

(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2018-503511

(P2018-503511A)

(43) 公表日 平成30年2月8日(2018.2.8)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
B01J 35/10 (2006.01)	B01J 35/10	301F	3G091
B01J 37/02 (2006.01)	B01J 37/02	301B	4D148
B01J 35/04 (2006.01)	B01J 37/02	301C	4G169
B01J 29/76 (2006.01)	B01J 35/04	301E	
B01J 23/63 (2006.01)	B01J 29/76	A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く

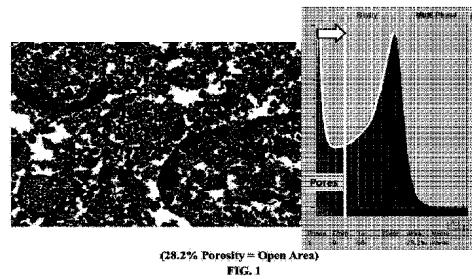
(21) 出願番号	特願2017-537427 (P2017-537427)	(71) 出願人	505470786 ビーエーエスエフ コーポレーション アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O 7932、フローラム パーク、パーク アヴェニュー、100
(86) (22) 出願日	平成28年1月15日 (2016.1.15)	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(85) 翻訳文提出日	平成29年8月30日 (2017.8.30)	(74) 代理人	100098501 弁理士 森田 拓
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/013577	(74) 代理人	100116403 弁理士 前川 純一
(87) 國際公開番号	W02016/115451	(74) 代理人	100135633 弁理士 二宮 浩康
(87) 國際公開日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		
(31) 優先権主張番号	62/104,109		
(32) 優先日	平成27年1月16日 (2015.1.16)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノサイズの機能性結合剤

## (57) 【要約】

基材を含み、前記基材上にウォッシュコートを有し、前記ウォッシュコートは、第1の平均(D50)粒径を有する触媒成分、および、約10nm～約1000nmの範囲内の第2の平均(D50)粒径を有する機能性結合剤成分を含有し、前記第1の平均(D50)粒径対前記第2の平均(D50)粒径の比は約10超：1である、触媒物品が記載される。前記触媒物品は、エンジンからの排ガス流を浄化する方法およびシステムにおいて有用である。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

燃焼機関の排ガス浄化のための触媒物品であって、基材を含み、前記基材上にウォッシュコートを有し、前記ウォッシュコートは、第1の平均(D50)粒径を有する触媒成分、および約10nm～約1000nmの第2の平均(D50)粒径を有する機能性結合剤成分を含有し、前記第1の平均(D50)粒径対前記第2の平均(D50)粒径の比は約10超：1である、前記触媒物品。

**【請求項 2】**

前記機能性結合剤成分は、ゼオライト、ペロブスカイト、スピネル、それらの複合物および組み合わせからなる群から選択される構造を有する、請求項1に記載の触媒物品。 10

**【請求項 3】**

前記機能性結合剤は、遷移金属酸化物、希土類金属酸化物およびそれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物を含む、請求項2に記載の触媒物品。

**【請求項 4】**

前記遷移金属酸化物は、酸化ジルコニアム、酸化銅、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化マンガンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物を含む、請求項3に記載の触媒物品。

**【請求項 5】**

前記希土類金属酸化物は、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化イットリウム、酸化プラセオジムおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物を含む、請求項3に記載の触媒物品。 20

**【請求項 6】**

前記複合物は、一般式 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ を有する固溶体のセリア／ジルコニアを含む、請求項2に記載の触媒物品。

**【請求項 7】**

前記ウォッシュコートが、走査型電子顕微鏡(SEM)によって測定される約10%～約50%の範囲内の多孔度を有する、請求項1に記載の触媒物品。

**【請求項 8】**

前記ウォッシュコートが、約20%～約30%の範囲内の多孔度を有する、請求項7に記載の触媒物品。 30

**【請求項 9】**

前記触媒成分は、 $d_{10}$ が1.0μm超であり、 $d_{50}$ が約3μm～約5μmであり、且つ $d_{90}$ が約9μm～約13μmである粒径分布を有する、請求項1に記載の触媒物品。

**【請求項 10】**

前記触媒成分が、SCR触媒、TWC触媒、ディーゼル酸化触媒(DOC)または触媒化ストーフィルタ(CSF)からなる群から選択される、請求項1に記載の触媒物品。

**【請求項 11】**

前記触媒成分が、高表面積の金属酸化物担体と、白金族金属(PGM)、卑金属(BM)、酸素貯蔵成分(OSC)、分子ふるいおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される成分とを含む、請求項1に記載の触媒物品。 40

**【請求項 12】**

前記高表面積の金属酸化物担体がアルミナを含み、且つ前記機能性結合剤がセリア含有酸素貯蔵成分(OSC)を含み、前記アルミナ対OSCの質量比は約0.5対約10.0である、請求項11に記載の触媒物品。

**【請求項 13】**

前記機能性結合剤成分が白金族金属を実質的に含まない、請求項1に記載の触媒物品。

**【請求項 14】**

前記基材がハニカム基材である、請求項1に記載の触媒物品。

**【請求項 15】**

前記ハニカム基材がウォールフローフィルタを含む、請求項14に記載の触媒物品。 50

**【請求項 16】**

前記ハニカム基材がフロースルーベースを含む、請求項14に記載の触媒物品。

**【請求項 17】**

前記機能性結合剤成分が、固形分に基づき約0.5質量%～約40質量%のウォッシュコートを含む、請求項1に記載の触媒物品。

**【請求項 18】**

前記第2の平均(D50)粒径が、約10～約40nmである、請求項17に記載の触媒物品。

**【請求項 19】**

排ガスと、請求項1に記載の触媒物品とを接触させることを含む、排ガスの浄化方法。 10

**【請求項 20】**

$d_{10}$ が約1.0μm超であり、 $d_{50}$ が約3μm～約5μmであり、且つ $d_{90}$ が約9μm～約13μmである第1の粒径分布を有する、場合により粉碎された第1の触媒成分を準備すること、

$d_{10}$ が約1.0μm超であり、 $d_{50}$ が約3μm～約5μmであり、且つ $d_{90}$ が約9μm～約13μmである第2の粒径分布を有する、場合により粉碎された第2の触媒成分を準備すること、

前記第1の触媒成分と前記第2の触媒成分とを、水溶液中で混合して、第1の平均(D50)粒径を有する触媒成分をもたらすこと、および

前記触媒成分の水溶液と機能性結合剤成分とを合わせて、ウォッシュコートをもたらすこと 20

を含む、ウォッシュコートの製造方法であって、前記機能性結合剤成分は約10nm～約1000nmの第2の平均(D50)粒径を有し、前記第1の平均(D50)粒径対前記第2の平均(D50)粒径の比は、約10超：1である、前記方法。

**【請求項 21】**

前記第1の触媒成分が、高表面積の金属酸化物担体を含む、請求項20に記載の方法。

**【請求項 22】**

前記第2の触媒成分が、酸素貯蔵成分(OSC)を含む、請求項21に記載の方法。

**【請求項 23】**

前記高表面積の金属酸化物担体がアルミナを含む、請求項21に記載の方法。 30

**【請求項 24】**

前記高表面積の金属酸化物担体がアルミナを含み、且つ、アルミナ対OSCの比が約0.5対約10.0である、請求項22に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は一般に、排ガス浄化触媒の分野に関する。より具体的には、本発明は基材上のウォッシュコートを有する触媒物品、触媒成分と機能性結合剤成分とを含有するウォッシュコートに関する。

**【0002】**

触媒コンバータは、厳しい排出物基準を満たすために、燃焼機関の排ガスの流れを処理して、望ましくない成分を変換、捕捉および／または吸収する。触媒コンバータ内で使用される成分は、限定されずに、白金族金属(PGM)、卑金属(BM)、酸素貯蔵成分(OSC)および／または分子ふるい、例えばゼオライトを含む。触媒コンバータは、特定の用途、例えばディーゼルエンジンの排出物流(例えばディーゼル酸化触媒(DOC)、選択的触媒還元(SCR)触媒、および触媒化ストフィルタ(CSF))およびガソリンエンジンの排出物流(例えば三元変換(TWC)触媒)のニーズに見合うように設計されている。

**【0003】**

セラミックハニカムは、エンジン排ガス流中の汚染物質、例えば一酸化炭素(CO)、

10

20

30

40

50

炭化水素 (H C)、および窒素酸化物 (N O<sub>x</sub>) を低減するための微粒子フィルタおよびフロースルー基材としての用途を含む、様々な用途において使用される。それらの多くの用途において、ウォッシュコート材料がハニカムに施与された後、それが使用されるか、またはさらに加工され、例えば触媒材料、例えばDOC、SCR触媒およびTWC触媒がかかるハニカム上にコーティングされる。ウォッシュコートは一般に、基材、例えばハニカム型の担体部材に施与される触媒または他の材料の薄い付着性のコーティングである。いくつかの方法において、ハニカム基材は、最初にウォッシュコートが施され、且つ、前記ウォッシュコートが乾燥およびか焼された後に、触媒金属（例えば白金、パラジウムおよび／またはロジウム）が前記のウォッシュコートに施与される。他の例において、触媒金属はウォッシュコート材料上に堆積され、次いで該ウォッシュコートがハニカムに施与される。いずれの場合も、ウォッシュコートはハニカム基材の孔を充填し、ハニカム基材の多孔度を低減させる。

10

## 【0004】

従って、処理される排ガス流を通過させるために十分な多孔度である触媒コンバータと共に使用できる、例えばハニカム基材に施与するためのウォッシュコートが必要とされている。

## 【0005】

## 発明の要約

本発明の第1の態様は、燃焼機関の排ガスを浄化するための触媒物品に関する。本願内に開示される組成物および物品は広い適用性を有し、且つ以下により詳細に記載されおり、それらの特定の成分を排ガスの様々な成分を処理するように仕立てることによって広範な用途のために用いることができる。

20

## 【0006】

第1の実施態様において、燃焼機関の排ガス浄化のための触媒物品は基材を含み、前記基材上にウォッシュコートを有し、前記ウォッシュコートは、第1の平均(D50)粒径を有する触媒成分、および約10nm～約1000nmの第2の平均(D50)粒径を有する機能性結合剤成分を含有し、前記第1の平均(D50)粒径対前記第2の平均(D50)粒径の比は、約10超：1である。

## 【0007】

第2の実施態様において、第1の実施態様の触媒物品の機能性結合剤成分は、ゼオライト、ペロブスカイト、スピネル、それらの複合物および組み合わせからなる群から選択される構造を有する。

