

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
28. August 2014 (28.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/128236 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 53/94 (2006.01) **B01J 23/63** (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01) **F01N 3/08** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/053383

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Februar 2014 (21.02.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13156095.5 21. Februar 2013 (21.02.2013) EP

(71) Anmelder: **UMICORE AG & CO. KG** [DE/DE];
Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).

(72) Erfinder: **HOYER, Ruediger**; Auf der Rauhbeine 1a,
63755 Alzenau-Hoerstein (DE). **SCHULER, Anke**;
Limesstrasse 16, 63939 Woerth (DE). **UTSCHIG,**
Thomas; Mailaender Strasse 3, 60598 Frankfurt am Main
(DE). **MUELLER, Elena**; Tulpenweg 2 A, 64319
Pfungstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

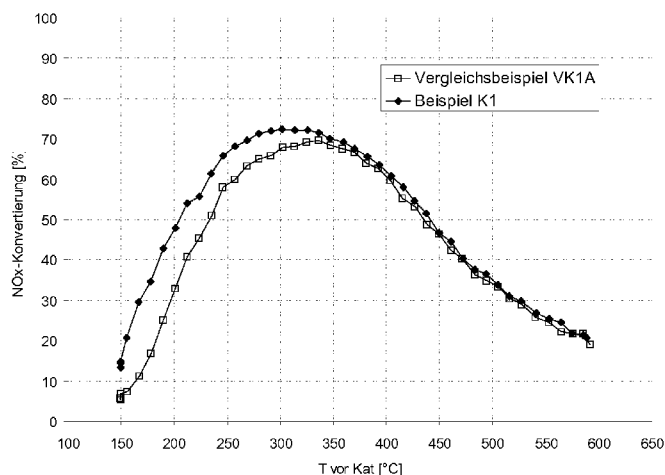
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR THE REDUCTION OF NITROGEN OXIDES

(54) Bezeichnung : KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR REDUKTION VON STICKOXIDEN



Figur 1

Fig. 1
NOx Konvertierung = NOx conversion
T vor Kat = T in front of cat
Vergleichsbeispiel = Comparison example
Beispiel = Example

(57) Abstract: The invention relates to a nitrogen oxide storage catalyst consisting of at least two catalytically active washcoat layers on a supporting body, a lower washcoat layer (A) containing cerium oxide, an alkaline earth compound and/or an alkaline compound and platinum and an upper washcoat layer (B), which is arranged on top of washcoat (A), containing cerium oxide, platinum and/or palladium and no alkaline earth compound. The invention also relates to a method for converting NO_x in the exhaust gases of motor vehicles operated using lean-burn engines.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Trätkörper, wobei eine untere Washcoatschicht (A) Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder Alkaliverbindung, sowie Platin enthält und eine obere Washcoatschicht (B), die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, Platin und/oder Palladium und keine Erdalkaliverbindung enthält, sowie ein Verfahren zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren, betrieben werden.

KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR REDUKTION VON STICKOXIDEN

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Reduktion von Stickoxiden, das im Abgas mager betriebener Verbrennungsmotoren
5 enthalten ist.

Das Abgas von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Verbrennungsmotoren, beispielsweise mit Dieselmotoren, betrieben werden, enthält neben Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxiden (NO_x) auch Bestandteile, die
10 aus der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs im Brennraum des Zylinders herrühren. Dazu gehören neben Rest-Kohlenwasserstoffen (HC), die meist ebenfalls überwiegend gasförmig vorliegen, Partikelemissionen, auch als „Dieselruß“ oder „Russpartikel“ bezeichnet. Dabei handelt es sich um komplexe Agglomerate aus überwiegend Kohlenstoff-haltigen Feststoff-
15 Teilchen und einer anhaftenden Flüssigphase, die meist mehrheitlich aus längerkettigen Kohlenwasserstoff-Kondensaten besteht. Die auf den festen Bestandteilen anhaftende Flüssigphase wird auch als „Soluble Organic Fraction SOF“ oder „Volatile Organic Fraction VOF“ bezeichnet.

20 Zur Reinigung dieser Abgase müssen die genannten Bestandteile möglichst vollständig in unschädliche Verbindungen umgewandelt werden, was nur unter Einsatz geeigneter Katalysatoren möglich ist.

Zur Entfernung der Stickoxide sind sogenannte Stickoxid-Speicher-
25 katalysatoren, für die auch der Begriff „Lean NO_x Trap“ oder LNT üblich ist, bekannt. Deren Reinigungswirkung beruht darauf, dass in einer mageren Betriebsphase des Motors die Stickoxide vom Speichermaterial des Speicherkatalysators vorwiegend in Form von Nitraten gespeichert werden und diese in einer darauf folgenden fetten Betriebsphase des Motors wieder
30 zersetzt und die so freiwerdenden Stickoxide mit den reduzierenden Abgasanteilen am Speicherkatalysator zu Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser umgesetzt werden. Diese Arbeitsweise ist beispielsweise in der SAE-Schrift SAE 950809 beschrieben.

