

(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
26. März 2020 (26.03.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/058265 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 35/00 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) *F01N 3/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/074860

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. September 2019 (17.09.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18194826.6 17. September 2018 (17.09.2018) EP

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

(72) Erfinder: **HOYER, Ruediger**; Ewaldsbakken 11a, 2900 Hellerup (DK). **HANZAWA, Masaya**; Walter-Leiske-Strasse 37, 60320 Frankfurt am Main (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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, 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, ST, 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 FOR REDUCTION OF NITROGEN OXIDES

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR REDUKTION VON STICKOXIDEN

(57) Abstract: The invention relates to a nitrogen oxide storage catalyst, comprising a supporting substrate of length L, which extends between a first end surface a and a second end surface b, and comprising catalytically active material zones A, B and C of different compositions. Material zone A contains platinum or platinum and palladium, one or more alkaline earth compounds and cerium oxide, material zone B contains platinum or platinum and palladium and cerium oxide, and material C platinum contains platinum and palladium and rhodium and cerium oxide. Material zone A extends over a length of 30 - 90% of length L starting from end surface b, and material zone B extends over a length of 10% - 70% of length L starting from end surface a, and material zone C is arranged above material zone A and extends over 30 - 90% of length L starting from end surface b. The invention further relates to a method for converting NOx in exhaust gases from motor vehicles which are operated by means of lean motors.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stickoxidspeicherkatalysator, der ein Trägersubstrat der Länge L, welches sich zwischen einer ersten Stirnfläche a und einer zweiten Stirnfläche b erstreckt, sowie unterschiedlich zusammengesetzte katalytisch aktive Materialzonen A, B und C umfaßt, wobei Materialzone A Platin oder Platin und Palladium, ein oder mehrere Erdalkaliverbindungen sowie Ceroxid enthält Materialzone B Platin oder Platin und Palladium sowie Ceroxid enthält Materialzone C Platin oder Platin und Palladium sowie Rhodium und Ceroxid enthält wobei Materialzone A sich ausgehend von Stirnfläche b auf einer Länge von 30 - 90% der Länge L erstreckt und Materialzone B sich ausgehend von der Stirnfläche a auf einer Länge von 10% - 70% der Länge L erstreckt und Materialzone C über Materialzone A angeordnet ist und sich ausgehend von Stirnfläche b über 30 - 90% der Länge L erstreckt, sowie ein Verfahren zur Konvertierung von NOx in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren betrieben werden.



WO 2020/058265 A1

Katalysator 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-Speicherkatalysatoren, für die auch der Begriff „Lean NO_x Trap“ oder „LNT“ üblich
25 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 Ein weiteres Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen in Gegenwart von Sauerstoff ist die selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren) mittels Ammoniak an einem geeigneten Katalysator. Bei diesem Verfahren werden die aus dem Abgas zu entfernenden Stickoxide mit

20 Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Das als Reduktionsmittel verwendete Ammoniak kann durch Eindosierung einer Ammoniakvorläuferverbindung, wie beispielsweise Harnstoff, Ammoniumcarbamat oder Ammoniumformiat, in den Abgasstrang und anschließende Hydrolyse verfügbar gemacht werden.

25 Als SCR-Katalysatoren können beispielsweise bestimmte Metallausgetauschte Zeolithe verwendet werden, wobei je nach Anwendungsbereich insbesondere Eisen-ausgetauschte β -Zeolithe und Kupfer-ausgetauschte kleinporige Zeolithe, zum Beispiel Chabazite, im

30 Einsatz sind. Als SCR-Katalysatoren sind daneben sogenannte Mischoxid-Katalysatoren in Gebrauch. Dabei handelt es sich insbesondere um Vanadiumoxid, Wolframoxid und gegebenenfalls weitere Oxide enthaltende Verbindungen, die in der Regel als Trägeroxid Titandioxid enthalten.

Zur Erfüllung der Euro 6d und zukünftiger Abgasgesetzgebungen müssen Abgassysteme verwendet werden, die über einen großen Temperaturbereich hohe CO- und NO_x-Konvertierungsraten zeigen. Solche Systeme können eine Kombination aus Stickoxid-Speicherkatalysatoren und SCR-

5 Katalysatoren sein, wobei insbesondere der Stickoxid-Speicherkatalysator hohen Anforderungen genügen muss. So ist besonders bei Stadtfahrten, bei denen die Abgastemperaturen 200°C nicht übersteigen, eine effiziente NO_x-Speicherung und -Umsetzung eine große Herausforderung. Außerdem muss

10 durch den SCR-Katalysator genügend NO₂ zur Verfügung stellen.

Es hat sich bereits in der Vergangenheit gezeigt, dass zum Beispiel Stickoxid-Speicherkatalysatoren dann bestmögliche Aktivität zeigen, wenn die unterschiedlichen Komponenten bzw. Funktionen des Katalysators

15 räumlich getrennt sind und somit unerwünschte Wechselwirkungen vermieden werden.

