

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-518312
(P2024-518312A)

(43)公表日 令和6年5月1日(2024.5.1)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
B 0 1 J	23/63 (2006.01)	B 0 1 J	23/63	A Z A B	3 G 0 9 1
B 0 1 J	35/57 (2024.01)	B 0 1 J	35/57	L	4 D 1 4 8
B 0 1 D	53/94 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 2 2	4 G 1 6 9
F 0 1 N	3/10 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 4 5	
		B 0 1 D	53/94	2 8 0	
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全32頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2023-565244(P2023-565244)	(71)出願人	505470786
(86)(22)出願日	令和4年4月20日(2022.4.20)		ピーエーエスエフ コーポレーション
(85)翻訳文提出日	令和5年12月11日(2023.12.11)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、
(86)国際出願番号	PCT/CN2022/087933		0 7 9 3 2、フローラム パーク、パーク
(87)国際公開番号	WO2022/222962		アヴェニュー、1 0 0
(87)国際公開日	令和4年10月27日(2022.10.27)	(74)代理人	100100354
(31)優先権主張番号	PCT/CN2021/088742		弁理士 江藤 聡明
(32)優先日	令和3年4月21日(2021.4.21)	(74)代理人	100167106
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		弁理士 倉脇 明子
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(74)代理人	100194135
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(		弁理士 山口 修
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A	(74)代理人	100206069
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR		弁理士 稲垣 謙司
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(74)代理人	100185915
	最終頁に続く		弁理士 長山 弘典
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 層状触媒

(57)【要約】

本発明は、a)パラジウム(Pd)成分、白金(Pt)成分及びロジウム(Rh)成分を含むトップ層であって、前記パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部が、1つ以上の担体に一緒に担持されている、トップ層；b)唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、c)前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材を含む層状触媒物品に関し、ここで、パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において1:1超の比で担持されている。また、本発明はこの層状触媒物品を含む排気ガス処理システムにも関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

a) パラジウム (Pd) 成分、白金 (Pt) 成分及びロジウム (Rh) 成分を含むトップ層であって、前記パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部が、1 つ以上の担体に一緒に担持されている、トップ層；

b) 唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

c) 前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材を含む層状触媒物品であって、

パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において 1 : 1 超の比で担持されている、層状触媒物品。

【請求項 2】

前記トップ層が、Pd、Pt 及び Rh 以外の PGM を実質的に含まない、請求項 1 に記載の層状触媒物品。

【請求項 3】

前記トップ層における前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部が、アルミナ以外の 1 つ以上の担体に一緒に担持されている、請求項 1 又は 2 に記載の層状触媒物品。

【請求項 4】

前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドープアルミナ、ジルコニアドープアルミナ、セリア - ジルコニアドープアルミナ、ランタナ - ジルコニアドープアルミナ、バリア - ランタナドープアルミナ、バリア - ランタナ - ネオジミアドープアルミナ、ジルコニア、ランタナドープジルコニア、イットリアドープジルコニア、ネオジミアドープジルコニア、プラセオジミアドープジルコニア、チタニアドープジルコニア、チタニア - ランタナドープジルコニア、ランタナ - イットリアドープジルコニア、セリア、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されている、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 5】

前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドープアルミナ、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されている、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 6】

前記白金成分の少なくとも 70 %、好ましくは前記白金成分の全てが、前記トップ層において前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に 1 つ以上の担体に担持されている、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 7】

前記ロジウム成分の少なくとも 10 %、少なくとも 30 %、又は少なくとも 50 % が、前記トップ層において前記白金成分と一緒に 1 つ以上の担体に担持されている、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 8】

パラジウム成分が、前記トップ層及び前記ボトム層において、パラジウム元素として計算して、1 : 1 超 ~ 10 : 1 以下、好ましくは 1 . 2 : 1 ~ 6 : 1 の範囲、より好ましくは 1 . 5 : 1 ~ 4 : 1 の範囲、最も好ましくは 2 : 1 ~ 4 : 1 の範囲の比で担持されている、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 9】

a) パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分を含むトップ層であって、前記パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の全部及

10

20

30

40

50

び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドープアルミナ、ジルコニアドープアルミナ、セリア - ジルコニアドープアルミナ、ランタナ - ジルコニアドープアルミナ、バリア - ランタナドープアルミナ、バリア - ランタナ - ネオジミアドープアルミナ、ジルコニア、ランタナドープジルコニア、イットリアドープジルコニア、ネオジミアドープジルコニア、プラセオジミアドープジルコニア、チタニアドープジルコニア、チタニア - ランタナドープジルコニア、ランタナ - イットリアドープジルコニア、セリア、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されている、トップ層；

b) 唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

c) 前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材を含み、

パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において、1.2 : 1 ~ 6 : 1、好ましくは 1.5 : 1 ~ 4 : 1、より好ましくは 2 : 1 ~ 4 : 1 の範囲の比で担持されている、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 10】

a) パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分を含むトップ層であって、前記パラジウム成分、白金成分の全部及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の全部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドープアルミナ、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されている、トップ層；

b) 唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

c) 前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材を含み、

パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において、1.5 : 1 ~ 4 : 1、好ましくは 2 : 1 ~ 4 : 1 の範囲の比で担持されている、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 11】

前記層状触媒物品に含まれるパラジウム成分と白金成分との質量比が、パラジウム元素及び白金元素として計算して、1 : 1 ~ 10 : 1、例えば 2.0 : 1 ~ 9 : 1、2.1 : 1 ~ 6 : 1、又は 2.3 : 1 ~ 5 : 1 の範囲である、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 12】

前記ボトム層が前記基材上に適用され、前記トップ層が中間層なしで前記ボトム層上に適用される、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 13】

前記基材がフロースルー基材又はウォールフロー基材である、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【請求項 14】

排気ガス流中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の低減のための、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の層状触媒物品の使用方法。

【請求項 15】

内燃機関、特にガソリンエンジンの下流に配置されている請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の層状触媒物品を含む、排気ガス処理システム。

【請求項 16】

前記層状触媒物品が、内燃機関の下流に、密接位置、床下位置、又はその両方に配置されている、請求項 15 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

前記層状触媒物品の後に、直接的又は間接的に四元触媒コンバーターが続く、請求項 15 又は 16 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 18】

排気ガス流を処理する方法であって、前記排気ガス流を、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の層状触媒物品又は請求項 15 から 17 のいずれか一項に記載の排気ガス処理システムと接触させることを含む、方法。

【請求項 19】

前記層状触媒物品が、内燃機関、特にガソリンエンジンからの排気ガス流中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の低減に特に有用である、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、層状の Pt / Pd / Rh 三金属触媒物品、この物品を含む排気ガス処理システム、及び層状触媒物品又は排気ガス処理システムを用いて排気ガス流を処理する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

未燃炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) 及び窒素酸化物 (NO_x、例えば NO 及び / 又は NO₂) 汚染物質の排出基準を満たすために、三元転換 (TWC) 触媒 (以下、互換的に TWC 触媒又は TWC と呼ばれる) を含有する触媒コンバータが数年間利用されてきた。TWC 触媒は、内燃機関、特にガソリンエンジンからの排気流において、未燃焼の炭化水素と一酸化炭素を同時に酸化し、窒素酸化物を低減することがよく知られている。

20

【0003】

TWC 触媒は、触媒活性種として白金族金属 (PGM) を利用する。特に、パラジウムは、少量のロジウムと一緒に、主要な白金族金属として通常使用される。近年、パラジウムの供給不足が深刻化し、パラジウム価格は白金の約 2.6 倍と高騰を続けているため、TWC 触媒の分野では製造コストの上昇が大きな課題となっている。同時に、触媒活性種として白金を含有するディーゼル酸化触媒が一般的に使用されるディーゼルエンジン車の生産台数が減少しているため、白金価格の下落が予想される。したがって、パラジウムの少なくとも一部の代わりに白金を含む TWC 触媒は、触媒のコストを大幅に削減するために望ましい。しかしながら、パラジウムを白金に単純に置き換えただけでは、触媒の性能が好ましくないか、満足のいくものにならないことが予想される。過去数十年間に、一定量の白金を含む様々な TWC 触媒が開発されてきた。

30

【0004】

エンジンの排気ガスに関する規制がますます厳しくなる中、HC、CO 及び NO_x を効率的に除去し、低コストで製造できる TWC 触媒の提供が引き続き求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

本発明の目的は、TWC 触媒に使用され一定量のパラジウムの代わりに白金を含み、HC、CO 及び NO_x の低減に関して同等の、又はさらに改善された総合的な触媒性能を有する触媒物品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

したがって、本発明は、

a) パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分を含むトップ層であって、前記パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部が、1 つ以上の担体に一緒に担持されている、トップ層；

50

b) 唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

c) 前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材

を含む層状触媒物品を提供し、

ここで、パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において 1 : 1 超の比で担持されている。

【0007】

別の態様において、本発明は、内燃機関の下流に配置された、本明細書に記載の層状触媒物品を含む排気ガス処理システムを提供する。

【0008】

さらなる態様において、本発明は、排気ガス流を、本明細書に記載の層状触媒物品又は排気ガス処理システムと接触させることを含む、排気ガス流を処理するための方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1Aは、実施例1に従って調製された、例示的な層状構成を有するPd/Rh二金属触媒物品の概略図であり；図1Bは、実施例2に従って調製された、例示的な層状構成を有するPd/Pt/Rh三金属触媒物品の概略図であり；図1Cは、実施例3に従って調製された、例示的な層状構成を有するPd/Pt/Rh三金属触媒物品の概略図である。

【図2】図2A、2B、2C及び2Dは、それぞれ実施例4、5、6及び7に従って調製された、例示的な層状構成を有するPd/Pt/Rh三金属触媒物品の概略図である。

【図3】図3A及び3Bは、それぞれ実施例8及び9に従って調製された、例示的な層状構成を有するPd/Pt/Rh三金属触媒物品の概略図である。

【図4】図4は、実施例10に従って調製された、例示的な層状構成を有するPd/Pt/Rh三金属触媒物品の概略図である。

【図5】図5は、実施例11に従って調製された、例示的な層状構成を有するPd/Pt/Rh三金属触媒物品の概略図である。

【図6】図6は、実施例12に従って調製された、例示的な層状構成を有するPd/Pt/Rh三金属触媒物品の概略図である。

【図7】図7は、実施例による触媒物品で排気ガスを処理した後のテールパイプHC排出量を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例による触媒物品で排気ガスを処理した後のテールパイプCO排出量を示すグラフである。

【図9】図9は、実施例による触媒物品で排気ガスを処理した後のテールパイプNOx排出量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。なお、本発明は、様々な態様で具体化されることができ、本明細書に記載された実施形態に限定して解釈されるものではないことを理解されたい。

