

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-507634

(P2009-507634A)

(43) 公表日 平成21年2月26日(2009.2.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 102B	3G091
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/36 ZAB	4D048
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1D 53/36 101B	4G169
FO1N 3/08 (2006.01)	BO1D 53/36 101A	
FO1N 3/10 (2006.01)	BO1J 23/56 301A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-530561 (P2008-530561)
 (86) (22) 出願日 平成18年9月8日 (2006.9.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年5月12日 (2008.5.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2006/002069
 (87) 国際公開番号 W02007/031627
 (87) 国際公開日 平成19年3月22日 (2007.3.22)
 (31) 優先権主張番号 0509275
 (32) 優先日 平成17年9月12日 (2005.9.12)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 508076598
 ロディア オペレーションズ
 RHODIA OPERATIONS
 フランス国 エフ93306 オーベルビ
 リエール リュー ド ラ アイ コク
 40
 40 rue de la Haie C
 oq F-93306 Aubervil
 liers FRANCE
 (71) 出願人 506369944
 サントル ナスィオナル ド ラ ルシェ
 ルシュ スィアンティフィク
 フランス国 エフ75016 パリ、リュ
 ミシェル アンジェ、3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとする組成物をNO_xトラップとして使用する窒素酸化物 (NO_x) 含有ガス処理方法

(57) 【要約】

本発明は窒素酸化物 (NO_x) を含んだガスの処理方法であって、NO_x からNO₂ への酸化触媒、並びに、酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとし酸化物の重量に対して5 ~ 50重量%の比率で酸化プラセオジムを含む化合物をベースとした組成物をNO_xトラップとして使用することを特徴とする処理方法に関する。前記組成物は更に酸化セリウムを含んでも良い。本発明の方法は、ディーゼルエンジン又は希薄燃焼ガソリンエンジンなどの内燃機関の排気ガスの処理に使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素酸化物 (NO_x) を含んだガスの処理方法であって、
NO_x から NO₂ への酸化触媒、
並びに、
酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとし酸化物の重量に対して 5 ~ 50 重量
% の比率で酸化プラセオジムを含む化合物、
をベースとした組成物を NO_x トラップとして使用することを特徴とする処理方法。

【請求項 2】

上記化合物が酸化物の重量に対して 10 ~ 40 重量 % の比率で酸化プラセオジムを含む
ことを特徴とする請求項 1 に記載の処理方法。

10

【請求項 3】

上記化合物が更に酸化セリウムを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の処理方
法。

【請求項 4】

上記化合物がセリウム / ジルコニウムの原子比率 10 / 90 ~ 90 / 10 で酸化セリウ
ムを含むことを特徴とする請求項 3 に記載の処理方法。

【請求項 5】

上記触媒が貴金属であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の処理方
法。

20

【請求項 6】

貴金属が白金であることを特徴とする請求項 5 に記載の処理方法。

【請求項 7】

内燃機関、特にディーゼルタイプ又は希薄燃料条件下で作動しているガソリンタイプ機
関からの排気ガスを処理する請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の処理方法。

【請求項 8】

350 ppm 以上、特に 500 ppm 以上の硫黄成分がある燃料を燃焼することにより
生じるガスに適用する請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の処理方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の処理方法を行うための装置であって、
貴金属、
並びに、
酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとし酸化物の重量に対して 5 ~ 50 重量
% の比率で酸化プラセオジムを含む化合物、
をベースとした組成物を NO_x トラップとして備えたことを特徴とする装置。

30

【請求項 10】

上記組成物がディーゼルエンジン又は希薄燃焼ガソリンエンジンを具備する自動車の排
気管中に設置される触媒中に含まれていることを特徴とする請求項 9 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとする組成物を NO_x トラ
ップとして使用する窒素酸化物 (NO_x) 含有ガス処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

環境基準において、乗用車の排気ガス、特に、ディーゼルエンジン、希薄燃料条件時の
ガソリンエンジン、又は「3元 (triple way)」触媒に不向きなエンジンから放出される
窒素酸化物 (NO_x) 放出の減少の重要性が高まっていることは周知である。

【0003】

NO_x トラップとして知られるシステムは、このような需要に応える能力を有する触媒

50

として提案されてきた。これらは、周辺混合物が豊富である時に、部分的に酸化する能力を有するシステムであり、希薄燃焼中に存在する窒素酸化物を貯蔵し、その酸化物を放出し、酸化物を窒素に還元する。

【0004】

しかしながら、既存のNO_xトラップは多くの欠点を有する。すなわち、NO_xトラップ又は貯蔵する能力は、一般に400 という高温領域であり、従って、低温においては、十分な効果を示さない。さらに、これらのトラップは硫黄化されやすく、例えば少なくとも650 以上の高温で再生しないことには、部分的にしか再生できない。

【0005】

従って、このような欠点を克服したNO_xトラップが必要である。

10

【特許文献1】仏国特許第590887号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の主目的は400 より低い温度範囲において効果を有するNO_xトラップを開発することにある。又、本発明の別の目的は、硫黄化（硫酸化）された後、特に600 より低い温度でより簡単に再生又は脱硫黄化（脱硫酸化）をできるNO_xトラップを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