So offenbart die WO2011/154913 einen Katalysator aus drei auf einem Katalysatorsubstrat übereinanderliegenden Schichten, wobei die unterste Schicht ein Stickoxidspeichermaterial, die mittlere Schicht ein Material zur

20 Umsetzung von Stickoxiden und die obere Schicht einen Kohlenwasserstoff-Speicher enthalten.

Die WO2017/191099 beschreibt einen Katalysator, bei dem auf einem Tragkörper drei Materialzonen in bestimmter Weise angeordnet sind. Weitere Stickoxidspeicher-Katalysatoren aus mindestens zwei Schichten

25 sind in EP0885650 A2, WO2009/158453A1, WO2012/029050 A1, WO2014/108362 A1, WO2017/134065 A1 und WO2017/144426 A1 offenbart.

Es sind aber künftig weiterentwickelte Stickoxidspeicher-Katalysatoren

30 nötig, bei denen besonders NO_x-Speicherung bei niedrigen Temperaturen sowie eine effiziente Desulphatisierung bei niedrigen Temperaturen gewährleistet ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stickoxid-Speicherkatalysator, der ein Trägersubstrat der Länge L, welches sich zwischen einer ersten Stirnfläche a und einer zweiten Stirnfläche b erstreckt, sowie unterschiedlich zusammengesetzte katalytisch aktive Materialzonen A, B und C umfasst,

5 wobei

- Materialzone A Platin oder Platin und Palladium, ein oder mehrere Erdalkaliverbindungen sowie Ceroxid enthält. Die Beladung an Platin oder Platin und Palladium beträgt beispielsweise $20 - 50 \text{ g/ft}^3$ ($0,71 - 1,77 \text{ g/l}$), der Ceroxidgehalt $20 - 70 \text{ g/l}$ bezogen auf das
10 Katalysatorvolumen. Der Erdalkalioxidgehalt liegt beispielsweise bei $10 - 20 \text{ g/l}$ bezogen auf das Katalysatorvolumen.
- Materialzone B Platin oder Platin und Palladium sowie Ceroxid enthält. Die Edelmetallbeladung beträgt beispielsweise $20 - 50 \text{ g/ft}^3$ ($0,71 - 1,77 \text{ g/l}$), der Ceroxidgehalt $60 - 120 \text{ g/l}$ bezogen auf das
15 Katalysatorvolumen.
- Materialzone C Platin oder Platin und Palladium sowie Rhodium und Ceroxid enthält. Die Edelmetallbeladung beträgt beispielsweise $20 - 60 \text{ g/ft}^3$ ($0,71 - 1,12 \text{ g/l}$), der Ceroxidgehalt $60 - 120 \text{ g/l}$ bezogen auf das Katalysatorvolumen.

20 wobei

- Materialzone A sich ausgehend von Stirnfläche b auf einer Länge von $30 - 90\%$, bevorzugt $50 - 80\%$ der Länge L erstreckt und
- Materialzone B sich ausgehend von der Stirnfläche a auf einer Länge von $10\% - 70\%$, bevorzugt $20 - 50\%$ der Länge L erstreckt und
- 25 - Materialzone C über Materialzone A angeordnet ist und sich ausgehend von Stirnfläche b über $30 - 90\%$, bevorzugt $50 - 80\%$ der Länge L erstreckt

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysators umfaßt eine Materialzone D über Materialzone B und C und beinhaltet Platin oder Platin und Palladium mit einem Verhältnis $\text{Pt/Pd} > 5/1$, bevorzugt $\text{Pt/Pd} > 10/1$. Die Beladung an Platin oder Platin und

Palladium beträgt beispielsweise 10 – 40 g/ft³ (0,35 – 1,41 g/l) bezogen auf das Katalysatorvolumen. Bevorzugt erstreckt sich Materialzone D über die gesamte Länge des Katalysators.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält Materialzone A
5 Platin und kein Palladium. Sofern sie jedoch Platin und Palladium enthält, ist das Gewichtsverhältnis Pt/Pd > 2/1, bevorzugt Pt/Pd > 5/1.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält Materialzone B Platin und kein Palladium. Sofern sie jedoch Platin und Palladium enthält, ist das Gewichtsverhältnis Pt/Pd > 2/1, bevorzugt Pt/Pd > 5/1.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält Materialzone C Platin und Rhodium und kein Palladium.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält Materialzone D Platin und kein Palladium.

Als Erdalkaliverbindung in der Materialzone A kommen insbesondere Oxide,
15 Carbonate und/oder Hydroxide von Magnesium, Strontium und/oder Barium in Frage, besonders Magnesiumoxid und Bariumoxid.

In allen Materialzonen liegen die Edelmetalle Platin bzw. Platin und Palladium üblicherweise auf geeigneten Trägermaterialien vor. Als solche werden insbesondere Oxide mit einer BET-Oberfläche von 30 bis 250 m²/g,
20 bevorzugt von 100 bis 200 m²/g (bestimmt nach DIN 66132) verwendet, beispielsweise Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, aber auch Mischoxide wie beispielsweise Aluminium-Silizium-Mischoxide und Cer-Zirkon-Mischoxide.

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird als Trägermaterial
25 für die Edelmetalle Platin bzw. Platin und Palladium Aluminiumoxid verwendet, insbesondere solches, das durch 1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-%, Lanthanoxid stabilisiert ist.