30

## 【0008】

第3の実施態様において、第1および／または第2の実施態様の触媒物品の機能性結合剤成分は、遷移金属酸化物、希土類金属酸化物、またはそれらの組み合わせを含む。

## 【0009】

第4の実施態様において、第3の実施態様の触媒物品の遷移金属酸化物は、酸化ジルコニアム、酸化銅、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化マンガンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物を含む。

40

## 【0010】

第5の実施態様において、第3の実施態様の触媒物品の希土類金属酸化物は、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化イットリウム、酸化プラセオジムおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物を含む。

## 【0011】

第6の実施態様において、第2の実施態様の触媒物品の複合物は、一般式Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>を有する固溶体のセリア／ジルコニアを含む。

## 【0012】

第7の実施態様において、第1から第6までの実施態様の触媒物品のウォッシュコートは、走査型電子顕微鏡(SEM)によって測定される約10%～約50%の多孔度を有する。

50

## 【0013】

第8の実施態様において、第1から第7までの実施態様の触媒物品のウォッシュコートは、SEMによって測定して約20%～約30%の多孔度を有する。

## 【0014】

第9の実施態様において、第1から第8までの実施態様の触媒物品の触媒成分は、 $d_{10}$ が約1.0 μm超であり、 $d_{50}$ が約3 μm～約5 μmであり、且つ $d_{90}$ が約9 μm～約13 μmである粒径分布を有する。

## 【0015】

第10の実施態様において、第1から第9までの実施態様の触媒物品の触媒成分は、SCR触媒、TWC触媒、ディーゼル酸化触媒(DOC)、および触媒化ストフィルタ(CSF)からなる群から選択される。10

## 【0016】

第11の実施態様において、第1から第10までの実施態様の触媒物品の触媒成分は、高表面積の金属酸化物担体と、白金族金属(PGM)、卑金属(BM)、酸素貯蔵成分(OSC)、分子ふるいおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される成分とを含む。

## 【0017】

第12の実施態様において、第11の実施態様の触媒物品の高表面積の金属酸化物担体がアルミナを含み、且つ前記機能性結合剤がセリア含有酸素貯蔵成分(OSC)を含み、前記アルミナ対OSCの質量比は約0.5対約10.0である。20

## 【0018】

第13の実施態様において、第1から第12までの実施態様の触媒物品の機能性結合剤成分は、白金族金属を実質的に含まない。

## 【0019】

第14の実施態様において、第1から第13までの実施態様の触媒物品の基材は、ハニカム基材である。

## 【0020】

第15の実施態様において、第14の実施態様の触媒物品のハニカム基材はウォールフローフィルタを含む。

## 【0021】

第16の実施態様において、第14の実施態様の触媒物品のハニカム基材はフロースルーベースを含む。30

## 【0022】

第17の実施態様において、第1から第16までの実施態様の触媒物品の機能性結合剤成分は、固体分に基づき約0.5質量%～約40質量%のウォッシュコートを含む。

## 【0023】

第18の実施態様において、第1から第17までの実施態様の触媒物品の機能性結合剤成分は、約10 nm～約40 nmの範囲内の第2の平均(D50)粒径を有する。

## 【0024】

本発明の第2の態様は、排ガスの浄化方法に関する。40

## 【0025】

第19の実施態様において、排ガスと、第1から第18までのいずれかの実施態様の触媒物品とを接触させることを含む、排ガスの浄化方法が提供される。

## 【0026】

本発明の第3の態様は、ウォッシュコートの製造方法に関する。

## 【0027】

第20の実施態様において、

$d_{10}$ が約1.0 μm超であり、 $d_{50}$ が約3 μm～約5 μmであり、且つ $d_{90}$ が約9 μm～約13 μmである第1の粒径分布を有し、場合により粉碎された第1の触媒成分を準備すること。50

$d_{10}$ が約1.0 μm超であり、 $d_{50}$ が約3 μm～約5 μmであり、且つ $d_{90}$ が約9 μm～約13 μmである第2の粒径分布を有し、場合により粉碎された第2の触媒成分を準備すること、

前記第1の触媒成分と前記第2の触媒成分とを、水溶液中で混合して、第1の平均(D50)粒径を有する触媒成分をもたらすこと、および

前記触媒成分の水溶液と機能性結合剤成分とを合わせて、ウォッシュコートをもたらすこと

を含む、ウォッシュコートの製造方法であって、前記機能性結合剤成分は約10 nm～約1000 nmの第2の平均(D50)粒径を有し、前記第1の平均(D50)粒径対前記第2の平均(D50)粒径の比は、約10超：1である、前記方法が提供される。

10

#### 【0028】

第21の実施態様において、第20の実施態様の方法における第1の触媒成分は、高表面積の金属酸化物担体を含む。

#### 【0029】

第22の実施態様において、第20および第21の実施態様の方法における第2の触媒成分は、酸素貯蔵成分(OSC)を含む。

#### 【0030】

第23の実施態様において、第20から第22までの実施態様の方法における高表面積の金属酸化物担体は、アルミナを含む。

20

#### 【0031】

第24の実施態様において、第22の実施態様の方法における高表面積の金属酸化物担体は、アルミナを含み、且つアルミナ対OSCの比は約0.5対約10.0である。

#### 【0032】

本開示の様々な実施態様の以下の詳細な説明を、下記の添付図と関連付けて考慮することにより、本開示をより完全に理解できる：

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0033】

【図1】図1は、本願内で開示される1つまたはそれより多くの実施態様によって製造された試料の多孔度を示す走査型電子顕微鏡(SEM)像である。

【図2】図2は、本願内で開示される1つまたはそれより多くの実施態様により使用できるハニカム型耐火性担体部材の透視図である。

【図3】図3は、図1を拡大した部分的な断面図であり、図1に示されるガス流の通り道の1つの拡大図を示す。

【図4A】図4Aは、1つまたはそれより多くの実施態様によるウォールフローフィルタ基材の透視図を示す。

【図4B】図4Bは、1つまたはそれより多くの実施態様によるウォールフローフィルタ基材の断面の切断図を示す。

【図5】図5は、本願内に提供される実施例により製造された触媒物品についての排出結果の棒グラフである。

【図6】図6は、本願内に提供される実施例により製造された触媒物品についての排出結果の棒グラフである。

【図7】図7は、本願内に提供される実施例により製造された触媒物品のSEM像を提供する。

【図8】図8は、実施例2により製造された触媒物品についての排出結果の棒グラフである。

【図9】図9は、本願内に提供される実施例により製造された触媒物品についての排出結果の棒グラフである。

【図10】図10は、本願内に提供される実施例により製造された触媒物品のSEM像を提供する。

【図11】図11は、本願内に提供される実施例により製造された触媒物品のSEM像を

50

提供する。

【図12】図12は、本願内に提供される実施例により製造された触媒物品についての強度によるサイズ分布のグラフである。

【図13】図13は、本願内に提供される実施例により製造された触媒物品についての強度によるサイズ分布のグラフである。

【図14】図14は、本願内に提供される実施例により製造された、触媒物品および比較触媒物品のSEM像を提供する。

【図15】図15は、密に充填された触媒材料と、本願内に開示されるナノ機能性結合剤を含む触媒材料とを比較したSEM像を提供する。

【図16】図16は、多孔度のモデルおよびクラック形成に及ぼす影響を提供する。

【0034】

#### 好みしい実施態様の詳細な説明

本発明のいくつかの例示的な実施態様を説明する前に、本発明は以下の説明に記載される構成または工程段階の詳細に限定されないことが理解されるべきである。本発明は他の実施態様が可能であり、且つ、様々な方式で実行または実施できる。

【0035】

多孔質のウォッシュコートを、ウォッシュコートの成分の粒径分布の正確な制御によって製造できることが判明した。具体的には、ナノサイズの粒子を有する機能性結合剤成分を使用することにより、多孔質であり且つ事実上クラックを有さないウォッシュコートを提供できることが判明した。

【0036】

この開示において使用される用語に関して、以下の定義が規定される。

【0037】

本願内で使用される場合、「触媒」または「触媒組成物」または「触媒材料」または「触媒成分」との用語は、反応を促進する材料に関する。

【0038】

本願内で使用される場合、「触媒物品」との用語は、所望の反応を促進するために使用される部材に関する。例えば、触媒物品は、触媒種、例えば触媒組成物を基材上に有する1つまたはそれより多くのウォッシュコートを含むことができる。

【0039】

1つまたはそれより多くの実施態様によれば、燃焼機関の排ガス浄化のための触媒物品は、基材を含み、前記基材上にウォッシュコートを有し、前記ウォッシュコートは、特定の平均(D50)粒径を有する触媒成分、および特定の平均(D50)粒径を有する機能性結合剤成分を含有し、かかる平均(D50)粒径の比は特定の値より上、または特定の範囲内である(例えば約10超:1)。例えば、1つの実施態様において、触媒成分が第1の平均(D50)粒径を有し、且つ機能性結合剤成分が約10nm～約1000nmの第2の平均(D50)粒径を有する触媒物品が提供される。1つまたはそれより多くの実施態様において、かかるウォッシュコート中の第1の平均(D50)粒径対第2の平均(D50)粒径の比は、約10超:1である。

【0040】

1つまたはそれより多くの実施態様において、触媒成分および機能性結合剤成分が、ウォッシュコートとして基材に施与される。本願内で使用される場合、「基材」との用語は、その上に触媒が、典型的にはウォッシュコートの形態で設置されるモノリス状の材料に関する。ウォッシュコートは一般に、液体ビヒクル中の固体/触媒(ここで、触媒成分と機能性結合剤成分との両方を含む)の特定の固体含分(例えば約10質量%～約50質量%、または約30質量%～約40質量%)を含有するスラリーを準備し、次いでそれを基材上に被覆し、乾燥させて基材上にウォッシュコートをもたらすことによって形成される。

【0041】

本願内で使用される場合、「ウォッシュコート」との用語は、基材、例えば処理される

10

20

30

40

50

ガス流の通過を可能にするために十分に多孔質であるハニカム型の担体部材に施与された触媒または他の材料の薄い付着性のコーティングという、当該技術分野で通常の意味を有する。