本発明は、この目的を達成するためのものであり、NO_xを含んだ気体の処理方法に関するものであって、NO_xからNO₂へ酸化するための触媒、並びに、酸化物中酸化プラセオジウムを5～50重量%の比率で含む酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジウムを含有する化合物をベースとした組成物に基づいたNO_xトラップを使用する処理方法に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の処理方法に使用されるNO_xトラップは、例えば200～300 の温度範囲で効果を発揮することができる。さらに、このNO_xトラップは、約550 の温度においても大部分再生可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0009】

本発明の他の特徴、詳細及び利点は本願の記述及び限定することを目的とせず、例示を目的とした様々な具体例によって、さらに明らかとなる。

【0010】

特に明記しない限り、以後の記述においては、与えられる数値の範囲の中で、その値自体もその範囲に含むものとする。

【0011】

用語「窒素酸化物NO_x」は特に一酸化物N₂O、三二酸化物N₂O₃、五酸化物N₂O₅、一酸化物NOと二酸化物NO₂タイプの酸化物を意味する。

【0012】

40

用語「比表面積」(specific surface)は刊行物“The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)”に記載されているBrunauer-Emmett-Teller法を基礎とした標準的なASTM D3663-78による窒素吸収により測定されるBET比表面積を意味する。

【0013】

本発明の方法は以下にさらに特定する特定の組成物をNO_xトラップとして使用することを特徴とする。

【0014】

このNO_xトラップの組成物は、まず第一に、NO_xからNO₂へ酸化するための触媒を含んでいる。このタイプの触媒は既知であり、一般に金属であり、このタイプの触媒としては、特に、貴金属である。この用語は、金、銀、及び、白金族(すなわちルテニウム

50

、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムと白金)の金属を意味する。これらの金属は単独で、又は組み合わせて使用される。白金は特に使用され、単独で使用されるし、また特にロジウム及び/又はパラジウムと組み合わせて使用され、組み合わせて使用される場合、他の金属との比率よりも高い比率で使用される。

【0015】

酸化触媒の量は、例えば、貴金属である場合、例えば0.05%~10%、好ましくは0.1%~5%であり、この量はNOxトラップ(触媒+酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとする化合物)全体重量に対する金属の酸化触媒の重量の比率である。

【0016】

酸化触媒に加えて、本発明のNOxトラップは、酸化触媒の補助として酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとする化合物を含有する。上記に述べたように、化合物中での酸化プラセオジムの比率は5~50重量%であり、これは、化合物の酸化物の全体重量に対するPr₆O₁₁の重量の比率である。5%より小さいと、酸化プラセオジムの含有量が低すぎて、NOxトラップが意味ある効果を発揮できない。50%より大きいと、化合物の熱安定性、すなわちその比表面積の値が使用される温度において不十分となる。

【0017】

上記で表される、酸化プラセオジムの含有量は、特に10%~40%であると良い。

【0018】

本発明の別の形態によれば、酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとする化合物に、さらに付加的に酸化セリウム、特に、CeO₂を加えることができる。この場合、酸化セリウムの比率としては、Ce/Zr原子比率が10/90~90/10であれば良い。特にこの比率は少なくとも1以上とすれば良い。

【0019】

酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとする化合物はすでに既知であり、特に仏国特許第590887号明細書に記載されており、当該明細書中では、酸化ジルコニウム及び添加物として特に酸化プラセオジムをベースとした組成物が開示されている。

【0020】

ここで、これらの化合物は沈殿過程を経て生成する。この場合、例えばジルコニウムの硝酸塩、塩化物又は硫酸塩などのジルコニウムの酸性前駆体、及び、例えば硝酸塩、塩化物、硫酸塩または炭酸塩などのプラセオジウム塩の水溶液に、アンモニア水などの塩基性化合物を添加することで沈殿させ生成する。使用可能な他の方法としては、プラセオジウム塩をジルコニウム水和物ゾルに混合する方法であり；得られた懸濁液を乾燥させる。プラセオジウム塩の水溶液を使用して酸化ジルコニウムを浸透させることもできる。

【0021】

酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジムをベースとした化合物を生成する他の方法を以下に述べる。この方法によれば、特に比表面積が高く、安定している特定化合物を得ることができる。

【0022】

1000、10時間で焼成した後のこの比表面積は少なくとも29m²/g以上である。これよりも低い温度、例えば、900、4時間で焼成した後、これらの特定化合物は少なくとも45m²/g以上の比表面積を示す。

【0023】

これらの化合物は、酸化ジルコニウム中のプラセオジムの固溶体中において得ることができる。

【0024】

さらにこれらの化合物は特異的な多孔性を有する。これは、これらの化合物がメソ細孔、すなわち、高温で焼成した後であっても10nm~500nmのサイズを有する孔を有していることによる。これらのサイズの値は水銀ポロシメータにより得ることができる(分析は、低圧ステーション及び高圧ステーションを含むMicromeritics社製のAutopore 9410ポロシメータにて行った)。これらのメソ細孔は全細孔容積の大部分に寄与し、例えば

10

20

30

40

50

、全細孔容積の少なくとも30%以上、特に40%以上にこれらのメソ細孔によるものである。

【0025】

これらの特定化合物を生成する方法は以下に示す段階から形成される。

- (a) ジルコニウム及びプラセオジウム化合物を含む混合物を形成する；
- (b) 前記混合物と塩基性化合物を混合し、それにより、沈殿を得る；
- (c) 前記沈殿を液体溶媒中で加熱する；
- (d) 陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、カルボン酸及びそれらの塩、並びに、カルボキシメチル化脂肪アルコールエトキシレートタイプの界面活性剤から選択される化合物を上記で得られた沈殿に添加する；
- (e) 得られた沈殿を焼成する。

