目の浸漬後の重量は 1 4. 3 8 g でありそして焼成後の重量は 1 3. 0 5 g であり、このことは、全重量上昇（t o t a l w e i g h t g a i n）は 0. 6 9 gであることを示している。この被覆モノリスは白金を金属を基準にして 7 2 g / 立方フィート有し、これを 7 2 P t / T i と表示する。この触媒に評価を一酸化炭素含有量が 2 0 p p m で気体流量が 1 分当たり 3 6. 6 リットルの空気流れ中で受けさせた。この最初の評価を受けさせた後の触媒コアに還元を水素が 7 % で窒素が 9 3 % の生成ガス中で 3 0 0 °C で 1 2 時間受けさせた後、一酸化炭素含有量が 2 0 p p m の空気流れを処理する評価を繰り返した。その還元を受けさせた被覆モノリスを 7 2 P t / T i / R と表示する。次に、この上に示したスラリーに 1 平方インチ当たりのセル数が 4 0 0 （c p s i）のセラミック製モノリスから得たコアサンプルを用いた評価を受けさせたが、ここでは、それに予備被覆を白金とロジウムが 5 : 1 重量比になるように 1 立方フィート当たり 4 0 g の割合で受けさせることに加えて E S - 1 6 0 （アルミナ）による予備被覆を 1 立方インチ当たり 2. 0 g になるように受けさせることで行い、前記コアは 1 1 セル x 1 0 セル x 0. 7 5 インチ（長さ）のモノリスを有し、これを 3 3 P t / 7 R H / A l と表示し、これをこの上に示したスラリーに浸漬しそして空気を吹き付けることで通路を奇麗にした。前記モノリスに乾燥を 1 1 0 °C で 3 時間そして焼成を 3 0 0 °C で 2 時間受けさせた。前記 1 番目の白金とロジウム層を含めた触媒基質の重量は 2. 1 9 g であった。これに前記 1 番目の浸漬を受けさせた後の重量は 3. 4 0 g でありそして焼成後の重量は 2. 3 8 g であり、このことは全重量上昇が 0. 1 9 g であることを示しており、これは、白金 / チタニアスラリーが 1 立方インチ当たり 0. 9 0 g であることに相当する。この浸漬を受けさせたセラミックコアは白金を白金金属を基にして 1 立方フィート当たり 7 4 g 含有し、これを 7 4 P t / T i / P t / R h と表示する。結果を図 1 2 に示す。

20

30

40

参考例 1 3

この上に示した参考例 1 2 に記述したようにして、チタン担持白金触媒（p l a t i n u m o n t i t a n i u m c a t a l y s t）をプロパン含有量が 4 p p m でプロピレン含有量が 4 p p m の空気流れ中で用いた。1 時間当たりの標準空間速度が 6 5 0, 0 0 0 の空間速度の空気流れ中で。前記白金とチタンの触媒は白金を使用した触媒と基質

50

の全体1立方フィート当たり72g有していた。これに、参考例13に示した如きセラミック製ハニカムを用いた評価を受けさせた。プロピレンの変換率に関して測定した結果は65℃の時16.7%、70℃の時19%、75℃の時23.8%、80℃の時28.6%、85℃の時35.7%、95℃の時40.5%そして105℃の時47.6%であった。

参考例14

参考例14は、チタニア支持体に担持させる白金成分の説明である。この実施例では、チタニアに担持させた白金が一酸化炭素および炭水化物の酸化に優れた活性を示すことを説明する。コロイド状チタニアゾルを用いて白金成分を白金金属とチタニアの重量を基準にして5.0重量パーセント含んで成る組成物を生じさせることで調製した触媒を用いて評価を実施した。白金をアミン可溶化水酸化白金溶液の形態でチタニアに加えた。これをコロイド状チタニアスラリーにか或はチタニア粉末に加えることで白金とチタニアが入っているスラリーを生じさせた。このスラリーを1平方インチ当たりのセル数が400(cpsi)のセラミック製モノリスに被覆した。サンプルの被覆量は0.8-1.0g/インチで多様であった。この被覆を受けさせたモノリスに焼成を300℃の空气中で2時間受けさせた後、還元を受けさせた。この還元を水素含有量が7%で窒素含有量が93%の気体中で300℃で12時間実施した。前記コロイド状チタニアスラリーはチタニアを水性媒体中に10重量%含有していた。このチタニアの名目上の粒子サイズは2-5nmであった。

【0148】

CO含有量が20ppmの空気流れ中で一酸化炭素の変換率を測定した。いろいろな実験における一酸化炭素の流量は周囲温度から110℃の範囲の温度において300, 000VHSVから650, 000VHSVに及ぶ空間速度の範囲であった。用いた空気はエアシリンダー(air cylinder)による浄化を受けさせた空気であり、湿度を加える場合には、この空気を水浴の中に通した。湿度試験を行う場合には、室温(25℃)における相対湿度を0-100%の湿度に及んで変化させた。一酸化炭素を含有させた空気流れを650, 000/時の空間速度を用いて前記触媒組成物で被覆しておいたセラミック製モノリスの中に通した。

【0149】

図13に、チタニアに担持させてこの上に示したように水素含有量が7%で窒素含有量が93%の還元用ガスを用いて還元を300℃で12時間受けさせておいた白金(Pt/Ti-R)を、チタニアに担持させたが還元を受けさせていない白金触媒(Pt/Ti)被膜と比較する目的で、COが20ppmの空気を用いて一酸化炭素の変換率を温度に対比させて測定した試験を示す。図13は、還元を受けさせておいた触媒を用いると有意な利点が得られることを示している。

【0150】

図14に、チタニアに担持させて還元を受けさせた白金と比較の目的でいろいろな支持体を用いた白金[酸化錫に担持させた白金(Pt/Sn)、酸化錫に担持させた白金(Pt/Zn)およびセリアに担持させた白金(Pt/Ce)を包含]の比較を示す。これらのサンプルの全部に還元をこの上に示した条件下で受けさせた。空気中の一酸化炭素の流量を650, 000shsvにした。分かるであろうように、コロイド状のチタニアに担持させて還元を受けさせた白金の方が他のいろいろな支持体材料に担持させた白金に比べて有意に高い変換結果を与えた。

【0151】

プロピレンが6ppmの空気混合物を用いて炭化水素の酸化を測定した。このプロピレンと空気の流れをこの温度を室温から110℃に変化させて触媒モノリスの中に300, 000vshsvの空間速度で通した。触媒に通す前と後のプロピレン濃度を炎イオン化検出器で測定した。その結果を図15に要約する。用いた支持体は白金金属と酸化イットリウムY₂O₃の重量を基準にして5重量%であった。還元を受けさせた触媒と還元を受けさせなかった触媒の間の比較を行った。図15に示すように、触媒に還元を受けさせておく

と結果としてプロピレンの変換率が有意に向上した。

【0152】

この上に示したチタニア担持白金触媒に還元を水素含有量が7%で窒素含有量が93%の生成ガス中で500℃で1時間受けさせた。相対湿度が0パーセントの空気の流量を500, 000 v h s v にして一酸化炭素の変換率を評価した。触媒の還元が可逆的であるか否かを測定する評価を実施した。最初に、触媒が22℃で一酸化炭素の変換をもたらし能力に関する評価を行った。図16に示すように、この触媒が最初に示した一酸化炭素変換率は約53%であったが、約200分後に30%にまで低下した。200分経った時に空気と一酸化炭素を50℃にまで加熱すると、一酸化炭素の変換率が65%にまで高くなった。この触媒を空気と一酸化炭素中で更に100℃にまで加熱して100℃に1時間保持した後、空気中で室温（約25℃）まで冷却した。約225-400分間の変換率は最初約30%にまで低下した。この評価を100℃で1200分になるまで継続し、この時点の測定変換率は約40%であった。並行試験を50℃で実施した。約225分の時の変換率は約65%であった。この変換率は1200分後に実際に約75%にまで上昇した。この参考例は、触媒に還元を受けさせておくことで触媒活性が永久的に向上することを示している。

10

参考例 15

酸化マンガン／ジルコニア共沈物に担持させた白金および／またはパラジウム成分が室温で示すオゾン変換率を説明する目的で参考例15を用いる。この参考例ではまた白金触媒がオゾンから酸素への変換に触媒作用を及ぼすと同時に一酸化炭素および炭化水素の酸化ももたらしことも示す。MnとZrの金属を基にして1:1および1:4重量の酸化マンガン／ジルコニア混合酸化物粉末を製造した。この共沈物の製造を、この上に引用した米国特許第5, 283, 041号に開示されている手順に従って行った。マンガン／ジルコニア（重量を基準にしてMnとZrが1:4）にPtが3%および6%担持されている触媒の調製を参考例4に記述した如く行った。SBA-150ガンマアルミナ（前記混合酸化物粉末の重量を基準にして10%）を、酢酸（アルミナ粉末の5重量%）を含有させて90%<10 μmの粒子サイズになるまで粉砕しておいた40%の水スラリーの形態で、結合剤として添加した。酢酸パラジウムテトラアミンが入っている水溶液をマンガン／ジルコニアフリット（重量を基準にしてMnとZrが1:1）に湿り開始点になるまで含浸させることを通して、Pdが6重量パーセントの触媒を調製した。前記粉末に乾燥に続いて焼成を450℃で2時間受けさせた後、この触媒をボールミルに入れてNaIco #1056シリカゾル（触媒粉末の10重量%）および固体量が約35%のスラリーが生じるに十分な量の水と一緒に混合した。次に、この混合物の粉砕を粒子サイズが90%<10 μmになるまで行った。いろいろなサンプルに還元をH₂が7%でN₂が93%の生成ガスを用いて300℃で3時間受けさせた。1993 Altimiaのラジエーターから得たラジエーターミニコア（minicores）[これらは約1/2インチx7/8インチx1インチ（深さ）であった]に被覆を受けさせて、これが示すオゾン変換率を測定する評価を行った。この評価を参考例7に記述した如き直径が1インチのステンレス鋼製パイプを用いて室温で行い、この場合にはハウス（house）の空気（実験室に供給される空気）を630, 000/時の空間速度にし、流入オゾン濃度（inlet ozone concentration）を0.25 ppmにした。結果を表VIに示す。

20

30

40

【0153】

【表7】

表IV：新鮮活性オゾン結果の要約(39cpsiのNissan Altimaコ7、630,000/時の空間速度： 25℃；0.25ppmのオゾン；ハウス空気-約0.6%の水)				
コア番号	触媒	充填率 (g/in ³)	変換率(%) 初期	変換率(%) 45分後
1	3% Pt/MnO ₂ /ZrO ₂ (1:4) (450℃で焼成)	0.7	70.7	65.8
2	3% Pt/MnO ₂ /ZrO ₂ (1:4) (450℃で焼成；300℃で還元)	0.7	70.5	63.7
3	6% Pt/MnO ₂ /ZrO ₂ (1:4) (450℃で焼成)	0.68	68.2	62.3
4	6% Pt/MnO ₂ /ZrO ₂ (1:4) (450℃で焼成；300℃で還元)	0.66	66	55.8
5	6% Pd/MnO ₂ /ZrO ₂ (1:1) 10重量%Nalco 1056	0.39	38.3	21.1
6	MnO ₂ /ZrO ₂ (1:1)10重量%Nalco 1056	0.41	58.3	44.9
7	MnO ₂ /ZrO ₂ (1:1)10重量%Nalco 1056	0.37	55.8	41.2
8	3% Pt/ZrO ₂ /SiO ₂ (450℃で焼成)	0.79	27.4	10
9	3% Pt/ZrO ₂ /SiO ₂ (450℃で焼成；300℃で還元)	0.76	54.2	30.1