#### 【0042】

##### 機能性結合剤成分

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分は、平均(D50)粒径約10nm～約1000nmを有し、約10nm、約50nm、約100nm、約150nm、約200nm、約250nm、約300nm、約350nm、約400nm、約450nm、約500nm、約550nm、約600nm、約650nm、約700nm、約750nm、約800nm、約850nm、約900nm、約950nm、および約1000nm未満を含む、ナノサイズの粒子を有する。特定の実施態様において、機能性結合剤成分は、平均(D50)粒径約200～約400nmを有し、約200nm、約210nm、約220nm、約230nm、約240nm、約250nm、約260nm、約270nm、約280nm、約290nm、約300nm、約310nm、約320nm、約330nm、約340nm、約350nm、約360nm、約370nm、約380nm、約390nm、および約400nmを含む、ナノサイズの粒子を有する。特定の実施態様において、機能性結合剤成分は、平均(D50)粒径約10nm～約40nmを有し、約10nm、約15nm、約20nm、約25nm、約30nm、約35nm、および約40nmを含む、ナノサイズの粒子を有する。

10

20

#### 【0043】

以下でより詳細に記載されるとおり、機能性結合剤成分の関連の平均(D50)粒径は、結合剤成分が組み合わせられる成分(例えば触媒成分)の平均粒径と関連付けられ得る。従って、機能性結合剤成分の有益な平均(D50)粒径は、それと関連する触媒成分の平均(D50)粒径に依存して広い範囲で変化し得る。本願内に開示される機能性結合剤成分の平均(D50)粒径を、触媒成分の平均(D50)粒径対機能性結合剤成分の平均(D50)粒径の比に関して記載することができる。かかる比は、以下でより詳細に提供され且つ記載される。

30

#### 【0044】

機能性結合剤成分の平均(D50)粒径を、CILAS 1064 Laser Particle Size Analyzerを使用して、製造元の推奨する液体モード法に従って、0.04～500ミクロンの測定範囲で測定することができる。40nm未満の粒子については、平均(D50)粒径をMalvern Zetasizer Nano ZSを使用して測定でき、前記は「NIBS」光学を用いた動的光散乱法を使用して、凝集体の検出および小さい試料または希釈された試料、および非常に低濃度または高濃度の試料の測定が強化された高性能の二角度粒子および分子サイズ分析器である。

30

#### 【0045】

1つまたはそれより多くの実施態様において、ウォッシュコートは、固形分に基づき約0.5質量%～約40質量%、約0.5質量%、約1質量%、約5質量%、約10質量%、約15質量%、約20質量%、約25質量%、約30質量%、約35質量%、および約40質量%を含む機能性結合剤成分を含む。

40

#### 【0046】

理論に束縛されることを意図するものではないが、機能性結合剤成分のナノサイズの粒子は、触媒成分を被覆および/または一緒に結合するだけでなく、最終的なウォッシュコート(および得られる触媒物品)に機能性も追加すると考えられる。本願内で使用される場合、「機能性の」と「機能性」との文言は、触媒物品が使用される環境下で成分の変換のための触媒活性をもたらすことに関する。例えば、機能性結合剤成分は、酸化セリウム、酸化ジルコニアム、酸化ネオジムおよび酸化プラセオジムの1つまたはそれより多くを含むことができる。ナノサイズのゼオライト材料は、機能性であるともみなされ、なぜなら、かかる材料は様々な炭化水素、CO、および窒素酸化物を捕捉して機能することができるからである。本開示の目的では、アルミニア、チタニアおよび/またはシリカのナ

50

ノ粒子は、個々の酸化物として使用される場合には機能性ではないとしてみなされる。

**【0047】**

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分は、1つまたはそれより多くのゼオライト、ペロブスカイト、スピネルまたは複合構造から選択される構造を有する。

**【0048】**

いくつかの実施態様において、機能性結合剤成分はゼオライト構造を有する。かかる吸着剤分子ふるい骨格は、ガス状の汚染物質、通常は炭化水素を吸着し、それらをエンジンの最初の冷間始動時間の間、保持するために使用され得る。排気温度が上昇するにつれて、吸着された炭化水素は吸着剤から運ばれ、高温での触媒処理に供される。

10

**【0049】**

本願内で使用される場合、「分子ふるい」、例えばゼオライトおよび他のゼオライト状の骨格材料（例えば同形に置き換えられた材料）との用語は、特定の形態において、触媒性の貴金属を担持できる材料に関する。分子ふるいは、一般に四面体型のサイトを含有し且つ平均孔径20以下の実質的に均質な孔分布を有する、酸素イオンの大規模な三次元ネットワークに基づく材料である。孔径は環の大きさによって定義される。

**【0050】**

本願内で使用される場合、「ゼオライト」との用語は、さらにケイ素およびアルミニウム原子を含む分子ふるいの特定の例に関する。1つまたはそれより多くの実施態様によれば、それは、分子ふるいをそれらの構造の種類によって定義することにより理解されるべきであり、前記の構造型および同じ構造型を有する任意且つ全ての同形の骨格材料、例えばS A P O、A L P OおよびM e A P O材料を含むことが意図されている。

20

**【0051】**

より特定の実施態様において、アルミノケイ酸塩ゼオライト構造型とは、前記材料を、骨格内で置換されたリンまたは他の金属を含まない分子ふるいに限定したものである。しかしながら、明確化のために、本願内で使用される場合、「アルミノケイ酸塩ゼオライト」は、アルミノリン酸塩材料、例えばS A P O、A L P OおよびM e A P O材料を除外し、より広い用語である「ゼオライト」は、アルミノケイ酸塩およびアルミノリン酸塩を含むことが意図されている。

30

**【0052】**

一般に、分子ふるい、例えばゼオライトは、角を共有するT O<sub>4</sub>四面体で構成される開いた三次元の骨格構造を有するアルミノケイ酸塩として定義され、前記TはA 1またはS iである。アニオン骨格の電荷を平衡させるカチオンが、骨格の酸素とゆるく結合しており、残る孔の容積は水分子で満たされる。骨格ではないカチオンは一般に交換可能であり、且つ、水分子は一般に除去可能である。

**【0053】**

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分は、共有の酸素原子によってつながれて三次元のネットワークを形成するS i O<sub>4</sub> / A 1 O<sub>4</sub>四面体を含む構造を有する。1つまたはそれより多くの機能性結合剤成分は、主にS i O<sub>4</sub> / A 1 O<sub>4</sub>四面体のしつかりとしたネットワークによって形成されるボイドの幾何学的形状によって区別することができる。ボイドへの入口は、入口の開口部を形成する原子に関して、6、8、10または12の環原子から形成される。1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分は、典型的には12以下、例えば4~12または6~12、6、8、10および12を含む、環の大きさを含むゼオライトを含む。

40

**【0054】**

1つまたはそれより多くの実施態様によれば、機能性結合剤成分は骨格のトポロジーに基づくことができ、前記トポロジーにより構造が同定される。典型的には、任意の構造型のゼオライト、例えばA B W、A C O、A E I、A E L、A E N、A E T、A F G、A F I、A F N、A F O、A F R、A F S、A F T、A F X、A F Y、A H T、A N A、A P C、A P D、A S T、A S V、A T N、A T O、A T S、A T T、A T V、A W O、A W

50

W、B C T、B E A、B E C、B I K、B O G、B P H、B R E、C A N、C A S、S C O、C F I、S G F、C G S、C H A、C H I、C L O、C O N、C Z P、D A C、D D R、D F O、D F T、D O H、D O N、E A B、E D I、E M T、E O N、E P I、E R I、E S V、E T R、E U O、F A U、F E R、F R A、G I S、G I U、G M E、G O N、G O O、H E U、I F R、I H W、I S V、I T E、I T H、I T W、I W R、I W W、J B W、K F I、L A U、L E V、L I O、L I T、L O S、L O V、L T A、L T L、L T N、M A R、M A Z、M E I、M E L、M E P、M E R、M F I、M F S、M O N、M O R、M O Z、M S O、M T F、M T N、M T T、M T W、M W W、N A B、N A T、N E S、N O N、N P O、N S I、O B W、O F F、O S I、O S O、O W E、P A R、P A U、P H I、P O N、R H O、R O N、R R O、R S N、R T E、R T H、R U T、R W R、R W Y、S A O、S A S、S A T、S A V、S B E、S B S、S B T、S F E、S F F、S F G、S F H、S F N、S F O、S G T、S O D、S O S、S S Y、S T F、S T I、S T T、T E R、T H O、T O N、T S C、U E I、U F I、U O Z、U S I、U T L、V E T、V F I、V N I、V S V、W I E、W E N、Y U G、Z O N、またはそれらの組み合わせの構造型のゼオライトを使用できる。

10

## 【0055】

ゼオライトは第二次構造単位(S B U)および複合構造単位(C B U)で構成され、且つ、多くの異なる骨格構造で見られる。第二次構造単位は、16個までの四面体原子を含有し且つ非キラルである。複合構造単位はアキラルである必要はなく、且つ全体の骨格を形成するために必ずしも使用され得るわけではない。例えば、ゼオライトの1つの群は、それらの骨格構造中に一重の4環(s 4 r)複合構造単位を有する。前記の4環において、「4」は、四面体のケイ素およびアルミニウム原子の位置を示し、酸素原子は四面体原子の間に位置する。他の複合構造単位は、例えば、一重の6環(s 6 r)単位、二重の4環(d 4 r)単位、および二重の6環(d 6 r)単位を含む。前記d 4 r 単位は、2つのs 4 r 単位を連結することによって作製される。前記d 6 r 単位は、2つのs 6 r 単位を連結することによって作製される。d 6 r 単位においては、12の四面体原子がある。d 6 r の第二次構造単位を有するゼオライトの構造型は、A E I、A F T、A F X、C H A、E A B、E M T、E R I、F A U、G M E、J S R、K F I、L E V、L T L、L T N、M O Z、M S O、M W W、O F F、S A S、S A T、S A V、S B S、S B T、S F W、S S F、S Z R、T S C およびW E Nを含む。

20

## 【0056】

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分はd 6 r 単位を含むゼオライトを含む。従って、1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分は、A E I、A F T、A F X、C H A、E A B、E M T、E R I、F A U、G M E、J S R、K F I、L E V、L T L、L T N、M O Z、M S O、M W W、O F F、S A S、S A T、S A V、S B S、S B T、S F W、S S F、S Z R、T S C、W E N およびそれらの組み合わせから選択される構造型を有する。他の特定の実施態様において、機能性結合剤成分は、C H A、A E I、A F X、E R I、K F I、L E V およびそれらの組み合わせからなる群から選択される構造型を有する。なおもさらなる特定の実施態様において、機能性結合剤成分は、C H A、A E I およびA F X から選択される構造型を有する。1つまたはそれより多くの非常に特定の実施態様において、機能性結合剤成分は、C H A 構造型を有する。