【0011】

単数形の「a」、「an」及び「the」は、文脈上明らかに別段の指示がない限り、複数形の参照語を含む。「含み」、「含む」等の用語は、「含有し」、「含有する」等と互換的に使用され、非限定的、開放的に解釈される。すなわち、例えば、さらなる成分又は要素が存在してもよい。「からなる」又は「本質的にからなる」又は同義語の表現は、「含む」又は同義語の中に包含されてもよい。

【0012】

本発明の一態様によれば、

a) パラジウム(Pd)成分、白金(Pt)成分及びロジウム(Rh)成分を含むトッ

10

20

30

40

50

ブ層であって、前記パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部が、1つ以上の担体に一緒に担持されている、トップ層；

b) 唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

c) 前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材

を含む層状触媒物品が提供され、

ここで、パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において1:1超の比で担持されている。

【0013】

10

本発明による層状触媒物品は、TWC触媒として特に有効である。

【0014】

本明細書で使用する「パラジウム成分」、「白金成分」及び「ロジウム成分」という用語は、任意の可能な原子価状態のこれらの白金族金属の存在を表すことを意図しており、これらの白金族金属は、例えば、触媒活性形態としてのそれぞれの金属または金属酸化物であってもよく、又は、例えば、焼成又は触媒の使用により、分解するか、又は他の方法で触媒活性形態に変換するそれぞれの金属化合物、錯体などであってもよい。

【0015】

本明細書で使用する「層状触媒物品」という用語は、層状設計で基材上にコーティングされた触媒組成物を含む触媒物品を指す。

20

【0016】

いくつかの実施形態において、本発明による層状触媒物品におけるトップ層は、Pd、Pt及びRh以外のPGMを実質的に含まない。本明細書において、「実質的に含まない」という言及は、Pd、Pt及びRh以外のPGMが層に意図的に添加又は使用されていないことを意味することを意図している。当業者であれば、Pd、Pt及びRh以外のPGM（単数又は複数）が不純物としてトップ層に微量で存在する可能性があることを理解されたい。

【0017】

本発明による層状触媒物品におけるボトム層は、層に意図的に添加又は使用されたPd以外のPGMを含まない。また、Pd以外のPGM（単数又は複数）が不純物としてボトム層に微量で存在してもよい。

30

【0018】

微量の不純物のPGM（単数又は複数）は、それぞれの層を調製するための原料に由来する可能性があり、及び/又は、触媒物品を調製するプロセスにおける担持、コーティング及び/又は焼成の間に起こり得る、層へのPGM（単数又は複数）の移動に由来する可能性がある。

【0019】

本明細書において、PGM（単数又は複数）の「微量」とは、層中のPGMの総担持量に基づいて、0.75質量%以下、0.5質量%以下、0.25質量%以下、又は0.1質量%以下を含む、1質量%以下を意味する。

40

【0020】

本明細書において、「担持された形態」の白金族金属への言及は、白金族金属が粒子の形態の担体上及び/又は担体中に担持されていることを意味することを意図している。白金及びロジウム成分が「一緒に担持されている」という言及は、2つの白金族金属が、例えばそれぞれの前駆体の担体粒子への同時又は逐次的な含浸によって、同じ担体粒子上及び/又は同じ担体粒子中に担持されていることを意味する。白金及びロジウム成分が一緒に担持されている場合、白金及びロジウムの両方が、担体の単一粒子上及び/又は単一粒子中に存在してもよいことが理解されたい。

【0021】

「担体」という用語は、触媒活性成分、例えば白金族金属（単数又は複数）、及び任意

50

に 1 つ以上の他の成分、例えば安定剤、促進剤及びバインダーを受容し担持するための材料を指す。担体は、耐火性金属酸化物、酸素貯蔵成分、及びそれらの組み合わせから選択することができる。

【 0 0 2 2 】

排気ガス処理触媒物品において白金族金属の担体として広く使用されている耐火性金属酸化物は、一般に、高表面積アルミナベース材料、ジルコニアベース材料、又はそれらの組み合わせである。本発明の文脈では、「アルミナベース材料」とは、ベースとしてのアルミナ、及び任意にドーパントを含む材料を指す。同様に、「ジルコニア系材料」とは、ベースとしてのジルコニア、及び任意にドーパントを含む材料を指す。

【 0 0 2 3 】

アルミナベース材料の好適な例としては、アルミナ、例えば、相当量のエタ相、カップ相及びシート相も含有するアルミナのガンマ相及びデルタ相の混合物、ランタナドーブアルミナ、バリアドーブアルミナ、セリアドーブアルミナ、ジルコニアドーブアルミナ、セリア - ジルコニアドーブアルミナ、ランタナ - ジルコニアドーブアルミナ、バリア - ランタナドーブアルミナ、バリア - ランタナ - ネोजウムドーブアルミナ、及びそれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 2 4 】

ジルコニアベース材料の好適な例としては、ジルコニア、アルミナドーブジルコニア、ランタナドーブジルコニア、イットリアドーブジルコニア、ネोजミアドーブジルコニア、プラセオジミアドーブジルコニア、チタニアドーブジルコニア、チタニア - ランタナドーブジルコニア、ランタナ - イットリアドーブジルコニア、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 2 5 】

例えば、耐火性金属酸化物は、アルミナ、ランタナドーブアルミナ、ランタナ - ジルコニアドーブアルミナ、セリアドーブアルミナ、ジルコニアドーブアルミナ、セリア - ジルコニアドーブアルミナ、ジルコニア、アルミナドーブジルコニア、ランタナドーブジルコニア、ランタナ - イットリアドーブジルコニア、及びそれらの任意の組み合わせから選択される。

【 0 0 2 6 】

一般に、耐火性金属酸化物の量は、使用する場合、ボトム層又はトップ層の総質量に基づいて 10 ~ 90 質量 % である。

【 0 0 2 7 】

酸素貯蔵成分 (OSC) とは、多価の状態を有し、酸化条件下では酸素又は窒素酸化物などの酸化剤と積極的に反応することができ、又は還元条件下では一酸化炭素 (CO) 又は水素などの還元剤と反応することができる物質を指す。典型的には、OSC は、1 種以上の還元可能な希土類金属酸化物、例えばセリアを含む。OSC はまた、ランタナ、プラセオジミア、ネोजミア、ユーロピア、サマリヤ、イッテルピア、イットリア、ジルコニア、ハフニアのうちの 1 種以上を含んで、セリアと複合酸化物を構成することもできる。好ましくは、酸素貯蔵成分は、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される。

【 0 0 2 8 】

一般に、酸素貯蔵成分の量は、使用する場合、ボトム層又はトップ層の総質量に基づいて 20 ~ 80 質量 % である。

【 0 0 2 9 】

本発明の文脈において、トップ層及びボトム層におけるパラジウム成分の担体に特に制限はない。パラジウム成分は、耐火性金属酸化物、酸素貯蔵成分、又はそれらの任意の組み合わせに担持されてもよい。いくつかの実施形態において、パラジウム成分は、アルミナベース材料及びジルコニアベース材料から選択される耐火性金属酸化物、及び酸素貯蔵成分から選択される 1 種以上の担体に担持されていてもよい。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

50

好ましくは、トップ層におけるパラジウム成分は、アルミナ、ランタナドープアルミナ、バリアドープアルミナ、セリアドープアルミナ、ジルコニアドープアルミナ、セリア - ジルコニアドープアルミナ、ランタナ - ジルコニアドープアルミナ、バリア - ランタナドープアルミナ、バリア - ランタナ - ネオジミアドープアルミナ、ジルコニア、ランタナドープジルコニア、イットリアドープジルコニア、ネオジミアドープジルコニア、プラセオジミアドープジルコニア、チタニアドープジルコニア、チタニア - ランタナドープジルコニア、ランタナ - イットリアドープジルコニア、セリア、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体、より好ましくは、アルミナ、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されてもよい。

10

【0031】

さらに又はあるいは、好ましくは、ボトム層におけるパラジウム成分は、アルミナ、ランタナドープアルミナ、バリアドープアルミナ、セリアドープアルミナ、ジルコニアドープアルミナ、セリア - ジルコニアドープアルミナ、ランタナ - ジルコニアドープアルミナ、バリア - ランタナドープアルミナ、バリア - ランタナ - ネオジミアドープアルミナ、セリア、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体、より好ましくは、アルミナ、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されてもよい。

20

【0032】

トップ層におけるパラジウム成分の担体とボトム層におけるパラジウム成分の担体は、互いに独立して選択できることが理解されたい。すなわち、トップ層におけるパラジウム成分の担体は、ボトム層におけるパラジウム成分の担体と同じであっても異なってもよい。

【0033】

本発明の文脈において、トップ層における白金成分の少なくとも一部とロジウム成分の少なくとも一部は、アルミナ以外の 1 つ以上の担体に一緒に担持されることが望ましい。

【0034】

いくつかの実施形態において、白金成分の少なくとも一部及びロジウム成分の少なくとも一部は一緒に、セリアドープアルミナ、ジルコニアドープアルミナ、セリア - ジルコニアドープアルミナ、ランタナ - ジルコニアドープアルミナ、バリア - ランタナドープアルミナ、バリア - ランタナ - ネオジミアドープアルミナ、ジルコニア、ランタナドープジルコニア、イットリアドープジルコニア、ネオジミアドープジルコニア、プラセオジミアドープジルコニア、チタニアドープジルコニア、チタニア - ランタナドープジルコニア、ランタナ - イットリアドープジルコニア、セリア、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されてもよい。好ましくは、白金成分の少なくとも一部及びロジウム成分の少なくとも一部は、セリアドープアルミナ、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されてもよい。

30

【0035】

存在する場合、白金成分の残りの部分、すなわち、個別に担持された部分の担体は、特に制限されない。白金成分の個別に担持された部分の担体は、アルミナベース材料及びジルコニアベースの材料、及びパラジウム成分について本明細書で上記で定義した酸素貯蔵成分から選択される 1 つ以上であってよい。

40

【0036】

存在する場合、ロジウム成分の残りの部分、すなわち、個別に担持された部分の担体は、特に制限されない。いくつかの実施形態において、ロジウム成分の個別に担持された部分の担体は、アルミナ、セリアドープアルミナ、ジルコニアドープアルミナ、セリア - ジルコニアドープアルミナ、ランタナ - ジルコニアドープアルミナ、バリア - ランタナドープアルミナ、ジルコニア、アルミナドープジルコニア、ランタナドープジルコニア、イッ