【0154】

表V I から分かるであろうように、白金量が3%のみのコア1および2は還元を受けさせた触媒および還元を受けさせなかった触媒の両方とも初期および45分後に優れたオゾン変換率をもたらした。白金濃度が6%のコア3および4もまた優れた結果をもたらしたが、白金が3%のコアの結果ほどには良好でなかった。コア5-7は、他のいろいろな支持体材料を用いた時に結果としてもたらされるオゾン変換率を示している。コア5ではパラジウムを酸化マンガン/ジルコニア共沈物に担持させ、これがもたらした結果は期待した結果よりも低かったが、それでも有意なオゾン変換をもたらした。コア6および7の評価では前記共沈物を貴金属なしに用い、これらもまた有意なオゾン変換率をもたらしたが、この場合も再び白金を触媒として用いた時ほどには良好でなかった。コア8では、ジルコニア/シリカである支持体に担持させた白金に焼成を受けさせたが還元を受けさせず、そしてコア9では、ジルコニア/シリカである支持体に担持させた白金に還元を受けさせた。コア8および9は両方とも変換をいくらかもたらしたはしたが、前記共沈物に担持させた白金を用いた時に得た変換率ほどには良好でなかった。

【0155】

加うるに、マンガン/ジルコニア支持体に白金を3%および6%担持させた場合の一酸化炭素変換率の評価を、示すように、39cpsiのラジエーターミニコアを用いて行った。還元を受けさせたサンプルおよび還元を受けさせなかったサンプルに評価を受けさせた。説明の目的で、また、ジルコニア/シリカ支持体に担持させた白金、そしてCarulite（商標）に担持させて還元を受けさせた白金および還元を受けさせなかった白金も示す。図17から分かるであろうように、マンガン/ジルコニア支持体に白金を3%担持させてこれに還元を受けさせた時の結果の方が他の態様に比較して高かった。

参考例16（比較）

1995 Ford Contour（登録商標）のラジエーターを被覆なしに用い、このラジエーターの通路にオゾン含有（0.25ppm）空気流れを10mphの線形速度（630,000/時の空間速度）で吹き込みそして次にラジエーターの後面から出て来るオゾンの濃度を測定することを通して、それが室温および80℃でもたらすオゾン変換率を測定した。前記空気の流れの露点は約35度Fであった。加熱した冷媒を前記ラジエーターの中に循環させず、必要に応じて空気の流れを加熱用テープで加熱することで所

望のラジエーター温度を達成した。実施例 7 に記述した如き直径が 1" のステンレス鋼製パイプの中に 0.75" (L) x 0.5" (W) x 1.0" (D) の Ford Taurus (登録商標) ラジエーター「ミニコア」を未被覆状態で位置させることで追加的試験を完了した。前記空気の流れを加熱用テープで加熱して所望のラジエーター温度を達成した。両方の試験ともオゾンの分解は 120℃ 以下では全く観察されなかった。

参考例 17

還元を受けさせておいた 3% Pt / TiO₂ 触媒が 15 ppm の CO の存在有り無しで示すオゾン変換率をいろいろな温度で測定した。Degussa P25 グレードのチタニアを支持体として用い、これは粒子サイズが約 1 μm で表面積が約 45-50 m²/g であるとして特徴づけられた。この触媒を 300 cpsi のセラミック (コージライト) 製ハニカムに被覆した後、これに還元をこれが前記ハニカムを覆っている状態で H₂ が 7% で N₂ が 93% の生成ガスを 300℃ で用いて 3 時間受けさせた。試験をこの上に参考例 7 で記述した如く行った。前記空気の流れ (露点が 35 度 F) を加熱用テープで加熱することで所望の温度を達成した。図 18 から分かるであろうように、25 から 80℃ にすると絶対的オゾン変換率が約 5% 高くなることを観察した。CO が存在するとオゾンの変換率が向上した。

参考例 18

La Roche Industries Inc. から入手した 100 g の Versal GL (登録商標) アルミナに約 28 g の Pt アミン水酸化物 [Pt (A) 塩] (水で溶液が約 80 g になるように希釈) を含浸させた。この Pt をアルミナの表面に固着させる目的で酢酸を 5 g 添加した。混合を 30 分間行った後、その Pt を含浸させた触媒に水を固体量が約 40% になるように加えることでスラリーにした。このスラリーをボールミルに 2 時間かけた。粒子サイズは 90% が 10 ミクロン未満であると測定した。この触媒を直径が 1.5" で長さが 1.0" の 400 cpsi セラミック基質に乾燥後のウォッシュコート充填率が約 0.65 g/立方インチになるように被覆した。次に、この触媒に乾燥を 100℃ で受けさせそして焼成を 550℃ で 2 時間受けさせた。この触媒に C₃H₆ の酸化に関する試験を参考例 21 に記述したように 60 から 100℃ の範囲の温度の乾燥空气中で受けさせた。

【0156】

また、この上に記述した焼成を受けさせた Pt / Al₂O₃ サンプルのいくらかに還元を 400℃ の 7% H₂ / N₂ 中で 1 時間受けさせた。H₂ / N₂ の気体流量を 500 cc/分にして触媒の温度を 25℃ から 400℃ にまで高くして行くことで前記還元段階を実施した。温度を高くして行く速度を約 5℃/分にした。この触媒を室温に冷却した後、この触媒に C₃H₆ の酸化に関する試験を参考例 21 に記述した如く受けさせた。

参考例 19

30 cc の水にタングステン酸アンモニウムを 6.8 g 溶解させ、pH を 10 に調整した後、この溶液を 50 g の Versal GL アルミナ (La Roche Industries Inc.) に含浸させた。この材料に乾燥を 100℃ で受けさせそして焼成を 550℃ で 2 時間受けさせた。Al₂O₃ に W が約 10 重量% (金属) 担持されている材料を室温に冷却した後、これに Pt アミン水酸化物 (Pt が 18.3%) を 13.7 g 含浸させた。酢酸を 2.5 g 加えた後、十分に混合した。次に、この触媒に水を添加して固体含有量が 35% のスラリーを生じさせた。次に、このスラリーを 1.5" x 1.0" (直径) の 400 cpsi セラミック基質に結果として乾燥後の触媒ウォッシュコート充填率が 0.79 g/立方インチになるように被覆した。次に、この被覆した触媒に乾燥そして焼成を 550℃ で 2 時間受けさせた。この焼成を受けさせた触媒に試験を C₃H₆ と乾燥空气中で 60 から 100℃ の範囲の温度で受けさせた。

参考例 20

6.8 g の過レニウム酸 (溶液中 Re が 36%) を水で更に希釈して 10 g パーセント (10 g percent) の過レニウム酸溶液を生じさせた。この溶液を 25 g の Versal GL アルミナに含浸させた。この含浸を受けさせたアルミナに乾燥を受けさ

せそしてこの粉末に焼成を550℃で2時間受けさせた。次に、この Al_2O_3 にReを金属を基にして10重量パーセント含浸させた粉末にPtアミン水酸化物溶液（溶液中のPt金属が18.3%）を6.85g用いたさらなる含浸を受けさせた。酢酸を5g添加した後、30分間混合した。水を固体量が28%になるように添加することでスラリーを生じさせた。このスラリーをボールミルに2時間かけた後、直径1.5" x 長さ1.0"の400cpsセラミック基質に乾燥後の触媒ウォッシュコート充填率が0.51g/立方インチになるように被覆した。この触媒被覆を受けさせた基質に乾燥を100℃で受けさせそして焼成を550℃で2時間受けさせた。この焼成形態の触媒に試験を C_3H_6 が60ppmの乾燥空気を用いて60から100℃の範囲の温度で受けさせた。

参考例21

参考例18、19および20の触媒に試験をマイクロ反応槽（microreactor）内で受けさせた。触媒サンプルの大きさを直径が0.5"で長さが0.4"にした。供給材料を乾燥空气中60ppmの C_3H_6 で構成させて、その温度の範囲を25から100℃にした。 C_3H_6 の測定を60、70、80、90および100℃の定常状態で行った。結果を表VIIに要約する。

【0157】

【表8】

表VII- C_3H_6 変換結果の要約

触媒の名称	焼成 Pt/ Al_2O_3 (実施例18)	焼成および還元 Pt/ Al_2O_3 (実施例18)	焼成 Pt/10%W/ Al_2O_3 (実施例19)	焼成 Pt/10%W/ Al_2O_3 (実施例120)
下記の時の C_3H_6 変換%				
60℃	0	10	9	11
70℃	7	22	17	27
80℃	20	50	39	45
90℃	38	70	65	64
100℃	60	83	82	83

【0158】

焼成形態のPt/ Al_2O_3 にWまたはReの酸化物を添加するとその活性が向上することは前記表から明らかである。焼成を受けさせたPt/ Al_2O_3 が示す C_3H_6 変換率は、触媒に還元を400℃で1時間受けさせると有意に向上した。また、その焼成を受けさせた触媒にWまたはReの酸化物を組み込んだ時にも活性が向上することを観察した。

参考例22

この実施例は、 $MnSO_4$ を用いて高表面積のクリプトメランを生じさせる実施例である。

$KMnO_4$ ： $MnSO_4$ ：酢酸のモル比を1：1.43：5.72にした。

混合前の溶液に入っているMnのモル規定は下記であった：

0.44Mの $KMnO_4$

0.50Mの $MnSO_4$

$KMnO_4$ のFW=158.04g/モル

$MnSO_4 \cdot H_2O$ のFW=169.01g/モル

$C_2H_4O_2$ のFW=60.0g/モル

下記の段階を実施した：

1. 8.05LのD.I.水に $KMnO_4$ を3.50モル（553グラム）入れることで溶液を生じさせて68℃に加熱した。

2. 氷酢酸を1260グラム用いてこれをD. I. 水で10.5Lに希釈することで2Nの酢酸を10.5L生じさせた。この溶液の密度は1.01g/mLである。

3. 硫酸第一マンガン水化物 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を5.00モル (846グラム) 計り取って、10,115gの前記2N酢酸溶液に溶解させて40℃に加熱した。

4. 3. の溶液を1. の溶液に絶えず攪拌しながら15分かけて添加した。添加が終了した後、このスラリーを下記の加熱速度に従って加熱し始めた：

1:06pm 69.4℃

1:07pm 71.2℃

1:11pm 74.5℃

1:15pm 77.3℃

1:18pm 80.2℃

1:23pm 83.9℃

1:25pm 86.7℃

1:28pm 88.9℃

5. 1:28pmの時に容器からスラリーを約100mL取り出してブフナー漏斗で迅速に濾過し、2LのD. I. 水で洗浄した後、100℃のオーブンで乾燥させた。このサンプルの測定BET Multi-Point 表面積は259m²/gであった。

参考例23

この参考例は、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いて高表面積のクリプトメランを生じさせる参考例である。

KMnO_4 : $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: 酢酸のモル比を1 : 1.43 : 5.72にした。

KMnO_4 のFW=158.04g/モル Aldrich Lot #08824MG

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のFW=245.09g/モル Aldrich Lot #08722HG