10

【0026】

この方法の第一段階は、ジルコニウム及びプラセオジウム化合物の液体溶媒中に混合物を生成することから構成される。

【0027】

混合物は一般に液体溶媒中で生成される。また、液体溶媒としては、好ましくは水である。

【0028】

化合物は好ましくは溶解性の化合物が良い。それらの化合物は、特に、ジルコニウム及びプラセオジウム塩であって良い。例えば、硝酸塩、アセテートまたは塩化物などからこれらの化合物を選択することが出来る。

20

【0029】

具体的には、例えば、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウムが挙げられ、硝酸ジルコニウムが最も典型的に使用される。

【0030】

出発ジルコニウム化合物としてゾルを使用することもできる。用語“ゾル”(sol)とは、コロイドの微細固体粒子から成るシステムを意味し、コロイドの粒子は、寸法が約1 nm ~ 約500 nmであり、ジルコニウム化合物をベースとするものであり、通常、酸化ジルコニウム及び/又は酸化ジルコニウム水和物であるこの化合物は、水性液体相に懸濁し、それにより前記粒子がさらに、任意に、例えば、ニトレート、アセテート、クロライド又はアンモニアなどの残留結合又は吸着イオンを含むことができる。なお、このようなゾルにおいては、ジルコニウムは完全にコロイド状である場合もあり、また、イオン又はコロイド状の両方の形態である場合もある。

30

【0031】

例えば、水性容器の端部に実際に入れられた最初の固体状態の化合物を区別することなく、これらの化合物の水溶液も又直接的に区別することなく、さらに、任意の順序で前記溶液を混合して、出発混合物は得ることができる。

【0032】

この方法の第二のステージ(b)においては、前記混合物と塩基性化合物を混合する。塩基化合物又は塩基性化合物として、水酸化物タイプの物質を使用することができる。アルカリ金属の水酸化物またはアルカリ土類金属の水酸化物を使用することもできる。また、2級、3級、又は4級アミンも使用できる。しかしながら、アミンと水性アンモニアはアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンの汚染のリスクを軽減する限りにおいて好ましい。また尿素であっても良い。

40

【0033】

塩基性化合物は、典型的には、水性溶液中の形態で使用される。

【0034】

混合物と溶液を混合する方法としては、これらを導入する順番については重要ではない。しかしながら、混合の取り扱いとしては、混合物を塩基性化合物の溶液に導入することで実行することができる。

50

【0035】

混合又は混合物と溶液の反応の操作は、特に塩基性化合物溶液に混合物を加えた時に、すぐさま、徐々に、連続的に生じさせることができ、好ましくは攪拌しながら行う。室温(20~25)で行うことが好ましい。

【0036】

次の段階(c)は前記沈殿を液体溶媒中で加熱する段階である。

【0037】

この加熱は塩基性物質との反応で得られる反応媒体又は反応媒体から得られる沈殿の分離後に得られる懸濁液に直接行うものであり、任意に洗浄及び水への再沈殿を行う。加熱する温度は少なくとも100以上であり、特に130以上である。加熱は、液体媒体を密封容器(オートクレイブタイプの密閉反応器)に導入することで行われる。上記で与えられた温度条件、及び水性媒体中で、密閉容器中の圧力は1bar(10⁵Pa)~165bar(1.65×10⁷Pa)であり、好ましくは5bar(5×10⁵Pa)~165bar(1.65×10⁷Pa)であることが実例から特定されている。また、同じく、開放反応器では100近辺に加熱することができる。

10

【0038】

加熱は大気中又は導入されたガス、好ましくは窒素下で行うことができる。

【0039】

加熱時間は例えば1~48時間であり、好ましくは2~24時間である。同様に温度の上昇割合を必須事項ではなく、従って、中庸でよく、例えば30分~4時間で上昇させれば良く、この値は示された方法により得ることができる。

20

【0040】

いくつかの加熱段階で実行することができる。ここで、加熱段階、及び任意の洗浄の後得られた沈殿は、水中に再懸濁させ、そして得られた媒体をもう一度加熱する。この加熱は上記に述べた第一段階の加熱と同じ条件で行う。

【0041】

この方法の次の段階(d)は、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、カルボン酸及びそれらの塩、並びに、カルボキシメチル化脂肪アルコールエトキシレートタイプの界面活性剤から選択される化合物を上記で得られた沈殿に添加することから成る。

30

【0042】

この化合物に関しては、国際公開第98/45212号パンフレットに述べられており、当該刊行物中に使用できる界面活性剤が示されている。

【0043】

特に、Igepal(登録商標)、Dowanol(登録商標)、Rhodamox(登録商標)及びAlkamide(登録商標)のブランドで購入することで使用することができる。

【0044】

界面活性剤は2種類の方法で添加することができる。前段階の加熱段階(c)で得られた沈殿懸濁液に加えれば良い。また、加熱した媒体から既知の手段で分離した固体の沈殿に加えても良い。