- Als Speichermaterialien kommen insbesondere Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, der Alkalimetalle, der Seltenerdmetalle oder Mischungen davon in Frage. Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer basischen Eigenschaften in der Lage, mit den sauren
- 5 Stickoxiden des Abgases Nitrate zu bilden und sie auf diese Weise abzuspeichern. Sie sind zur Erzeugung einer großen Wechselwirkungsfläche mit dem Abgas in möglichst hoher Dispersion auf geeigneten Trägermaterialien abgeschieden. Stickoxid-Speicherkatalysatoren enthalten darüber hinaus in der Regel Edelmetalle wie Platin, Palladium und/oder
- 10 Rhodium als katalytisch aktive Komponenten. Deren Aufgabe ist es einerseits, unter mageren Bedingungen NO zu NO₂, sowie CO und HC zu CO₂ zu oxidieren und andererseits während der fetten Betriebsphasen, in denen der Stickoxid-Speicherkatalysator regeneriert wird, freigesetztes NO₂ zu Stickstoff zu reduzieren.
- 15
- Mit der Veränderung der Abgasgesetzgebung nach Euro 6 werden zukünftige Abgassysteme sowohl bei kalten Temperaturen im Stadtzyklus, als auch bei hohen Temperaturen, wie sie bei hohen Lasten auftreten, ausreichende NO_x-Konvertierung aufweisen müssen. Bekannte Stickoxid-
- 20 Speicherkatalysatoren zeigen aber entweder eine ausgeprägte NO_x-Speicherung bei niedrigen oder bei hohen Temperaturen. Eine gute NO_x-Konvertierung über einen breiten Temperaturbereich von 200 bis 450°C, die zur Erfüllung künftiger Abgasgesetzgebung unerlässlich ist, kann bisher nicht erreicht werden.
- 25
- Die EP 0 885 650 A2 beschreibt einen Abgasreinigungskatalysator für Verbrennungsmotoren mit zwei katalytisch aktiven Schichten auf einem Tragkörper. Die auf dem Tragkörper befindliche Schicht umfasst ein oder mehrere hochdisperse Erdalkalioxide, mindestens ein Platingruppenmetall,
- 30 sowie wenigstens ein feinteiliges, Sauerstoff speicherndes Material. Dabei stehen die Platingruppenmetalle mit allen Bestandteilen der ersten Schicht in enger Berührung. Die zweite Schicht steht mit dem Abgas in direktem Kontakt und enthält mindestens ein Platingruppenmetall, sowie wenigstens

ein feinteiliges, Sauerstoff speicherndes Material. Nur ein Teil der feinteiligen Feststoffe der zweiten Schicht dient als Träger für die Platingruppenmetalle. Der Katalysator ist ein Dreiwegekatalysator, der die schädlichen Abgaskomponenten im Wesentlichen bei stöchiometrischen
5 Bedingungen, d.h. bei der Luftzahl λ von 1 umsetzt.

Aus der US2009/320457 ist ein Stickoxid-Speicherkatalysator bekannt, der zwei übereinander liegende Katalysatorschichten auf einem Trägersubstrat umfasst. Die untere, direkt auf dem Trägersubstrat liegende Schicht
10 umfasst ein oder mehrere Edelmetalle, sowie ein oder mehrere Stickoxid-Speicherkomponenten. Die obere Schicht umfasst ein oder mehrere Edelmetalle, sowie Ceroxid und ist frei von Alkali- oder Erdalkali-komponenten.

15 Katalysatorsubstrate, die Stickoxid-Speichermaterialien enthalten und zwei oder mehr Schichten aufweisen, sind auch in der WO 2012/029050 beschrieben. Die erste Schicht befindet sich direkt auf dem Trägersubstrat und umfasst Platin und/oder Palladium, während sich die zweite Schicht auf der ersten befindet und Platin umfasst. Beide Schichten enthalten außerdem
20 ein oder mehrere Sauerstoffspeichermaterialien und ein oder mehrere Stickoxid-Speichermaterialien, die ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalimetalle umfassen. Die Gesamtmenge an Alkali- und Erdalkalimetall in den Stickoxid-Speichermaterialien beträgt 0,18 bis 2,5 g/in³, berechnet als Alkalimetalloxid M₂O und Erdalkalimetalloxid MO.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragkörper, wobei

30 - eine untere Washcoatschicht A Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin enthält und

- eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und/oder Palladium und keine Erdalkaliverbindung enthält

und wobei die Washcoatschicht B in einer Menge von 50 bis 200g/l, bezogen
5 auf das Volumen des Tragkörpers, vorliegt und der Mindest-Massenanteil in % von Ceroxid in der Washcoatschicht B sich aus der Formel

$$0,1 \times \text{Menge der Washcoatschicht B in g/l} + 30$$

errechnet.

10 Das in den Washcoatschichten A und B eingesetzte Ceroxid kann handelsüblicher Qualität sein, d.h. einen Ceroxid-Anteil von 90 bis 100 Gew.-% aufweisen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Ceroxid in der Washcoatschicht A in einer Menge von 30 bis 120 g/l, insbesondere 30 bis
15 80 g/l, eingesetzt.

In der Washcoatschicht B errechnet sich der Mindest-Massenanteil in % von Ceroxid nach oben genannter Formel. Unter dem Ausdruck „Menge der Washcoatschicht B in g/l“ in dieser Formel ist die dimensionslose Zahl zu
20 verstehen, die der in g/l angegebenen Menge der Washcoatschicht B entspricht.

Für eine Washcoatbeladung von 50g/l ergibt sich somit ein Mindest-Massenanteil von Ceroxid von 35%, entsprechend 17,5 g/l bezogen auf das Volumen des Tragkörpers.

25 Für eine Washcoatbeladung von 200g/l ergibt sich somit ein Mindest-Massenanteil von Ceroxid von 50%, entsprechend 100 g/l bezogen auf das Volumen des Tragkörpers.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der
30 Massenanteil von Ceroxid in der Washcoatschicht B mindestens 50%, was je nach Gesamtbeladung von Washcoatschicht B Mengen von mindestens 25 bis 100 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, entspricht.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Washcoatschicht B in einer Menge von 75 bis 150g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vor. Dementsprechend betragen in diesem Fall die Ceroxid-Mengen mindestens 28,1 bis 67,5 g/l, jeweils bezogen auf das
5 Volumen des Tragkörpers.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Washcoatschicht B in einer Menge von 80 bis 130g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vor. Dementsprechend betragen in diesem Fall
10 die Ceroxid-Mengen mindestens 30,4 bis 55,9 g/l, jeweils bezogen auf das Volumen des Tragkörpers.