50

トリアドーブルジルコニア、ネオジミアドーブルジルコニア、プラセオジミアドーブルジルコニア、チタニアドーブルジルコニア、チタニア - ランタナドーブルジルコニア、ランタナ - イットリアドーブルジルコニア、バリア - ランタナ - ネオジミアドーブルアルミナ、セリア、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される１つ以上であってもよい。好ましくは、ロジウム成分は、個別に担持される場合、ジルコニアドープアルミナ、セリア - ジルコニアドープアルミナ、ジルコニア、アルミナドープジルコニア、ランタナドープジルコニア、イットリアドーブルジルコニア、ネオジミアドーブルジルコニア、プラセオジミアドーブルジルコニア、チタニアドーブルジルコニア、チタニア - ランタナドープジルコニア、ランタナ - イットリアドーブルジルコニアから選択される１つ以上の担体に担持されてもよい。

10

【 0 0 3 7 】

いくつかの実施形態において、ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に担持される白金成分の部分は、白金成分の総量の少なくとも 70 %、例えば少なくとも 85 % を占める。特に、すべての白金成分はトップ層において、ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、１つ以上の担体に担持される。

【 0 0 3 8 】

いくつかの実施形態において、すべてのロジウム成分は、白金成分と一緒に、１つ以上の担体に担持されている。他の実施形態では、ロジウム成分の一部は、白金成分と一緒に、１つ以上の担体に担持されており、ロジウム成分の残り部分は、１つ以上の担体に個別に担持されている。後者の実施形態では、白金成分と一緒に担持されるロジウム成分の部分は、ロジウム成分全体の少なくとも 10 %、少なくとも 30 %、少なくとも 50 % を占める。

20

【 0 0 3 9 】

いくつかの特定の実施形態において、パラジウム成分は、トップ層及びボトム層において、パラジウム元素として計算して、1 : 1 超 ~ 10 : 1 以下、好ましくは 1 . 2 : 1 ~ 6 : 1 の範囲、より好ましくは 1 . 5 : 1 ~ 4 : 1 の範囲、最も好ましくは 2 : 1 ~ 4 : 1 の範囲、例えば 2 . 5 : 1 又は 3 : 1 の比で担持されている。

【 0 0 4 0 】

本発明による層状触媒物品に含まれるパラジウム成分と白金成分の質量比は、パラジウム元素及び白金元素として計算して、1 : 1 ~ 10 : 1 の範囲で変化し得る。例えば、層状触媒物品に含まれるパラジウム成分と白金成分の質量比は、2 . 0 : 1 以上、2 . 1 : 1 以上、2 . 3 : 1 以上であってもよい。層状触媒物品に含まれるパラジウム成分と白金成分の質量比は、9 : 1 以下、6 : 1 以下、5 : 1 以下、又は 4 : 1 以下であってもよい。したがって、いくつかの好ましい実施形態において、パラジウム成分及び白金成分は、2 . 0 : 1 ~ 9 : 1、2 . 1 : 1 ~ 6 : 1、2 . 3 : 1 ~ 5 : 1、又は 2 . 3 : 1 ~ 4 : 1 範囲の、パラジウム元素及び白金元素として計算される Pd / Pt 質量比で、本発明による層状触媒物品に含まれてもよい。

30

【 0 0 4 1 】

本発明による層状触媒物品において、ロジウム成分とパラジウム成分の質量比、ロジウム成分と白金成分の質量比、又はロジウム成分とパラジウム成分及び白金成分の合計との質量比には特に制限されない。例えば、本発明による層状触媒物品中において、ロジウム成分とパラジウム成分及び白金成分の合計との質量比は、それぞれの元素として計算して、2 : 3 ~ 1 : 200、1 : 2 ~ 1 : 50、1 : 3 ~ 1 : 20、又は 1 : 3 ~ 1 : 10 の範囲であってもよい。

40

【 0 0 4 2 】

本発明による層状触媒物品におけるパラジウム成分と白金成分とロジウム成分との質量比は、それぞれの元素として計算して、例えば、1 : 1 : 1 ~ 10 : 1 : 0 . 2、2 : 1 : 1 ~ 9 : 1 : 0 . 3、又は 2 : 1 : 1 ~ 5 : 1 : 0 . 5 の範囲であってもよい。

【 0 0 4 3 】

一般に、白金族金属は、それぞれの元素の合計として計算して、1 ~ 250 g / f t³

50

、 $5 \sim 150 \text{ g / ft}^3$ 、又は $5 \sim 100 \text{ g / ft}^3$ の量でトップ層に担持されてもよい。さらに又はあるいは、パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、 $0.5 \sim 200 \text{ g / ft}^3$ 、 $1 \sim 150 \text{ g / ft}^3$ 、又は $2 \sim 100 \text{ g / ft}^3$ の量でボトム層に担持されてもよい。

【0044】

トップ層の総担持量は、 $1.5 \sim 4.0 \text{ g / in}^3$ 又は $1.5 \sim 3 \text{ g / in}^3$ であつてもよく、ボトム層の総担持量は、 $0.75 \sim 3.0 \text{ g / in}^3$ 又は $1.0 \sim 2.5 \text{ g / in}^3$ であつてもよい。

【0045】

いくつかの例示的な実施形態において、本発明による層状触媒物品は、

10

a) パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分を含むトップ層であつて、前記パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の全部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドーブアルミナ、ジルコニアドーブアルミナ、セリア-ジルコニアドーブアルミナ、ランタナ-ジルコニアドーブアルミナ、バリア-ランタナドーブアルミナ、バリア-ランタナ-ネオジミアドーブアルミナ、ジルコニア、ランタナドーブジルコニア、イットリアドーブジルコニア、ネオジミアドーブジルコニア、プラセオジミアドーブジルコニア、チタニアドーブジルコニア、チタニア-ランタナドーブジルコニア、ランタナ-イットリアドーブジルコニア、セリア、セリア-ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア-ジルコニア複合酸化物から選択される1つ以上の担体に担持されている、トップ層；

20

b) 唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

c) 前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材を含み、

ここで、パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において、 $1.2 : 1 \sim 6 : 1$ 、好ましくは $1.5 : 1 \sim 4 : 1$ 、より好ましくは $2 : 1 \sim 4 : 1$ の範囲の比で担持されている。

【0046】

さらなる例示的な実施形態において、本発明による層状触媒物品は、

a) パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分を含むトップ層であつて、前記パラジウム成分、白金成分の全部及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分、及び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドーブアルミナ、セリア-ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア-ジルコニア複合酸化物から選択される1つ以上の担体に担持されている、トップ層；

30

b) 唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

c) 前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材を含み、

ここで、パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において、 $1.5 : 1 \sim 4 : 1$ 、好ましくは $2 : 1 \sim 4 : 1$ の範囲の比で担持されて

40

【0047】

好ましくは、上述した例示的な各実施形態において、白金成分と一緒に担持されるロジウム成分の部分は、ロジウム成分全体の少なくとも30%、少なくとも50%を占める。

【0048】

より好ましくは、上述した例示的な各実施形態において、ロジウム成分は、個別に担持される場合、ジルコニアドーブアルミナ、セリア-ジルコニアドーブアルミナ、ジルコニア、アルミナドーブジルコニア、ランタナドーブジルコニア、イットリアドーブジルコニア、ネオジミアドーブジルコニア、プラセオジミアドーブジルコニア、チタニアドーブジルコニア、チタニア-ランタナドーブジルコニア、ランタナ-イットリアドーブジルコニア

50

アから選択される１つ以上の担体に担持されている。

【００４９】

本発明による層状触媒物品のいくつかの特定の実施形態では、ボトム層は基材上に適用され、トップ層は中間層なしでボトム層上に適用される。

【００５０】

本明細書で使用する「基材」という用語は、触媒組成物が典型的にウォッシュコートの形態で担持されている内燃機関の排気ガス流で遭遇する条件に耐えるのに適した構造を指す。基材は一般に、構造の一端から他端まで延びる微細で平行なガス流通路を有するセラミック又は金属のハニカム構造である。

【００５１】

「ウォッシュコート」という用語は、当該技術分野における通常の意味を有し、基材に適用された触媒又は他の材料の薄く付着したコーティングを指す。ウォッシュコートは一般に、液体ビヒクル中に一定の固形分（例えば１５～６０質量％）の粒子を含むスラリーを調製し、これを基材上に敵ようし、乾燥し、焼成してウォッシュコート層を提供することによって形成される。

【００５２】

基材を構成するのに有用な金属材料としては、チタン及びステンレス鋼などの耐熱性金属及び金属合金、及び鉄が実質的な成分又は主要な成分である他の合金を挙げることができる。このような合金は、ニッケル、クロム、及び／又はアルミニウムの１種以上を含有してもよく、これらの金属の総量は有利に、少なくとも１５質量％の合金、例えば、１０～２５質量％のクロム、３～８％のアルミニウム、及び最大２０質量％のニッケルを含有してもよい。合金は、少量又は微量の、マンガン、銅、バナジウム、チタンなどの１種以上の金属を含有してもよい。金属基材の表面は、高温、例えば１０００℃以上で酸化されて基材表面に酸化物層を形成し、これにより、合金の耐食性を向上させ、金属表面へのウォッシュコート層の付着を容易にする。

【００５３】

基材を構成するのに有用なセラミック材料としては、任意の好適な耐火材料、例えば、コーゼライト、ムライト、コーゼライト－アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、スボジュメン、アルミナ－シリカ－マグネシア、ジルコンシリケート、シリマナイト、マグネシウムシリケート、ジルコン、ペタライト、アルミナ、及びアルミノシリケートが挙げられる。

【００５４】

本発明の文脈において、基材の入口面から出口面まで延びる複数の微細で平行なガス流通路を有し、通路はそこを通る流体の流れに対して開口している、モノリシックフロールー基材が好ましい。流体入口から流体出口まで実質的に直線状の通路は、通路を流れるガスが触媒材料に接触するように、触媒材料がウォッシュコートとして適用された壁によって画定される。モノリシック基材の流路は、薄壁のチャンネルであり、台形、長方形、正方形、正弦波、六角形、楕円形、円形など、任意の好適な断面形状及びサイズとすることができる。このような構造は、断面の１平方インチ当たり約６０～約９００個以上のガス入口開口部（すなわち、セル）を含有してもよい。例えば、基材は、約４００～約９００個、より通常は約６００～約７５０個のセル／平方インチ（「cps i」）を有することができる。フロールー基材の壁厚は様々で、典型的には２ミル～０．１インチの範囲である。代表的なフロールー基材は、６００cps i又は７５０cps iのセル密度、及び２ミルの壁厚を有するコーゼライト基材である。

【００５５】

また、基材が、基材の入口から出口面に沿って延びる複数の微細で平行なガス流通路を有するウォールフロー基材であり、交互の通路が反対側の端部で塞がれていることも可能である。この構成では、ガス流がウォールフロー基材の多孔質壁を通して出口面に到達する必要がある。ウォールフロー基材は、１平方インチ当たり最大約７００個のセル（cps i）、例えば約１００～４００cps i、より典型的には約２００～約３００cps i