40

【0045】

使用する界面活性剤の量は化合物の重さに対する界面活性剤の重量%で表現し、酸化物により計算され、一般的には5~100重量%、より好ましくは15~60%である。

【0046】

沈殿懸濁液に界面活性剤を添加する場合、液体溶媒から沈殿を分離した後、得られた沈殿物を洗浄することができる。

【0047】

本発明の方法において最後の段階では、得られた沈殿物を、その後、焼成する。この焼成によれば形成する生成物の結晶化度を向上させることができ、目的とする化合物によっ

50

て、製品の比表面積が減少する事実を考慮し、焼成温度は増加させるように、その後の温度を調整及び/又は選択することもできる。このような焼成は典型的には空気中で行われるが、例えば、導入されたガス又は制御された大気の下（酸化又は還元）で焼成を行う事を明らかに排除するわけではない。

【0048】

実際には焼成温度は典型的には500 ~ 1100 の範囲であり、特に600 ~ 900 である。

【0049】

酸化ジルコニウム、酸化プラセオジウム及び酸化セリウムをベースとした化合物に関しては既知の化合物であり、欧州特許出願公開第863846号公報及び欧州特許出願公開第906244号公報に特に記載されている。

10

【0050】

ここで欧州特許出願公開第863846号公報によれば、このタイプの化合物の生成方法としてジルコニウム化合物とセリウム(IV)化合物を液体溶媒中で生成する方法が開示されている；この混合物は100 より高い温度まで加熱する；加熱の結果得られた反応媒体は塩基性のpH中に導入される；得られた沈殿を再生し；そして前記沈殿を焼成する；ここでプラセオジウムは液体溶媒中の出発物質又は加熱の結果得られた反応混合物に添加されている。同じ刊行物中の別の方法によればセリウム化合物並びに一種以上のジルコニウム酸塩化物及びプラセオジウム化合物を含んだ混合物を液体溶媒中で生成する；前記混合物と塩基性化合物を混合し、それにより混合物を沈殿させる；そこで得られた沈殿を再生する；前記沈殿を焼成する。

20

【0051】

さらに、欧州特許出願公開第906244号公報には、セリウム化合物、ジルコニウム化合物及びプラセオジウム化合物を液体溶媒中で生成する方法が開示されている；前記混合物を加熱し；得られた沈殿物を再生し、そして沈殿を焼成する。上記混合物は、溶液の酸/塩基滴定がOH⁻/Zr分子比率が1.65以下の条件中で、当量点に達するのに必要な量の塩基を有したジルコニウム溶液を使用することで生成する。

【0052】

上記に示したタイプの酸化触媒は、例えば、白金アミン錯体などの前記触媒の前駆体を含んだ水性溶液に酸化物をベースとした化合物を含浸させる既知の方法により本発明の組成物に導入される。

30

【0053】

本発明により処理することのできるガスは、例えば、ガスタービン、火力発電所のボイラーまたは内燃機関などから発生するガスである。内燃機関としては、特に、ディーゼルエンジン又は希薄燃焼中のガソリンエンジンである。

【0054】

本発明の方法に使用される組成物は、酸素含有量の高いガスと接触させる時に、NO_xトラップとして使用される。用語「酸素含有量の高いガス」は、燃料の燃焼に必要な化学量論の量よりも過剰な酸素を有するガスであり、さらには、化学量論値 = 1 よりも過剰な酸素を有するガスを意味する。値は、空気/燃料比率と相関していることは、特に内燃機関の技術分野では、当然に既知の事項である。そのようなガスは希薄燃焼条件下のエンジンから排出されるガスであり、少なくとも2体積%の酸素を含有し、またさらに高い酸素含有量を示す。例えば、酸素含有量としては、ディーゼルタイプのエンジンからのガスは少なくとも5%、もしくは5%以上、特に少なくとも10%以上、また例えば5~20%である。

40

【0055】

本発明の方法の実施、特に、排気ガスの処理を行う場合、NO_xトラップは、エンジンの駆動に使用する燃料中の硫黄成分によって硫黄化される。従って、トラップは定期的な脱硫黄化する必要がある。この脱硫黄化は、取り扱うガスの温度を上げることにより、及び、密度(リッチネス)1 (richness1) (化学量論)より上のこれらのガスの密度を修

50

正することによる当業者にとって既知の方法で行う。しかしながら、本発明の場合、この温度を一般に使用されている温度よりも低くすることができる。例えば、550 で処理することにより、トラップに吸着した硫黄成分の少なくとも50%以上を除去することが可能となる。このような脱硫黄化を行う事ができるので、本発明の組成物は、例えば、少なくとも350 ppm以上、特に、500 ppm以上の高い硫黄含有量を含んだ燃料燃焼から発生する、例えば、火力発電所のボイラーなどで使用される燃料から発生するガスを処理するための方法に使用することができる。

【0056】

本発明を実施するために、NO_xトラップを構成する組成物は粉末タイプのものを使用することができる。しかし、任意に顆粒タイプ、ビーズタイプ、シリンダータイプ、種々の径を有した蜂の巣タイプで提供してもよい。

10

【0057】

本発明の方法の実施においては、NO_xトラップとして使用する組成物は、更に、汚染除去システムと組み合わせることができる。汚染除去システムとしては、例えば、「3元触媒であり、ガスの値が1もしくは1より小さい場合に効果がある。また、NO_xトラップとして使用する組成物は、炭化水素の導入、を含むシステム、又は、ディーゼルエンジンの排気ガス(EGRシステム)を再生を含むシステムと組み合わせることもできる。