Das eingesetzte Ceroxid kann handelsüblicher Qualität sein, d.h. einen Ceroxid-Anteil von 90 bis 100 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt ist Ceroxid,
30 das auch nach einer Kalzinierung von 6 Stunden bei 1150°C noch eine Oberfläche vom mindestens 10 m²/g aufweist. Ceroxid mit diesen

Oberflächeneigenschaften ist bekannt und zum Beispiel in EP 1 527 018 B1 beschrieben.

Die Aufbringung der katalytisch aktiven Materialzonen A, B, C und D auf den
5 Tragkörper mit der gewünschten Zonenlänge erfolgt nach den üblichen
Tauchbeschichtungsverfahren 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
10 hinreichend bekannt.

Die dafür notwendigen Beschichtungssuspensionen können nach dem
Fachmann bekannten Verfahren erhalten werden. So werden die
Bestandteile der einzelnen Materialzonen in den entsprechenden Mengen in
Wasser aufgeschlämmt und in einer geeigneten Mühle, insbesondere einer
15 Kugelmühle, auf eine Teilchengröße von $d_{50} = 3$ bis $5 \mu\text{m}$ gemahlen.
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
20 Temperaturen von circa 200 bis 450°C , ohne dass die NO_x -Konvertierung
bei 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
25 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 erfindungsgemäßen
Stickoxid-Speicherkatalysator von Stirnfläche a in Richtung Stirnfläche b
geleitet wird.

30

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen und Figuren erläutert.

Vergleichsbeispiel 1 - Referenzkatalysator RK1:

- Zur Herstellung des Referenzkatalysators werden zunächst 1,17g/l Pt aus einer Platinsalzlösung in einer wässrigen Suspension auf 20g/l Aluminiumoxid adsorbiert. Anschließend werden 50g/l Ceroxid, 0,12 g/l Pd als Pd-Nitrat sowie 2,5 g/l Magnesiumoxid als Magnesium-Acetat zur
- 5 Suspension gegeben. Zusätzlich werden 125g/l eines mit 10 Gewichts-% CeO₂ und 17 Gewichts-% BaO belegtem Magnesiumaluminat zur Suspension gegeben. 199 g/l dieser Washcoatsuspension werden als Materialzone A auf den Träger aufgebracht. Anschließend wird der Katalysator getrocknet und 2h bei 550°C getempert.
- 10 Zur Herstellung der Materialzone C werden zunächst 1,17 g/l Pt in einer wässrigen Lösung auf 20 g/l Aluminiumoxid adsorbiert. Anschließend werden 90 g/l Ceroxid sowie 0,12 g/l Pd und 0,18g/l Rh als Nitrate zur Suspension hinzugefügt. 112 g/l dieser Suspension werden als Materialzone C auf die bereits vorhandene Materialzone A aufgebracht. Anschließend wird
- 15 der Katalysator getrocknet und 2h bei 550°C getempert.

Vergleichsbeispiel 2 - Referenzkatalysator RK2:

- Zur Herstellung dieses Katalysators wird auf Katalysator RK1 zusätzlich eine Materialzone D aufgebracht, die Platin und Palladium auf
- 20 Aluminiumoxidträgerpulver enthält, oberhalb von Materialzone A angeordnet ist und sich über die gesamte Länge L erstreckt.

Beispiel 1 - Erfindungsgemäßer Katalysator K1:

- Zur Präparation des erfindungsgemäßen Katalysators K1 wird der Washcoat für Materialzone A lediglich über 2/3 der Länge des Substrates von der
- 25 Stirnfläche b aus aufgebracht.
- Der Washcoat C wird in einen Washcoat C1 und C2 aufgeteilt, wobei der Washcoat C1 dem Washcoat für Materialzone C entspricht. Der Washcoat C2 unterscheidet sich vom Washcoat C1 nur darin, dass er kein Rhodium
- 30 enthält.
- Von der Stirnfläche a aus wird daraufhin Washcoat C2 über 1/3 der Länge des Substrates aufgebracht und bildet somit Materialzone B. Anschließend

erfolgt die Beschichtung mit Washcoat C1 von der Stirnfläche b aus über 2/3 der Länge des Trägers und bildet somit Materialzone C.

Beispiel 2 - Erfindungsgemäßer Katalysator K2:

Zur Herstellung dieses Katalysators wird auf Katalysator K1 zusätzlich eine
 5 Materialzone D aufgebracht, die Platin und Palladium auf Aluminiumoxidträgerpulver enthält, oberhalb von Materialzone B und C angeordnet ist und sich über die gesamte Länge L erstreckt.

Zur Testung der Katalysatoraktivität werden die Proben zunächst für 16h
 10 einer thermischen Vorbehandlung bei 800°C in einer Atmosphäre aus 10% Sauerstoff, 10% Wasser und 80% Stickstoff ausgesetzt.