10

20

30

40

50

を含有してもよい。セルの断面形状は、上述のように変化させることができる。モノリス基材の流路は薄壁のチャンネルであり、台形、長方形、正方形、正弦波、六角形、楕円形、円形など、任意の好適な断面形状及びサイズとすることができる。ウォールフロー基材の壁厚は様々で、典型的には2ミル～0.1インチの範囲である。

【0056】

本発明による層状触媒物品は、例えば、ボトムコートスラリーを堆積させてボトム層を得、その後にトップコートスラリーを堆積させてトップ層を得ることを含む方法によって、従来通りに調製することができる。

【0057】

一般に、スラリーは、触媒粒子、溶媒（例えば、水）、任意のバインダー、及び界面活性剤、pH調整剤、増粘剤などの任意の助剤を含む。特に、ボトムコートスラリーは、触媒粒子として担持した形態のパラジウム成分を含み、トップコートスラリーは、触媒粒子として、担持した形態のパラジウム成分、一緒に担持された白金成分及びロジウム成分、及び任意に個別に担持された白金成分及び/又はロジウム成分を含む。PGMの担体は、本明細書で上述した通りである。

【0058】

これらの触媒粒子は、可溶性塩及び/又はそれらの錯体のようなPGM（単数又は複数）の前駆体を、乾燥含浸（初期湿潤含浸又は毛管含浸とも呼ばれる）又は湿潤含浸のような従来の技術によってそれぞれの担体に含浸させ、任意に続いて乾燥及び/又は焼成することによって調製することができる。PGMの好適な前駆体は、PGMのアンミン錯塩、ヒドロキシル塩、硝酸塩、カルボン酸塩、アンモニウム塩、酸化物及びコロイドから選択することができる。非限定的な例としては、硝酸パラジウム、テトラアンミン硝酸パラジウム、硝酸ロジウム、テトラアンミン酢酸白金、硝酸白金、テトラアンミン酢酸白金、ヘキサヒドロキシ白金酸ジエタノールアミン塩（ $(\text{HOCCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ ）及びコロイド白金が挙げられる。

【0059】

バインダーは、アルミナ、ペーマイト、シリカ、酢酸ジルコニウム、コロイド状ジルコニア、又は水酸化ジルコニウムから選択することができる。バインダーが存在する場合、バインダーは通常、ウォッシュコート総担持量の約0.5～約5.0質量%の量で使用される。

【0060】

スラリーは、例えば約20～60質量%、より特に約30～50質量%の範囲の固形分を有してもよい。スラリーは多くの場合、粒径を小さくするために粉碎される。典型的には、スラリーは、レーザー回折式粒度分布分析装置で測定して、粉碎後に、約3.0～約40ミクロン、好ましくは約10～約30ミクロン、より好ましくは約20ミクロン未満のD₉₀粒径を有する。

【0061】

基材上又は下地コート上へのスラリーの堆積は、当該技術分野で公知の任意の技術によって行われてもよい。例えば、基材をスラリー中に1回以上浸漬するか、又はそうでなければ所望の長さまでスラリーでコーティングし、次いで、高温（例えば、100～150）で一定期間（例えば、10分～3時間）乾燥し、より高い温度（例えば、400～700）で典型的には約10分～約3時間焼成することができる。焼成後のウォッシュコート担持量は、コーティングされた基材とコーティングされていない基材との質量差を計算することによって決定することができる。当業者には明らかなように、スラリーレオロジーを変更することにより、ウォッシュコート担持量を変更することができる。さらに、ウォッシュコートを生成するためのコーティング、乾燥、及び焼成を含む堆積プロセスは、所望の担持量レベル又は厚さの層を形成するために必要に応じて繰り返すことができ、すなわち、複数のウォッシュコートを適用することができる。

【0062】

いくつかの実施形態において、本発明による層状触媒物品は、液体担体を使用せずに気

10

20

30

40

50

相担体を介して１つ以上の機能性材料を適用する「乾式コーティング」法によって適用された機能性層をさらに含んでもよい。これらの層状触媒物品では、基材は特にウォールフロー基材であり、機能性層は基材の多孔質壁の最も外側にある。

【００６３】

本発明による別の態様によれば、内燃機関の下流に配置された本明細書に記載の層状触媒物品を含む排気ガス処理システムが提供される。層状触媒物品は、内燃機関、特にガソリンエンジンの下流に、密接位置、密接位置の下流位置、又はその両方に配置されてもよい。

【００６４】

本発明によるさらなる態様によれば、排気ガス流を処理する方法が提供され、この方法は、排気ガス流を、本明細書に記載の層状触媒物品又は排気ガス処理システムと接触させることを含む。

【００６５】

「排気ガス流」、「排気ガス」などの用語は、固体又は液体の粒子状物質を含有することができるあらゆるエンジン排気ガスを指す。

【００６６】

本発明による層状触媒物品は、内燃機関、特にガソリンエンジンからの排気ガス流中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の低減に特に有用である。

【００６７】

実施形態

様々な実施形態を以下に列挙する。以下に列挙する実施形態は、本発明の範囲に従って、全ての態様及び他の実施形態と組み合わせることができることが理解されたい。

【００６８】

１．特に三元転換に有用である層状触媒物品であって、

ａ）パラジウム（Pd）成分、白金（Pt）成分及びロジウム（Rh）成分を含むトップ層であって、前記パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部が、１つ以上の担体に一緒に担持されている、トップ層；

ｂ）唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

ｃ）前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材を含み、

パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において１：１超の比で担持されている、層状触媒物品。

【００６９】

２．前記トップ層が、Pd、Pt及びRh以外のPGMを実質的に含まない、実施形態１に記載の層状触媒物品。

【００７０】

３．前記トップ層における前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部が、アルミナ以外の１つ以上の担体に一緒に担持されている、実施形態１又は２に記載の層状触媒物品。

【００７１】

４．前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドープアルミナ、ジルコニアドープアルミナ、セリア-ジルコニアドープアルミナ、ランタナ-ジルコニアドープアルミナ、バリア-ランタナドープアルミナ、バリア-ランタナ-ネオジミドープアルミナ、ジルコニア、ランタナドープジルコニア、イットリアドープジルコニア、ネオジミドープジルコニア、プラセオジミドープジルコニア、チタニアドープジルコニア、チタニア-ランタナドープジルコニア、ランタナ-イットリアドープジルコニア、セリア、セリア-ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア-ジルコニア複合酸化物から選択される１つ以上の担体に担持されている、実施形態１か

10

20

30

40

50

ら 3 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【 0 0 7 2 】

5 . 前記白金成分の少なくとも一部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドープアルミナ、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されている、実施形態 1 から 4 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【 0 0 7 3 】

6 . 前記白金成分の少なくとも 7 0 %、好ましくは全てが、前記トップ層において前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に 1 つ以上の担体に担持されている、実施形態 1 から 5 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

10

【 0 0 7 4 】

7 . 前記ロジウム成分の少なくとも 1 0 %、少なくとも 3 0 %、又は少なくとも 5 0 % が、前記トップ層において前記白金成分と一緒に 1 つ以上の担体に担持されている、実施形態 1 から 6 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【 0 0 7 5 】

8 . パラジウム成分は、前記トップ層及び前記ボトム層において、パラジウム元素として計算して、1 : 1 超 ~ 1 0 : 1 以下、好ましくは 1 . 2 : 1 ~ 6 : 1 の範囲、より好ましくは 1 . 5 : 1 ~ 4 : 1 の範囲、最も好ましくは 2 : 1 ~ 4 : 1 の範囲、例えば 2 . 5 : 1 又は 3 : 1 の比で担持されている、実施形態 1 から 7 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

20

【 0 0 7 6 】

9 . a) パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分を含むトップ層であって、前記パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の全部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドープアルミナ、ジルコニアドープアルミナ、セリア - ジルコニアドープアルミナ、ランタナ - ジルコニアドープアルミナ、バリア - ランタナドープアルミナ、バリア - ランタナ - ネオジミアドープアルミナ、ジルコニア、ランタナドープジルコニア、イットリアドープジルコニア、ネオジミアドープジルコニア、プラセオジミアドープジルコニア、チタニアドープジルコニア、チタニア - ランタナドープジルコニア、ランタナ - イットリアドープジルコニア、セリア、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されている、トップ層；

30

b) 唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

c) 前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材を含み、

パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層において、1 . 2 : 1 ~ 6 : 1、好ましくは 1 . 5 : 1 ~ 4 : 1、より好ましくは 2 : 1 ~ 4 : 1 の範囲の比で担持されている、実施形態 1 から 8 のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【 0 0 7 7 】

40

1 0 . a) パラジウム成分、白金成分及びロジウム成分を含むトップ層であって、前記パラジウム成分、白金成分の全部及びロジウム成分が担持された形態で存在し、前記白金成分の全部及び前記ロジウム成分の少なくとも一部と一緒に、セリアドープアルミナ、セリア - ジルコニア複合酸化物、及び希土類安定化セリア - ジルコニア複合酸化物から選択される 1 つ以上の担体に担持されている、トップ層；

b) 唯一の白金族金属成分として担持された形態のパラジウム成分を含むボトム層；及び、

c) 前記トップ層及び前記ボトム層が担持されている基材を含み、

パラジウム成分は、パラジウム元素として計算して、前記トップ層と前記ボトム層にお

50

いて、1.5 : 1 ~ 4 : 1、好ましくは2 : 1 ~ 4 : 1の範囲の比で担持されている、実施形態1から9のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【0078】

11. 前記層状触媒物品に含まれるパラジウム成分と白金成分との質量比が、パラジウム元素及び白金元素として計算して、1 : 1 ~ 10 : 1、例えば2.0 : 1 ~ 9 : 1、2.1 : 1 ~ 6 : 1、又は2.3 : 1 ~ 5 : 1、又は2.3 : 1 ~ 4 : 1の範囲である、実施形態1から10のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【0079】

12. 前記層状触媒物品における、ロジウム成分と、パラジウム成分及び白金成分の合計との質量比が、それぞれの元素として計算して、2 : 3 ~ 1 : 200、1 : 2 ~ 1 : 500、1 : 3 ~ 1 : 20、又は1 : 3 ~ 1 : 10の範囲である、実施形態1から11のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

10

【0080】

13. 前記層状触媒物品における、パラジウム成分と白金成分とロジウム成分との質量比が、それぞれの元素として計算して、1 : 1 : 1 ~ 10 : 1 : 0.2、2 : 1 : 1 ~ 9 : 1 : 0.3、又は2 : 1 : 1 ~ 5 : 1 : 0.5の範囲である、実施形態1から12のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【0081】