【0058】

また、本組成物は、例えば金属又はセラミックモノリスなどの基板上の組成物をベースとしたコーティング(洗浄コート)を含んだ装置中で使用することもできる。

20

【0059】

さらに、本発明は上記に述べた方法を実施するための装置に関し、貴金属、並びに、酸化ジルコニウム及び酸化プラセオジウムをベースとした化合物をベースとした組成物をNO_xトラップとして備えたことを特徴とする。この装置は、ディーゼルエンジン又は希薄燃焼ガソリンエンジンを具備する自動車の排気管であって良く、排気管中には、この組成物を含んだ触媒成分が設置される。

【0060】

以下に実施例を述べる。

実施例 1

本実施例は本発明の方法に使用できる組成物に含まれる化合物の生成に関する。この化合物は、セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物及びプラセオジウム酸化物をベースとし、それぞれの酸化物の重量%は、55%、15%、及び30%である。

30

【0061】

硝酸セリウム溶液、硝酸プラセオジウム溶液及び硝酸ジルコニウム溶液を、酸化物が上記化学量論比で得られるような割合で混合する。このジルコニウム溶液は、濃硝酸を使用したジルコニウム炭酸塩へのアタックを経て得ることができた。この溶液は、OH⁻/Zr分子比率=1.14の条件中で、酸/塩基滴定が、当量点に達するのに必要な量の塩基を有した溶液である。

【0062】

この酸/塩基滴定は既存の方法で行った。酸/塩基滴定を適切な条件で行うために、ジルコニウム要素がおおよそ $3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の濃度となるような溶液を滴定した。1規定の水酸化ナトリウムを、そこに攪拌しながら添加した。このような条件下で、(溶液のpHによって変化する)当量点を明白な方法で決定した。この当量点はOH⁻/Zr分子比率で表される。

40

【0063】

この混合物の濃度(各種元素の酸化物で表される)は80g/lに調整され、その後、この混合物は100 中で4時間置かれる。

【0064】

その後、この反応媒体に水性アンモニア溶液を、pHが8.5より大きくなるように添加した。そこで得られた反応媒体を2時間還流した。沈殿させ、それを再生回収した後、

50

固体を再懸濁させ、得られた媒体を100 で1時間処理した。この化合物を濾過し、800 で4時間焼成した。得られた物資の比表面積は45 m²/gであった。

【0065】

実施例2

本実施例は本発明の方法に使用できる組成物に含まれる2つ目の化合物の生成に関する。この化合物は、ZrO₂及びPr₆O₁₁の重量%濃度で表現すると60%ジルコニウム及び40%プラセオジムをベースとする。

【0066】

500 mlの硝酸ジルコニウム(120 g/l)及び80 mlの硝酸プラセオジム(500 g/l)を攪拌しながらビーカーに加えた。その後、1 Lの硝酸溶液を得られるように蒸留水を加えた。

10

【0067】

224 mlの水性アンモニア溶液(12 mol/l)を、攪拌された反応器に添加し、その後、1 lの容量となるように蒸留水を加えた。

【0068】

硝酸溶液を反応器に、1時間以上かけて攪拌しながら添加した。

【0069】

得られた溶液を攪拌器とともにステンレス製のオートクレイブに置き、攪拌しながら媒体を150、2時間で処理した。

【0070】

得られた懸濁液をBuchner漏斗(funnel)で濾過した。酸化物を19重量%含んだ沈殿が得られた。

20

【0071】

この沈殿を100 g取得した。

【0072】

同時に、アンモニウムラウレートゲルを以下の条件で生成した：250 gのラウリル酸を135 mlの水性アンモニア(12 mol/l)及び500 mlの蒸留水中に導入し、混合物を、へら(spatula)で均質化した。

【0073】

このゲル22.7 gを100 gの沈殿に添加し、均質なペーストが得られるまで混合物を練った。

30

【0074】

その後、得られた物質を860、2時間の固定条件下に置いた。得られた物資の比表面積は61 m²/gであった。

【0075】

実施例3

本実施例は本発明の方法に使用できる組成物に含まれる3つ目の化合物の生成に関する。この化合物は、ZrO₂及びPr₆O₁₁の重量%濃度で表現すると90%ジルコニウム化合物及び10%プラセオジム酸化物をベースとする。

【0076】

実施例2と同様の方法で、硝酸溶液を、酸化物が上記化学量論比で得られるような割合で混合した。焼成後、得られた物資の比表面積は70 m²/gであった。

40

【0077】

比較例4

この実施例は10重量%のアルミナ及びバリウムをベースとした化合物の生成に関する。

【0078】

5 gのPuralox(登録商標)アルミナをビーカーに入れ、硝酸バリウム(50 g/lで10 ml)を添加する前に、20 mlの水でカバーした。この溶液をサンドバス上で攪拌しながら濃縮した。120で一晩乾燥させた後、固体を700、4時間、10%O₂

50

/ 10% H₂O / N₂混合物中で焼成した。処理が終了した後、得られた物資の比表面積は 89 m²/g であった。

【0079】

実施例 5

本実施例においては、上記実施例で得られた化合物から生成される 1% の白金を含んだ触媒組成物の NO_x 保持能力の測定結果を与える。

【0080】

5 g の上記化合物をビーカーに入れ、20 ml の水でカバーし、アセトン (5 g / l で 10 ml) に溶解した白金アセチルアセトネートを添加した。サンドバス上で濃縮した後、得られた触媒組成物を 120 °C で一晩乾燥させた後、500 °C、4 時間、大気中で焼成し、700 °C、10% O₂ / 10% H₂O / N₂混合物中で 4 時間熟成した。