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ のFW=60.0g/モル

1. 4.6LのD. I. 水に KMnO_4 を2.0モル (316グラム) 入れることで溶液を生じさせて、ホットプレートで加熱することで60℃に加熱した。

2. 氷酢酸を720グラム用いてこれをD. I. 水で6.0Lに希釈することで2Nの酢酸を6.0生じさせた。この溶液の密度は1.01g/mLである。

3. 酢酸マンガ (II) 四水化物 [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] を2.86モル (700グラム) 計り取って、5780gの前記2N酢酸溶液に溶解させた (反応槽容器内で)。この反応槽容器内で60℃に加熱した。

4. 1. の溶液を3. の溶液にスラリーを62-63℃に維持しながら添加した。添加が終了した後、このスラリーを下記に従って穏やかに加熱した：

3:58pm 82.0℃

4:02pm 86.5℃

4:06pm 87.0℃

4:08pm 87.1℃

加熱を止めた後、10LのD. I. 水を前記容器にポンプ輸送することで前記スラリーを急冷した。それによって前記スラリーが4:13pmの時に58℃にまで冷えた。このスラリーをブフナー漏斗で濾過した。結果として得たフィルターケーキを12LのD. I. 水に入れて再びスラリーにした後、機械的攪拌機を用いて5ガロンのバケツ内で一晚攪拌した。朝、その洗浄した生成物の再濾過を行った後、100℃のオーブンで乾燥させた。このサンプルの測定BET Multi-Point 表面積は296m²/gであった。結果として得たクリプトメランは図20のXRDパターンを示すことを特徴とする。これは図19に示したIRスペクトルに類似したIRスペクトルを示すと予測する。

参考例24

下記は、本参考例で用いたオゾン分解パーセントを測定するオゾン試験方法の記述である。オゾン発生装置、気体流量調節装置、水吹き込み装置、冷却されているミラー露点ヒグロメーター (mirror dew point hygrometer) およびオゾ

10

20

30

40

50

ン検出装置を含んで成る試験装置を用いて、触媒サンプルによって分解したオゾンのパーセントを測定した。空気と水蒸気で構成されていて流れている気体流れの中に位置させたオゾン発生装置を用いてオゾンをインサイチューで発生させた。オゾン検出器を用いてオゾン濃度を測定しそして露点ヒグロメーターを用いて水含有量を測定した。露点が15℃から17℃の範囲で約1.5 L/分で流れている気体流れ中4.5から7 ppm (parts per million) の流入オゾン濃度を用いてサンプルに試験を25℃で受けさせた。サンプルに試験を-25/+45メッシュの大きさの粒子としてこれがI. D. が1/4"のPyrex (商標) ガラス管に入っているガラスウールの詰め物の間に保持されている状態で受けさせた。試験を受けさせるサンプルが前記ガラス管の一部1 cmを満たすようにした。

10

【0159】

サンプルの試験では一般に定常状態の変換率の達成に2から16時間要した。サンプルは典型的に試験開始時に100%に近い変換率を示しそしてゆっくりと低下して「水平 (levelled off)」変換率に到達して、長期間 (48時間) に渡って一定のままであった。定常状態を得た後、式：オゾン変換% = $[(1 - (\text{触媒の上を通った後のオゾン濃度}) / (\text{触媒の上を通る前のオゾン濃度})) \times 100]$ から変換率を計算した。

【0160】

参考例22のサンプルが示すオゾン分解を試験した結果、58%の変換率であることが示された。

【0161】

参考例23のサンプルが示すオゾン分解を試験した結果、85%の変換率であることが示された。

20

参考例25

この参考例は、参考例23の方法を用いると高表面積の「綺麗な」クリプトメランが生じそしてこれは綺麗であることからこれに焼成および洗浄を受けさせてもオゾン分解性能のさらなる向上は得られないことを説明することを意図した参考例である。参考例23に示したサンプルの一部20グラムに焼成を200℃の空气中で1時間受けさせ、これを室温に冷却した後、200 mLのD. I. 水に入れ、スラリーを100℃で30分間攪拌することで洗浄した。その結果として得た生成物を濾過した後、オーブンに入れて100℃で乾燥させた。このサンプルの測定BET Multi-Point表面積は265 m² / gであった。このサンプルに関してオゾン分解を試験した結果、85%の変換率であることが示された。参考例23のサンプルの試験との比較で、参考例23のサンプルに洗浄および焼成を受けさせてもオゾン変換率には全く利点を得られないことが分かった。

30

参考例26

高表面積のクリプトメランのサンプルを商業的供給業者から入手して、これに焼成および/または洗浄による修飾を受けさせた。受け取ったままの粉末および修飾を受けさせた粉末に実施例24の方法に従うオゾン分解性能に関する試験を受けさせ、かつ粉末X線回折、赤外分光測定および窒素吸着を用いたBET表面積測定による特徴づけを受けさせた。

参考例26a

商業的に供給されている高表面積のクリプトメラン (Chemetals, Inc., Baltimore, MD) のサンプルをD. I. 水に入れて60℃で30分間洗浄し、濾過し、濯いだ後、100℃のオーブンで乾燥させた。受け取ったままのサンプルが示したオゾン変換率は64%であるのに比較して洗浄した材料が示したそれは79%であった。洗浄では前記材料 (223 m² / gのクリプトメラン) の表面積も結晶構造も変化しなかった (それぞれ窒素吸着および粉末X線回折測定で測定した時)。しかしながら、赤外分光測定は、洗浄したサンプルのスペクトルには波数が1220および1320の所のピークが消失していることを示しており、このことは、硫酸塩基のアニオンが除去されたことを示している。

40

参考例26b

50

商業的に供給されている高表面積のクリプトメラン (Chemetals, Inc., Baltimore, MD) のサンプルに焼成を 300℃で4時間および400℃で8時間受けさせた。受け取ったままの材料が示したオゾン変換率は44%であるのに比較して焼成を300℃で受けさせたサンプルが示したそれは71%であり、そして焼成を400℃で受けさせたサンプルが示したそれは75%であった。焼成では300℃のサンプルも400℃のサンプル (334 m²/g のクリプトメラン) も表面積も結晶構造も有意には変化しなかった。400℃のサンプルにはMn₂O₃が痕跡量で検出された。焼成によって前記サンプルの脱ヒドロキシルが起こった。赤外分光測定は、表面のヒドロキシル基に起因する波数が2700から3700の間の帯の強度が小さくなることを示している。

参考例 27

高表面積のクリプトメランにPdブラック (Pd金属と酸化物を含有) を添加するとオゾン分解性能が有意に向上することが分かる。(1) 商業的に入手したクリプトメラン (参考例 26 b に記述した焼成を300℃で受けさせたサンプル) の粉末および(2) 参考例 23 で合成して焼成を200℃で1時間受けさせておいた高表面積のクリプトメランの粉末と一緒に物理的に混合しておいたPdブラック粉末を含んで成るサンプルを調製した。これらのサンプルの調製では、Pdブラックの粉末とクリプトメランを乾燥状態で1:4の重量比で混合することで調製を行った。この乾燥混合物を色が均一になるまで振とうした。この混合物をビーカーに入れてこれにD. I. 水を固体含有量が20-30%になる量で加えることで懸濁液を生じさせた。この懸濁液に入っている凝集物を攪拌棒で機械的に壊した。この懸濁液をBranson (商標) Model 5210 超音波洗浄装置に入れてこれに音波処理を10分間受けさせた後、オープン乾燥を120-140℃で約8時間受けさせた。

【0162】

その商業的に入手して焼成を300℃で受けさせたクリプトメランが示したオゾン変換率は、粉末反応槽 (参考例 26 b) で測定した時、71%であった。この生成物のサンプルを20重量パーセントのPdブラックと混合した結果、変換率が88%になった。

【0163】

参考例 23 と同様にして生じさせて焼成を200℃で受けさせたクリプトメランサンプルが与えた変換率は85%であった。Pdブラックを20重量パーセント添加すると性能が97%にまで向上した。

参考例 28

1ガロンのボールミルに高表面積の二酸化マンガ (Chemetals から購入したクリプトメラン) を1500g および脱イオン水を2250g 入れて一緒に粉碎を90% ≤ 7 μm の粒子サイズになるまで5時間行った。結果として生じたスラリーを前記ミルから排出させて個別の1ガロンの容器に入れた後、KOH (DI 水中20%の溶液) をpH が約9.5に上昇するに十分な量で加えた。追加的KOHを次の数日間に渡ってpHを9.5に維持する目的で添加した。その後、National Starch x-4280 アクリル系ラテックス重合体 (固体が51%) を294g (固体を基準にして10%) 加えた。このスラリーが入っている容器を2本ロールミル上で転がすことで、そのような結合剤の徹底的なブレンドを達成した。この容器には粉碎用セラミック球の如き粉碎用媒体 (milling media) を全く入れなかった。このような方法に従って生じさせたスラリーをいろいろな基質に被覆した結果、優れた接着力を示した。そのような基質に多孔質のモノリス型支持体 (例えばセラミック製ハニカム) を含め、このハニカムを前記スラリーに浸漬することで、これに被膜を付着させた。前記スラリーをまたアルミニウム製ラジエーターにもスプレーコートした (spray coated)。これをまたこの上に示した種類の小型ラジエーターマイクロコアにもディップコートした (dip coated)。加うるに、空気の濾過で用いられる種類のポリファイバーフィルター媒体 (polyfiber filter media) にも被覆を浸漬または噴霧で受けさせた。典型的には、これらのサンプルに被覆を1立方インチ当たり0.15から1.5グラムに及ぶ多様な充填率で受けさせた。これらのサンプルを30℃の空気で乾燥するまで典

型的には少なくとも2時間乾燥させた。各場合とも優れた触媒接着力が達成された（即ち、被膜をふき取ることができなかった）。望まれるならば、より高い乾燥温度（150℃に及ぶ）を用いることも可能である。前記ラテックスは乾燥中に硬化する。

参考例 29

ボールミルにかけた触媒スラリー〔参考例1で得た（KOHを添加する前）〕（96.56g）にRhône-Poulenc Colloid 226高分子量分散剤を3.20g（固体を基準にして3%）添加した。この混合物をロールミルで数時間回転させた後、National Starch x-4280アクリル系ラテックス重合体（固体が51%）を7.31g（固体を基準にして10%）加えた。参考例28と同様に、前記スラリーが入っている容器を2本ロールミル上で転がすことで、そのような結合剤の徹底的なブレンドを達成した。この容器には粉碎用セラミック球の如き粉碎用媒体を全く入れなかった。このような方法に従って生じさせたスラリーをいろいろな基質に被覆した結果、優れた接着力を示した。そのような基質に多孔質のモノリス型支持体（例えばセラミック製ハニカム）を含め、このハニカムを前記スラリーに浸漬することで、これに被膜を付着させた。前記スラリーをまたこの上に示した種類の小型ラジエーターマイクロコアにもディップコートした。典型的には、これらのサンプルに被覆を1立方インチ当たり0.15から1.5グラムに及ぶ多様な充填率で受けさせた。これらのサンプルを30℃の空気乾燥するまで典型的には少なくとも2時間乾燥させた。各場合とも優れた触媒接着力が達成された（即ち、被膜をふき取ることができなかった）。望まれるならば、より高い乾燥温度（150℃に及ぶ）を用いることも可能である。前記ラテックスは乾燥中に硬化する。