14. 白金族金属が、それぞれの元素の合計として計算して、1 ~ 250 g / f t³、5 ~ 150 g / f t³、又は5 ~ 100 g / f t³の量で前記トップ層に担持され、及び/又は、パラジウム成分が、パラジウム元素として計算して、0.5 ~ 200 g / f t³、1 ~ 150 g / f t³、又は2 ~ 100 g / f t³の量で前記ボトム層に担持されている、実施形態1から13のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

20

【0082】

15. 前記ボトム層が前記基材上に適用され、前記トップ層が中間層なしで前記ボトム層上に適用される、実施形態1から14のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【0083】

16. 前記基材がフロースルー基材又はウォールフロー基材である、実施形態1から15のいずれか一項に記載の層状触媒物品。

【0084】

17. 排気ガス流中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の低減のための、実施形態1から16のいずれか一項に記載の層状触媒物品の使用方法。

30

【0085】

18. 内燃機関、特にガソリンエンジンの下流に配置されている実施形態1から16のいずれか一項に記載の層状触媒物品を含む、排気ガス処理システム。

【0086】

19. 前記層状触媒物品が、内燃機関の下流に、密接位置、床下位置、又はその両方に配置される、実施形態18に記載の排気ガス処理システム。

【0087】

20. 前記層状触媒物品の後に、直接的又は間接的に四元触媒コンバーターが続く、実施形態18又は19に記載の排気ガス処理システム。

40

【0088】

21. 排気ガス流を処理する方法であって、前記排気ガス流を、実施形態1から16のいずれか一項に記載の層状触媒物品又は実施形態18から20のいずれか一項に記載の排気ガス処理システムと接触させることを含む、方法。

【0089】

22. 前記層状触媒物品が、内燃機関、特にガソリンエンジンからの排気ガス流中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の低減に特に有用である、実施形態21に記載の方法。

【実施例】

50

【 0 0 9 0 】

本発明の態様は、以下の実施例によってより完全に説明されるが、これらの実施例は、本発明の特定の態様を説明するために記載されたものであり、これらを限定するものとして解釈されるものではない。

【 0 0 9 1 】

実施例 1：層状の二金属触媒物品（参照、BMC - 1、Pt / Pd / Rh = 0 / 50 / 10、g / ft³）の調製

唯一のPGMとしてパラジウム（Pd）を有するボトムコートと、PGMとしてパラジウム（Pd）及びロジウム（Rh）を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒の概略図を図 1 A に示している。

10

【 0 0 9 2 】

ボトムコートスラリー：18.1グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液、109グラムのアルミナ、及び822グラムのセリア - ジルコニア（50%のジルコニア）を水と混合し、次にD₉₀が18 µm未満になるまで粉碎した。酢酸の添加によりpHを約4.0に調整し、次に18グラムのアルミナバインダーを添加した。

【 0 0 9 3 】

トップコートスラリー：

45.29グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液を、240グラムのアルミナ及び335グラムのセリア - ジルコニア（50%のジルコニア）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第1成分を調製した。この工程の後、150で1時間乾燥し、次に500で2時間焼成し、担体上にPGMを固定させた。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 µm未満になるまで粉碎した。

20

【 0 0 9 4 】

22.65グラムの10%の硝酸ロジウム水溶液を、144グラムのジルコニア及び241グラムのセリア - ジルコニア（70%のジルコニア）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第2成分を調製した。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 µm未満になるまで粉碎した。

【 0 0 9 5 】

スラリー形態の2つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加によりpHを約8.0に調整し、次に20グラムのアルミナバインダーを添加した。

30

【 0 0 9 6 】

ボトムコートスラリーを、直径132.1mm、長さ50mmの600 / 2（cps i / ミル）フロースルーセラミック基材上にコーティングし、150で1時間乾燥し、その後、500で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が1.5 g / in³のボトムコートを得、ボトムコーティングのPd担持量は10 g / ft³であった。その後、トップコートスラリーを適用し、150で1時間乾燥し、その後、500で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が2.5 g / in³のトップコートを得、トップコートのPGM担持量は40 g / ft³のPd及び10 g / ft³のRhからなった。

【 0 0 9 7 】

実施例 2：層状の三金属触媒物品（参照、TMC - 1、Pt / Pd / Rh = 15 / 35 / 10、g / ft³）の調製

40

唯一のPGMとしてパラジウム（Pd）を有するボトムコートと、PGMとしてパラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図 1 B に示している。この触媒品（TMC - 1）は、トップコート中の30%のPdをPtで単純に置換した触媒物品（BMC - 1）の変形を表す。

【 0 0 9 8 】

ボトムコートスラリー：18.1グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液、109グラムのアルミナ、822グラムのセリア - ジルコニア（50%のジルコニア）を水と混合し、次にD₉₀が18 µm未満になるまで粉碎した。酢酸の添加によりpHを約4.0に調

50

整し、次に 18 グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0099】

トップコートスラリー：

初期湿潤含浸で、まず、20.34 グラムの 16 % のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、240 グラムのアルミナ及び 335 グラムのセリア - ジルコニア (50 % のジルコニア) に含浸させ、次に 28.31 グラムの 20 % の硝酸パラジウム水溶液を含浸させることにより、第 1 成分を調製した。この工程の後、150 で 1 時間乾燥し、次に 500 で 2 時間焼成し、担体上に PGM を固定させた。生成物を水と混合し、次に D₉₀ が 18 µm 未満になるまで粉碎した。

【0100】

22.65 グラムの 10 % の硝酸ロジウム水溶液を、144 グラムのジルコニア及び 241 グラムのセリア - ジルコニア (70 % のジルコニア) に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第 2 成分を調製した。生成物を水と混合し、次に D₉₀ が 18 µm 未満になるまで粉碎した。

【0101】

スラリー形態の 2 つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加により pH を約 8.0 に調整し、次に 20 グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0102】

ボトムコートスラリーを、直径 132.1 mm、長さ 50 mm の 600 / 2 (cps i / ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、150 で 1 時間乾燥し、その後、500 で 2 時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が 1.5 g / in³ のボトムコートを得、ボトムコーティングの Pd 担持量は 10 g / ft³ であった。その後、トップコートスラリーを適用し、150 で 1 時間乾燥し、その後、500 で 2 時間焼成した。ウォッシュコート担持量が 2.5 g / in³ のトップコートを得、トップコートの PGM 担持量は 15 g / ft³ の Pt、25 g / ft³ の Pd 及び 10 g / ft³ の Rh からなった。

【0103】

実施例 3：層状の三金属触媒物品 (本発明、TMC - 2、Pt / Pd / Rh = 15 / 35 / 10、g / ft³) の調製

唯一の PGM としてパラジウム (Pd) を有するボトムコートと、PGM としてパラジウム (Pd)、白金 (Pt) 及びロジウム (Rh) を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。トップコートにおいて、白金 (Pt) 及びロジウム (Rh) を一緒に担持した。この触媒物品の概略図を図 1C に示している。

【0104】

ボトムコートスラリー：18.1 グラムの 20 % の硝酸パラジウム水溶液、109 グラムのアルミナ、822 グラムのセリア - ジルコニア (50 % のジルコニア) を水と混合し、次に D₉₀ が 18 µm 未満になるまで粉碎した。酢酸の添加により pH を約 4.0 に調整し、次に 18 グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0105】

トップコートスラリー：

28.31 グラムの 20 % の硝酸パラジウム水溶液を、240 グラムのアルミナ及び 335 グラムのセリア - ジルコニア (50 % のジルコニア) に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第 1 成分を調製した。この工程の後、150 で 1 時間乾燥し、次に 500 で 2 時間焼成し、担体上に PGM を固定させた。生成物を水と混合し、次に D₉₀ が 18 µm 未満になるまで粉碎した。

【0106】

初期湿潤含浸で、まず、20.34 グラムの 16 % のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、144 グラムのジルコニア及び 241 グラムのセリア - ジルコニア (70 % のジルコニア) に含浸させ、次に 22.65 グラムの 10 % の硝酸ロジウム水溶液を含浸させることにより、第 2 成分を調製した。生成物を水と混合し、次に D₉₀

10

20

30

40

50

0 が $18\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した。

【0107】

スラリー形態の2つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加により pH を約 8.0 に調整し、次に 20 グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0108】

ボトムコートスラリーを、直径 $132.1\ \text{mm}$ 、長さ $50\ \text{mm}$ の $600/2$ (cps i /ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、 150°C で1時間乾燥し、その後、 500°C で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が $1.5\ \text{g/in}^3$ のボトムコートを得、ボトムコーティングの Pd 担持量は $10\ \text{g/ft}^3$ であった。その後、トップコートスラリーを適用し、 150°C で1時間乾燥し、その後、 500°C で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が $2.5\ \text{g/in}^3$ のトップコートを得、トップコートの PGM 担持量は $15\ \text{g/ft}^3$ の Pt、 $25\ \text{g/ft}^3$ の Pd 及び $10\ \text{g/ft}^3$ の Rh からなった。

10

【0109】

実施例 4：層状の三金属触媒物品（本発明、TMC-3、Pt/Pd/Rh = 15/35/4、 g/ft^3 ）の調製

唯一の PGM としてパラジウム (Pd) を有するボトムコートと、PGM としてパラジウム (Pd)、白金 (Pt) 及びロジウム (Rh) を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図 2A に示している。

【0110】

ボトムコートスラリー：18.1 グラムの 20% の硝酸パラジウム水溶液、109 グラムのアルミナ、822 グラムのセリア-ジルコニア（50% のジルコニア）を水と混合し、次に D_{90} が $18\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した。酢酸の添加により pH を約 4.0 に調整し、次に 18 グラムのアルミナバインダーを添加した。

20

【0111】

トップコートスラリー：

28.31 グラムの 20% の硝酸パラジウム水溶液を、240 グラムのアルミナ及び 335 グラムのセリア-ジルコニア（50% のジルコニア）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第1成分を調製した。この工程の後、 150°C で1時間乾燥し、次に 500°C で2時間焼成し、担体上に PGM を固定させた。生成物を水と混合し、次に D_{90} が $18\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した。

30

【0112】

初期湿潤含浸で、まず、20.34 グラムの 16% のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、385 グラムのセリア-ジルコニア（75% のジルコニア）に含浸させ、次に 9.06 グラムの 10% の硝酸ロジウム水溶液を含浸させることにより、第2成分を調製した。生成物を水と混合し、次に D_{90} が $18\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した。

【0113】

スラリー形態の2つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加により pH を約 8.0 に調整し、次に 20 グラムのアルミナバインダーを添加した。

40

【0114】

ボトムコートスラリーを、直径 $25.4\ \text{mm}$ 、長さ $76.2\ \text{mm}$ の $750/2$ (cps i /ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、 150°C で1時間乾燥し、その後、 500°C で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が $1.5\ \text{g/in}^3$ のボトムコートを得、ボトムコーティングの Pd 担持量は $10\ \text{g/ft}^3$ であった。その後、トップコートスラリーを適用し、 150°C で1時間乾燥し、その後、 500°C で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が $2.5\ \text{g/in}^3$ のトップコートを得、トップコートの PGM 担持量は $15\ \text{g/ft}^3$ の Pt、 $25\ \text{g/ft}^3$ の Pd 及び $4\ \text{g/ft}^3$ の Rh からなった。