Vor der Katalysatorrestung wird der Katalysator zunächst unter mageren Abgasbedingungen aus 8% Sauerstoff, 10% Wasser und 10% Kohlenstoffdioxid sowie dem Rest aus Stickstoff auf 650°C aufgeheizt. Dort
 15 wird der Katalysator zunächst für 100s mit 10 Zyklen mit 10s fettem Abgas bestehend aus 2% CO in Stickstoff und 10s magerem Abgas aus 1% O₂ in Stickstoff konditioniert. Nach Abkühlung auf 350°C in Stickstoff wird der Katalysator ein weiteres Mal mit 3 Zyklen aus 20s fettem und 20s magerem Abgas wie eben beschrieben konditioniert. Dann wird in Stickstoff auf die
 20 Temperatur abgekühlt, bei der die NO_x-Speicherfähigkeit getestet werden soll.

Anschließend wird ein Gasgemisch mit einer NO_x-Konzentration $c(\text{NO}_{x\text{in}})$ wie in Tabelle 1 aufgeführt über den Katalysator geleitet und mittels FTIR
 25 die NO_x-Konzentration im Gasstrom hinter dem Katalysator $c(\text{NO}_{x\text{out}})$ gemessen.

Die NO_x-Einspeicherungsrate berechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{NO}_x\text{-Einspeicherungsrate [\%]} = 100 \times (c(\text{NO}_{x\text{in}}) - c(\text{NO}_{x\text{out}})) / c(\text{NO}_{x\text{out}})$$

| | |
|-----------------------|-------|
| | mager |
| GHSV [1/h] | 30000 |
| NO [ppm] | 500 |
| NO ₂ [ppm] | 0 |
| O ₂ [vol%] | 8 |
| CO [vol%] | 0 |

| | |
|---|----|
| H ₂ [vol%] | 0 |
| HC [ppm C3] (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈) | 0 |
| CO ₂ [vol%] | 10 |
| H ₂ O [vol%] | 10 |

Tabelle 1

Figur 1 zeigt die NO_x-Einspeicherungsrate als Funktion der bereits gespeicherten NO_x-Menge für eine Betriebstemperatur der Katalysatoren von 150°C (obere Graphik), 250°C (mittlere Graphik) und 350°C (untere Graphik), wobei die Temperatur vor dem Katalysator gemessen wird. K1 ist mit offenen Quadraten, K2 offenen Rauten, RK1 mit vollen Quadraten und RK2 mit vollen Rauten dargestellt.

Wie zu erkennen ist, weisen die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei identischer NO_x-Beladung eine höhere NO_x-Einspeicherungsrate R auf, wobei gilt:

$$R_{K2} > R_{K1} > R_{RK2} > R_{RK1}$$

Die gleichen Katalysatoren werden mit 1 g Schwefel pro Liter Katalysatorvolumen durch Zugabe von SO₂ in den Gasstrom belegt. Dazu wird die Katalysatorprobe auf 350°C aufgeheizt und so lange mit einer Gasmischung aus 100ppm SO₂, 10% O₂, 10% H₂O und 10% CO₂ in Stickstoff beaufschlagt, bis die entsprechende Schwefelmenge erreicht ist. Anschließend wird der Katalysator mit einer Aufheizrate von 10 K/min unter der in Tabelle 2 gezeigten Gasatmosphäre aufgeheizt, wobei im Wechsel 15s fettes Abgas und 5s mageres Abgas beaufschlagt wird, und das freigesetzte H₂S und SO₂ mit einem Massenspektrometer gemessen.

| | mager | fett |
|---|--------------|--------------|
| GHSV [1/h] | 50000 | 50000 |
| NO [ppm] | 0 | 0 |
| H ₂ [vol%] | 0 | 1,3 |
| O ₂ [vol%] | 8 | 0 |
| CO [vol%] | 0 | 4 |
| HC [ppm C3] (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈) | 50 (33 / 17) | 50 (33 / 17) |
| CO ₂ [vol%] | 10 | 10 |
| H ₂ O [vol%] | 10 | 10 |

Tabelle 2

Figur 2 zeigt die freigegebene Schwefelmenge als Funktion der Temperatur. Die Katalysatorzuordnung zu den Kurven entspricht der von Figur 1.

Die freigesetzte Schwefelmenge m_s bei gleicher Temperatur ist ein Maß für die Entschwefelbarkeit, wobei sich für 600°C aus Figur 2 folgendes Ergebnis

5 ergibt:

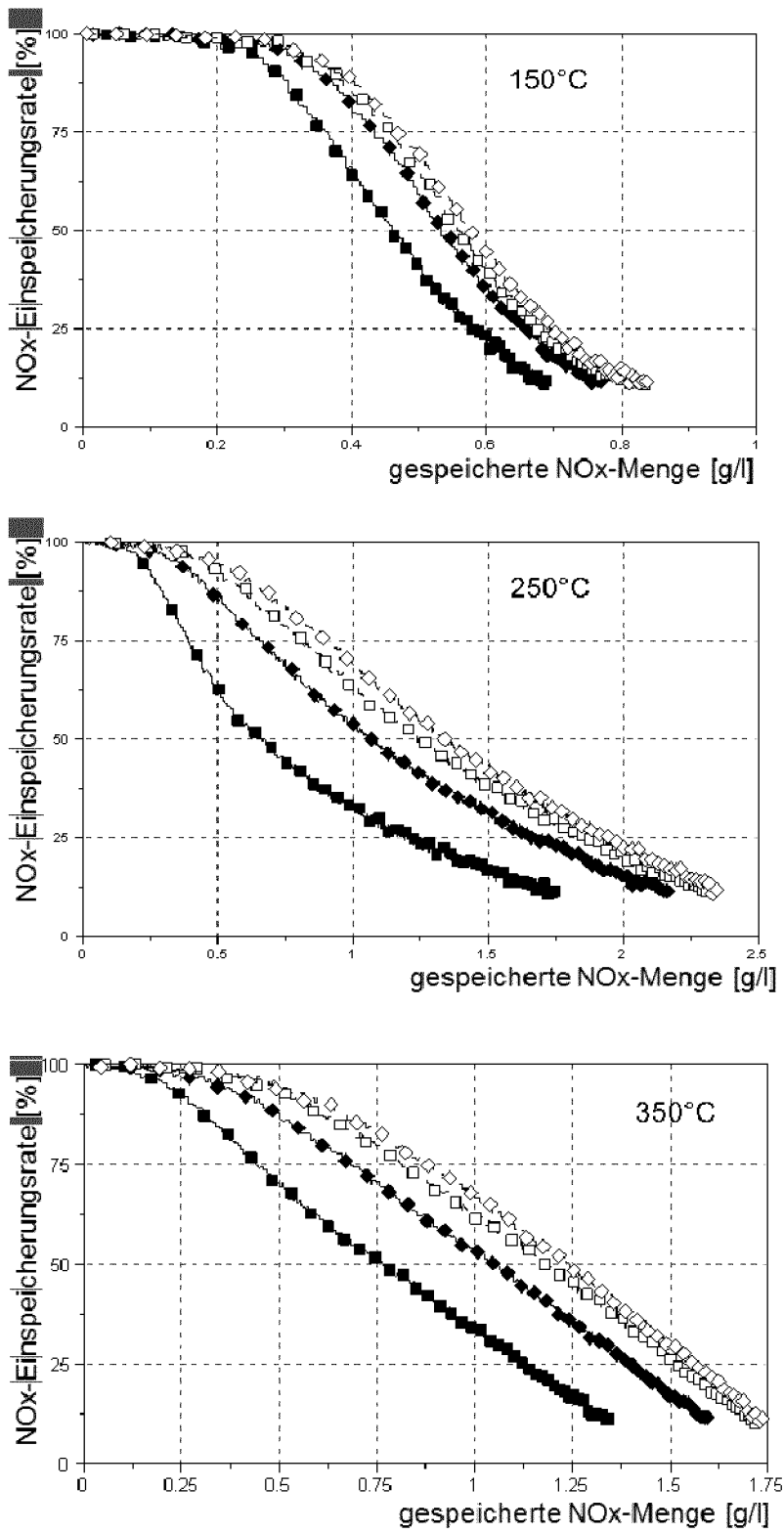
$$m_{K1} > m_{K2} > m_{RK1} > m_{RK2}$$

Es zeigt sich also, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine höhere NO_x-Einspeicherungsrate bei besserer Entschwefelbarkeit als die Referenzkatalysatoren aufweisen.