【0081】

- NO_x 保持能力は以下の条件で測定した：上記の触媒組成物を反応器に導入し、200 °C、30 分、窒素中、10% O₂ + 5% H₂O の酸素流で前処理し、その後、反応器から取り出した、
- その後、反応流を触媒テストに使用した。反応流の組成は：窒素中、10% O₂ + 5% H₂O + 600 ppm の NO であり、
- 反応混合物の NO + NO₂ 組成は Cosma Topaze 2020 分析器による化学発光で継続的に分析し、
- NO + NO₂ 組成分析が安定化した後、反応流を触媒反応器に導入し、
- 反応器から排気される NO + NO₂ 組成を継続的に化学発光で測定し、
- NO + NO₂ 組成を 100 秒で積分し、それにより触媒組成物から流出する NO + NO₂ 組成をフオローすることができ、この組成から NO_x 保持量を計算することができる。200 °C におけるこの結果は触媒組成物 1 g 当たりの NO_x の分子量 (μmol) で得ることができ、
- また、続けて、他の触媒組成物のサンプルを使用して、300 °C、350 °C、及び 400 °C でも測定を行った。

【0082】

NO_x 保持量は表 1 に示した。表に示した触媒組成物 1 ~ 4 は、上記の方法により、各々、本発明による実施例 1 ~ 3、及び比較例 4 の化合物を白金に浸透させた後、得られた物質である。

【0083】

【表 1】

表 1

組成物	Nox (μmol/g)			
	200° C	300° C	350° C	400° C
1	35.8	37.9	32.1	26.6
2	32.6	24	23.2	21.9
3	20.1	24.1	20.8	17.3
4 比較例	10.4	14.1	17.3	21

【0084】

表 1 の結果からは、比較のための組成物が 400 °C で効果を発揮したのに対して、本発明の組成物は、200 °C ~ 350 °C で最も良く効果を発揮することがわかった。

【0085】

実施例 6

この実施例は、実施例 5 の触媒組成物の硫黄化後の再生に関する。最初に、組成物を 300、5 時間にわたって、60 ppm の SO_2 を含有したガス流で処理し硫黄化した。

【0086】

この硫黄化された組成物を再生するために、その後、550 において H_2 、 CO_2 、及び H_2O をベースとした降下 (reduction) ガス流で処理する必要がある。

【0087】

硫黄化された組成物及び再生後の組成物の硫黄分量は、1% の H_2 を含有する混合物下でプログラムされた温度降下 (programmed temperature reduction (PTR)) により決定した；ガス相の組成は、作動検出器 (differential detector) と共にクロマトグラフィーによってモニターした。PTR の前に触媒サンプルは酸素によりプレ酸化を行う。反応器の排気口の残留 H_2 の量を見積もることで、硫黄成分を還元するために消費された水素の量を決定することができる。

10

【0088】

硫酸還元の化学量論を考慮すると：



又は、



であり、

これにより、水素の消費量、硫黄化 (硫酸化) の間に吸着した硫黄分量、及び、再生処理後の硫黄分量を計算できる。

20

【0089】

実施例の化合物を浸透させた各々の組成物の、硫黄化処理の後の吸着した硫黄成分のレベル (1)、再生処理後の吸着した硫黄成分のレベル (2)、及び、(1) - (2) / (1) で与えられる比率である硫黄成分の除去率を以下の表 2 に示す。

【0090】

【表 2】

表2

組成物	吸着した硫黄成分 (%)	再生後の硫黄成分 (%)	硫黄成分の除去率 (%)
1	1.3	0.16	87.7
2	1.9	0.21	88.9
3	1.1	0.06	94.5
4 比較例	1.9	1.1	42

30

【0091】

これによれば、本発明の組成物は、比較例と比べて 2 倍以上の硫黄成分の除去率を示すことがわかった。

40

【0092】

さらに、再生処理後の各々の実施例の物質の NO_x 保持量を下記の表 3 に示した。 NO_x 保持量の測定方法は、実施例 5 と同じである。

【0093】

【表 3】

表 3

組成物	NO _x ($\mu\text{mol/g}$, 300°C)
1	31.1
2	16.2
3	24.2
4 比較例	11

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/002069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D53/86 B01D53/94		
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) B01D		
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 practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/22255 A (VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS; ISUZU MOTORS LIMITED; NAKATSUJI, T) 21 March 2002 (2002-03-21) page 22, line 22 - line 30; examples 34-1	1-10
X	FR 2 793 163 A (ECIA EQUIPEMENTS ET COMPOSANTS POUR L'INDUSTRIE AUTOMOBILE) 10 November 2000 (2000-11-10) page 13, line 10 - line 14 page 14, line 14 - line 20 page 6, line 24 - line 27	1-7, 9, 10
X	US 2003/125202 A1 (RUWISCH LUTZ MARC ET AL) 3 July 2003 (2003-07-03) paragraph [0049] - paragraph [0050]	1-7, 9, 10
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 January 2007		Date of mailing of the international search report 06/02/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Baila, Alexandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/002069