【0115】

50

実施例 5：層状の三金属触媒物品（比較用、TMC - 4、Pt / Pd / Rh = 15 / 35 / 4、g / ft³）の調製

唯一のPGMとしてパラジウム（Pd）を有するボトムコートと、PGMとしてパラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図 2 B に示している。

【0116】

ボトムコートスラリー：28.31グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液、109グラムのアルミナ、822グラムのセリア - ジルコニア（50%のジルコニア）を水と混合し、次にD₉₀が18 μm未満になるまで粉碎した。酢酸の添加によりpHを約4.0に調整し、次に18グラムのアルミナバインダーを添加した。

10

【0117】

トップコートスラリー：

18.10グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液を、240グラムのアルミナ及び335グラムのセリア - ジルコニア（50%のジルコニア）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第1成分を調製した。この工程の後、150 で1時間乾燥し、次に500 で2時間焼成し、担体上にPGMを固定させた。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 μm未満になるまで粉碎した。

【0118】

初期湿潤含浸で、まず、20.34グラムの16%のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、385グラムのセリア - ジルコニア（75%のジルコニア）に含浸させ、次に9.06グラムの10%の硝酸ロジウム水溶液を含浸させることにより、第2成分を調製した。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 μm未満になるまで粉碎した。

20

【0119】

スラリー形態の2つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加によりpHを約8.0に調整し、次に20グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0120】

ボトムコートスラリーを、直径25.4mm、長さ76.2mmの750 / 2（cps i / ミル）フロースルーセラミック基材上にコーティングし、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が1.5 g / in³のボトムコートを得、ボトムコーティングのPd担持量は10 g / ft³であった。その後、トップコートスラリーを適用し、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が2.5 g / in³のトップコートを得、トップコートのPGM担持量は15 g / ft³のPt、10 g / ft³のPd及び4 g / ft³のRhからなった。

30

【0121】

実施例 6：層状の三金属触媒物品（比較用、TMC - 5、Pt / Pd / Rh = 15 / 35 / 4、g / ft³）の調製

PGMとしてパラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）を有するボトムコートと、唯一のPGMとしてパラジウム（Pd）を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図 2 C に示している。

40

【0122】

ボトムコートスラリー：

28.31グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液を、240グラムのアルミナ及び335グラムのセリア - ジルコニア（50%のジルコニア）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第1成分を調製した。この工程の後、150 で1時間乾燥し、次に500 で2時間焼成し、担体上にPGMを固定させた。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 μm未満になるまで粉碎した。

【0123】

初期湿潤含浸で、まず、20.34グラムの16%のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエ

50

タノールアミン塩水溶液を、385グラムのセリア - ジルコニア (75%のジルコニア) に含浸させ、次に9.06グラムの10%の硝酸ロジウム水溶液を含浸させることにより、第2成分を調製した。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18μm未満になるまで粉碎した。

【0124】

スラリー形態の2つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加によりpHを約8.0に調整し、次に20グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0125】

トップコートスラリー：

18.1グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液、109グラムのアルミナ、822グラムのセリア - ジルコニア (50%のジルコニア) を水と混合し、次にD₉₀が18μm未満になるまで粉碎した。酢酸の添加によりpHを約4.0に調整し、次に18グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0126】

ボトムコートスラリーを、直径25.4mm、長さ76.2mmの750/2 (cps i /ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が2.5 g / i n³のボトムコートを得、ボトムコートのPGM担持量は15 g / f t³のPt、25 g / f t³のPd及び4 g / f t³のRhからなった。その後、トップコートスラリーを適用し、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が1.5 g / i n³のトップコートを得、ボトムコーティングのPd担持量は10 g / f t³であった。

【0127】

実施例7：層状の三金属触媒物品 (比較用、TMC - 6、Pt / Pd / Rh = 15 / 35 / 4、g / f t³) の調製

唯一のPGMとしてパラジウム (Pd) を有するボトムコートと、PGMとしてパラジウム (Pd)、白金 (Pt) 及びロジウム (Rh) を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図2Dに示している。

【0128】

ボトムコートスラリー：18.1グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液、109グラムのアルミナ、822グラムのセリア - ジルコニア (50%のジルコニア) を水と混合し、次にD₉₀が18μm未満になるまで粉碎した。酢酸の添加によりpHを約4.0に調整し、次に18グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0129】

トップコートスラリー：

28.31グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液を、240グラムのアルミナ及び335グラムのセリア - ジルコニア (50%のジルコニア) に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第1成分を調製した。この工程の後、150 で1時間乾燥し、次に500 で2時間焼成し、担体上にPGMを固定させた。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18μm未満になるまで粉碎した。

【0130】

初期湿潤含浸で、まず、20.34グラムの16%のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、385グラムのアルミナに含浸させ、次に9.06グラムの10%の硝酸Rh水溶液を含浸させることにより、第2成分を調製した。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18μm未満になるまで粉碎した。

【0131】

スラリー形態の2つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加によりpHを約8.0に調整し、次に20グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0132】

ボトムコートスラリーを、直径25.4mm、長さ76.2mmの750/2 (cps i /ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が2.5 g / i n³のボトムコートを得、ボトムコートのPGM担持量は15 g / f t³のPt、25 g / f t³のPd及び4 g / f t³のRhからなった。その後、トップコートスラリーを適用し、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が1.5 g / i n³のトップコートを得、ボトムコーティングのPd担持量は10 g / f t³であった。

i / ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が1.5 g / in³のボトムコートを得、ボトムコーティングのPd担持量は10 g / ft³であった。その後、トップコートスラリーを適用し、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が2.5 g / in³のトップコートを得、トップコートのPGM担持量は15 g / ft³のPt、25 g / ft³のPd及び4 g / ft³のRhからなった。

【0133】

実施例8：層状の三金属触媒物品（本発明、TMC - 7、Pt / Pd / Rh = 15 / 35 / 4、g / ft³）の調製

10

唯一のPGMとしてパラジウム（Pd）を有するボトムコートと、PGMとしてパラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図3Aに示している。

【0134】

ボトムコートスラリー：18.1グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液、109グラムのアルミナ、822グラムのセリア - ジルコニア（50%のジルコニア）を水と混合し、次にD₉₀が18 µm未満になるまで粉碎した。酢酸の添加によりpHを約4.0に調整し、次に18グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0135】

トップコートスラリー：

20

28.31グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液を、240グラムのアルミナ及び335グラムのセリア - ジルコニア（50%のジルコニア）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第1成分を調製した。この工程の後、150 で1時間乾燥し、次に500 で2時間焼成し、担体上にPGMを固定させた。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 µm未満になるまで粉碎した。

【0136】

初期湿潤含浸で、まず、20.34グラムの16%のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、385グラムのセリア - アルミナ（90%のアルミナ）に含浸させ、次に9.06グラムの10%の硝酸ロジウム水溶液を含浸させることにより、第2成分を調製した。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 µm未満になるまで粉碎した。

30

【0137】

スラリー形態の2つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加によりpHを約8.0に調整し、次に20グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0138】

ボトムコートスラリーを、直径25.4 mm、長さ76.2 mmの750 / 2 (cps i / ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が1.5 g / in³のボトムコートを得、ボトムコーティングのPd担持量は10 g / ft³であった。その後、トップコートスラリーを適用し、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が2.5 g / in³のトップコートを得、トップコートのPGM担持量は15 g / ft³のPt、25 g / ft³のPd及び4 g / ft³のRhからなった。

40

【0139】

実施例9：層状の三金属触媒物品（比較用、TMC - 8、Pt / Pd / Rh = 15 / 35 / 4、g / ft³）の調製

唯一のPGMとしてパラジウム（Pd）を有するボトムコートと、PGMとしてパラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図3Bに示している。

【0140】

50

ボトムコートスラリー：18.1グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液、109グラムのアルミナ、822グラムのセリア-ジルコニア（50%のジルコニア）を水と混合し、次に D_{90} が18 μm 未満になるまで粉碎した。酢酸の添加によりpHを約4.0に調整し、次に18グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0141】

トップコートスラリー：

28.31グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液を、240グラムのアルミナ及び335グラムのセリア-ジルコニア（50%のジルコニア）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第1成分を調製した。この工程の後、150 で1時間乾燥し、次に500 で2時間焼成し、担体上にPGMを固定させた。生成物を水と混合し、次に D_{90} が18 μm 未満になるまで粉碎した。

10

【0142】

20.34グラムの16%のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、257グラムのセリア-アルミナ（90%のアルミナ）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第2成分を調製した。生成物を水と混合し、次に D_{90} が18 μm 未満になるまで粉碎した。

【0143】

まず、9.06グラムの10%の硝酸ロジウム水溶液を、128グラムのセリア-アルミナ（90%のアルミナ）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第3成分を調製した。生成物を水と混合し、次に D_{90} が18 μm 未満になるまで粉碎した。

20

【0144】

スラリー形態の3つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加によりpHを約8.0に調整し、次に20グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0145】

ボトムコートスラリーを、直径25.4mm、長さ76.2mmの750/2(cpsi/ミル)フロースルーセラミック基材上にコーティングし、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が1.5 g/in³のボトムコートを得、ボトムコーティングのPd担持量は10 g/ft³であった。その後、トップコートスラリーを適用し、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が2.5 g/in³のトップコートを得、トップコートのPGM担持量は15 g/ft³のPt、25 g/ft³のPd及び4 g/ft³のRhからなった。

30

【0146】

実施例10：層状の三金属触媒物品（比較用、TMC-9、Pt/Pd/Rh = 15/35/4、g/ft³）の調製

唯一のPGMとしてパラジウム（Pd）を有するボトムコートと、PGMとしてパラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図4に示している。

【0147】

ボトムコートスラリー：

18.1グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液、109グラムのアルミナ、822グラムのセリア-ジルコニア（50%のジルコニア）を水と混合し、次に D_{90} が18 μm 未満になるまで粉碎した。酢酸の添加によりpHを約4.0に調整し、次に18グラムのアルミナバインダーを添加した。

40

【0148】

トップコートスラリー：

28.31グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液を、240グラムのアルミナ及び335グラムのセリア-ジルコニア（50%のジルコニア）に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第1成分を調製した。この工程の後、150 で1時間乾燥し、次に500 で2時間焼成し、担体上にPGMを固定させた。生成物を水と混合し、次に D_{90} が1