参考例 30

ビーカーにTiO₂のナノ粉末（nano powder）を1.1グラム入れて、これにD. I. 水を8.9グラム加えた。pHを9.5に調整する目的でアンモニア／水濃縮液を加えた。混合を行いながら白金が17.75重量パーセント（白金金属を基準）のアミン可溶化水酸化白金溶液をチタニアに白金が5重量%担持された材料が得られるようにゆっくり加えた。次に、混合を行いながらパラジウム金属を基にした含有量が20重量%の硝酸パラジウム溶液をチタニアにパラジウムが14.3%担持された材料が得られるように加えた。このスラリーに直径が1インチで長さが1インチで1平方インチ当たりのセル数が400（cps i）の金属製モノリスコアサンプルを浸漬した。この被覆を受けさせたモノリスに空気を吹き付けることでその通路を奇麗にした後、このモノリスを110℃で3時間乾燥させた。この時点で、このモノリスを前記スラリーにもう一度再浸漬しそして空気を通路に吹き込みそして乾燥を110℃で行う段階を繰り返した。この被覆を2回受けさせたモノリスに焼成を300℃で2時間受けさせた。この初期評価を受けさせた後の触媒コアに還元を水素が7%で窒素が93%の生成ガス中で300℃で12時間受けさせた。この触媒に評価を一酸化炭素含有量が20ppmで炭化水素含有量がC₁を基にして20ppmの空気流れ中で受けさせた。この炭化水素の評価を20ppmのCOの存在下で行った。この評価を受けさせた炭化水素はエチレンC₂=、プロピレンC₃=、およびペンテンC₅=であり、これらの気体流量を1分当たり36.6リットル〔これは1時間当たりの標準空間速度（SHSV）が300,000であることに相当する〕にした。この空気流れの相対湿度（RH）は30%であった。結果を図21に示す。

【0164】

粘土材料を接着助長剤（adhesion promoters）として添加すると触媒作用組成物および吸着用組成物が表面、例えば金属表面などに対して示す接着力が向上し得る。そのような粘土材料には、これらに限定するものでないが、アタパルジャイト、スメクタイト（例えばモントモリロナイト、ベントナイト、ペーデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、サポナイトなど）、カオリナイト、タルク、マイカおよび合成粘土（例えばSouthern Clay Productsが販売しているLaponite（登録商標））が含まれる。アタパルジャイトが好適である。二酸化マンガン触媒被膜は、例えば通常のオートラジエーター作動温度（典型的には約100℃未満）でさえ、アク

リルが基になった (acrylic-based) 重合体を用いて作られた被膜は接着力が失われると言った欠点を有し、これは、このような結合剤が二酸化マンガ触媒によって徐々に分解することに起因する。このことは、アクリルが基になった重合体である結合剤は温度が約 150℃を超えても安定であることが知られていることから予想外である。

【0165】

粘土は低温硬化用触媒作用被膜もしくは吸着用被膜に入れる接着促進剤としては一般に用いられていない。それらはコーティング産業で充填材および懸濁助剤 (suspension aids) (例えば塗料) として幅広い範囲の用途を有するにも拘らず、それらは故意に接着助長剤としては用いられていない。我々は、二酸化マンガ触媒スラリーに粘土材料を用いると予想外に結果として生じる触媒被膜と金属表面 (アルミニウム製オートラジエーターのフィン表面を包含) の接着力が向上することを見いだした。それとは対照的に、粘土を用いないで生じさせた被膜は接着力がひどく失われると言った欠点を有する。このような接着力の損失は有機アクリルが基になった重合体が触媒作用で分解する結果であると考えている。このような影響は粘土を含まないラジエーター被膜が路上で老化を長期に渡って受けるに伴って観察された (例えば 50,000-100,000 マイルの運転後)。この触媒被膜に熱処理を 150℃で受けさせるとアクリルが基になった接着剤の分解過程が加速されると考えている。加熱処理を受けさせたラジエーターの小片を水に入れてそれに超音波処理を 5 分間受けさせた後に前記片から失われた被膜の量を測定することで、そのような影響を量化した。粘土を触媒スラリーに添加しないで生じさせた被膜では、熱処理を 150℃で 24 時間行くと被膜が 100% に及んで失われることが観察された。しかしながら、この被膜に粘土を組み込んでおくと、同じ熱処理後に失われる被膜の量が有意に少なくなる。このような観察を基にして、我々は、アタパルジャイトの如き粘土を組み込んでおくとラジエーター被膜の接着力および耐久性が運搬手段の寿命 (例えば 100,000 から 150,000 マイル) に渡って有意に向上するであろうと考えている。

【0166】

触媒作用組成物および吸着用組成物が金属表面に対して示す接着力を助長する追加的に好適な材料は水が基になったシリコン樹脂重合体エマルジョン (silicone resin polymer emulsions) である。これらは、二酸化マンガ触媒被膜を金属表面、例えばオートラジエーターの表面 (アルミニウム製ラジエーターの表面を包含) で用いる時の接着助剤 (adhesion aids) として用いるに特に有用である。この上に述べたように、触媒作用被膜をオートラジエーターの表面に付着させて長期の路上試験を受けさせた結果、通常のアクリルが基になった重合体である結合剤を用いて生じさせた被膜は通常のラジエーター作動温度 (典型的には約 100℃未満) でも接着力が運搬手段の寿命 (例えば 100,000 マイルの運転後) に渡って失われると言った欠点を有することが分かった。このように観察した接着力の損失はアクリルが基になった結合剤が MnO_2 触媒によって徐々に分解することに起因する。このことは、アクリルが基になった結合剤は温度が 150℃を超えても安定であることが知られていることから予想外である。

【0167】

水が基になったシリコン重合体エマルジョンは触媒作用および吸着用組成物被膜に入れる接着助剤としては一般に用いられていない。しかしながら、それらは塗料および織物産業で用いられるいろいろなコーティング配合物で使用される。例えば、それらは周囲温度硬化用塗料被膜 (例えば地下室のコンクリート壁) に結合およびはっ水性を与える目的で用いられており、かつそれらはまた高温用塗料 (例えばマフラーおよび煙突) に入れる主要結合剤前駆体としても用いられる。前者の用途では、シリコン重合体はこれの組成的一体性を保持しているが、後者の用途では、前記重合体の有機置換基が「焼失」して、 $Si-O-Si$ 鎖の完全は無機の網状組織が顔料結合剤として残存する。

【0168】

我々は、水が基になったシリコン重合体エマルジョンを用いると例えば二酸化マンガ触

媒被膜とアルミニウム製ラジエーターフィンの表面の接着力が劇的に向上することを見いだした。それとは対照的に、本技術分野で公知の通常のアクリルが基になった重合体である結合剤を用いて生じさせた被膜はひどい接着損失を起こすと言った欠点を有する。このように通常の結合剤系が150℃の熱処理（加速老化試験）後に起こす接着力の損失は、長期の路上車試験で得た結果を立証しており、前記路上車試験でもまた通常の結合剤を用いて生じさせた被膜は標準的なラジエーター作動温度（約100℃未満）でさえ接着力が車の寿命に渡って悪化すると言った欠点を有することが示された。路上試験および加速老化試験の両方とも、接着力の損失は有機アクリルが基になった結合剤が温度が高い時（例えば150℃、このような方法で加速される）に触媒作用で分解を起こす結果であると考えている。加熱処理を受けさせたラジエーターの薄片を水に入れてそれに超音波処理を5分間受けさせた後に前記片から失われた被膜の量を測定することで、そのような影響を量化した。通常のアクリル系ラテックス結合剤から生じさせた被膜では、熱処理を150℃で24時間行くと被膜が100%に及んで失われることが観察された。しかしながら、シリコンラテックス接着助剤（silicone latex adhesion aids）を用いると、同様な処理後に失われる被膜の量が有意に少なくなる。このようなシリコン接着助剤を少量のみ用いてこれを標準的なアクリルが基になった結合剤と一緒に用いた（アクリル系とシリコン結合剤を例えば3：1の比率にした）配合でも、熱処理を150℃で行った後の被膜の接着力は劇的に向上することを観察した。我々は、そのような観察を基にして、シリコン重合体接着助剤を用いると二酸化マンガンラジエーター被膜（manganese dioxide radiator coatings）の接着力および耐久性が運搬手段の寿命（例えば100,000から150,000マイル）に渡って有意に向上すると考えている。

10

20

【0169】

1つの態様では、水が基になったシリコンラテックスエマルジョンを被覆前の触媒スラリー配合物に添加することでシリコン重合体の利点を得る。しかしながら、追加的態様では、シリコンラテックスの希釈溶液を乾燥させた触媒被膜の上に塗布することでもシリコン重合体の利点を得ることができる。このようなシリコンラテックスは被膜の中に染み込みそして乾燥後に架橋した多孔質の重合体「網状組織」が残存し、それによって、熱処理を150℃で行った後でも被膜の接着力が有意に向上すると考えている。

【0170】

以下に示す実施例は本発明の利点のさらなる詳細な説明に役立てるものである。

30

【0171】

粘土材料と水が基になったシリコン樹脂重合体エマルジョンの組み合わせを用いると、いずれかの接着助剤を単独で用いた時に比較して、触媒組成物および吸着用組成物と金属表面の接着力の更により大きな向上がもたらされると予測する。特にMnO₂触媒と金属表面の接着力が向上すると予測する。

実施例 I

A) スラリーの調製

1ガロンのボールミルに二酸化マンガン（クリプトメラン）を1,000gおよびDI水を1,500g入れて一緒に約15分間粉碎した。前記MnO₂の表面積は約220m²/gで平均粒子サイズは約3.5μmであり、これをChemicalsから購入した。粉碎後に得たスラリーを前記ミルから排出させた。その後、Rhodoline 226/35分散剤を3%（MnO₂固体に対する固体を基準）加えた後、結果として生じたスラリーをロールミルで5-10分間混合した。前記Rhodoline 226/35分散剤をRhodiaから購入した。

40

【0172】

個別の容器にこの上で生じさせたMnO₂スラリー（Rhodoline 226/35分散剤を3%含有）を約100g入れた。これにAttagel（登録商標）50（「Attagel」）懸濁助剤を5%（MnO₂固体に対する固体を基準）加えた。このAttagelの添加をAttagel粉末をDI水に高せん断下で分散させることで生

50

じさせた「プレゲル」(Attage1の固体が13%)の形態で行った。このAttage1プレゲルとMnO₂スラリーの混合をスラリーが入っている容器を急速振とうすることで達成した。加うるに、このスラリーをロールミルで5-10分間混合した。次に、下記の材料を逐次的に加えた: Rhoplex (登録商標) P-376 アクリル系結合剤を7.5%、Silres M-50E (登録商標) シリコン結合剤を2.5%、XLO-HVP (商標) セルロース増粘剤を1%、Rhodasurf (登録商標) BC-720 湿潤剤を0.5%およびNuosept (登録商標) 95 防腐剤を0.57%。材料の量は全部MnO₂に対する固体を基準にした量である。各材料を個別に添加し、結果として生じた調合物をロールミルで5-10分間混合した後、次の材料を添加した。XLO-HVPの添加をXLO-HVP粉末をDI水に高せん断下で分散させることで生じさせた2.5%の溶液の形態で行った。次に、最終スラリー調合物(「A」)の全固体量を22%にまで下げた。前記Attage1 50懸濁助剤をEngelhard Corporationから入手し、前記Rhoplex P-376 アクリル系結合剤をRohm & Haas Companyから購入し、前記Silres M-50E シリコン結合剤をWacker Siliconesから購入し、前記BC-720 湿潤剤をRhodiaから購入し、前記XLO-HVP増粘剤をAkzo-Nobelから購入しそして前記Nuosept 95防腐剤をHuls-Creanovaから購入した。