Die Obergrenze der in Washcoatschicht B enthaltenen Ceroxid-Menge ergibt sich aus der maximalen Washcoatbeladung von 200g/l abzüglich der
15 Mengen an Edelmetall und den Trägermaterialien für die Edelmetalle, sowie gegebenenfalls enthaltenen weiteren Bestandteilen von Washcoatschicht B. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält aber Washcoatschicht B außer Ceroxid, Edelmetall und Trägermaterialien für das Edelmetall keine weiteren Bestandteile.
20 Die maximale Menge Ceroxid, die in Washcoatschicht B enthalten sein kann, kann also in einfacher Weise errechnet werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält Washcoatschicht B nicht nur keine Erdalkaliverbindung, sondern auch keine
25 Alkaliverbindung.

Die Washcoatschicht A enthält Platin oder Platin und Palladium. Im letztgenannten Fall beträgt das Verhältnis Platin zu Palladium 1:2 bis 20:1, insbesondere 1:1 bis 10:1, beispielsweise 1:1, 2:1, 4:1 und 10:1.
30

Die Washcoatschicht B enthält Platin oder Palladium, in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält sie Platin oder Platin und Palladium. Im letztgenannten Fall beträgt das Verhältnis Platin zu

Palladium 1:2 bis 20:1, insbesondere 1:1 bis 10:1, beispielsweise 1:1, 2:1, 4:1 und 10:1.

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten

- 5 Washcoatschicht A und/oder Washcoatschicht B als weiteres Edelmetall Rhodium. Rhodium liegt in diesem Fall insbesondere in Mengen von 0,1 bis 10 g/ft³ (entspricht 0,003 bis 0,35 g/l), bezogen auf das Volumen des Trägers, vor.
- 10 Sowohl in der Washcoatschicht A, als auch in der Washcoatschicht B liegen die Edelmetalle Platin und/oder Palladium und gegebenenfalls Rhodium üblicherweise auf geeigneten Trägermaterialien vor. Als solche werden hochoberflächige, hochschmelzende Oxide verwendet, beispielsweise Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, aber auch Mischoxide wie
- 15 beispielsweise Cer-Zirkon-Mischoxide.

- In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird als Trägermaterial für die Edelmetalle Aluminiumoxid verwendet, insbesondere solches, das durch 1 bis 6 Gew.%, insbesondere 4 Gew.-%, Lanthanoxid stabilisiert ist. Es ist bevorzugt, wenn die Edelmetalle Platin, Palladium bzw. Rhodium
- 20 lediglich auf einem oder mehreren der oben genannten Trägermaterialien geträgert sind und somit nicht mit allen Bestandteilen der jeweiligen Washcoatschicht in enger Berührung stehen.

- Als Erdalkaliverbindung in der Washcoatschicht A kommen insbesondere
- 25 Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Strontium und Barium in Frage, besonders Bariumoxid und Strontiumoxid.

Als Alkaliverbindung in der Washcoatschicht A kommen insbesondere Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Lithium, Kalium und Natrium in Frage.

- 30 In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt die Erdalkali- bzw. Alkaliverbindung in Mengen von 10 bis 50 g/l, besonders 15 bis 20 g/l, berechnet als Erdalkali- bzw. Alkalioxid, vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung einen Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragkörper, wobei

- 5 - eine untere Washcoatschicht A
 - Ceroxid in einer Menge von 30 bis 80 g/l,
 - Platin und Palladium im Verhältnis 10:1, sowie
 - Bariumoxid; enthält und
 - eine obere Washcoatschicht B über der unteren Washcoatschicht A
 - 10 angeordnet ist und
 - keine Erdalkaliverbindung und keine Alkaliverbindung,
 - Platin und Palladium im Verhältnis 10:1, sowie
 - Ceroxid in einer Menge von 40 bis 100 g/l
- enthält, wobei die Washcoatschicht B in Mengen von 80 bis 130 g/l vorliegt
- 15 und wobei sich die Mengenangabe g/l jeweils auf das Volumen des Tragkörpers bezieht.

Die Aufbringung der katalytisch aktiven Waschcoatschichten A und B auf den Tragkörper erfolgt nach den üblichen Tauchbeschichtungsverfahren

20 bzw. Pump- und Saug-Beschichtungsverfahren mit sich anschließender thermischer Nachbehandlung (Kalzination und gegebenenfalls Reduktion mit Formiergas oder Wasserstoff). Diese Verfahren sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt.

25 Die erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysatoren eignen sich in hervorragender Weise zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren, etwa Dieselmotoren, betrieben werden. Sie erreichen eine gute NO_x-Konvertierung bei Temperaturen von circa 200 bis 450°C, ohne dass NO_x-Konvertierung bei

30 hohen Temperaturen negativ beeinflusst wird. Die erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysatoren sind somit für Euro 6 Anwendungen geeignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren, etwa Dieselmotoren, betrieben werden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Abgas über einen Stickoxid-Speicher-

5 katalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragkörper geleitet wird, wobei

- eine untere Washcoatschicht A Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder einer Alkaliverbindung, sowie Platin enthält und
- 10 - eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und/oder Palladium und keine Erdalkaliverbindung enthält

und wobei die Washcoatschicht B in einer Menge von 50 bis 200g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vorliegt und der Mindest-

15 Massenanteil von Ceroxid in % in der Washcoatschicht B sich aus der Formel

$$0,1 \times \text{Menge der Washcoatschicht B in g/l} + 30$$

errechnet.

- 20 Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens hinsichtlich des Stickoxid-Speicherkatalysators entsprechen den oben stehenden Beschreibungen.

Die Erfindung wird in den nachstehenden Beispielen und Figuren näher

25 erläutert.

Figur 1: NO_x-Konvertierung der Katalysatoren K1, VK1A in Abhängigkeit der Temperatur.

Figur 2: NO_x-Konvertierung der Katalysatoren K2 und VK2A in Abhängigkeit von der Temperatur.