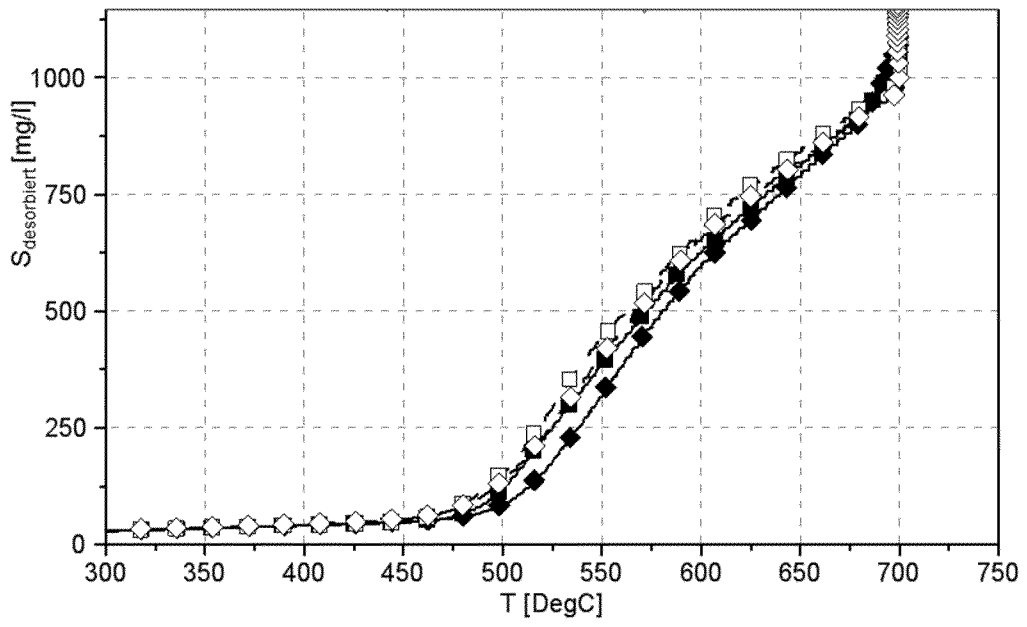
Ansprüche

1. Katalysator, der ein Trägersubstrat der Länge L, welches sich zwischen einer ersten Stirnfläche a und einer zweiten Stirnfläche b erstreckt,
5 sowie unterschiedlich zusammengesetzte katalytisch aktive Materialzonen A, B und C umfasst, wobei
- Materialzone A Platin oder Platin und Palladium, ein oder mehrere Erdalkaliverbindungen sowie Ceroxid enthält
 - Materialzone B Platin oder Platin und Palladium sowie Ceroxid
10 enthält
 - Materialzone C Platin oder Platin und Palladium sowie Rhodium und Ceroxid enthält
- wobei
- Materialzone A sich ausgehend von Stirnfläche b auf einer Länge von
15 30 - 90% der Länge L erstreckt und
 - Materialzone B sich ausgehend von der Stirnfläche a auf einer Länge von 10% - 70% der Länge L erstreckt und
 - Materialzone C über Materialzone A angeordnet ist und sich ausgehend von Stirnfläche b über 30 - 90% der Länge L erstreckt
20
2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Materialzone D über Materialzone B und C aufweist, welche sich über mindestens 50% der gesamten Länge L erstreckt und Platin oder Platin und Palladium mit einem Verhältnis Pt/Pd > 5/1 enthält
25
3. Katalysator gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Materialzone A Platin und kein Palladium enthält.
4. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
30 gekennzeichnet, dass Materialzone B Platin und kein Palladium enthält.

5. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Materialzone C Platin und Rhodium und kein Palladium enthält.
- 5 6. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Materialzone D Platin und kein Palladium enthält.
7. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Materialzone A Ceroxid und als Erdalkali-
10 verbindung Bariumoxid und kein Magnesiumoxid enthält.
8. Verfahren zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren betrieben werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Abgas über einen Katalysator gemäß einem
15 oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 geleitet wird.



Figur 1



Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/074860

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|--|
| <i>B01J 35/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/63</i> (2006.01)i; <i>B01D 53/94</i> (2006.01)i; <i>F01N 3/08</i> (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; B01D; 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. |
| A | US 2013150236 A1 (AOKI YUKI [JP]) 13 June 2013 (2013-06-13) paragraphs [0073], [0079], [0085] example 1 figure 3 | 1-8 |
| A | US 2013310248 A1 (AOKI YUKI [JP] ET AL) 21 November 2013 (2013-11-21) paragraphs [0024], [0029] - [0041], [0050] figure 1 | 1-8 |
| A | US 2018195425 A1 (LI YUEJIN [US] ET AL) 12 July 2018 (2018-07-12) paragraphs [0016], [0018], [0043], [0065], [0067], [0071], [0089], [0100] figure 33 | 1-8 |
| A | US 2017096923 A1 (CHIFFEY ANDREW FRANCIS [GB] ET AL) 06 April 2017 (2017-04-06) paragraphs [0079] - [0087], [0113] - [0118], [0127], [0134], [0138] figure 2 | 1-8 |
| <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 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 01 October 2019 | | Date of mailing of the international search report 08 October 2019 |
| Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016 | | Authorized officer Hackenberg, Stefan Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/074860

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 2015202572 A1 (CHIFFEY ANDREW FRANCIS [GB] ET AL) 23 July 2015 (2015-07-23) paragraphs [0009], [0035] - [0037], [0045], [0049], [0054], [0081], [0082], [0093], [0096], [0144] figures 7-9 | 1-8 |
| A | US 2006117736 A1 (TWIGG MARTYN V [GB]) 08 June 2006 (2006-06-08) paragraphs [0014] - [0022], [0028] | 1-8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/074860