【0173】

追加的2種類の調合物の調製も各々同様にしてこの上で生じさせたMnO₂スラリー(Rhodoline 226/35分散剤を含有)を約100g用いて行った。正確なスラリー組成に対する修飾を以下に示す如く行った。材料の量は全部MnO₂に対する固体を基準にした量である。各材料を個別に添加し、結果として生じた調合物をロールミルで5-10分間混合した後、次の材料を添加した。2番目のスラリー(「B」)の組成をAttage1 50懸濁助剤が10%でP-376 アクリル系結合剤が7.5%でSilres M-50E シリコン結合剤が2.5%でXLO-HVPセルロース増粘剤が2%でRhodasurf BC-720 湿潤剤が0.5%の組成にした。3番目のスラリー(「C」)の組成をAttage1 50懸濁助剤が15%でP-376 アクリル系結合剤が7.5%でSilres M-50E シリコン結合剤が2.5%でXLO-HVPセルロース増粘剤が1.5%でRhodasurf BC-720 湿潤剤が0.5%の組成にした。

B) 接着試験

Ford Taurusのラジエーターをおおよその寸法が7/8" (W) x 5/8" (H) x 1" (D)の小片(本明細書では以降ラジエーター「ミニコア」と呼ぶ)に切断した。次に、3個のミニコアをこの上で生じさせた3種類のスラリー調合物「A」、「B」および「C」で被覆した。これを、前記ミニコアを各スラリーに浸漬し、このスラリーを排出させそして次にエアナイフ(air-knife)を用いていくらか残存する過剰分を吹き飛ばすことで行った。次に、この被覆したコアを強制空気対流オーブンに入れて90℃で約30分間乾燥させた。これらのミニコアに付着した被膜の充填率は約0.30-0.40g/立方インチであった。

【0174】

次に、その被覆したラジエーターミニコアを150℃の強制空気対流オーブンに24時間入れた。この24時間の熱処理時間を受けさせた後のサンプルに超音波接着試験を受けさせた。最初に、ミニコアの重量を測定した後、それらをDI水で満たされている個別のガラスビーカーに入れた。次に、このガラスビーカーをDI水で前記ビーカー内と同じレベルにまで満たされているBranson Model 42超音波処理装置(ultrasonicator)に入れた。これらのサンプルに音波処理を2分間受けさせ、乾燥を90℃のオーブン内で約30分間受けさせた後、重量を再び測定することで、いくらか起こった被膜損失の測定を行った。次に、音波処理手順を追加的に3分間繰り返した後、最終的な被膜損失パーセントの計算を行った。このデータを0.40g/立方インチの一定初期充填量(これは全被膜充填量が0.16gであることに相当する)に対して正規

化した。

【0175】

前記3種類のスラリー調合物に関する被膜損失結果を表Aに要約する。このデータは、調合物に入れるAttagelの量を多くするにつれて相当して熱処理を150℃で受けさせた後の触媒被膜の接着力が向上することを示している。

【0176】

【表9】

表A 実施例Iに関する被膜接着力および触媒活性データ			
調合物	組成	被膜損失(%)	オゾン変換率(%)
A (NM-18635-45)	3% Rhodoline 226/35 5% Attagel 50 7.5% Rhoplex P-376 1% XLO-HVP 0.5% Rhodasurf BC-720 0.57% Nuosept 95	47	
B (NM-18688-3-111)	3% Rhodoline 226/35 10% Attagel 50 7.5% Rhoplex P-376 2.5% Silres M-50E 2% XLO-HVP 0.5% Rhodasurf BC-720	32	30
C (NM-18688-3-117)	3% Rhodoline 226/35 15% Attagel 50 7.5% Rhoplex P-376 2.5% Silres M-50E 1.5% XLO-HVP 0.5% Rhodasurf BC-720	21	32

【0177】

C) 触媒活性試験

400cpsのセラミック製ハニカムブロックをおおよその寸法が7/8" (直径) x 2" (D)の小片(本明細書では以降セラミックミニコアと呼ぶ)に切断した。次に、3個のミニコアをこの上で生じさせたスラリー調合物「A」、「B」および「C」で被覆した。これを、前記ミニコアを各スラリーに浸漬し、このスラリーを排出させそして次にエアナイフを用いていくらか残存する過剰分を吹き飛ばすことで行った。次に、この被覆したコアを強制空気対流オープンに入れて90℃で約30分間乾燥させた。これらのミニコアに付着した被膜の充填率は約0.30-0.40g/立方インチであった。

【0178】

前記ミニコアを実験室の反応槽に入れてこれの上にオゾン含有空気を通すことで、前記3種類のサンプルの触媒活性を測定した。触媒の温度を75℃にし、この触媒のミニコアの中に通す空気の空間速度を2,500,000/時にし、この空気の露点を約15℃にしそしてオゾンの濃度を約250ppbにした。この空気流れの中に入っているオゾンの濃度をDasibi 1008-AH(商標)周囲オゾン監視装置を用いて触媒の前後で測定した。非常に激しい流れ条件下でいくらか起こる触媒性能の差を評価することを目指して触媒活性試験を非常に高い空間速度で行った。通常のラジエーター作動条件下の空気流れは約2-4倍遅いであろう。表Aに要約したオゾン変換率の結果は、Attagel

をスラリー調合物に入れても触媒性能には本質的に全く影響が生じないことを示している。

実施例 I I

実施例 I に概略を示した一般の手順に従って 2 種類の触媒スラリー調合物を生じさせた。正確な化学組成に対する修飾を以下に示す如く行った。材料の量は全部 MnO_2 に対する固体を基準にした量である。各材料を個別に添加し、次に、結果として生じた調合物をロールミルで 5-10 分間混合した後、次の材料を添加した。1 番目のスラリー（「D」）の組成を Rhodoline 226/35 分散剤が 3% で Rhoplex P-376 アクリル系結合剤が 13% で Acrysol RM-8W 結合性増粘剤 (associative thickener) が 3.5% の組成にした。2 番目のスラリー（「E」）の組成を Rhodoline 226/35 分散剤が 3% で Attagel 50 懸濁助剤が 3% で Rhoplex P-376 アクリル系結合剤が 13% で XLO-HVP セルロース増粘剤が 2% の組成にした。前記 Rhodoline 226/35 分散剤を Rhodia から購入し、前記 Rhoplex P-376 アクリル系結合剤および Acrysol RM-8W (登録商標) 増粘剤を Rohm & Haas Company から購入し、Attagel 50 懸濁助剤を Engelhard Corporation から入手しそして XLO-HVP 増粘剤を Akzo-Nobel から購入した。

【0179】

実施例 I に記述したように、Ford Taurus のラジエーターのミニコアを最初に前記 2 種類のスラリー調合物で被覆し、そして次にこれに熱処理を 150°C で 24 時間受けさせた後、超音波接着試験を受けさせた。接着試験結果を表 B に要約する。このデータは、Attagel 50 懸濁助剤を触媒調合物に入れると処理を 150°C で受けさせた後の触媒被膜の接着力が劇的に向上することを示している。

【0180】

【表 10】

表B 実施例 II に関する被膜接着力データ		
調合物	組成	被膜損失 (%)
D (NM-18593-6-8)	3% Rhodoline 226/35 13% Rhoplex P-376 3.5% Acrysol RM-8W	100
E (NM-18635-22-91)	3% Rhodoline 226/35 3% Attagel 50 13% Rhoplex P-376 2% XLO-HVP	55

【0181】

実施例 I I I

実施例 I に概略を示した一般の手順に従って 2 種類の触媒スラリー調合物を生じさせた。正確な化学組成に対する修飾を以下に示す如く行った。材料の量は全部 MnO_2 に対する固体を基準にした量である。各材料を個別に添加し、次に、結果として生じた調合物をロールミルで 5-10 分間混合した後、次の材料を添加した。1 番目のスラリー（「F」）の組成を Rhodoline 226/35 分散剤が 3% で Nacrylic X-4280 アクリル系結合剤が 13% で Acrysol RM-8W 結合性増粘剤が 3.5% の組成にした。2 番目のスラリー（「G」）の組成を Rhodoline 226/35 分散剤が 3% で Attagel 50 懸濁助剤が 3% で Nacrylic X-4280 アクリル系結合剤が 10% で XLO-HVP セルロース増粘剤が 1.5% の組成にした。前記 Rhodoline 226/35 分散剤を Rhodia から購入し、前記 Nacrylic X-4280 アクリル系結合剤を National Starch and Chemical Company から購入し、Acrysol RM-8W 増粘剤を Ro

hm & Haas Companyから購入し、Attagel 50懸濁助剤をEngelhard Corporationから入手しそしてXLO-HVP増粘剤をAkzo-Nobelから購入した。

【0182】

実施例Iに記述したように、Ford Taurusのラジエーターのミニコアを最初に前記2種類のスラリー調合物で被覆し、そして次にこれに熱処理を150℃で24時間受けさせた後、超音波接着試験を受けさせた。接着試験結果を表Cに要約する。このデータは、Attagel 50懸濁助剤を触媒調合物に入れると被膜で用いるアクリル系結合剤の量を少なくした時でも処理を150℃で受けさせた後の触媒被膜の接着力が劇的に向上することを示している。

【0183】

【表11】

表C 実施例IIIに関する被膜接着力および触媒活性データ			
調合物	組成	被膜損失(%)	オゾン変換率(%)
F (GM-18610-43-1)	3% Rhodoline 226/35 13% Nacrylic X-4280 3.5% Acrysol RM-8W	100	32
G (NM-18635-1-4)	3% Rhodoline 226/35 3% Attagel 50 10% Nacrylic X-4280 1.5% XLO-HVP	64	32

【0184】

実施例Iに記述したように、400cpsセラミック製ミニコアを最初に前記2種類の触媒スラリー調合物で被覆した後、これに触媒活性試験を受けさせた。オゾン変換結果を表Cに要約する。このデータは、Attagel 50をスラリー調合物に入れても触媒活性には全く影響が生じないことを示している。

実施例IV

実施例Iに概略を示した一般的手順に従って3種類のスラリー調合物を生じさせた。正確な化学組成に対する修飾を以下に示す如く行った。材料の量は全部MnO₂に対する固体を基準にした量である。各材料を個別に添加し、次に、そのスラリーをロールミルで5-10分間混合した後、次の材料を添加した。1番目のスラリー（「H」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でAttagel 50懸濁助剤が3%でRhoplex P-376アクリル系結合剤が13%でXLO-HVPセルロース増粘剤が2%の組成にした。2番目のスラリー（「I」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でAttagel 50懸濁助剤が3%でRhoplex P-376アクリル系結合剤が9.75%でSilres M-50Eシリコンラテックス結合剤が3.25%でXLO-HVPセルロース増粘剤が1.5%の組成にした。3番目のスラリー（「J」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でAttagel 50懸濁助剤が3%でRhoplex P-376アクリル系結合剤が9.75%でSilres MP-42E（商標）シリコンラテックス結合剤が3.25%でXLO-HVPセルロース増粘剤が1.5%の組成にした。前記Rhodoline 226/35分散剤をRhodiaから購入し、前記Rhoplex P-376アクリル系結合剤をRohm & Haas Companyから購入し、Attagel 50懸濁助剤をEngelhard Corporationから入手し、前記Silres M-50EおよびMP-42Eシリコンラテックス結合剤をWacker Silicones