30

## 【0057】

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分はゼオライトを含み、且つアルミノケイ酸塩ゼオライト、ホウケイ酸塩、ガロケイ酸塩、S A P O、A 1 P O、M e A P S O およびM e A P O から選択される。他の特定の実施態様において、機能性結合剤成分はC H A 構造型を有するゼオライトを含み、且つS S Z - 1 3、S S Z - 6 2、天然チャバサイト、ゼオライトK - G、L i n d e D、L i n d e R、L Z - 2 1 8、L Z - 2 3 5、L Z - 2 3 6、Z K - 1 4、S A P O - 3 4、S A P O - 4 4、S A P O - 4 7 およびZ Y T - 6 からなる群から選択される。

40

50

## 【0058】

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分はペロブスカイト構造を有する。本願内で使用される場合、「ペロブスカイト構造」との用語は、酸化チタンカルシウム(  $\text{CaTiO}_3$  )と同じ型の結晶構造を有する材料に関する。ペロブスカイト化合物についての一般的な式は  $\text{ABX}_3$  であり、ここで A および B は異なる大きさの 2 つのカチオンであり、X は A と B との両方に結合するアニオンである。一般に、A 原子は B 原子よりも大きい。

## 【0059】

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分はスピネル構造を有する。本願内で使用される場合、「スピネル構造」との用語は、一般化学式  $\text{XY}_2\text{O}_4$  を有する材料に関し、ここで X は  $2^+$  の電荷を有するカチオンであり且つ Y は  $3^+$  の電荷を有するカチオンである。スピネル構造中の酸素原子は立方晶の最密構造を有する。

10

## 【0060】

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分は複合構造を有する。本願内で使用される場合、「複合構造」との用語は、物理的特性または化学的特性が著しく異なる 2 つまたはそれより多くの構成材料から製造され、組み合わされた際に個々の成分の特徴とは異なる特徴を有する材料を生成する材料に関する。最終的な複合構造内で、個々の成分は分離しており且つ区別される。1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分は、一般式  $\text{Ce}_{0.5-x}\text{M}_1\text{XZr}_{0.5-y}\text{M}_2\text{Y}\text{O}_2$  を有する固溶体のセリア／ジルコニアを含む複合構造を有し、前記式中、M<sub>1</sub> および M<sub>2</sub> は Nd、Pr、Y、La、Sm 等を含む希土類元素であり、且つ X および Y は 0.1 ~ 0.4 である。1つまたはそれより多くの特定の実施態様において、機能性結合剤成分は、一般式  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  を有する固溶体のセリア／ジルコニアを含む複合構造を有する。

20

## 【0061】

特定の実施態様において、機能性結合剤成分は、1つまたはそれより多くの遷移金属酸化物または希土類金属酸化物を含む。

30

## 【0062】

本願内で使用される場合、「遷移金属酸化物」との用語は、周期律表の第 3 族 ~ 12 族を含む d ブロック内の任意の元素である遷移金属の酸化物に関する。1つまたはそれより多くの実施態様において、遷移金属酸化物は、酸化ジルコニア、酸化銅、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化マンガンおよびそれらの組み合わせから選択される。

30

## 【0063】

本願内で使用される場合、「希土類金属酸化物」との用語は、セリウム( Ce )、プラセオジム( Pr )、ネオジム( Nd )、ユーロピウム( Eu )、サマリウム( Sm )、イッテルビウム( Yb )、ランタン( La )、イットリウム( Y )およびそれらの混合物から選択される希土類金属の酸化物に関する。希土類金属酸化物は、酸素貯蔵成分( OSC )材料と、助触媒材料との両方であることができる。1つまたはそれより多くの実施態様において、希土類金属酸化物は、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化イットリウム、酸化プラセオジムまたはそれらの組み合わせを含む。

40

## 【0064】

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分は酸素貯蔵成分( OSC )を含む。本願内で使用される場合、「酸素貯蔵成分」( OSC )との用語は、多価の状態を有し且つ還元性条件下で還元剤、例えば一酸化炭素( CO )または水素と積極的に反応でき、次いで酸化性条件下で酸化剤、例えば酸素または亜酸化窒素と反応できる材料に関する。適した酸素貯蔵材料成分の例は、希土類酸化物、具体的にはセリアを含む。OSC は、セリアの他に、ランタナ、プラセオジミア、ネオジミア、ニオビア、ユーロピア、サマリア、イッテルビア、イットリア、ジルコニアおよびそれらの混合物の 1 つまたはそれより多くを含むこともできる。さらなる希土類酸化物は、存在する場合、バルク( 例えば微粒子 ) 形態であってよい。酸素貯蔵成分は、有利には、酸素貯蔵特性を示す形態の酸化セリウム( セリア、  $\text{CeO}_2$  )を含むことができる。

50

## 【0065】

1つまたはそれより多くの実施態様において、本願内に開示される触媒物品の触媒成分はアルミナを含む高表面積の金属酸化物担体を含み、且つ、機能性結合剤成分はセリア含有酸素貯蔵成分(ОСС)を含む。アルミナ対ОССの質量比は、いくつかの実施態様において、約1対100であり、約25対75、および約50対50を含む。

## 【0066】

1つまたはそれより多くの実施態様において、機能性結合剤成分は白金族金属を実質的に含まない。本願内で使用される場合、「実質的に白金族金属を含まない」との用語は、機能性結合剤成分に意図的に添加される白金族金属がなく、且つ、機能性結合剤成分中の白金族金属が約5質量%未満であることを意味する。しかしながら当業者には、装填の間に、触媒成分中に存在するいくらかの白金族が機能性結合剤成分に移動および/または機能性結合剤成分を汚染することがあり、従って微量の白金族金属が機能性結合剤成分中に存在し得ることが理解される。特定の実施態様において、機能性結合剤成分中に存在する白金族金属は約5質量%未満であり、約4質量%未満、約3質量%未満、約2質量%未満、または約1質量%未満の白金族金属を含む。

10

## 【0067】

## 触媒成分

1つまたはそれより多くの実施態様において、触媒成分は $d_{10}$ が約1.0μm超であり、 $d_{50}$ が約3μm～約5μmであり(約3.0μm、約3.25μm、約3.5μm、約3.75μm、約4.0μm、約4.25μm、約4.5μm、約4.75μmおよび約5.0μmを含む)、および $d_{90}$ が約9μm～約13μmである(約9.0μm、約9.25μm、約9.5μm、約9.75μm、約10.0μm、約10.25μm、約10.5μm、約10.75μm、約11.0μm、約11.25μm、約11.5μm、約11.75μm、約12.0μm、約12.25μm、約12.5μm、約12.75μm、および約13.0μmを含む)、粒径分布を有する。いくつかの実施態様において、 $d_{90}$ は約10μm～約15μmであってよい。従って、 $d_{90}$ が約9μm～約13μmであると言及される全ての実施態様において、かかる実施態様は約10μm～約15μmの $d_{90}$ を有する粒子を選択的に包含すると理解されるべきである。

20

## 【0068】

触媒成分の平均(D50)粒径を、CILAS 1064 Laser Particle Size Analyzerを使用して、製造元の推奨する液体モード法に従って、0.04～500ミクロンの測定範囲で測定することができる。40nm未満の粒子については、触媒成分の粒径をMalvern Zetasizer Nano ZSを使用して測定でき、前記は「NIBS」光学を用いた動的光散乱法を使用して、凝集体の検出および小さい試料または希釈された試料、および非常に低濃度または高濃度の試料の測定が強化された高性能の二角度粒子および分子サイズ分析器である。

30

## 【0069】

1つまたはそれより多くの実施態様において、触媒成分はSCR触媒、TWC触媒、ディーゼル酸化触媒(DOC)または触媒化ストフィルタ(CSF)から選択される。

40

## 【0070】

本願内で使用される場合、「選択的触媒還元」(SCR)との用語は、窒素を含む還元剤を使用して、窒素酸化物を二窒素(N<sub>2</sub>)へと還元する触媒プロセスに関する。SCR触媒は、典型的には、金属で促進され得る分子ふるいを含む。本願内で使用される場合、「促進される」との用語は、分子ふるいに内在する不純物とは対照的に、意図的に分子ふるいに添加される成分に関する。従って、助触媒は、助触媒が意図的に添加されていない材料と比較して材料の活性を高めるために意図的に添加される。例えば、窒素酸化物のSCRを促進するために、1つまたはそれより多くの実施態様において、適した金属が触媒成分(例えば分子ふるい)に交換される。1つまたはそれより多くの実施態様によれば、触媒成分は、Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Agおよびそれらの組み合わせから選択される金属で促進される。特定の実施態様において、触媒成分はCu、F

50

e およびそれらの組み合わせで促進される。

#### 【0071】

S C R 触媒は、当業者に公知の任意の S C R 触媒材料を含む。例えば、S C R 触媒は、Cu C H A 触媒、例えば Cu - S S Z - 1 3 および / または Cu - S A P O を含むことができる。他の実施態様において、S C R 触媒材料は Cu - S S Z - 6 2、Cu - Beta、Fe C H A、Fe - S S Z - 1 3、Fe - S S Z - 6 2、Fe - S A P O - 3 4、Fe - Beta およびそれらの組み合わせから選択される。さらなる実施態様において、触媒材料は混合金属酸化物を含むことができる。本願内で使用される場合、「混合金属酸化物」との用語は、1つまたはそれより多くの化学的元素のカチオン、または複数の酸化状態における単独の元素のカチオンを含有する酸化物に関する。1つまたはそれより多くの実施態様において、混合金属酸化物は、Fe / チタニア（例えば Fe T i O<sub>3</sub>）、Fe / アルミナ（例えば Fe A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、M g / チタニア（例えば M g T i O<sub>3</sub>）、M g / アルミナ（例えば M g A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、M n / アルミナ（例えば M n<sub>x</sub>O<sub>y</sub> / A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ここで X = 1、2、3 且つ Y = 2、3、4）、M n / チタニア（例えば M n<sub>x</sub>O<sub>y</sub> / T i O<sub>2</sub>、ここで X = 1、2、3 且つ Y = 2、3、4）、Cu / チタニア（例えば Cu T i O<sub>3</sub>）、C e / Z r（例えば C e Z r O<sub>2</sub>）、T i / Z r（例えば T i Z r O<sub>2</sub>）、バナジア / チタニア（例えば V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / T i O<sub>2</sub>）およびそれらの混合物から選択される。特定の実施態様において、混合金属酸化物は、バナジア / チタニアを含む。バナジア / チタニア酸化物は、いくつかの実施態様においてタンゲステン（例えば W O<sub>3</sub>）と共に、活性化または安定化され、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / T i O<sub>2</sub> / W O<sub>3</sub> をもたらすことができる。1つまたはそれより多くの実施態様において、触媒成分はチタニアを含み、その上にバナジアが分散されている。バナジアは、約 1 質量 % ~ 約 10 質量 % の範囲、約 1 質量 %、約 2 質量 %、約 3 質量 %、約 4 質量 %、約 5 質量 %、約 6 質量 %、約 7 質量 %、約 8 質量 %、約 9 質量 % または約 10 質量 % を含む濃度で分散されることができる。特定の実施態様において、バナジアはタンゲステン（W O<sub>3</sub>）によって活性化または安定化される。タンゲステンは、約 0.5 質量 % ~ 約 1.5 質量 % の範囲、約 1 質量 %、約 2 質量 %、約 3 質量 %、約 4 質量 %、約 5 質量 %、約 6 質量 %、約 7 質量 %、約 8 質量 %、約 9 質量 %、約 10 質量 %、約 11 質量 %、約 12 質量 %、約 13 質量 %、約 14 質量 % および約 15 質量 % を含む濃度で分散されることができる。全てのパーセンテージは酸化物に基づく。