50

8 μm 未満になるまで粉碎した。

【0149】

20.34グラムの16%のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、257グラムのセリア - ジルコニア (75%のジルコニア) に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第2成分を調製した。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 μm 未満になるまで粉碎した。

【0150】

まず、9.06グラムの10%の硝酸ロジウム水溶液を、128グラムのセリア - ジルコニア (75%のジルコニア) に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第3成分を調製した。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 μm 未満になるまで粉碎した。

10

【0151】

スラリー形態の3つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加によりpHを約8.0に調整し、次に20グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0152】

ボトムコートスラリーを、直径25.4mm、長さ76.2mmの750/2 (cps i /ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が1.5 g / in³のボトムコートを得、ボトムコーティングのPd担持量は10 g / ft³であった。その後、トップコートスラリーを適用し、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が2.5 g / in³のトップコートを得、トップコートのPGM担持量は15 g / ft³のPt、25 g / ft³のPd及び4 g / ft³のRhからなった。

20

【0153】

実施例11：層状の三金属触媒物品 (本発明、TMC - 10、Pt / Pd / Rh = 13 / 35 / 6、g / ft³) の調製

唯一のPGMとしてパラジウム (Pd) を有するボトムコートと、PGMとしてパラジウム (Pd)、白金 (Pt) 及びロジウム (Rh) を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図5に示している。

【0154】

ボトムコートスラリー：

30

18.1グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液、109グラムのアルミナ、822グラムのセリア - ジルコニア (50%のジルコニア) を水と混合し、次にD₉₀が18 μm 未満になるまで粉碎した。酢酸の添加によりpHを約4.0に調整し、次に18グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0155】

トップコートスラリー：

28.31グラムの20%の硝酸パラジウム水溶液を、240グラムのアルミナ及び335グラムのセリア - ジルコニア (50%のジルコニア) に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第1成分を調製した。この工程の後、150 で1時間乾燥し、次に500 で2時間焼成し、担体上にPGMを固定させた。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 μm 未満になるまで粉碎した。

40

【0156】

初期湿潤含浸で、まず、17.63グラムの16%のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、257グラムのセリア - アルミナ (90%のアルミナ) に含浸させ、次に4.53グラムの10%の硝酸ロジウム水溶液を含浸させることにより、第2成分を調製した。生成物を水と混合し、次にD₉₀が18 μm 未満になるまで粉碎した。

【0157】

まず、9.06グラムの10%の硝酸ロジウム水溶液を、128グラムのジルコニアに、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第3成分を調製した。生成物を水と混合し、次

50

に D_{90} が $18\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した。

【0158】

スラリー形態の3つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加により pH を約 8.0 に調整し、次に 20 グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0159】

ボトムコートスラリーを、直径 $25.4\ \text{mm}$ 、長さ $76.2\ \text{mm}$ の $750/2$ (cps i /ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、 150°C で1時間乾燥し、その後、 500°C で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が $1.5\ \text{g/in}^3$ のボトムコートを得、ボトムコーティングの Pd 担持量は $10\ \text{g/ft}^3$ であった。その後、トップコートスラリーを適用し、 150°C で1時間乾燥し、その後、 500°C で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が $2.5\ \text{g/in}^3$ のトップコートを得、トップコートの PGM 担持量は $13\ \text{g/ft}^3$ の Pt、 $25\ \text{g/ft}^3$ の Pd 及び $6\ \text{g/ft}^3$ の Rh からなった。

【0160】

実施例 12：層状の三金属触媒物品（本発明、TMC-11、Pt/Pd/Rh = 13/35/6、 g/ft^3 ）の調製

唯一の PGM としてパラジウム (Pd) を有するボトムコートと、PGM としてパラジウム (Pd)、白金 (Pt) 及びロジウム (Rh) を有するトップコートとを含む触媒物品を調製した。この触媒物品の概略図を図 6 に示している。

【0161】

ボトムコートスラリー：

18.1 グラムの 20% の硝酸パラジウム水溶液、109 グラムのアルミナ、822 グラムのセリア - ジルコニア (50% のジルコニア) を水と混合し、次に D_{90} が $18\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した。酢酸の添加により pH を約 4.0 に調整し、次に 18 グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0162】

トップコートスラリー：

28.31 グラムの 20% の硝酸パラジウム水溶液を、240 グラムのアルミナ及び 335 グラムのセリア - ジルコニア (50% のジルコニア) に、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第 1 成分を調製した。この工程の後、 150°C で1時間乾燥し、次に 500°C で2時間焼成し、担体上に PGM を固定させた。生成物を水と混合し、次に D_{90} が $18\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した。

【0163】

初期湿潤含浸で、まず、17.63 グラムの 16% のヘキサヒドロキシプラチン酸ジエタノールアミン塩水溶液を、257 グラムのセリア - ジルコニア (75% のジルコニア) に含浸させ、次に 4.53 グラムの 10% の硝酸ロジウム水溶液を含浸させることにより、第 2 成分を調製した。生成物を水と混合し、次に D_{90} が $18\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した。

【0164】

まず、9.06 グラムの 10% の硝酸ロジウム水溶液を、128 グラムのジルコニアに、初期湿潤含浸で含浸させることにより、第 3 成分を調製した。生成物を水と混合し、次に D_{90} が $18\ \mu\text{m}$ 未満になるまで粉碎した。

【0165】

スラリー形態の3つの成分を混合した。水酸化バリウム及び硝酸の添加により pH を約 8.0 に調整し、次に 20 グラムのアルミナバインダーを添加した。

【0166】

ボトムコートスラリーを、直径 $25.4\ \text{mm}$ 、長さ $76.2\ \text{mm}$ の $750/2$ (cps i /ミル) フロースルーセラミック基材上にコーティングし、 150°C で1時間乾燥し、その後、 500°C で2時間焼成した。ウォッシュコートの担持量が $1.5\ \text{g/in}^3$ のボトムコートを得、ボトムコーティングの Pd 担持量は $10\ \text{g/ft}^3$ であった。その後、

トップコートスラリーを適用し、150 で1時間乾燥し、その後、500 で2時間焼成した。ウォッシュコート担持量が2.5 g / in³のトップコートを得、トップコートのPGM担持量は13 g / ft³のPt、25 g / ft³のPd及び6 g / ft³のRhからなった。

【0167】

実施例13：触媒性能試験

表1にまとめた触媒物品サンプルは、条件1)又は条件2)でエージングさせた：

- 1)入口温度が875 のGM 8.1L V8エンジンでの発熱エージング；
- 2)リーン/リッチ交互雰囲気下(リーン：3体積%のO₂、10体積%のH₂O、残りのN₂；リッチ：1体積%のH₂、3体積%のCO、10体積%のH₂O、残りのN₂、5分ごとに交互)1050 のエージング。

【0168】

【表1】

表1

サンプル	組成物	エージング条件	エージング時間(h)
S1	BMC-1 (実施例1)	1)	100
S2	TMC-1 (実施例2)		
S3	TMC-2 (実施例3)		
S4	TMC-3 (実施例4)	2)	12
S5	TMC-4 (実施例5)		
S6	TMC-5 (実施例6)		
S7	TMC-6 (実施例7)		
S8	TMC-7 (実施例8)		
S9	TMC-8 (実施例9)	1)	50
S10	TMC-3 (実施例4)		
S11	TMC-9 (実施例10)		
S12	TMC-10 (実施例11)		
S13	TMC-11 (実施例12)		

【0169】

エージングしたサンプルは、中国-6「タイプI」(GB 18352.6-2016)に従って乗用車等の国際調和排出試験サイクル(WLTC)を用いて試験した。中国-6「タイプI」に従って、1つの試験サイクルからテールパイプの全炭化水素(THC)、CO及びNO_x排出量を測定することによって、試験サンプルの性能を評価した：

- P1：0～589秒の低速段階、
- P2：590秒～1022秒の中速段階、
- P3：1023秒～1477秒の高速段階、
- P4：1478秒～1800秒の超高速段階。

【0170】

サンプルS1～S3は、Daimlerの2.0Lエンジンベンチで試験し、サンプルS4～S13は、温度、流速(速度)、排気ガス組成(例えば、CO、HC、NO、H₂O、CO₂)などのWLTC下での車両走行条件をシミュレートできるベンチリアクター(ガソリン車シミュレータ-GVS)で試験した。

【0171】

各サンプルを3回試験し、その平均値を試験結果として表2～4にまとめた。

【0172】

【表 2】

表 2：テールパイプのTHC排出量

THC, mg/k m	グループ 1			グループ 2				グループ 3		グループ 4		-	-
	S1 参照	S2 参照	S3 本発 明	S4 本発 明	S5 比較 用	S6 比較 用	S7 比較 用	S8 本発 明	S9 比較 用	S10 本発 明	S11 比較 用	S12 本発 明	S13 本発 明
P1	55	64	55	43	47	45	47	47	48	61	65	55	53
P2	4	5	4	4	5	4	4	4	5	11	12	10	10
P3	3	4	3	2	3	2	2	2	2	5	5	5	5
P4	4	4	4	1	1	1	1	1	1	2	2	4	4
合計	66	77	66	50	55	52	54	54	56	79	84	74	72

10

【0173】

【表 3】

表 3：テールパイプのCO排出量

CO, mg/k m	グループ 1			グループ 2				グループ 3		グループ 4		-	-
	S1 参照	S2 参照	S3 本発 明	S4 本発 明	S5 比較 用	S6 比較 用	S7 比較 用	S8 本発 明	S9 比較 用	S10 本発 明	S11 比較 用	S12 本発 明	S13 本発 明
P1	152	207	155	94	98	106	136	123	133	168	187	129	116
P2	34	51	33	160	160	169	207	183	194	225	235	198	178
P3	46	58	46	288	291	289	332	311	315	342	345	292	282
P4	66	78	57	232	240	236	242	231	242	246	239	233	225
Sum	298	394	291	774	789	800	917	848	884	981	1006	852	801

20

30

【0174】

【表 4】

表 4：テールパイプのNO_x排出量

NO _x , mg/k m	グループ 1			グループ 2				グループ 3		グループ 4		-	-
	S1 参照	S2 参照	S3 本発 明	S4 本発 明	S5 比較 用	S6 比較 用	S7 比較 用	S8 本発 明	S9 比較 用	S10 本発 明	S11 比較 用	S12 本発 明	S13 本発 明
P1	42	53	42	28	30	28	30	31	33	39	40	30	29
P2	4	6	3	2	2	2	3	2	3	5	7	4	4
P3	9	11	6	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1
P4	18	24	16	1	4	2	5	5	5	2	2	3	2
Sum	73	94	67	32	37	33	40	39	43	47	50	38	36