から購入しそしてXLO-HVP増粘剤をAkzo-Nobelから購入した。

【0185】

実施例Iに記述したように、Ford Taurusのラジエーターのミニコアを最初に前記2種類のスラリー調合物で被覆し、そして次にこれに熱処理を150℃で24時間受けさせた後、超音波接着試験を受けさせた。接着試験結果を表Dに要約する。通常のアクリル系結合剤のみを含有させた調合物「H」が最も高い被膜損失である55%を示し、前記アクリル系結合剤のいくらかをシリコン結合剤に置き換えた調合物「I」および「J」が示した被膜損失は有意に低かった（それぞれ35および28%）。このデータは、Rhoplex P-376アクリル系結合剤を少量でもシリコン結合剤に置き換えると（スラリー調合物に入っている結合剤全体の濃度を同じに維持しながら）処理を150℃で受けさせた後の触媒被膜の接着力が劇的に向上することを示している。

10

【0186】

実施例Iに記述したように、400cpsセラミック製ミニコアを最初に前記3種類の触媒スラリー調合物で被覆した後、これに触媒活性試験を受けさせた。オゾン変換結果を表Dに要約する。このデータは、シリコン結合剤をスラリー調合物に入れても使用する特定のシリコンに応じて触媒性能が本質的に全く影響を受けないか或は影響を受けても非常に僅かのみであることを示している。

【0187】

【表12】

20

表D 実施例IVに関する被膜接着力および触媒活性データ			
調合物	組成	被膜損失(%)	オゾン変換率(%)
H (NM-18635-22-91)	3% Rhodoline 226/35 3% Attagel 50 13% Rhoplex P-376 2% XLO-HVP	55	28
I (NM-18635-22-93)	3% Rhodoline 226/35 3% Attagel 50 9.75% Rhoplex P-376 3.25% Silres M-50E 1.5% XLO-HVP	35	27
J (NM-18635-23-94)	3% Rhodoline 226/35 3% Attagel 50 9.75% Rhoplex P-376 3.25% Silres MP-42E 1.5% XLO-HVP	28	24

30

【0188】

40

実施例V

実施例Iに概略を示した一般的手順に従って4種類の触媒スラリー調合物を生じさせた。正確な化学組成に対する修飾を以下に示す如く行った。材料の量は全部MnO₂に対する固体を基準にした量である。各材料を個別に添加し、次に、そのスラリーをロールミルで5-10分間混合した後、次の材料を添加した。1番目のスラリー（「K」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でNacrylic X-4280アクリル系結合剤が13%でAcrysol RM-8W結合性増粘剤が3.5%の組成にした。2番目のスラリー（「L」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でNacrylic X-4280アクリル系結合剤が3.25%でSilres M-50Eシリコンラ結合剤が9.75%の組成にした。3番目のスラリー（「M」）の組成

50

をRhodoline 226/35分散剤が3%でNacrylic X-4280アクリル系結合剤が3.25%でSilres MP-42Eシリコンラテックス結合剤が9.75%の組成にした。4番目のスラリー（「N」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でNacrylic X-4280アクリル系結合剤が3.25%でSM-2112シリコン結合剤が9.75%の組成にした。前記Rhodoline 226/35分散剤をRhodiaから購入し、前記Nacrylic X-4280アクリル系結合剤をNational Starch and Chemical Companyから購入し、Acrysol RM-8W増粘剤をRohm & Haas Companyから購入し、前記Silres M-50EおよびMP-42Eシリコン結合剤をWacker Siliconesから購入しそしてSM-2112シリコン結合剤をGE Siliconesから購入した。

10

【0189】

実施例Iに記述したように、Ford Taurusのラジエーターのミニコアを前記4種類のスラリー調合物で被覆し、そして次にこのサンプルに熱処理を150℃で24時間受けさせた後、超音波接着試験を受けさせた。接着試験結果を表Eに要約する。このデータは、Nacrylic X-4280アクリル系結合剤を少量でも異なる数種のシリコン結合剤に置き換えると（調合物に入っている結合剤全体の濃度を同じに維持しながら）処理を150℃で受けさせた後の触媒被膜の接着力が劇的に向上することを示している。

【0190】

【表13】

20

表E 実施例Vに関する被膜接着力データ		
調合物	組成	被膜損失(%)
K (GM-18610-43-1)	3% Rhodoline 226/35 13% Nacrylic X-4280 3.5% RM-8W	100
L (GM-18641-18-1)	3% Rhodoline 226/35 3.25% Nacrylic X-4280 9.75% Silres M-50E	28
M (GM-18641-18-2)	3% Rhodoline 226/35 3.25% Nacrylic X-4280 9.75% Silres MP-42E	18
N (GM-18641-18-4)	3% Rhodoline 226/35 3.25% Nacrylic X-4280 9.75% SM-2112	33

30

【0191】

実施例VI

実施例Iに概略を示した一般的手順に従って3種類の触媒スラリー調合物を生じさせた。正確な化学組成に対する修飾を以下に示す如く行った。材料の量は全部MnO₂に対する固体を基準にした量である。各材料を個別に添加し、次に、そのスラリーをロールミルで5-10分間混合した後、次の材料を添加した。1番目のスラリー（「O」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でRhoplex AC-261アクリル系結合剤が13%でAcrysol RM-8W結合性増粘剤が3.5%の組成にした。2番目のスラリー（「P」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でRhoplex AC-261アクリル系結合剤が6.5%でSilres M-50Eシリコン結合剤が6.5%の組成にした。3番目のスラリー（「Q」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でRhoplex AC-261アクリル系結合剤が6.5%でSilres MP-42Eシリコン結合剤が6.5%の組成にした。前記Rhodoline 226/35分散剤をRhodiaから購入し、前記Rhoplex AC-261アクリル系結合剤およびAcrysol RM-8W増粘剤をRohm & Haas Companyから購入しそして前記Silres M-50Eおよ

40

50

びMP-42Eシリコン結合剤をWacker Siliconesから購入した。

【0192】

実施例Iに記述したように、Ford Taurusのラジエーターのミニコアを最初に前記3種類のスラリー調合物で被覆し、そして次にこれに熱処理を150℃で24時間受けさせた後、超音波接着試験を受けさせた。接着試験結果を表Fに要約する。このデータは、Rhoplex AC-261アクリル系結合剤のいくらかをシリコン結合剤に置き換えると（調合物に入っている結合剤全体の濃度を同じに維持しながら）処理を150℃で受けさせた後の触媒被膜の接着力が劇的に向上することを示している。

【0193】

【表14】

10

表F: 実施例VIに関する被膜接着力データ		
調合物	組成	被膜損失(%)
O (NM-18593-48-6-7)	3% Rhodoline 226/35 13% Rhoplex AC-261 3.5% RM-8W	100
P (NM-18593-52-13)	3% Rhodoline 226/35 6.5% Rhoplex AC-261 6.5% Silres M-50E	53
Q (NM-18593-52-14)	3% Rhodoline 226/35 6.5% Rhoplex AC-261 6.5% Silres MP-42E	36

20

【0194】

実施例VII

実施例Iに概略を示した一般的手順に従って2種類の触媒スラリー調合物を生じさせた。正確な化学組成に対する修飾を以下に示す如く行った。材料の量は全部MnO₂に対する固体を基準にした量である。各材料を個別に添加し、次に、そのスラリーをロールミルで5-10分間混合した後、次の材料を添加した。1番目のスラリー（「R」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でAttagel 50懸濁助剤が8%でRhoplex P-376アクリル系結合剤が6%でDuroset Elite 22 EVA結合剤が6%でXLO-HVPセルロース増粘剤が2.5%でRhodasurf BC-720湿潤剤が0.5%でNuosept 95防腐剤が0.57%の組成にした。2番目のスラリー（「S」）の組成をRhodoline 226/35分散剤が3%でAttagel 50懸濁助剤が8%でRhoplex P-376アクリル系結合剤が9%でSilres M-50Eシリコン結合剤が3%でXLO-HVPセルロース増粘剤が2.5%でRhodasurf BC-720湿潤剤が0.5%でNuosept 95防腐剤が0.57%の組成にした。前記Rhodoline 226/35分散剤およびRhodasurf BC-720湿潤剤をRhodiaから購入し、前記Attagel 50懸濁助剤をEngelhard Corporationから入手し、前記Rhoplex P-376アクリル系結合剤をRohm & Haas Companyから購入し、前記Duroset Elite 22 EVA結合剤をNational Starch and Chemical Companyから購入し、Silres M-50Eシリコン結合剤をWacker Siliconesから購入し、XLO-HVPセルロース増粘剤をAkzo-Nobelから購入しそしてNuosept 95防腐剤をHuls-Creanovaから購入した。

30

40

【0195】

実施例Iに記述したように、Ford Taurusのラジエーターのミニコアを最初に

50

前記２種類のスラリー調合物で被覆し、そして次にこれに熱処理を１５０℃で２４時間受けさせた後、超音波接着試験を受けさせた。接着試験結果を表Gに要約する。このデータは、Rhoplex P-376アクリル系結合剤を少量でもシリコン結合剤に置き換えると（調合物に入っている結合剤全体の濃度を同じに維持しながら）処理を１５０℃で受けさせた後の触媒被膜の接着力が劇的に向上することを示している。

【０１９６】

【表１５】

表G: 被膜接着力および触媒活性データ			
調合物	組成	被膜損失(%)	オゾン変換率(%)
R (NM-18688-32-9-1)	3% Rhodoline 226/35 8% Attagel 50 6% Rhoplex P-376 6% Elite 22 2.5% XLO-HVP 0.5% Rhodasurf BC-720 0.57% Nuosept 95	47	32
S (NM-18688-32-10-5)	3% Rhodoline 226/35 8% Attagel 50 9% Rhoplex P-376 3% Silres M-50E 2.5% XLO-HVP 0.5% Rhodasurf BC-720 0.57% Nuosept 95	31	28

【０１９７】

実施例Iに記述したように、４００cps iセラミック製ミニコアを最初に前記２種類の触媒スラリー調合物で被覆した後、これに触媒活性試験を受けさせた。オゾン変換結果を表Gに要約する。このデータは、シリコン結合剤をスラリー調合物に入れても触媒活性に対する影響は僅かのみであることを示している。

実施例V I I I

実施例Iに概略を示した一般的手順に従って１種類の触媒スラリー調合物（「T」）を生じさせた。正確な化学組成に対する修飾を以下に示す如く行った。材料の量は全部MnO₂に対する固体を基準にした量である。各材料を個別に添加し、次に、そのスラリーをロールミルで５－１０分間混合した後、次の材料を添加した。このスラリーの組成をRhodoline 226/35分散剤が３％でAttagel 50懸濁助剤が３％でNacrylic X-4280アクリル系結合剤が１０％でXLO-HVPセルロース増粘剤が３％の組成にした。前記Rhodoline 226/35分散剤をRhodiaから購入し、前記Attagel 50をEngelhard Corporationから購入し、前記Nacrylic X-4280アクリル系結合剤をNational Starch and Chemical Companyから購入しそしてXLO-HVP増粘剤をAkzo-Nobelから購入した。

【０１９８】

以下に示すシリコンラテックスエマルジョンの希釈溶液の調製では各エマルジョンをDI水に１％（固体を基準）混合することで調製を行った：Silres M-50E（Wacker Silicones）；Silres-MP-42E（Wacker Silicones）；およびEL45539 VP（Wacker Silicones）。