#### 【0072】

本願内で使用される場合、「3元変換」（T W C）との用語は、未燃焼の炭化水素（H C）および一酸化炭素（C O）を酸化し、且つ窒素酸化物（N O<sub>x</sub>）を窒素へと還元する触媒プロセスに関する。T W C 触媒は典型的には、1つまたはそれより多くの白金族金属（P G M）を、担体、例えば高表面積の耐火性酸化物担体、例えば高表面積のアルミナまたは複合物担体、例えばセリア・ジルコニア複合物上に含む。T W C 触媒は、オンロードとオフロードとの両方の用途のためのオートバイ、ガソリンおよびディーゼルのエンジンと共に使用できる。T W C 触媒は、当業者に公知の任意の T W C 触媒材料を含むことができる。

#### 【0073】

本願内で使用される場合、「白金族金属」または「P G M」との用語は、白金（P t）、パラジウム（P d）、ロジウム（R h）、オスミウム（O s）、イリジウム（I r）、ルテニウム（R u）およびそれらの混合物を含む、元素周期律表において定義される1つまたはそれより多くの化学的元素に関する。

#### 【0074】

本願内で使用される場合、「ディーゼル酸化触媒」（D O C）との用語は、C O および H C、並びにディーゼル微粒子のストー有機分（S O F）の化学的な酸化を促進する触媒材料に関する。D O C は、硫黄含有燃料の燃焼からのディーゼル排出物中に存在する二酸化硫黄を酸化することもできる。D O C 触媒は、当業者に公知の任意の D O C 触媒材料を含むことができる。

#### 【0075】

10

20

30

40

50

本願内で使用される場合、「触媒化ストフィルタ」(CSF)との用語は、触媒で被覆され且つ2つの触媒機能、つまり排出物流の微粒子成分の除去および排出物流のNO<sub>x</sub>成分のN<sub>2</sub>への変換を示す、微粒子フィルタに関する。CSFは、捕捉されたストートを焼却し且つ/または排ガス流排出物を酸化するための、1つまたはそれより多くの触媒を含有するウォッシュコート層で被覆された基材を含むことができる。一般に、ストート燃焼触媒は、ストートの燃焼のために公知の任意の触媒であってよい。例えば、CSFは、1つまたはそれより多くの高表面積の耐火性酸化物(例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、およびジルコニアアルミナ)、および/または、未燃焼の炭化水素およびある程度までの微粒子状物質の燃焼のための酸化触媒(例えばセリア・ジルコニア)で被覆されていてよい。1つまたはそれより多くの実施態様において、ストート燃焼触媒は、(白金、パラジウムおよび/またはロジウムを含む)1つまたはそれより多くの貴金属(PM)触媒を含む酸化触媒である。

10

## 【0076】

1つまたはそれより多くの特定の実施態様において、触媒成分は、高表面積の金属酸化物担体および1つまたはそれより多くの白金族金属(PGM)、卑金属(BM)および酸素貯蔵成分(OSC)または分子ふるいを含む。

20

## 【0077】

本願内で使用される場合、「高表面積の金属酸化物担体」との用語は、下にある高表面積の材料であって、その上に追加的な化学的化合物または元素が担持されている材料に関する。高表面積の金属酸化物担体は、一般に、20より大きい孔および広い孔分布を有する担持粒子の形である。特定の実施態様において、高表面積の耐火性金属酸化物担体は、アルミナ担持材料、例えば「ガンマアルミナ」または「活性アルミナ」を含むことができ、これらは典型的には、グラム当たり60平方メートルを超えるBET表面積(m<sup>2</sup>/g)を示し、多くの場合、約200m<sup>2</sup>/g以上を示す。かかる活性アルミナは通常、ガンマ相とデルタ相のアルミナの混合物であるが、実質的な量のエータアルミナ相、カッパアルミナ相およびシータアルミナ相も含有し得る。活性アルミナ以外の耐火性金属酸化物を、所定の触媒における少なくともいくつかの触媒成分のための担体として使用することができる。かかる使用のために、例えば、バルク状のセリア、ジルコニア、アルファアルミナ、および他の材料が公知である。それらの材料の多くは、活性アルミナよりも著しく低いBET表面積を有するという欠点があるものの、前記の欠点は、いくつかの実施態様においては得られる触媒の耐久性がより大きいこと、または性能の強化によって相殺される傾向がある。「BET表面積」は、N<sub>2</sub>の吸着によって表面積を測定するためのBrunauer・Emmett・Teller法に関する通常の意味を有する。孔径および孔の容積を、BET型のN<sub>2</sub>吸着または脱着実験を使用して測定することもできる。

30

## 【0078】

本発明の1つまたはそれより多くの実施態様は、アルミナ、セリア、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ・アルミナ、ジルコニア・アルミナ、チタニア・アルミナ、ランタナ・アルミナ、ランタナ・ジルコニア・アルミナ、バリア・アルミナ、バリア・ランタナ・アルミナ、バリア・ランタナ・ネオジミア・アルミナ、アルミナ・クロミア、アルミナ・セリア、ジルコニア・シリカ、チタニア・シリカまたはジルコニア・チタニアおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、活性化化合物を含む高表面積の耐火性金属酸化物を含む。1つまたはそれより多くの実施態様において、活性化耐火性金属酸化物は、Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Agおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される金属で交換される。

40

## 【0079】

本願内で使用される場合、「卑金属」との用語は、比較的容易に酸化または腐食する金属に関する。1つまたはそれより多くの実施態様において、触媒成分は、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ネオジム(Nd)、バリウム(Ba)、セリウム(Ce)、ランタン(La)、プラセオジム(Pr)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、ニオブ(N

50

b)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、タンタル(Ta)、ストロンチウム(Sr)およびそれらの組み合わせから選択される1つまたはそれより多くの卑金属を含む。

#### 【0080】

##### ウォッシュコートの製造

1つまたはそれより多くの実施態様において、触媒成分は1より多くの触媒成分、例えば第1の触媒成分と第2の触媒成分とを含む。1つまたはそれより多くの触媒成分は、異なる種族の粒子であるが、有利には、実質的に同じ平均(D50)粒径および実質的に同じ粒径分布のものである。理論に束縛されることを意図するものではないが、硬質の材料を含む触媒成分を別途に粉碎し、次いでジェット粉碎されたより軟質の材料を含む触媒成分を添加するモジュール式のアプローチにより、よく制御された狭い粒径分布(PSD)がもたらされ、開孔且つ多孔性の構造を有するウォッシュコートが得られると考えられる。

10

#### 【0081】

ウォッシュコートの触媒成分は、 $d_{10}$ が約1.0 μm超であり、 $d_{50}$ が約3 μm～約5 μmであり、且つ $d_{90}$ が約9 μm～約13 μmである、所望の粒径分布を有する。触媒成分は、いくつかの実施態様において、1つまたはそれより多くの異なる触媒成分を含むことができる。

#### 【0082】

1つまたはそれより多くの触媒成分を粉碎して、所望の粒径分布にしてもよいし、または触媒成分を、既に所望の粒径分布に粉碎されている市販原料から得てもよい。次いで、粉碎された触媒成分を合わせて、所望の粒径分布を有する触媒成分をもたらす。次いで、前記触媒成分を、1つまたはそれより多くの実施態様のナノサイズの機能性結合剤とモジュール方式で混合して、開孔し且つ高度に多孔性のウォッシュコートを作製する。

20

#### 【0083】

触媒成分の平均(D50)粒径対機能性結合剤成分の平均(D50)粒径の比は、10：1、またはそれより上であり、20：1、50：1、100：1および1000：1、またはそれより上を含む。理論に束縛されることを意図するものではないが、触媒成分の粒径の、機能性結合剤成分の粒径に対する比が大きいほど、ウォッシュコートは、基材の被覆／結合のために、および触媒成分の粒子の間のブール部を作製するために、より良好になると考えられる。さらに、ナノサイズの酸化物材料の使用により分解(クラック形成)および粘性が最小化され(ゲル形成を回避し、引き続き収縮およびクラック形成を減少／排除)、例えば酸化物前駆体塩が使用されたウォッシュコートと比較してクラックが減少したウォッシュコートをもたらすと考えられる。従って、機能性結合剤成分の有益な平均(D50)粒径は、それと関連する触媒成分の平均(D50)粒径に依存して広く変化し得る。

30

#### 【0084】

本願内で開示される成分を含むウォッシュコートを製造するために、硬質材料および軟質材料を含み得る単数または複数の触媒成分を別々に粉碎して、同じ所望の目標粒径分布にする。各々の触媒成分の $D_{10}$ を一般に約1.0ミクロン(μm)より上に保持して、微細物の形成を最小化する。触媒成分を組み合わせる際、触媒成分のスラリーを類似のゼータ電位について点検し、次いで試料の混合を介して組み合わせて、 $d_{10}$ が約1.0 μm超であり、 $d_{50}$ が約3 μm～約5 μmであり(約3.0 μm、約3.25 μm、約3.5 μm、約3.75 μm、約4.0 μm、約4.25 μm、約4.5 μm、約4.75 μmおよび約5.0 μmを含む)、且つ $d_{90}$ が約9 μm～約13 μmである(約9.0 μm、約9.25 μm、約9.5 μm、約9.75 μm、約10.0 μm、約10.25 μm、約10.5 μm、約10.75 μm、約11.0 μm、約11.25 μm、約11.5 μm、約11.75 μm、約12.0 μm、約12.25 μm、約12.5 μm、約12.75 μmおよび約13.0 μmを含む)、所望の均一な粒径分布を有する触媒成分を得る。