- 30 Figur 3: Gespeicherte NO_x-Masse in den ersten 800s eines NEDC-Fahrzyklus bezogen auf das Katalysatorvolumen in Abhängigkeit der Washcoatbeladung der oberen Washcoatschicht B und dem Ceroxid-Massenanteil in der Washcoatschicht B.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators wird ein wabenförmiger Keramikträger mit einer ersten Washcoatschicht A

- 5 beschichtet, die Pt und Pd geträgert auf einem Lanthan-stabilisiertem Alumina, Ceroxid in einer Menge 47 g/l, sowie 17 g/l Bariumoxid und 15 g/l Magnesiumoxid enthält. Die Beladung von Pt und Pd beträgt dabei 50 g/cft (1,766 g/l) und 5 g/cft (0,177 g/l) und die Gesamtbeladung der Washcoatschicht 181 g/l bezogen auf das Volumen des Keramik-Trägers.
- 10 Auf die erste Washcoatschicht wird eine weitere Washcoatschicht B aufgebracht, die ebenfalls Pt und Pd sowie Rh geträgert auf einem Lanthan-stabilisiertem Alumina enthält. Die Beladung von Pt, Pd und Rh in dieser Washcoatschicht beträgt 50 g/cft (1,766 g/l), 5 g/cft (0,177 g/l) und 5 g/cft (0,177 g/l). Die Washcoatschicht B enthält außerdem 93 g/l Ceroxid bei
- 15 einer Washcoatbeladung der Schicht B von 181 g/l.
- Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend K1 genannt.

Vergleichsbeispiele 1a bis 1c

- Die Vergleichsbeispiele 1a bis 1c unterscheiden sich von Beispiel 1 dadurch,
- 20 dass die Mengen an Ceroxid in Washcoatschicht A und B variiert sind bei einer konstanten Gesamt-Ceroxidmenge von 140 g/l und konstanter Washcoat-Beladung der Washcoatschicht A und B. Die Ceroxid-Aufteilung der Vergleichsbeispiele 1a bis 1c ergibt sich aus nachfolgender Tabelle 1. Die so erhaltenen Katalysatoren werden nachstehend VK1A, VK1B bzw.
- 25 VK1C genannt.

Beispiel 2

- Beispiel 2 unterscheidet sich von den vorangegangenen Beispielen dadurch, dass die untere Washcoatschicht A eine Washcoatbeladung von 300 g/l und
- 30 eine Ceroxid-Menge von 116 g/l aufweist. Dagegen hat die obere Washcoatschicht B eine Washcoatbeladung von 62 g/l und eine Ceroxid-Beladung von 24 g/l. Dies entspricht einem Ceroxid-Anteil in der Washcoatschicht B von 39%.

Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend K2 genannt.

Vergleichsbeispiele 2a bis 2c

Die Vergleichsbeispiele 2a bis 2c unterscheiden sich von Beispiel 2 dadurch,
5 dass Washcoatbeladungen der Washcoatschichten A und B variiert sind,
wobei die Gesamt-Washcoatbeladungen beider Schichten konstant 362 g/l
beträgt. Ebenso ist die Ceroxid-Anteil in der Washcoatschicht B konstant bei
39% und die Gesamt-Ceroxide-Menge konstant bei 140 g/l bezogen auf das
10 Katalysatorvolumen. Die Washcoatbeladungen der Washcoatschicht B und
die Ceroxid-Mengen in den Washcoatschichten A und B ergeben sich aus
nachfolgender Tabelle 1.

Die so erhaltenen Katalysatoren werden nachstehend VK2A, VK2B bzw.
VK2C genannt.

15 Beispiel 3:

Beispiel 3 unterscheidet sich von den vorangegangenen Beispielen dadurch,
dass untere Washcoatschicht A eine Washcoatbeladung von 235 g/l und
eine Ceroxid-Menge von 65 g/l aufweist. Dagegen hat die obere
Washcoatschicht B eine Washcoatbeladung von 127 g/l und eine Ceroxid-
20 Beladung von 75 g/l. Dies entspricht einem Ceroxid-Anteil in der
Washcoatschicht B von 75%.

Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend K2 genannt.

Vor der Durchführung von Vergleichsversuchen wurden alle Katalysatoren
25 der vorstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele für 16h bei 750°C unter
wechselnder fett/mager Atmosphäre gealtert. Dabei dauerte jede fett-Phase
60s und enthielt 4 vol% CO, während die mager-Phase ebenfalls 60 s
dauerte und 10vol% O₂ enthielt. Während der gesamten Alterung wurden
zusätzlich 10vol% H₂O dosiert.

30

In der US2009/320457 wird in Figur 8 gezeigt, dass Beispiel-Katalysator 1
im Vergleich zu einem Katalysator A eine verbesserte NO_x-Konvertierung
bei Temperaturen < 300°C aufweist, dagegen bei T > 350°C schlechtere

Konvertierung zeigt. Beispiel-Katalysator 1 weist zwei Washcoatschichten auf, wobei die erste Schicht eine Washcoatbeladung von $1,7 \text{ g/in}^3$ (104 g/l) und die zweite Schicht eine Washcoatbeladung von $2,6 \text{ g/in}^3$ (159 g/l) hat. Über die Ceroxid-Menge in der zweiten Washcoatschicht sind keine klaren
5 Angaben gemacht.

In Figur 1 ist die NO_x-Konvertierung des erfindungsgemäßen Katalysators K1 und des Vergleichskatalysators VK1A in Abhängigkeit von der Temperatur vor dem Katalysator in einem Modellgasreaktor gezeigt. Dabei
10 wird, während die Temperatur von 600°C auf 150°C mit $7,5^\circ\text{C}$ pro Minute abgesenkt wird, der Katalysator abwechselnd für 80s mit „magerem“ Abgas und für 10s mit „fettem“ Abgas beaufschlagt. Während des Testes wird konstant 500 ppm NO und 33 ppm Propen sowie 17 ppm Propan dosiert. Der Vergleich der Katalysatoren K1 und VK1A in Figur 1 zeigt, dass der
15 erfindungsgemäße Katalysator K1 eine verbesserte NO_x-Konvertierung bei Temperaturen $< 350^\circ\text{C}$ aufweist, während die NO_x-Konvertierung bei höheren Temperaturen gleich geblieben ist.