40

【0175】

エンジン排気ガスの組成は、例えば、エンジンの運転時間及び運転距離などのエンジン条件に応じて変化することができることが理解されたい。試験サンプルの入口排気ガスが

50

実質的に同じ組成であり、測定された排出量に関してサンプルの比較を可能にすることを保証するために、サンプル S 1 ~ S 3 は実質的に同じエンジン条件下で試験した。また、表に示した同じグループの残りのサンプルは、実質的に同じ G V S 条件下で試験した。

【 0 1 7 6 】

測定された排出量から分かるように、参照サンプル S 2 は、参照サンプル S 1 と比較して、約 1 7 % 高い T H C、約 3 2 % 高い C O、及び約 2 9 % 高い N O x 排出量を示した。サンプル S 1 とサンプル S 2 の試験結果を比較すると、T W C 触媒の P d の一部を単純に置き換えることによって P t を組み込むことが、当該技術分野で一般的に認識されているように、T H C、C O 及び N O x の排出の制御が悪化することが確認された。驚くべきことに、P d を P t で置換すると排出量が悪化するという傾向に反して、本発明による触媒組成及び構成を有する本発明のサンプル S 3 は、参照サンプル S 1 と比較して、約 2 % 低い C O、及び約 8 % 低い N O x 排出量を示している。

10

【 0 1 7 7 】

また、本発明による層状の三金属触媒物品は、触媒組成及び構成に関して、層状の三金属触媒物品の様々な変形例と比較して、排出の制御を改善できることが分かる。

【 0 1 7 8 】

ボトムコートとトップコートの P d 担持量を入れ替えて得られた本発明のサンプル S 4 の変形例である比較用サンプル S 5 は、サンプル S 4 と比較して、約 1 0 % 高い T H C、約 2 % 高い C O、及び約 1 5 % 高い N O x 排出量を示した。

【 0 1 7 9 】

ボトムコートとトップコートを入れ替えて得られた本発明のサンプル S 4 の変形例である比較用サンプル S 6 は、サンプル S 4 と比較して、約 4 % 高い T H C、約 3 % 高い C O、及び約 3 % 高い N O x 排出量を示した。

20

【 0 1 8 0 】

P t 及び R h を共に担持する担体をアルミナに置き換えて得られた本発明のサンプル S 4 の変形例である比較用サンプル S 7 は、サンプル S 4 と比較して、約 8 % 高い T H C、約 1 8 % 高い C O、及び約 2 5 % 高い N O x 排出量を示した。

【 0 1 8 1 】

P t と R h を個別に担持して得られた本発明のサンプル S 8 の変形例である比較用サンプル S 9 は、サンプル S 8 と比較して、約 4 % 高い T H C、約 4 % 高い C O、及び約 1 0 % 高い N O x 排出量を示した。

30

【 0 1 8 2 】

P t と R h を個別に担持して得られた本発明のサンプル S 1 0 の変形例である比較用サンプル S 1 1 は、サンプル S 1 0 と比較して、約 6 % 高い T H C、約 3 % 高い C O、及び約 6 % 高い N O x 排出量を示した。

【 0 1 8 3 】

本明細書では、特定の実施形態を参照して本発明を説明したが、これらの実施形態は、本発明の原理及び応用を単に例示するものであることを理解されたい。本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、本発明の方法及び装置に様々な修正及び変形を加えることができることは、当業者には明らかであろう。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲及びその均等物の範囲内にある修正及び変形を含むことが意図される。

40

【 図 面 】

【 図 1 】

図 1 A

BMC-1	
40Pd/(アルミナ + OSC) ,	
10Rh/(ジルコニア + OSC)	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

図 1 B

TMC-1	
15Pt/25Pd/(アルミナ + OSC),	
10Rh/(ジルコニア + OSC)	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

図 1 C

TMC-2	
25Pd/(アルミナ + OSC),	
15Pt/10Rh(ジルコニア + OSC)	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

【 図 2 】

図 2 A

TMC-3	
25Pd/(アルミナ + OSC),	
15Pt/4Rh/OSC	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

図 2 B

TMC-4	
10Pd/(アルミナ + OSC),	
15Pt/4Rh/OSC	
25Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

図 2 C

TMC-5	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
25Pd/(アルミナ + OSC),	
15Pt/4Rh/OSC	
基材	

図 2 D

TMC-6	
25Pd/(アルミナ + OSC),	
15Pt/4Rh/アルミナ	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

【 図 3 】

図 3 A

TMC-7	
25Pd/(アルミナ + OSC),	
15Pt/4Rh/セリアーアルミナ	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

図 3 B

TMC-8	
25Pd/(アルミナ + OSC),	
15Pt/セリアーアルミナ,	
4Rh/セリアーアルミナ	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

【 図 4 】

TMC-9	
25Pd/(アルミナ + OSC),	
15Pt/OSC, 4Rh/OSC	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

10

20

30

40

50

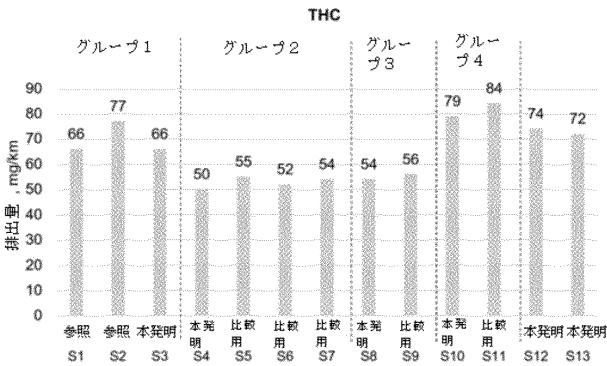
【 図 5 】

TMC-10	
25Pd/(アルミナ + OSC),	
13Pt/2Rh/セリアーアルミナ,	
4Rh/ジルコニア	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

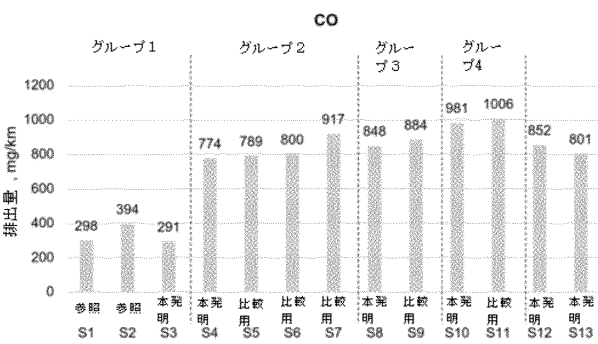
【 図 6 】

TMC-11	
25Pd/(アルミナ + OSC),	
13Pt/2Rh/OSC,	
4Rh/ジルコニア	
10Pd/(アルミナ + OSC)	
基材	

【 図 7 】



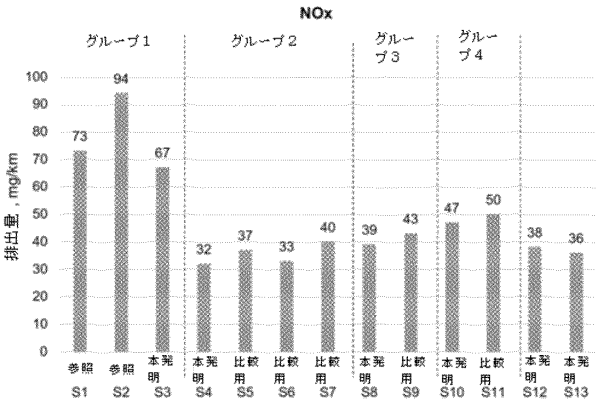
【 図 8 】



10

20

【 図 9 】



30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2022/087933
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 23/46(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 23/-, B01D 53/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: layer, catal+, support, palladium, rhodium, platinum, pd, pt, rh		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020190994 A1 (BASF CORP) 24 September 2020 (2020-09-24) description pages 7 and 17-18, example 2, fig.1A	1-19
Y	WO 2013021395 A1 (SUED CHEMIE INDIA LTD) 14 February 2013 (2013-02-14) description, pages 5-6	1-19
A	WO 2020263810 A1 (BASF CORP) 30 December 2020 (2020-12-30) the whole document	1-19
A	US 2015266014 A1 (BASF CORP) 24 September 2015 (2015-09-24) the whole document	1-19
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 June 2022		Date of mailing of the international search report 04 July 2022
Name and mailing address of the ISA/CN National Intellectual Property Administration, PRC 6, Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer YANG,Xinjuan Telephone No. 86-010-62085013

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/087933

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020190994	A1	24 September 2020	CN	113574256	A	29 October 2021
				KR	20210129142	A	27 October 2021
				EP	3942163	A1	26 January 2022
WO	2013021395	A1	14 February 2013	None			
WO	2020263810	A1	30 December 2020	BR	112021025402	A2	01 February 2022
				KR	20220025715	A	03 March 2022
				EP	3990174	A1	04 May 2022
				CN	113874108	A	31 December 2021
US	2015266014	A1	24 September 2015	KR	20160138997	A	06 December 2016
				RU	2016141306	A	23 April 2018
				WO	2015143191	A1	24 September 2015
				EP	3119515	A1	25 January 2017
				CA	2946192	A1	24 September 2015
				US	2017320048	A1	09 November 2017
				CN	106457215	A	22 February 2017

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I F 0 1 N	3/10	A	テーマコード (参考)
	MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU, CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,J P,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,N A,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ, TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW			
(72)発明者	ワン , ウェイ リヤン 中国、 2 0 1 2 0 6 シャンハイ、ルーチャオ ロード 1 9 9			
(72)発明者	チョン , シヤオライ アメリカ合衆国、 0 8 8 3 0 ニュージャージー州、イズリン、ミドルセックス / エセックス ター ンパイク 2 5			
(72)発明者	チェン , チュン ユイ 中国、 2 0 1 2 0 6 シャンハイ、ルーチャオ ロード 1 9 9			
(72)発明者	ジアニ , アッティリオ ドイツ、 3 0 1 7 3 ハノーファー、ゼリヒマンアレー 1			
(72)発明者	トラン , パスカリン アメリカ合衆国、 0 8 8 3 0 ニュージャージー州、イズリン、ミドルセックス / エセックス ター ンパイク 2 5			
F ターム (参考)	3G091 AA17 AB03 BA01 BA14 BA15 BA19 GB06 GB07 4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB09 BA03X BA07Y BA08X BA10Y BA15Y BA18Y BA19X BA23Y BA25Y BA28Y BA30X BA31X BA33X BA35Y BA38Y BA39Y BA41X BA42Y BB02 BB14 BB16 BB17 CC31 CC32 CC47 DA03 DA11 EA04 4G169 AA03 BA01A BA01B BA04A BA05A BA05B BB06A BB06B BC13A BC13B BC40A BC42A BC43A BC43B BC44A BC51A BC51B BC71A BC71B BC72A BC72B BC75A BC75B CA03 CA09 DA06 EA18 EA27 EB12Y EC28 EE06 EE09 FC08			