40

#### 【0085】

50

本発明の他の態様は、ウォッシュコートの製造方法に関する。1つまたはそれより多くの実施態様において、ウォッシュコートの製造方法は、第1の触媒成分および第2の触媒成分を提供すること、第1および第2の触媒成分を水溶液中で混合して、組み合わせられた触媒成分をもたらすこと、およびそれを機能性結合剤成分と組み合わせて（例えば、機能性結合剤成分を、前記の組み合わせられた触媒成分の水溶液に添加することによって）、ウォッシュコートをもたらすことを含む。好ましい実施態様においては、第1の触媒成分は、 $d_{10}$ が約1.0 μm超であり、 $d_{50}$ が約3 μm～約5 μmであり、且つ $d_{90}$ が約9～約13 μmである第1の粒径分布を有し、且つ第2の触媒成分は、 $d_{10}$ が約1.0 μm超であり、 $d_{50}$ が約3 μm～約5 μmであり且つ $d_{90}$ が約9 μm～約13 μmである第2の粒径分布を有する。組み合わせられた触媒成分と機能性結合剤成分とは、各々、組み合わせられた触媒成分の平均（D50）粒径対機能性結合剤成分の平均（D50）粒径の比が約10超：1であるように、それぞれの平均（D50）粒径を有する。

10

## 【0086】

1つまたはそれより多くの実施態様において、第1の触媒成分は、高表面積の金属酸化物担体、例えばアルミナを含む。かかる実施態様において、第2の触媒成分は酸素貯蔵成分（OSC）を含む。特定の実施態様において、かかる組み合わせられた触媒成分中の、アルミナ対OSCの質量比は約1対100の範囲であり、約25対75および約50対50を含む。

20

## 【0087】

## ウォッシュコートの多孔度

ウォッシュコートの成分の粒径分布を正確に制御することによって、全般的に多孔質なウォッシュコートが製造される。具体的には、ナノサイズの粒子を有する本願内で開示される1つまたはそれより多くの実施態様の機能性結合剤成分の使用により、多孔質であり且つ事実上クラックを有さないウォッシュコートをもたらすことができる。特定のかかるウォッシュコートの「事実上クラックを有さない」という特徴は、いくつかの実施態様において、本願内に記載されるウォッシュコートの多孔度の高さから生じると理解することができる。この多孔度は、事実上クラックを示さない、例えばナノサイズの結合剤を用いずに製造されたウォッシュコートよりも少ないクラックしか示さないウォッシュコートをもたらすことができる。従って、いくつかの実施態様において、「事実上クラックを有さない」との文言の使用は、相対的な意味で使用される。1つの例示的な比較が図15に示され、前記図は、密に充填されたTWC触媒（左）を、ナノサイズのCe/Zr機能性結合剤を含む触媒（右）に対して比較したSEM像を提供する。密に充填されたTWC触媒のSEM像におけるクラックの存在は明らかである一方で、ナノサイズのCe/Zr機能性結合剤を含む触媒のSEM像においては、クラックは観察されない。

30

## 【0088】

ウォッシュコートの多孔度とクラック形成に及ぼす影響との間の相関を、図16においてさらに詳述する。この図において明らかなどおり、本願内で開示される範囲内の粒径を有する結合剤は、いくつかの実施態様において、十分な圧力降下 P、熱膨張係数（CTE）およびウォッシュコート（WC）剥離（つまり、ウォッシュコートの、下にある基材への付着性の欠如）を示す材料をもたらすことができる。示されるとおり、図16の範囲内で粒径が減少するにつれて、Pは全般的に減少する。理論に束縛されることを意図するものではないが、より大きな粒子は、それらが上に被覆される基材のチャネルを下って偏折し始め、真空および空気圧は、より小さな粒子に対するよりも大きな影響を有すると考えられる。従って、より大きな粒子は、さらにチャネルを下って移動し且つチャネルの閉塞を引き起こすことがある（より大きな圧力降下 Pをもたらす）。CTEとWC剥離とは共に、一般に、図16に示される範囲内で粒径が減少するにつれて増加し、粒径があまりにも小さいと、密なコーティングがもたらされ、低い多孔度および著しいクラック形成を示す（例えば、図16のグラフの左に提供される「密なコーティング」のSEM像において示されるとおり）。本願で開示されている機能性結合剤は、それを含有する触媒組成物が、比較的低い Pで、しかし妥当な CTE および WC 剥離の値で、触媒組成物が、

40

50

十分な多孔度と、低いクラック形成（例えば、図16の中央の像として提供される「最適な」SEM像において示されるとおり、事実上、ウォッシュコート中にクラックがない）とを示すように、（基材上に被覆されたウォッシュコートの形態で）機能することを可能にするために十分な粒径を示すことができる。

#### 【0089】

1つまたはそれより多くの実施態様において、ウォッシュコートは、走査型電子顕微鏡(SEM)によって測定される約10%～約50%の範囲内、約10%、約15%、約20%、約25%、約30%、約35%、約40%、約45%および約50%を含む多孔度を有する。特定の実施態様において、ウォッシュコートは、SEMによって測定された際に、約20%～約30%の範囲内、約20%、約21%、約22%、約23%、約24%、約25%、約26%、約27%、約28%、約29%および約30%を含む、2D多孔度(グレイスケールの面積比較)を有する。10

#### 【0090】

図1に示されるとおり、多孔度の測定は、SEMを介して断面および2Dグレイスケール像の分析を使用して行われ、その際、複数の2D像を撮影して、3D像/3D孔容積の表示をデジタル方式で組み立てることができる。かかる画像化は、FEIのAvizo8ソフトウェアを使用して実施できる。本開示によって製造された特定の材料の調査は、JEOL JSM6500F(登録商標)電界放出型SEM(FE-SEM)において実施された。JEOL FE-SEMからの後方散乱電子像(BEI)は、10kV/倍率120500倍/作動距離(wd)10mmで採取された。像はBruker Quantax

EDS(登録商標)(エネルギー分散型分光計)システムにおいて取り込まれた。特徴の解析を、Bruker ESPRIT(登録商標)ソフトウェア(Features Model)を使用して実施し、メジアンフィルタを像に適用し、ガイドのとおりヒストグラムを使用して前記像を2値化し、且つ、黒い孔のみを残して全てのグレイレベルを覆うように輝度を調節した。反転ビデオモジュールを使用して、孔相を背景から前景に切り替えた。明るい相の面積分を生成した。

#### 【0091】

その作業を、コアからの切断/搭載/研磨(CMP)部において実施した。それらの試料を注封するために、市販の2成分エポキシ(樹脂および硬化剤)を使用した。該試料をBuehler Epothin 1.0(登録商標)において準備した。エポキシ樹脂と硬化剤とを混合したら、試料を、~15分間、真空下で、1'、直径のモールド内で注封した。真密度は-25mm Hg~-30mm Hgの範囲であり、且つ、Buehler Cast 「N」 Vac 1000(登録商標)内で適用された。15分後、試料を、30psiの圧力下に5分間置き、次いで、換気フード内で硬化させた。使用されるエポキシは、低粘度の室温硬化型エポキシ(加熱不要)であった。試料を、研磨前に最低36時間、硬化させた。30

#### 【0092】

1つまたはそれより多くの実施態様において、基材は、ハニカム構造を有するセラミックまたは金属である。任意の適した基材、例えば、モノリス状の基材であって、基材の入口面または出口面から、前記基材を通じて伸びる微細な、平行なガス流の通り道を有し、前記の通り道は流体がそれを貫流するように開いている前記基材を用いることができる。流体入口から流体出口まで本質的に直線の経路である前記の通り道は壁によって定義され、前記壁の上に触媒材料がウォッシュコートとして上に被覆されているので、前記の通り道を貫流するガスが触媒材料に接触する。モノリス状の基材の流体の通り道は、薄い壁の流路であり、それは任意の適した断面形状およびサイズのもの、例えば、台形、長方形、正方形、折曲状、六角形、卵形、円形等であつてよい。かかる構造は、断面1平方インチあたり約60～約900以上のガスの入口の開口部(つまりセル)を含有することができる。40

#### 【0093】

1つまたはそれより多くの実施態様において、触媒物品は、フロースルー基材上に被覆

される。図2は、1つまたはそれより多くの実施態様による耐火性基材の部材2を示す。図2を参照して、耐火性基材の部材2は、円筒状の外表面4、上流の端面6、および前記端面6と同一である下流の端面8を有する円筒形状である。基材の部材2は、その中に形成された複数の微細な、平行なガス流の通り道10を有する。図3において理解されるとおり、流れの通り道10は壁12によって形成され、且つ基材2を通じて、上流の端面6から下流の端面8へと延伸し、前記の通り道10は遮られていないので、流体、例えばガス流が基材2を通じてガス流の通り道10を介して長手方向に流れることが可能である。図3においてより簡単に理解できるとおり、壁12は、ガス流の通り道10が実質的に規則的な多角形の形状、図示される実施態様においては実質的に四角形を有するが、米国特許第4335023号に従って丸みのある角を有するように形付けおよび構成される。ウォッシュコート層14は、基材の部材の壁12上に付着または被覆されている。図3に示されるとおり、追加的なウォッシュコート層16が、ウォッシュコート層14に上に被覆されてもよい。当業者には理解されるとおり、ウォッシュコート層14は、第1の粒径を有する触媒成分、および本願内で詳細に記載された1つまたはそれより多くの実施態様の約10nm～約1000nmの範囲内の第2の粒径を有する機能性結合剤成分を含むことができる。追加的なウォッシュコート層16が1つまたはそれより多くの実施態様のウォッシュコート層の第2のコーティングを含むことができるか、または追加的なウォッシュコート層16が第2の触媒成分を含むことができる。理論に束縛されることを意図するものではないが、図3の例は、機能性結合剤が、他の「組成的に類似する」がより大きな粒径の成分からの干渉を最小化する作用を実証するために使用された。

10

20

30

40

50

#### 【0094】

図3に示されるとおり、基材の部材2は、ガス流の通り道10によって提供されるボイド空間を含み、且つ、それらの通り道10の断面積および前記通り道を定義する壁12の厚さは、基材の部材の種類によって互いに変化する。同様に、かかる基材に施与されるウォッシュコートの質量は、ケースごとに変化する。その結果、ウォッシュコートまたは触媒金属成分または組成物の他の成分の量を記載するに際し、触媒基材の単位体積あたりの成分の質量の単位を使用することが便利である。従って、本願においては、1立方インチあたりのグラム（「g / in<sup>3</sup>」）および1立方フィートあたりのグラム（「g / ft<sup>3</sup>」）の単位を使用して、基材の部材の体積（基材の部材のボイド空間の体積を含む）あたりの成分の質量を述べる。