In Figur 2 ist die NO_x-Konvertierung des erfindungsgemäßen Katalysators
20 K2 und des Vergleichskatalysators VK2A von der Temperatur vor dem Katalysator gemessen nach derselben Prozedur wie in Figur 1 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass durch Verringerung der Washcoatbeladung der Washcoatschicht B bei gleich bleibenden Ceroxid-Anteil die NO_x-Konvertierung gesteigert werden kann.

25
Tabelle 1 zeigt die Zusammenfassung aller Katalysatoren. Zusätzlich ist die gespeicherte NO_x-Menge bezogen auf das Katalysatorvolumen in den ersten 800s eines NEDC-Fahrzyklus gezeigt. Dazu wird das Abgas eines typischen Euro 6 Diesel-Motors in einem Modellgasreaktor simuliert und über die
30 Katalysatorprobe geleitet. Die ersten 800s des NEDC-Zyklus zeigen das NO_x-Einspeicherverhalten bei Temperaturen $< 200^\circ\text{C}$. Um die Euro 6 Abgasnorm zu erfüllen, ist es dabei besonders wichtig in diesem Bereich eine hohe NO_x-Speicherkapazität zu zeigen. Die Werte für die

eingespeicherte NO_x-Masse in Tabelle 1 zeigen, dass nur bei den erfindungsgemäßen Beispielen die Speicherkapazität > 850 mg/l bezogen auf das Katalysatorvolumen beträgt.

5 Tabelle 1

Katalysator	Ceroxid Washcoat A [g/l]	Ceroxid Washcoat B [g/l]	Ceroxid-Massenanteil B [%]	Washcoat-beladung B [g/]	Gespeicherte NO _x -Menge [g/l]
VK1A	116	24	13	181	732
VK1B	93	47	26	181	746
VK1C	70	70	39	181	777
K1	47	93	52	181	868
VK2A	47	93	39	241	796
VK2B	70	70	39	181	809
VK2C	93	47	39	121	850
K2	116	24	39	62	860
K3	65	75	59	127	870

In Figur 3 ist der Zusammenhang zwischen der eingespeicherten NO_x-Menge in den ersten 800s eines NEDC-Fahrzyklus und der Washcoatbeladung der Washcoatschicht B sowie dem Ceroxid-Anteil in dieser gezeigt. Die Punkte oberhalb der schwarzen Linie entsprechen den erfindungsgemäßen Beispielen mit ausreichenden NO_x-Speichereigenschaften. Der Ceroxid-Anteil in der Washcoatschicht B muss daher mindestens dem mit folgender Formel berechnetem Anteil entsprechen: Mindest-Ceroxid-Anteil in der Washcoatschicht B [%] = 0,1 x Washcoatbeladung B [g/l] + 30.

Beispiel 4

Ein weiterer erfindungsgemäßer Katalysator wird erhalten, wenn man ausgehend von Katalysator K2 des Beispiels 2 eine Ceroxidmenge in der Washcoatschicht B von 40 g/l wählt. Dies entspricht einem Ceroxid-Anteil in der Washcoatschicht B von 64,5%.

Beispiel 5

Ein weiterer erfindungsgemäßer Katalysator wird erhalten, wenn man ausgehend von Katalysator K1 des Beispiels 1 eine Ceroxidmenge in der Washcoatschicht B von 145 g/l wählt. Dies entspricht einem Ceroxid-Anteil

5 in der Washcoatschicht B von 80%.

Beispiel 6

Zur Herstellung eines weiteren erfindungsgemäßen Katalysators wird ein wabenförmiger Keramikträger mit einer ersten Washcoatschicht A

10 beschichtet, die Pt und Pd in Kombination mit einem Magnesium-Aluminium-Mischoxid, Ceroxid in einer Menge 160 g/l, sowie 18 g/l Bariumoxid enthält. Die Beladung von Pt und Pd beträgt dabei 60 g/cft (2,119 g/l) und 6 g/cft (0,212 g/l) und die Gesamtbeladung der Washcoatschicht 258 g/l bezogen auf das Volumen des Keramik-Trägers.

15 Auf die erste Washcoatschicht wird eine weitere Washcoatschicht B aufgebracht, die Pt und Pd sowie Rh geträgert auf einem Lanthan-stabilisiertem Alumina enthält. Die Beladung von Pt, Pd und Rh in dieser Washcoatschicht beträgt 20 g/cft (0,706 g/l), 10 g/cft (0,353 g/l) und 5 g/cft (0,177 g/l). Die Washcoatschicht B enthält außerdem 55 g/l Ceroxid

20 bei einer Washcoatbeladung der Schicht B von 100 g/l.

Patentansprüche

1. Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragkörper,
wobei
- 5 - eine untere Washcoatschicht A Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin enthält und
 - eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und/oder Palladium und keine Erdalkaliverbindung enthält
- 10 und wobei die Washcoatschicht B in einer Menge von 50 bis 200g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vorliegt und der Mindest-Massenanteil in % von Ceroxid in der Washcoatschicht B sich aus der Formel
- $$0,1 \times \text{Menge der Washcoatschicht B in g/l} + 30$$
- 15 errechnet.
2. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Washcoatschicht A Ceroxid in einer Menge von 30 bis 100 g/l enthält.
- 20 3. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, die Washcoatschicht B in einer Menge von 80 bis 130 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vorliegt.
- 25 4. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Massenanteil von Ceroxid in der Washcoatschicht B mindestens 50% beträgt.
- 30 5. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Washcoatschicht B keine Alkaliverbindung enthält.

6. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Washcoatschicht A und die Washcoatschicht B jeweils Platin und Palladium enthält.
- 5 7. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Platin zu Palladium 1:2 bis 20:1 beträgt.
8. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Washcoatschicht A
- 10 Erdalkaliverbindung und/oder Alkaliverbindung in Mengen von 10 bis 50 g/l, bezogen auf das Volumen des Trägers, enthält.
9. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdalkaliverbindung in
- 15 Washcoatschicht A Bariumoxid oder Strontiumoxid ist.
10. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass er
- eine untere Washcoatschicht A, die
- 20
 - o Ceroxid in einer Menge von 30 bis 80 g/l,
 - o Platin und Palladium im Verhältnis 10:1, sowie
 - o Bariumoxid; enthält und- eine obere Washcoatschicht B über der unteren Washcoatschicht A angeordnet ist, die

25
 - o keine Erdalkaliverbindung und keine Alkaliverbindung,
 - o Platin und Palladium im Verhältnis 10:1, sowie
 - o Ceroxid in einer Menge von 40 bis 100 g/l enthält

umfasst, wobei die Washcoatschicht B in Mengen von 80 bis 130 g/l vorliegt und wobei sich die Mengenangabe g/l jeweils auf das Volumen des

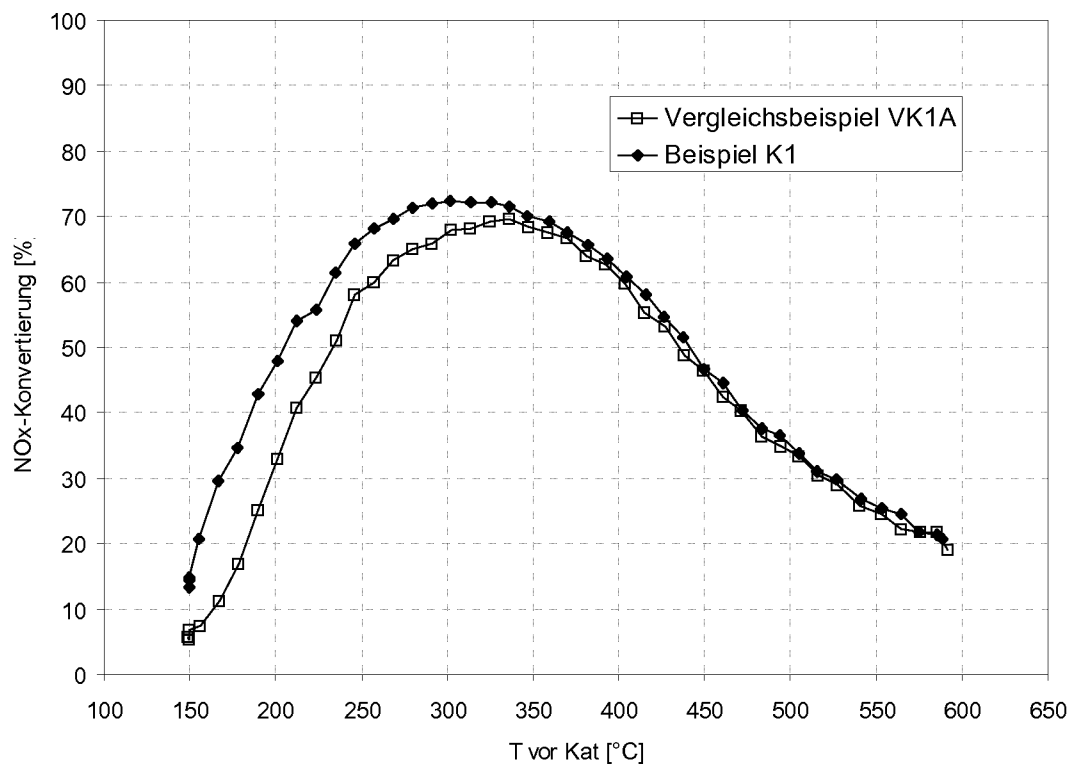
30 Trägers bezieht.

11. Verfahren zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren betrieben werden, dadurch

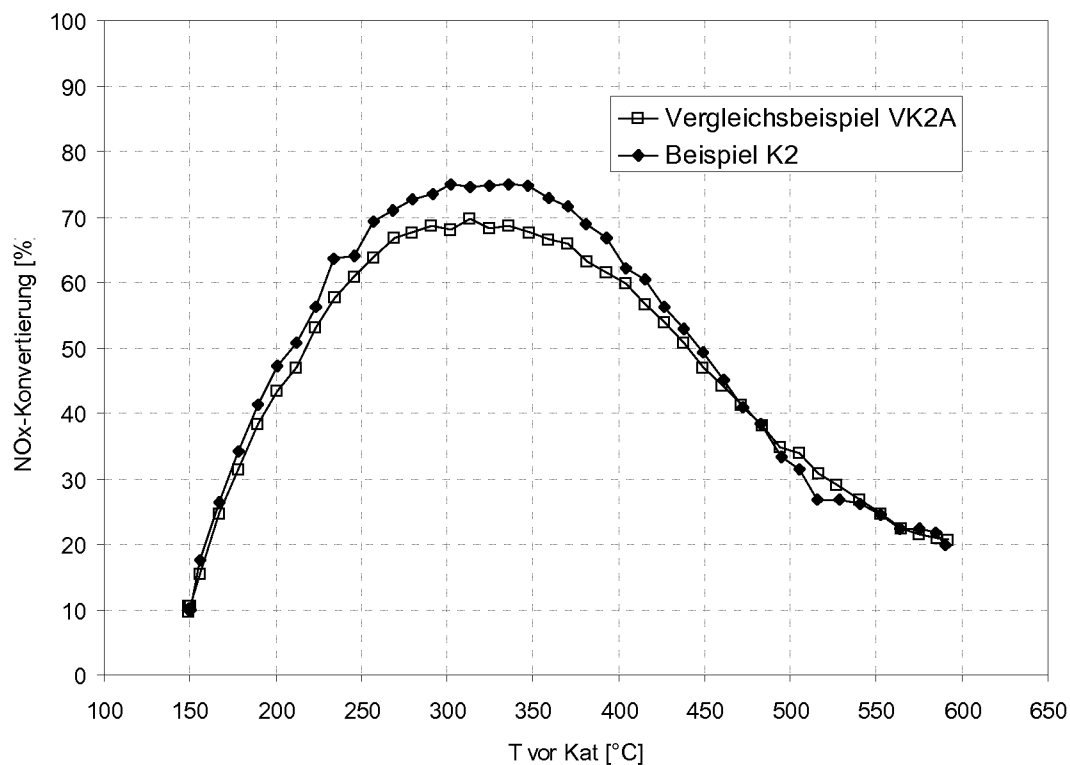
gekennzeichnet, dass das Abgas über einen Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragkörper geleitet wird,