【０１９９】

乾燥を９０℃ではなく６０℃で行う以外は実施例Iに概略を示した手順に従って４個のFord Taurusラジエーターミニコアを触媒スラリー調合物「T」で被覆した。次に、この触媒被覆ミニコアの中の３個をこの上で調製した３種類の希釈シリコンエマルジ

ョン溶液に浸漬した（１つの溶液に１つのミニコア）。これらのサンプルを前記溶液から取り出し、排液を行った後、エアナイフを用いていくらか過剰分の溶液を除去した。これらのサンプルを６０℃で約３０分間乾燥させた。次に、４個の被覆ラジエーターミニコア全部を強制空気対流オープンに入れて１５０℃に２４時間加熱した。熱処理を受けさせた後のサンプルに実施例１に概略を示した超音波接着試験を受けさせた。接着試験結果を表Ｈに要約する。このデータは、 MnO_2 触媒ラジエーター被膜にシリコンラテックスエマルジョンを含浸させると熱処理を１５０℃で受けさせた後の触媒被膜の接着力が有意に向上することを示している。

【０２００】

【表１６】

10

表H: 被膜接着力および触媒活性データ		
シリコンエマルジョン浸漬溶液	被膜損失(%)	オゾン変換率(%)
なし	64	32
1% Silres M-50E	35	27
1% Silres MP-42E	42	32
1% EL45539 VP	36	29

20

【０２０１】

実施例１に記述したように、４個の４００cps iセラミック製ミニコアをスラリー調合物「T」で被覆した。次に、この触媒被覆ミニコアの中の３個をこの上で調製した３種類の希釈シリコンエマルジョン溶液に浸漬した（１つの溶液に１つのミニコア）。これらのサンプルを前記溶液から取り出し、排液を行った後、エアナイフを用いていくらか過剰分の溶液を除去した。これらのサンプルを９０℃で約３０分間乾燥させた。次に、これらのサンプルに実施例１に記述した触媒活性試験を受けさせた。オゾン変換結果を表Ｈに要約する。このデータは、ラジエーターの MnO_2 触媒被膜にシリコンラテックスエマルジョンを含浸させても触媒活性はほとんどか或は全く影響を受けないことを示している。

【図面の簡単な説明】

30

【図１】 図１はトラックの図式的側面図であり、グリル、空調装置のコンデンサ、電気加熱触媒、エアチャージクーラー、ラジエーター、ファンおよびエンジンに加えて、トラックキャブの屋根に取り付けられているウィンドデフレクターを示す。

【図２】 図２は自動車の図式的部分図であり、グリル、空調装置のコンデンサ、ラジエーターおよびファンを示す。

【図３】 図３はラジエーターの前面図である。

【図４】 図４は空調装置のコンデンサの前面図である。

【図５】 図５は、図１に示した種類のウィンドデフレクターの前面図である。

【図６】 図６は、図１に示したトラックの前面図である。

【図７】 図７は、被覆したフィン付き冷却装置の図式的部分断面図である。

40

【図８】 図８は、実施例１および２で被覆したラジエーターの写真である。

【図９－１４および１６－１７】 図９－１４および１６－１７は、実施例４、９－１２、１４および１５でいろいろな触媒を用いた場合のＣＯ変換率を温度に対比させて示すグラフである。

【図１５】 図１５は、実施例１４を基にしたプロピレン変換率を温度に対比させて示すグラフである。

【図１８】 図１８は、実施例１７を基にしたオゾン変換率を温度に対比させて示すグラフである。

【図１９】 図１９は、クリプトメランが示したＩＲスペクトルである。

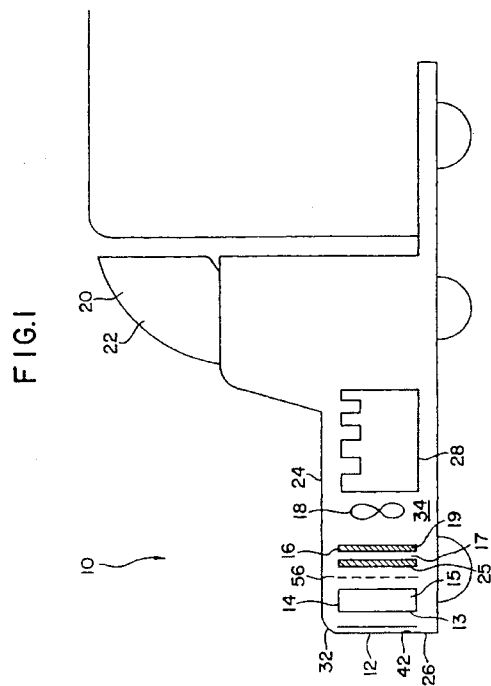
【図２０】 図２０はクリプトメランが示したＸＲＤパターンであり、これを、Bragg