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|--------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| US | 2013150236 | A1 | 13 June 2013 | CN | 103157516 | A | 19 June 2013 |
| | | | | JP | 5720949 | B2 | 20 May 2015 |
| | | | | JP | 2013119075 | A | 17 June 2013 |
| | | | | US | 2013150236 | A1 | 13 June 2013 |
| US | 2013310248 | A1 | 21 November 2013 | CN | 103338863 | A | 02 October 2013 |
| | | | | EP | 2667967 | A1 | 04 December 2013 |
| | | | | JP | 5287884 | B2 | 11 September 2013 |
| | | | | JP | 2012152702 | A | 16 August 2012 |
| | | | | US | 2013310248 | A1 | 21 November 2013 |
| | | | | WO | 2012101505 | A1 | 02 August 2012 |
| US | 2018195425 | A1 | 12 July 2018 | BR | 112017028424 | A2 | 28 August 2018 |
| | | | | CA | 2991061 | A1 | 05 January 2017 |
| | | | | CN | 107921416 | A | 17 April 2018 |
| | | | | EP | 3317013 | A1 | 09 May 2018 |
| | | | | JP | 2018528847 | A | 04 October 2018 |
| | | | | KR | 20180015292 | A | 12 February 2018 |
| | | | | RU | 2018103761 | A | 01 August 2019 |
| | | | | US | 2018195425 | A1 | 12 July 2018 |
| | | | | WO | 2017004414 | A1 | 05 January 2017 |
| | | | | US | 2017096923 | A1 | 06 April 2017 |
| DE | 102016118809 | A1 | 20 April 2017 | | | | |
| EP | 3334913 | A1 | 20 June 2018 | | | | |
| GB | 2545298 | A | 14 June 2017 | | | | |
| JP | 2018537268 | A | 20 December 2018 | | | | |
| KR | 20180064406 | A | 14 June 2018 | | | | |
| US | 2017096923 | A1 | 06 April 2017 | | | | |
| WO | 2017060694 | A1 | 13 April 2017 | | | | |
| US | 2015202572 | A1 | 23 July 2015 | CN | 105934274 | A | 07 September 2016 |
| | | | | CN | 106413887 | A | 15 February 2017 |
| | | | | CN | 106413892 | A | 15 February 2017 |
| | | | | DE | 102015100984 | A1 | 23 July 2015 |
| | | | | DE | 102015100985 | A1 | 30 July 2015 |
| | | | | DE | 102015100986 | A1 | 23 July 2015 |
| | | | | EP | 3096872 | A1 | 30 November 2016 |
| | | | | EP | 3096875 | A1 | 30 November 2016 |
| | | | | EP | 3096878 | A1 | 30 November 2016 |
| | | | | GB | 2522555 | A | 29 July 2015 |
| | | | | GB | 2522556 | A | 29 July 2015 |
| | | | | GB | 2522557 | A | 29 July 2015 |
| | | | | GB | 2546195 | A | 12 July 2017 |
| | | | | GB | 2546196 | A | 12 July 2017 |
| | | | | GB | 2546197 | A | 12 July 2017 |
| | | | | GB | 2546198 | A | 12 July 2017 |
| | | | | GB | 2549008 | A | 04 October 2017 |
| | | | | GB | 2549009 | A | 04 October 2017 |
| | | | | GB | 2549010 | A | 04 October 2017 |
| | | | | JP | 6475255 | B2 | 27 February 2019 |
| | | | | JP | 2017505226 | A | 16 February 2017 |
| | | | | JP | 2017505711 | A | 23 February 2017 |
| JP | 2017508606 | A | 30 March 2017 | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/074860

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| | | JP 2019089064 A | 13 June 2019 |
| | | KR 20160111965 A | 27 September 2016 |
| | | KR 20160111966 A | 27 September 2016 |
| | | KR 20160135708 A | 28 November 2016 |
| | | RU 2016133222 A | 05 March 2018 |
| | | RU 2016134042 A | 01 March 2018 |
| | | RU 2016134195 A | 28 February 2018 |
| | | US 2015202572 A1 | 23 July 2015 |
| | | US 2015202600 A1 | 23 July 2015 |
| | | US 2015202611 A1 | 23 July 2015 |
| | | US 2017216770 A1 | 03 August 2017 |
| | | US 2018065084 A1 | 08 March 2018 |
| | | US 2018065085 A1 | 08 March 2018 |
| | | US 2018353902 A1 | 13 December 2018 |
| | | US 2018353903 A1 | 13 December 2018 |
| | | US 2019262772 A1 | 29 August 2019 |
| | | WO 2015110817 A1 | 30 July 2015 |
| | | WO 2015110818 A1 | 30 July 2015 |
| | | WO 2015110819 A1 | 30 July 2015 |
| US | 2006117736 A1 | 08 June 2006 | |
| | | EP 1549419 A1 | 06 July 2005 |
| | | JP 2006512534 A | 13 April 2006 |
| | | US 2006117736 A1 | 08 June 2006 |
| | | WO 2004030798 A1 | 15 April 2004 |

| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J35/00 B01J23/63 B01D53/94 F01N3/08 ADD. | | |
|---|--|---|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J B01D 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. |
| A | US 2013/150236 A1 (AOKI YUKI [JP]) 13. Juni 2013 (2013-06-13) Absätze [0073], [0079], [0085] Beispiel 1 Abbildung 3 | 1-8 |
| A | US 2013/310248 A1 (AOKI YUKI [JP] ET AL) 21. November 2013 (2013-11-21) Absätze [0024], [0029] - [0041], [0050] Abbildung 1 | 1-8 |
| A | US 2018/195425 A1 (LI YUEJIN [US] ET AL) 12. Juli 2018 (2018-07-12) Absätze [0016], [0018], [0043], [0065], [0067], [0071], [0089], [0100] Abbildung 3 | 1-8 |
| | ----- -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 1. Oktober 2019 | | 08/10/2019 |
| 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 Hackenberg, Stefan |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | US 2017/096923 A1 (CHIFFEY ANDREW FRANCIS [GB] ET AL) 6. April 2017 (2017-04-06) Absätze [0079] - [0087], [0113] - [0118], [0127], [0134], [0138] Abbildung 2 ----- | 1-8 |
| A | US 2015/202572 A1 (CHIFFEY ANDREW FRANCIS [GB] ET AL) 23. Juli 2015 (2015-07-23) Absätze [0009], [0035] - [0037], [0045], [0049], [0054], [0081], [0082], [0093], [0096], [0144] Abbildungen 7-9 ----- | 1-8 |
| A | US 2006/117736 A1 (TWIGG MARTYN V [GB]) 8. Juni 2006 (2006-06-08) Absätze [0014] - [0022], [0028] ----- | 1-8 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/074860