wobei

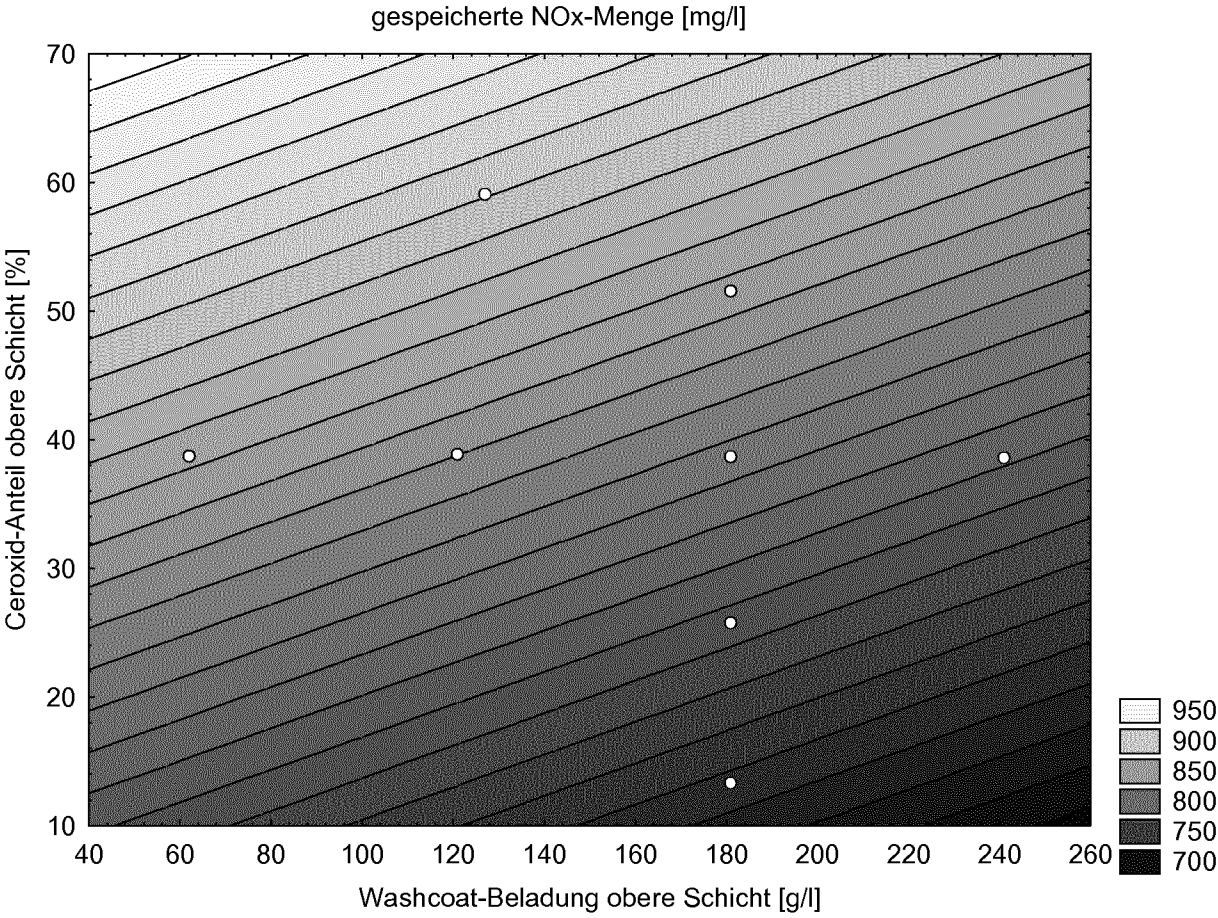
- 5 - eine untere Washcoatschicht A Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin enthält und
- eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und/oder Palladium und keine Erdalkaliverbindung enthält,
- 10 und wobei die Washcoatschicht B in einer Menge von 50 bis 200g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vorliegt und der Mindest-Massenanteil in % von Ceroxid in der Washcoatschicht B sich aus der Formel
- $$0,1 \times \text{Menge der Washcoatschicht B in g/l} + 30$$
- 15 errechnet.



Figur 1



5 Figur 2



Figur 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/053383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D53/94 B01J23/58 B01J23/63 F01N3/08
ADD.