50

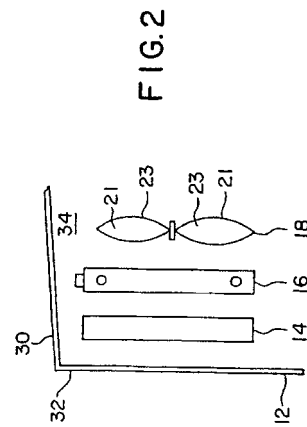
g 角 (2θ) に対比させた平方根スケールを用いたカウント数として示す。

【図 2 1】 図 2 1 は、実施例 3 0 を基にした C O および炭化水素変換率を温度に対比させて示すグラフである。

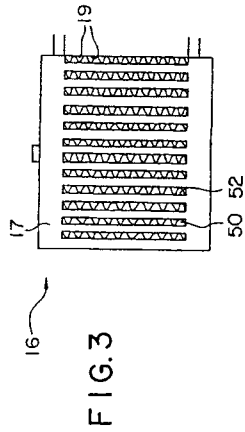
【図 1】



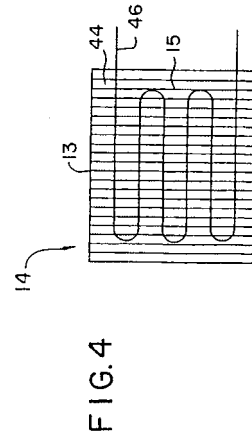
【図 2】



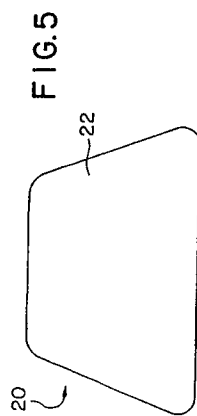
【図 3】



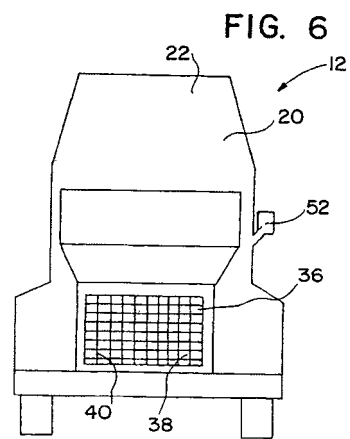
【図 4】



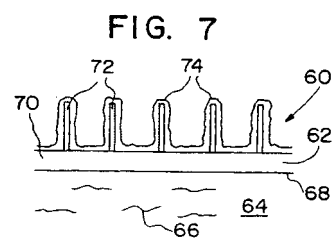
【図 5】



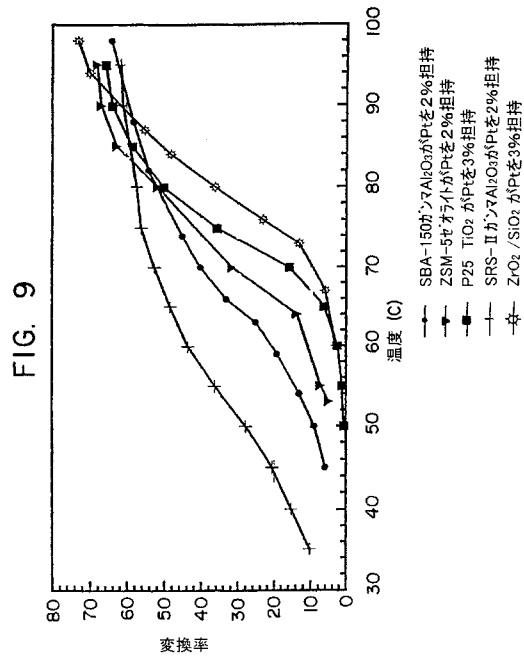
【図 6】



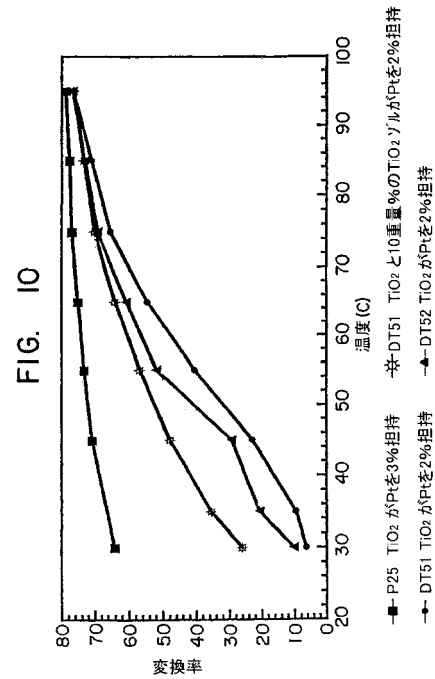
【図 7】



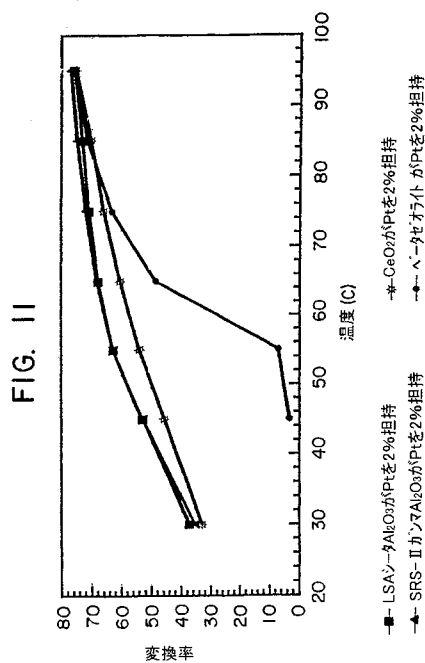
【図 9】



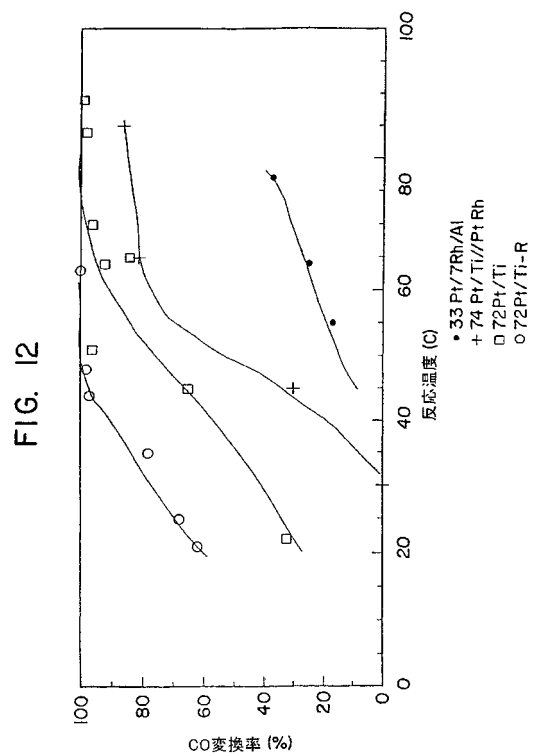
【図 10】



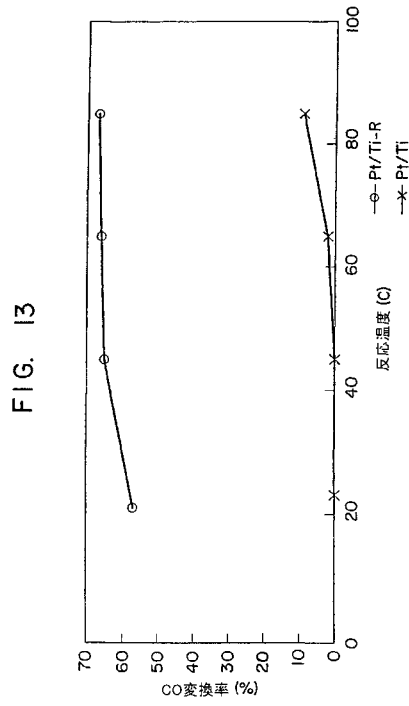
【図 11】



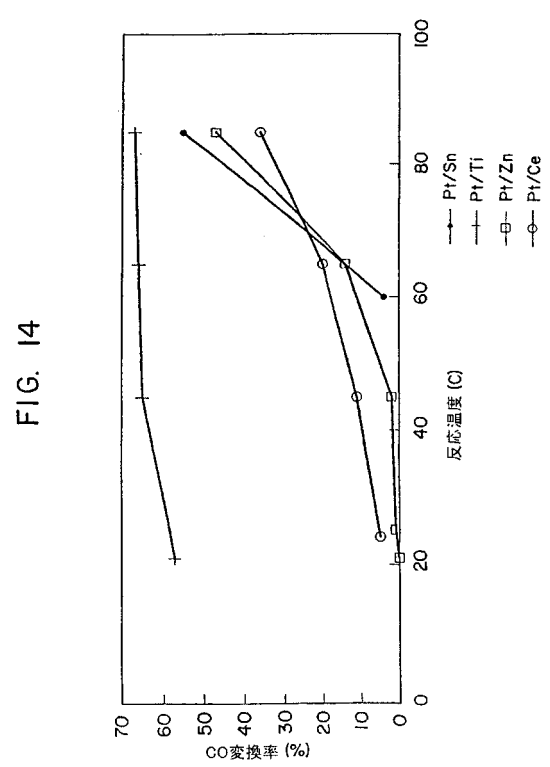
【図 12】



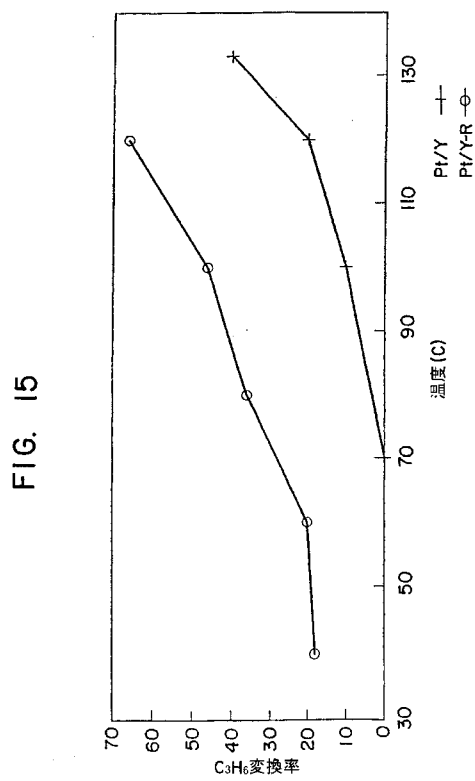
【図 13】



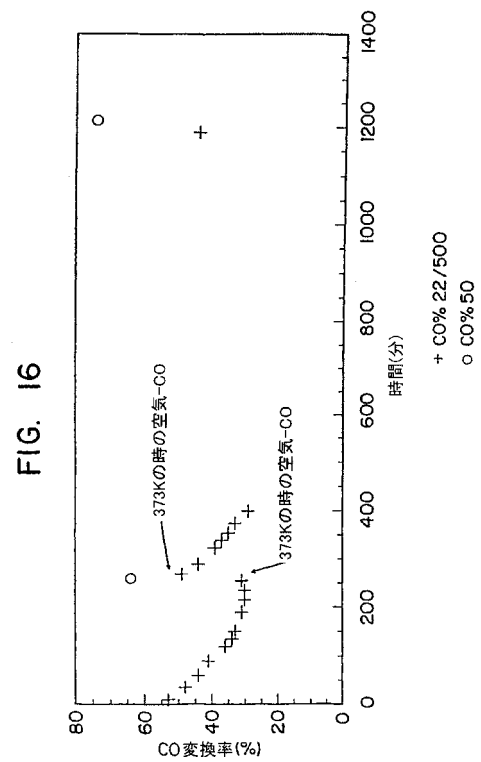
【図 14】



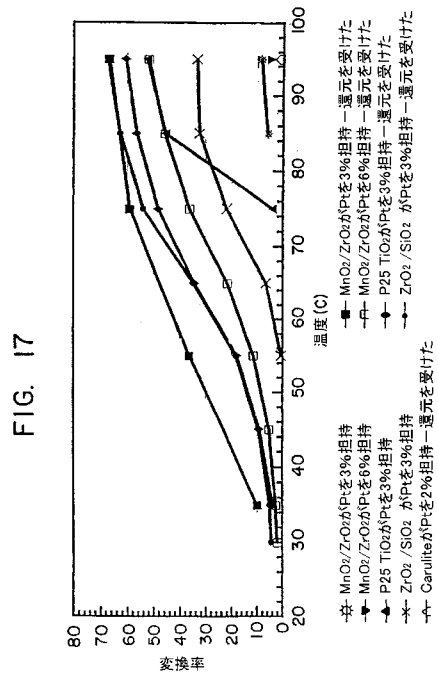
【図 15】



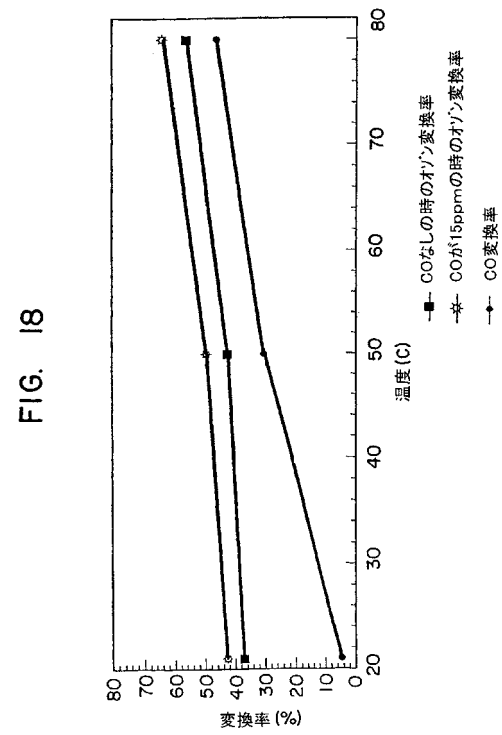
【図 16】



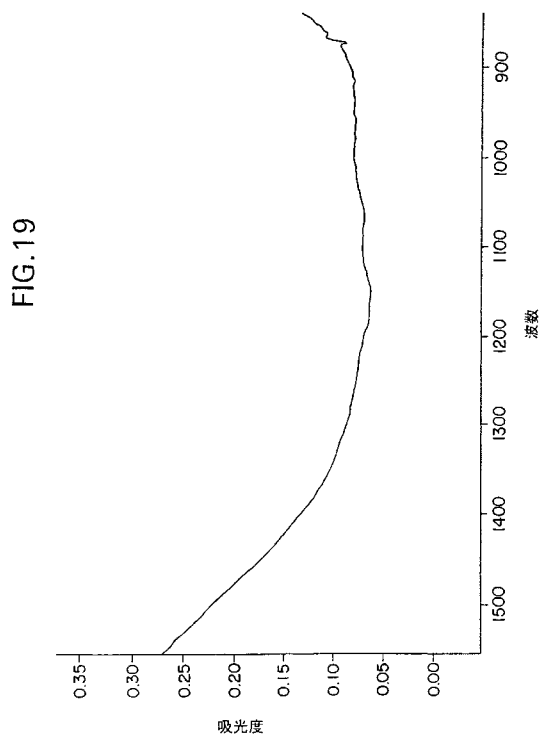
【図 17】



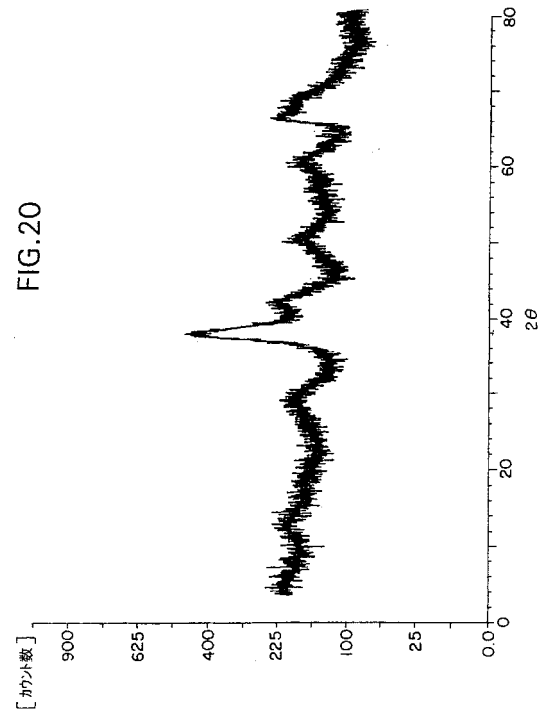
【図 18】



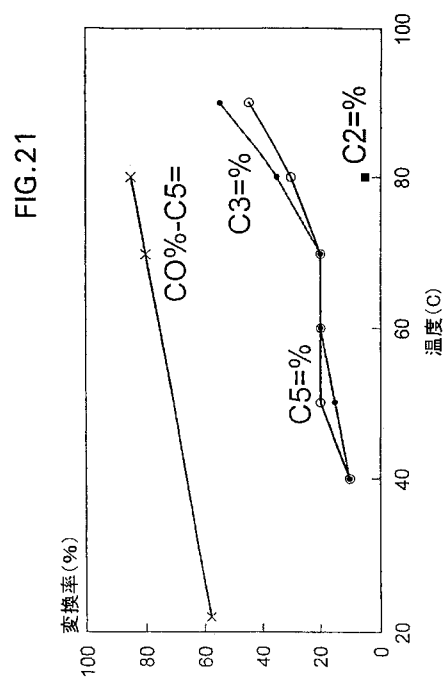
【図 19】



【図 20】



【図 2 1】



フロントページの続き

(72)発明者 ヘク, ロナルド・エム

アメリカ合衆国ニュージャージー州08825フレンチタウン・キングウツドステーションロード269

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開昭60-016207 (JP, A)

特開昭60-111807 (JP, A)

特開昭55-155738 (JP, A)

特開昭55-149355 (JP, A)

特開昭55-132641 (JP, A)

特表平11-507289 (JP, A)

特表平11-500656 (JP, A)

特表平10-512805 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

B01D 53/86、53/94