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 424 121 A (VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS; ISUZU MOTORS LIMITED) 2 June 2004 (2004-06-02) examples preparation, Ex.9 page 8, line 43 - line 47; example 7	1-7,9,10
X	EP 1 317 953 A (UMICORE AG & CO. KG) 11 June 2003 (2003-06-11) paragraph [0033] - paragraph [0034]	1-7,9,10
A	US 2002/182134 A1 (WU JOSEPH H-Z ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05) paragraph [0277]	1-10
X	EP 0 906 244 A (RHODIA CHIMIE) 7 April 1999 (1999-04-07) cited in the application the whole document	1-7,9,10
X	EP 0 863 846 A (RHODIA CHIMIE) 16 September 1998 (1998-09-16) the whole document	1-7,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/002069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0222255 A	21-03-2002	AU 8775301 A	26-03-2002
		EP 1337330 A2	27-08-2003
		JP 2004508189 T	18-03-2004
		US 2004043897 A1	04-03-2004
FR 2793163 A	10-11-2000	AT 246955 T	15-08-2003
		AU 4413200 A	21-11-2000
		DE 60004515 D1	18-09-2003
		DE 60004515 T2	17-06-2004
		EP 1177034 A1	06-02-2002
		WO 0067883 A1	16-11-2000
		US 6852666 B1	08-02-2005
US 2003125202 A1	03-07-2003	BR 0207597 A	02-12-2003
		CA 2413171 A1	30-05-2003
		CN 1457921 A	26-11-2003
		CN 1806912 A	26-07-2006
		EP 1316354 A1	04-06-2003
		JP 2003210988 A	29-07-2003
		KR 20030044878 A	09-06-2003
		ZA 200209686 A	09-07-2003
		EP 1424121 A	02-06-2004
US 2004184978 A1	23-09-2004		
EP 1317953 A	11-06-2003	EP 1666127 A1	07-06-2006
US 2002182134 A1	05-12-2002	US 2003206845 A1	06-11-2003
		US 2002141921 A1	03-10-2002
EP 0906244 A	07-04-1999	AT 212322 T	15-02-2002
		AU 716835 B2	09-03-2000
		AU 2965897 A	05-12-1997
		BR 9709236 A	10-08-1999
		CA 2255571 A1	20-11-1997
		CN 1222127 A	07-07-1999
		DE 69710067 D1	14-03-2002
		DE 69710067 T2	18-07-2002
		ES 2168636 T3	16-06-2002
		FR 2748740 A1	21-11-1997
		WO 9743214 A1	20-11-1997
		JP 3623517 B2	23-02-2005
		JP 2000501061 T	02-02-2000
		JP 2005119949 A	12-05-2005
		KR 20000011064 A	25-02-2000
		NO 985313 A	15-01-1999
		US 6228799 B1	08-05-2001
		ZA 9704025 A	16-01-1998
		EP 0863846 A	16-09-1998
AU 720555 B2	01-06-2000		
AU 6462196 A	05-02-1997		
BR 9609435 A	25-05-1999		
CA 2224409 A1	23-01-1997		
CN 1193948 A	23-09-1998		
DE 69625237 D1	16-01-2003		
DE 69625237 T2	21-08-2003		
ES 2188767 T3	01-07-2003		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/002069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0863846	A	FI 980007 A	19-02-1998
		FR 2736343 A1	10-01-1997
		WO 9702213 A1	23-01-1997
		JP 3490456 B2	26-01-2004
		JP 10512191 T	24-11-1998
		NO 976144 A	03-03-1998
		US 6214306 B1	10-04-2001
		ZA 9605464 A	24-04-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/002069

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D53/86 B01D53/94		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/22255 A (VALTION TEKNIILLINEN TUTKIMUSKESKUS; ISUZU MOTORS LIMITED; NAKATSUJI, T) 21 mars 2002 (2002-03-21) page 22, ligne 22 - ligne 30; exemples 34-1	1-10
X	FR 2 793 163 A (ECIA EQUIPEMENTS ET COMPOSANTS POUR L'INDUSTRIE AUTOMOBILE) 10 novembre 2000 (2000-11-10) page 13, ligne 10 - ligne 14 page 14, ligne 14 - ligne 20 page 6, ligne 24 - ligne 27	1-7,9,10
X	US 2003/125202 A1 (RUWISCH LUTZ MARC ET AL) 3 juillet 2003 (2003-07-03) alinéa [0049] - alinéa [0050]	1-7,9,10
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	
<input checked="" type="checkbox"/>	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	*&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
30 janvier 2007	06/02/2007	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Baïla, Alexandra	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/002069

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 424 121 A (VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS; ISUZU MOTORS LIMITED) 2 juin 2004 (2004-06-02) exemples preparation, Ex.9 page 8, ligne 43 - ligne 47; exemple 7	1-7,9,10
X	EP 1 317 953 A (UMICORE AG & CO. KG) 11 juin 2003 (2003-06-11) alinéa [0033] - alinéa [0034]	1-7,9,10
A	US 2002/182134 A1 (WU JOSEPH H-Z ET AL) 5 décembre 2002 (2002-12-05) alinéa [0277]	1-10
X	EP 0 906 244 A (RHODIA CHIMIE) 7 avril 1999 (1999-04-07) cité dans la demande le document en entier	1-7,9,10
X	EP 0 863 846 A (RHODIA CHIMIE) 16 septembre 1998 (1998-09-16) le document en entier	1-7,9,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/002069