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 B01J F01N

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 885 650 A2 (DEGUSSA [DE] UMICORE AG & CO KG [DE]) 23 December 1998 (1998-12-23) cited in the application pages 4,5,6; claims; examples -----	1,11
A	WO 2012/085564 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BRISLEY ROBERT JAMES [GB]; CAMM KENNETH DAVI) 28 June 2012 (2012-06-28) pages 7,8; claims; example 1 -----	1,11
A	EP 2 404 669 A1 (ICT CO LTD [JP]; INT CATALYST TECHNOLOGY INC [US]) 11 January 2012 (2012-01-11) claims ----- -/-	1,11



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

5 May 2014

Date of mailing of the international search report

14/05/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Polesak, Helmut

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/053383

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 764 459 A2 (FORD MOTOR CO [GB]; FORD WERKE AG [DE]; FORD FRANCE [FR] FORD MOTOR CO) 26 March 1997 (1997-03-26) claims -----	1,11
A	US 2009/320457 A1 (WAN CHUNG Z [US]) 31 December 2009 (2009-12-31) cited in the application -----	1,11
A	WO 2012/029050 A1 (BASF SE [DE]; BASF CHINA CO LTD [CN]; HILGENDORFF MARCUS [DE]) 8 March 2012 (2012-03-08) cited in the application -----	1,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/053383

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0885650	A2	23-12-1998	AR 013112 A1 13-12-2000
		BR 9802036 A 21-12-1999	
		DE 19726322 A1 24-12-1998	
		EP 0885650 A2 23-12-1998	
		JP 4056629 B2 05-03-2008	
		JP H1170332 A 16-03-1999	
WO 2012085564	A1	28-06-2012	EP 2665545 A1 27-11-2013
		JP 2014501613 A 23-01-2014	
		KR 20140015295 A 06-02-2014	
		US 2013336865 A1 19-12-2013	
		WO 2012085564 A1 28-06-2012	
EP 2404669	A1	11-01-2012	CA 2754405 A1 10-09-2010
		CN 102341174 A 01-02-2012	
		EP 2404669 A1 11-01-2012	
		KR 20110129381 A 01-12-2011	
		US 2012027654 A1 02-02-2012	
		WO 2010101219 A1 10-09-2010	
EP 0764459	A2	26-03-1997	DE 69616225 D1 29-11-2001
		DE 69616225 T2 18-04-2002	
		EP 0764459 A2 26-03-1997	
		JP H09103676 A 22-04-1997	
		US 5750082 A 12-05-1998	
US 2009320457	A1	31-12-2009	AR 072401 A1 25-08-2010
		CA 2729241 A1 30-12-2009	
		CN 102089066 A 08-06-2011	
		EP 2303434 A1 06-04-2011	
		JP 2011526203 A 06-10-2011	
		KR 20110025848 A 11-03-2011	
		US 2009320457 A1 31-12-2009	
		WO 2009158453 A1 30-12-2009	
WO 2012029050	A1	08-03-2012	CN 103189138 A 03-07-2013
		EP 2611535 A1 10-07-2013	
		JP 2013536756 A 26-09-2013	
		KR 20130105644 A 25-09-2013	
		WO 2012029050 A1 08-03-2012	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/053383

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01D53/94 B01J23/58 B01J23/63 F01N3/08 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01D B01J F01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 885 650 A2 (DEGUSSA [DE] UMICORE AG & CO KG [DE]) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) in der Anmeldung erwähnt Seiten 4,5,6; Ansprüche; Beispiele -----	1,11
A	WO 2012/085564 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BRISLEY ROBERT JAMES [GB]; CAMM KENNETH DAVI) 28. Juni 2012 (2012-06-28) Seiten 7,8; Ansprüche; Beispiel 1 -----	1,11
A	EP 2 404 669 A1 (ICT CO LTD [JP]; INT CATALYST TECHNOLOGY INC [US]) 11. Januar 2012 (2012-01-11) Ansprüche -----	1,11
-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Mai 2014		14/05/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Polesak, Helmut

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 764 459 A2 (FORD MOTOR CO [GB]; FORD WERKE AG [DE]; FORD FRANCE [FR] FORD MOTOR CO) 26. März 1997 (1997-03-26) Ansprüche -----	1,11
A	US 2009/320457 A1 (WAN CHUNG Z [US]) 31. Dezember 2009 (2009-12-31) in der Anmeldung erwähnt -----	1,11
A	WO 2012/029050 A1 (BASF SE [DE]; BASF CHINA CO LTD [CN]; HILGENDORFF MARCUS [DE]) 8. März 2012 (2012-03-08) in der Anmeldung erwähnt -----	1,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/053383

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0885650	A2	23-12-1998	AR 013112 A1 13-12-2000
			BR 9802036 A 21-12-1999
			DE 19726322 A1 24-12-1998
			EP 0885650 A2 23-12-1998
			JP 4056629 B2 05-03-2008
			JP H1170332 A 16-03-1999
WO 2012085564	A1	28-06-2012	EP 2665545 A1 27-11-2013
			JP 2014501613 A 23-01-2014
			KR 20140015295 A 06-02-2014
			US 2013336865 A1 19-12-2013
			WO 2012085564 A1 28-06-2012
EP 2404669	A1	11-01-2012	CA 2754405 A1 10-09-2010
			CN 102341174 A 01-02-2012
			EP 2404669 A1 11-01-2012
			KR 20110129381 A 01-12-2011
			US 2012027654 A1 02-02-2012
			WO 2010101219 A1 10-09-2010
EP 0764459	A2	26-03-1997	DE 69616225 D1 29-11-2001
			DE 69616225 T2 18-04-2002
			EP 0764459 A2 26-03-1997
			JP H09103676 A 22-04-1997
			US 5750082 A 12-05-1998
US 2009320457	A1	31-12-2009	AR 072401 A1 25-08-2010
			CA 2729241 A1 30-12-2009
			CN 102089066 A 08-06-2011
			EP 2303434 A1 06-04-2011
			JP 2011526203 A 06-10-2011
			KR 20110025848 A 11-03-2011
			US 2009320457 A1 31-12-2009
			WO 2009158453 A1 30-12-2009
WO 2012029050	A1	08-03-2012	CN 103189138 A 03-07-2013
			EP 2611535 A1 10-07-2013
			JP 2013536756 A 26-09-2013
			KR 20130105644 A 25-09-2013
			WO 2012029050 A1 08-03-2012