#### 【0095】

一般に、例えばハニカム型ウォールフローフィルタ、巻きまたは充填纖維フィルタ、連続気泡発泡体、焼結金属フィルタ等を含む、当該技術分野において公知の任意のフィルタ基材を使用でき、具体的にはウォールフローフィルタが例示される。1つまたはそれより多くの実施態様において、基材はウォールフローフィルタである。特定の触媒組成物（例えば上記で参照されたCSF組成物）を担持するために有用なウォールフロー基材は、基材の長軸に沿って延伸する、複数の微細な、本質的に平行なガス流の通り道を有する。典型的には、各々の通り道は基材の体部の一方の端部で塞がれており、反対の端面で塞がれた通り道と交互になっている。かかるモノリス状の基材は、断面の1平方インチあたり約900まで、またはそれより多くの流れの通り道（または「セル」）を含有し得るが、遙かに少ないものを使用してもよい。例えば、基材は、1平方インチあたり約7～600、またはより通常には、約100～400個のセル（「cells」）を有することができる。本発明の様々な実施態様において使用される多孔性のウォールフローフィルタは、場合により、前記部品の壁が1つまたはそれより多くの触媒材料、例えば上述のCSF触媒組成物を、その上に有するまたはその中に含有するように、触媒化されている。触媒材料は、部品壁の入口側だけ、出口側だけ、入口と出口との両方の側に存在してもよいし、壁全体が全てまたは部分的に触媒材料からなってもよい。他の実施態様において、この発明は、前記部品の入口および/または出口壁における、触媒材料の1つまたはそれより多くのウォッシュコート層、または触媒材料の1つまたはそれより多くのウォッシュコート層の組み合わせの使用を含むことができる。

## 【0096】

図4Aおよび4Bは、複数の通り道52を有するウォールフロー基材30を図示する。前記通り道は、フィルタ基材の内壁53によって管状に封じられている。前記基材は、入口端部54と出口端部56とを有する。交互の通り道は、入口端部で入口栓58を用いて、および出口端部で出口栓60を用いて塞がれて、入口54と出口56とで反対のチェックバー盤状のパターンを形成する。ガス流62は、塞がれていない流路の入口64を通じて入り、出口栓60によって止められ、且つ、(多孔質である)チャネル壁53を通じて、出口側66へと拡散する。ガスは入口栓58のおかげで壁の入口側に返送されることはできない。

## 【0097】

1つまたはそれより多くの実施態様において、ウォールフローフィルタ基材は、セラミック状の材料、例えばコーディエライト、-アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、スピジュメン、アルミナ-シリカ-マグネシアまたはケイ酸ジルコニウム、または多孔質の耐火性金属で構成される。他の実施態様において、ウォールフロー基材は、セラミック繊維複合材で形成される。特定の実施態様において、ウォールフロー基材は、コーディエライトおよび炭化ケイ素から形成される。かかる材料は、典型的な環境、特に、排出物流の処理に際して遭遇する高温に耐えることができる。

## 【0098】

1つまたはそれより多くの実施態様において、ウォールフロー基材は、薄い多孔質の壁を有するハニカムモノリスを含み、それを通じて、流体の流れは、背圧または物品にわたる圧力における過大な増加を引き起こすことなく通過する。通常、清浄なウォールフロー物品の存在は、1水柱インチの背圧を10psigにする。本願内で開示される目的について有利に使用されるセラミックウォールフロー基材は、少なくとも約50% (例えば約50%~約75%) の多孔度を有し且つ少なくとも約5ミクロン (例えば約5ミクロン~約30ミクロン) の平均孔径を有する材料で形成される。1つまたはそれより多くの実施態様において、基材は少なくとも約55%の多孔度を有し、且つ少なくとも約10ミクロンの平均孔径を有する。

## 【0099】

これらの多孔度およびこれらの平均孔径を有する基材が、以下に記載される技術を用いて被覆され、例えば、優れた活性、例えば優れたNO<sub>x</sub>変換効率を達成するために十分な水準の触媒組成物を基材上に装填できるSCR触媒物品がもたらされる。これらの基材は、SCR触媒の装填にもかかわらず、排出物の十分な流れの特性、つまり、受け容れ可能な背圧を未だに保持することができる。米国特許出願第4329162号は、適切なウォールフロー基材の開示に關し、参考文献として本願内に含められる。

## 【0100】

市販用の典型的なウォールフローフィルタは、本発明において使用されるウォールフローフィルタよりも低い壁の多孔度、例えば約35%~約50%で形成されている。一般に、市販のウォールフローフィルタの孔径分布は典型的には非常に広く、約17ミクロンより小さい平均孔径を有する。

## 【0101】

1つまたはそれより多くの実施態様において使用される多孔質のウォールフローフィルタは、前記部品の壁が1つまたはそれより多くの触媒材料をその上有するか、またはその中に含有することによって触媒化される。触媒材料は、部品壁の入口側だけ、出口側だけ、入口と出口との両方の側に存在してもよいし、壁自体が全てまたは部分的に触媒材料からなってもよい。この発明は、前記部品の入口および/または出口壁における、触媒材料の1つまたはそれより多くの層、または触媒材料の1つまたはそれより多くの層の組み合わせの使用を含む。

## 【0102】

本発明の実施態様の触媒組成物のために有用な基材は、金属性の性質であってもよく、且つ、1つまたはそれより多くの金属または金属合金で構成されてもよい。金属基材を、

10

20

30

40

50

様々な形状、例えばペレット、波形のシートまたはモノリス状の形態で用いることができる。金属基材の特定の例は、耐熱性の、卑金属合金、特に鉄が実質的な成分または主成分であるものである。かかる合金は、ニッケル、クロムおよびアルミニウムの1つまたはそれより多くを含有でき、且つ、それらの金属の合計は有利には合金の少なくとも約15質量%の合金、例えば約10質量%～約25質量%のクロム、約1質量%～約8質量%のアルミニウム、および約0質量%～約20質量%のニッケルを含むことができる。

#### 【0103】

本願における1つまたはそれより多くの実施態様の、触媒成分と機能性結合剤成分とを有するウォールフロー基材を被覆するために、基材を、触媒成分と機能性結合剤成分とを含有するコーティングスラリーの一部に、前記基材の上部がスラリー表面のちょうど上に位置するように垂直に浸漬させる。このようにして、スラリーは各々のハニカム壁の入口面に接触するが、各々の壁の出口面に接触することは防がれる。試料は、スラリー中に例えば約30秒の間、留まる。次いで、基材をスラリーから取り出し、且つ過剰なスラリーを、まずチャネルからそれを排出させることにより、次いで圧縮空気で（スラリーの浸透方向に対して）ブローすることにより、次いでスラリーの浸透方向から真空引きすることにより、ウォールフロー基材から除去する。この技術を使用することにより、コーティングスラリーが基材の壁に浸透するものの、孔は、仕上げられた基材において過度の背圧が形成されるほどには塞がれない。本願内で使用される場合、「浸透」との用語は、基材上のコーティングスラリーの分散を記載するために使用される場合、触媒成分が基材の壁のいたるところに分散されることを意味する。

10

20

#### 【0104】

被覆された基材を、典型的には約100で乾燥させ、且つより高い温度（例えば約300～600）で、一定時間（例えば約30分～1時間）、か焼する。か焼後、被覆された基材の質量および被覆されていない基材の質量の計算を通じて、触媒装填量を測定することができる。当業者には明らかなとおり、触媒装填量を、コーティングスラリーの固形分を変えることにより変更できる。選択的に、基材のコーティングスラリー中への浸漬を繰り返し行い、次いで、上述のとおり過剰なスラリーを除去してもよい。

30

#### 【0105】

##### 排ガスの浄化方法

本発明の他の態様は、排ガスの浄化方法に関する。1つまたはそれより多くの実施態様において、燃焼機関の排ガス流を、本願内の1つまたはそれより多くの実施態様に関して記載されるとおりの、触媒成分とナノサイズの機能性結合剤成分とを含有するウォッシュコートを有する基材を含む触媒物品と接触させる。

30

#### 【0106】

1つまたはそれより多くの実施態様による触媒物品を、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）の選択的還元（SCR）のため、および/またはNH<sub>3</sub>の酸化のため、特にディーゼルシステムにおけるNH<sub>3</sub>スリップの酸化のための触媒として用いることができる。

40

#### 【0107】

1つまたはそれより多くの実施態様は、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）の選択的還元方法を提供する。1つまたはそれより多くの実施態様において、前記方法は、NO<sub>x</sub>を含有する排ガス流と、本願内に開示される1つまたはそれより多くの実施態様の触媒物品とを接触させることを含む。特に、本開示は、窒素酸化物の選択的還元であって、その選択的触媒還元用触媒が、触媒活性材料として、1つまたはそれより多くの実施態様による、触媒成分とナノサイズの機能性結合剤成分とを含有するウォッシュコートを有する基材を含む触媒物品を含み、前記選択的還元がアンモニアまたはウレアの存在下で行われる、前記選択的還元を提供する。

#### 【0108】

アンモニアは、定置の発電所のための還元剤として選択される一方で、ウレアは移動式のSCRシステムのための還元剤として選択される。典型的には、SCRシステムは、乗り物の排ガス処理システムに搭載され、且つ、典型的には、以下の主な構成要素を含有す

50

る： ケイ素原子およびアルミニウム原子のゼオライト状の骨格を含む選択的触媒還元用触媒であって、ケイ素原子の部分が本発明の実施態様による四価の金属で同形に置換されている前記触媒； ウレア貯蔵タンク； ウレアポンプ； ウレア配量システム； ウレア噴射装置／ノズル； およびそれぞれの制御ユニット。

## 【0109】

本願内で使用される場合、「流れ」との用語は、広く、固体または液体の微粒子状物質を含有し得る、流れるガスの任意の組み合わせに関する。「ガス状の流れ」または「排ガスの流れ」との用語は、ガス状の成分の流れ、例えば希薄燃焼エンジンの排出物を意味し、それはガス状ではない成分、例えば液滴、固体の微粒子およびその種のものを連行して含有することがある。希薄燃焼エンジンの排ガス流は、典型的にはさらに、燃焼生成物、不完全燃焼の生成物、窒素酸化物、可燃性および／または炭素質の微粒子状物質（ストー）、および未反応の酸素および窒素を含む。10