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0222255	A	21-03-2002	AU 8775301 A	26-03-2002
			EP 1337330 A2	27-08-2003
			JP 2004508189 T	18-03-2004
			US 2004043897 A1	04-03-2004
FR 2793163	A	10-11-2000	AT 246955 T	15-08-2003
			AU 4413200 A	21-11-2000
			DE 60004515 D1	18-09-2003
			DE 60004515 T2	17-06-2004
			EP 1177034 A1	06-02-2002
			WO 0067883 A1	16-11-2000
			US 6852666 B1	08-02-2005
US 2003125202	A1	03-07-2003	BR 0207597 A	02-12-2003
			CA 2413171 A1	30-05-2003
			CN 1457921 A	26-11-2003
			CN 1806912 A	26-07-2006
			EP 1316354 A1	04-06-2003
			JP 2003210988 A	29-07-2003
			KR 20030044878 A	09-06-2003
			ZA 200209686 A	09-07-2003
			EP 1424121	A
US 2004184978 A1	23-09-2004			
EP 1317953	A	11-06-2003	EP 1666127 A1	07-06-2006
US 2002182134	A1	05-12-2002	US 2003206845 A1	06-11-2003
			US 2002141921 A1	03-10-2002
EP 0906244	A	07-04-1999	AT 212322 T	15-02-2002
			AU 716835 B2	09-03-2000
			AU 2965897 A	05-12-1997
			BR 9709236 A	10-08-1999
			CA 2255571 A1	20-11-1997
			CN 1222127 A	07-07-1999
			DE 69710067 D1	14-03-2002
			DE 69710067 T2	18-07-2002
			ES 2168636 T3	16-06-2002
			FR 2748740 A1	21-11-1997
			WO 9743214 A1	20-11-1997
			JP 3623517 B2	23-02-2005
			JP 2000501061 T	02-02-2000
			JP 2005119949 A	12-05-2005
			KR 20000011064 A	25-02-2000
			NO 985313 A	15-01-1999
			US 6228799 B1	08-05-2001
			ZA 9704025 A	16-01-1998
			EP 0863846	A
AU 720555 B2	01-06-2000			
AU 6462196 A	05-02-1997			
BR 9609435 A	25-05-1999			
CA 2224409 A1	23-01-1997			
CN 1193948 A	23-09-1998			
DE 69625237 D1	16-01-2003			
DE 69625237 T2	21-08-2003			
ES 2188767 T3	01-07-2003			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/002069

Document breveté cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0863846	A	FI 980007 A	19-02-1998
		FR 2736343 A1	10-01-1997
		WO 9702213 A1	23-01-1997
		JP 3490456 B2	26-01-2004
		JP 10512191 T	24-11-1998
		NO 976144 A	03-03-1998
		US 6214306 B1	10-04-2001
		ZA 9605464 A	24-04-1997

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 F 0 1 N 3/08 A
 F 0 1 N 3/10 A

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(71)出願人 505371025
 ブジョー シトロエン オートモビル
 フランス国 エフ - 7 8 1 4 0 , ヴェリジー ヴィラクーブレイ , ルート ドゥ ジシー (番地なし)

(71)出願人 508076602
 ユニヴェルシテ ド ポワティエ
 L ' UNIVERSITE DE POITIERS
 フランス国 エフ 8 6 0 3 4 ポアティエ セデックス、リュ ド ロテル - デュー 15、オテル ビネ
 Hotel Pinet , 15 Rue De L ' Hotel - Dieu , F - 8 6 0 3 4 P
 oitiers Cedex FRANCE

(74)代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人

(72)発明者 ジルベール ブランシャル
 フランス国 エフ 6 0 3 3 0 ラニールセック、アレ デ アカシア 5

(72)発明者 エマニュエル ロアル
 フランス国 エフ 1 7 2 2 0 サント スーレ、リュ ド ラ サブリエル 7

(72)発明者 イバン レンドレス
 フランス国 エフ 9 2 5 0 0 リュエイユ - マルメゾン、ナスイオナル ブルヴァール 3 7

(72)発明者 フレデリック トローネル
 フランス国 エフ 9 2 6 0 0 アニエール、アヴニユ ジャンヌ 1 2

(72)発明者 グザビエ クルトワ
 フランス国 エフ 8 6 2 1 0 ラ シャペル モウリエール、シュマン デ モーテマラ 1 4

(72)発明者 ダニエル デュプレ
 フランス国 エフ 8 6 0 0 0 ポワティエ、リュ デュ トゥーフエネ 2 1 ベー

(72)発明者 サナ エルボウアズーイ
 モロッコ王国 ラバト シディヤヤザール、シェ エム . エ マダム エルボウアズーイ アハメド、ロティスメント ハーリド ナンバー 3 9 5

(72)発明者 パトリス マレコー
 フランス国 エフ 8 6 1 3 0、サン - ジョルジュ - レ - ベイラージェオー、ルト ド ムーリエール 1

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AA17 AA18 AB06 AB09 BA11 BA14 GA01 GA02
 GA06 GB04Y GB06W GB07W GB10Y
 4D048 AA06 AB02 AB07 BA08X BA18X BA19X BA30X BA31Y BA32Y BA33Y
 BA34Y EA04
 4G169 AA03 AA08 BA05A BA05B BB06A BB06B BC32A BC33A BC43A BC43B
 BC44A BC44B BC69A BC75A BC75B CA03 CA08 CA13 EC02X FA01

FB08 FB14 FC08