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2013150236 A1 | 13-06-2013 | CN 103157516 A | 19-06-2013 |
| | | JP 5720949 B2 | 20-05-2015 |
| | | JP 2013119075 A | 17-06-2013 |
| | | US 2013150236 A1 | 13-06-2013 |
| US 2013310248 A1 | 21-11-2013 | CN 103338863 A | 02-10-2013 |
| | | EP 2667967 A1 | 04-12-2013 |
| | | JP 5287884 B2 | 11-09-2013 |
| | | JP 2012152702 A | 16-08-2012 |
| | | US 2013310248 A1 | 21-11-2013 |
| | | WO 2012101505 A1 | 02-08-2012 |
| US 2018195425 A1 | 12-07-2018 | BR 112017028424 A2 | 28-08-2018 |
| | | CA 2991061 A1 | 05-01-2017 |
| | | CN 107921416 A | 17-04-2018 |
| | | EP 3317013 A1 | 09-05-2018 |
| | | JP 2018528847 A | 04-10-2018 |
| | | KR 20180015292 A | 12-02-2018 |
| | | RU 2018103761 A | 01-08-2019 |
| | | US 2018195425 A1 | 12-07-2018 |
| | | WO 2017004414 A1 | 05-01-2017 |
| | | US 2017096923 A1 | 06-04-2017 |
| DE 102016118809 A1 | 20-04-2017 | | |
| EP 3334913 A1 | 20-06-2018 | | |
| GB 2545298 A | 14-06-2017 | | |
| JP 2018537268 A | 20-12-2018 | | |
| KR 20180064406 A | 14-06-2018 | | |
| US 2017096923 A1 | 06-04-2017 | | |
| WO 2017060694 A1 | 13-04-2017 | | |
| US 2015202572 A1 | 23-07-2015 | CN 105934274 A | 07-09-2016 |
| | | CN 106413887 A | 15-02-2017 |
| | | CN 106413892 A | 15-02-2017 |
| | | DE 102015100984 A1 | 23-07-2015 |
| | | DE 102015100985 A1 | 30-07-2015 |
| | | DE 102015100986 A1 | 23-07-2015 |
| | | EP 3096872 A1 | 30-11-2016 |
| | | EP 3096875 A1 | 30-11-2016 |
| | | EP 3096878 A1 | 30-11-2016 |
| | | GB 2522555 A | 29-07-2015 |
| | | GB 2522556 A | 29-07-2015 |
| | | GB 2522557 A | 29-07-2015 |
| | | GB 2546195 A | 12-07-2017 |
| | | GB 2546196 A | 12-07-2017 |
| | | GB 2546197 A | 12-07-2017 |
| | | GB 2546198 A | 12-07-2017 |
| | | GB 2549008 A | 04-10-2017 |
| | | GB 2549009 A | 04-10-2017 |
| | | GB 2549010 A | 04-10-2017 |
| | | JP 6475255 B2 | 27-02-2019 |
| | | JP 2017505226 A | 16-02-2017 |
| | | JP 2017505711 A | 23-02-2017 |
| | | JP 2017508606 A | 30-03-2017 |
| | | JP 2019089064 A | 13-06-2019 |
| KR 20160111965 A | 27-09-2016 | | |
| KR 20160111966 A | 27-09-2016 | | |
| KR 20160135708 A | 28-11-2016 | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/074860

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| | | RU 2016133222 A | 05-03-2018 |
| | | RU 2016134042 A | 01-03-2018 |
| | | RU 2016134195 A | 28-02-2018 |
| | | US 2015202572 A1 | 23-07-2015 |
| | | US 2015202600 A1 | 23-07-2015 |
| | | US 2015202611 A1 | 23-07-2015 |
| | | US 2017216770 A1 | 03-08-2017 |
| | | US 2018065084 A1 | 08-03-2018 |
| | | US 2018065085 A1 | 08-03-2018 |
| | | US 2018353902 A1 | 13-12-2018 |
| | | US 2018353903 A1 | 13-12-2018 |
| | | US 2019262772 A1 | 29-08-2019 |
| | | WO 2015110817 A1 | 30-07-2015 |
| | | WO 2015110818 A1 | 30-07-2015 |
| | | WO 2015110819 A1 | 30-07-2015 |
| ----- | | | |
| US 2006117736 A1 | 08-06-2006 | EP 1549419 A1 | 06-07-2005 |
| | | JP 2006512534 A | 13-04-2006 |
| | | US 2006117736 A1 | 08-06-2006 |
| | | WO 2004030798 A1 | 15-04-2004 |
| ----- | | | |