## 【0110】

窒素酸化物 $\text{NO}_x$ との用語は、本発明の実施態様の文脈において使用される場合、窒素酸化物、特に、一酸化二窒素（ $\text{N}_2\text{O}$ ）、一酸化窒素（ $\text{NO}$ ）、三酸化二窒素（ $\text{N}_2\text{O}_3$ ）、二酸化窒素（ $\text{NO}_2$ ）、四酸化二窒素（ $\text{N}_2\text{O}_4$ ）、五酸化二窒素（ $\text{N}_2\text{O}_5$ ）、過酸化窒素（ $\text{NO}_3$ ）を示す。

## 【0111】

1つまたはそれより多くの実施態様は、排ガス流中で、未燃焼の炭化水素（ $\text{HC}$ ）および一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）を酸化する方法、および窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）を窒素に還元する方法を提供する。1つまたはそれより多くの実施態様において、前記方法は、 $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ および $\text{NO}_x$ を含有する排ガス流と、1つまたはそれより多くの実施態様の触媒物品とを接触させることを含む。かかる実施態様において、触媒物品は、TWC触媒として機能する。20

## 【0112】

## 排ガスシステム

本発明のさらなる態様は、排ガス処理システムに関する。1つまたはそれより多くの実施態様において、前記排ガス処理システムは、還元剤、例えばアンモニア、ウレアおよび／または炭化水素、特定の実施態様においてはアンモニアおよび／またはウレアを任意に含有する排ガス流、および1つまたはそれより多くの実施態様の触媒物品を含む。いくつかの実施態様において、本願内に記載される触媒物品は、選択的触媒還元（SCR）用触媒として使用され、その際、前記触媒は、排ガス流中のアンモニアの少なくとも一部を破壊するために有効である。特定の実施態様において、排ガスはエンジンから排出システムにおける下流の位置に運ばれ、より特定の実施態様においては、排出物は $\text{NO}_x$ を含有し、還元剤が添加され、且つ前記排出物は、添加された還元剤と共に触媒物品に運ばれる。他の実施態様において、触媒物品は、TWC触媒として使用され、その際、前記触媒は、未燃焼の炭化水素（ $\text{HC}$ ）および一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）を酸化し、且つ窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）を窒素へと還元するために有効である。30

## 【0113】

アンモニア酸化（AMO<sub>x</sub>）触媒は、システムからスリップされたいかなるアンモニアも除去するために、触媒物品の下流に備えられることができる。特定の実施態様において、AMO<sub>x</sub>触媒は、白金族金属、例えば白金、パラジウム、ロジウムまたはそれらの組み合わせを含むことができる。40

## 【0114】

かかるAMO<sub>x</sub>触媒は、SCR触媒を含む排ガス処理システムにおいて有用である。本発明の譲受人に譲渡された米国特許第5516497号内で議論されたとおり（全文は参照をもって本願内に含まれるものとする）、酸素、窒素酸化物およびアンモニアを含有するガス流は、第1の触媒および第2の触媒を連続的に通過し、第1の触媒は窒素酸化物の還元に有利であり、第2の触媒は過剰なアンモニアの酸化または他の分解に有利である。米国特許第5516497号に記載されるとおり、第1の触媒はゼオライトを含むS50

C R触媒であってよく、且つ第2の触媒はゼオライトを含むAMO<sub>x</sub>触媒であってよい。

【0115】

AMO<sub>x</sub>および/またはSCR触媒組成物を、フロースルーまたはウォールフローフィルタ上に被覆することができる。ウォールフロー基材が使用される場合、得られるシステムは、ガス状の汚染物質に随行する微粒子状物質を除去することができる。ウォールフローフィルタ基材は、当該技術分野で通常公知の材料、例えばコーディエライト、チタン酸アルミニウムまたは炭化ケイ素製であってよい。ウォールフロー基材上の触媒組成物の装填量は、基材の特性、例えば多孔度、壁厚に依存し、且つ典型的にはフロースルー基材上への装填量よりも低いと理解される。

【0116】

本発明をここで、以下の実施例を参照して説明する。本発明のいくつかの例示的な実施態様を説明する前に、本発明は以下の説明に記載される構成または工程段階の詳細に限定されないことが理解されるべきである。本発明は他の実施態様が可能であり、且つ、様々な方式で実行または実施できる。

【実施例】

【0117】

例1 - SSZ-13(Cu/チャバサイト)触媒材料を、噴霧乾燥させ、且つ、機能性結合剤はコロイド状シリカゾルとナノCe<sub>0.45</sub>Nd<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.5</sub>45/5/50酸化物分散液との3:1の混合物であった。SSZ-13を水中に分散させ、且つインラインのホモジナイザ(50Hz)によって再循環し、大きな凝集物を破壊してD<sub>90</sub>を13μm未満にする。機能性結合剤を、焼結されたウォッシュコートに基づく合計の結合剤装填量が5%に達するように添加する。次いで、前記の混合物をコーディエライト基材上に被覆し、乾燥させ、且つ450でか焼して、活性触被覆を形成する。

【0118】

例2 - 設計61の変形 - 設計61は、1つの被覆内にPdおよびRhを有する、固定された組成物の被覆層である。機能性結合剤の効果を、共通の成分の影響なく実証するために、設計61を土台として使用した。設計61の修正版3(D61 Mod3)は、0.85g/in<sup>3</sup>の、13μm未満のD<sub>90</sub>に粉碎された大孔アルミナ、0.15g/in<sup>3</sup>の、平均粒径21.76nmを有するナノセリア/ジルコニア混合物(50%CeO<sub>2</sub>/50%ZrO<sub>2</sub>)およびロジウムから構成される第2の被覆層を含む。次いで、前記の混合物をD61のベースコート上に被覆し、乾燥させ、且つ550でか焼して、偏折されたウォッシュコートを作製する。高倍率のSEMは、ナノセリア/ジルコニア混合物が、アルミナの表面を被覆し、且つ、粒子間に蓄積してそれらを共に結合することを実証する。

【0119】

例3 - 設計38のシングルコート(D38 SC)は、設計38のダブルコート(D38 DC)の、15%低いドライゲイン(dry gain)版である。可溶性塩の、硝酸ランタンおよび酢酸ジルコニルを、平均粒径540.6nmを有するナノZrO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物(60%ZrO<sub>2</sub>/40%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(図13)で置き換えた。この場合におけるナノ結合剤のパーセンテージは、ウォッシュコートの全装填量の1.5質量%であり、それは2.85g/in<sup>3</sup>である。残りの材料(SCとDCとの両方に共通)を合わせることによって、硬質分対軟質分の比を活性コーティングの40質量%未満に保持し、この場合、粒径を(狭い分布を維持しながら)13μm未満(11~13μm)の最終目標D<sub>90</sub>に制御することが容易である。得られるウォッシュコートを、コーディエライト基材に施与し、乾燥させ、且つ550にか焼して、多孔質であり且つ事実上クラックを有さない活性触媒コーティングを作製する。

【0120】

設計44のシングルコートはまた、設計44のダブルコート(D44 DC)の、15質量%低いドライゲイン版である。可溶性塩の、硝酸ランタンおよび酢酸ジルコニルを、平均粒径540.6nmを有するナノZrO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物(60%ZrO<sub>2</sub>/40%

10

20

30

40

50

% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (図13)で置き換えた。この場合におけるナノ結合剤のパーセンテージは、ウォッシュコート全装填量の5.25質量%であり、それはまた2.85g/in<sup>3</sup>である。残りの材料(SCとDCとの両方に共通)を合わせることによって、硬質分対軟質分の比を活性コーティングの40質量%未満に保持し、この場合、粒径を(狭い分布を維持しながら)13μm未満(11~13μm)の最終目標D<sub>90</sub>に制御することが容易である。得られるウォッシュコートを、コーディエライト基材に施与し、乾燥させ、且つ550にか焼して、多孔質であり且つ事実上クラックを有さない活性触媒コーティングを作製する。

### 【0121】

#### 例4 - 試験

図5、図6、表1および表2は、様々な触媒組成物のデータを示し、その全ては4.66' × 5.36' L 400/4.5コーディエライト基材上に被覆された。PGM装填量を、全ての触媒において21.53g/ft<sup>3</sup>、0/3.75/1 Pt/Pd/Rhで、一定に保持した。触媒をGMAC 925の手順に従い、159時間の間、エンジニアリングさせた。2010 Chevrolet Malibuを使用して、アンダーフロア触媒(UFC)配置下で、一定のクローズカップルド触媒(CCC)を使用して試験を実施した。使用された試験サイクルは、FTP-75(表1)、およびより高い空間速度プロトコルUS06(表2)であった。

### 【表1】

表1：FTP-75要約

配合	THC	NMHC	CO/10	NO
設計 38 (DC)	0.019	0.011	0.007	0.012
設計 38 (SC)	0.019	0.011	0.009	0.013
設計 44 (DC)	0.020	0.013	0.009	0.016
設計 44 (SC)	0.020	0.011	0.007	0.011

### 【0122】

設計38 SCは、元のダブルコート(設計38 DC)と同等の性能を実証したが、しかし、設計44 SCは、非メタン炭化水素(NMHC)、COおよびNO還元においてそれぞれ、元のダブルコート(設計44 DC)と比較して15%、22%および31%の改善を実証した。

### 【表2】

表2：US06要約

配合	THC	NMHC	CO/100	NO
設計 38 (DC)	0.066	0.044	0.090	0.092
設計 38 (SC)	0.057	0.038	0.074	0.106
設計 44 (DC)	0.051	0.033	0.071	0.098
設計 44 (SC)	0.051	0.031	0.070	0.046

### 【0123】

設計38 SCは、HCおよびCOの性能においてそれぞれ、13.6%および17.8%の改善を実証し、元のダブルコート(設計38 DC)に対して15%悪いNO性能であった。設計44 SCは、元のダブルコート(設計44 DC)に対して、NMHC、COおよびNOの還元においてそれぞれ、6%、1.4%および53%の改善を実証した。

10

20

30

40

50

## 【0124】

## 例5 - 試験

図8、図9、表3および表4は、様々な触媒組成物についてのデータを示し、その全ては、4.66' × 2.93' L 900 / 2.5上に、80g / ft<sup>3</sup>、0 / 76 / 4のクローズカップルド触媒(CCC)で、および4.66' × 3.50' L 400 / 4.5、30g / ft<sup>3</sup>、0 / 26 / 4のアンダーフロア触媒(UFC)として、コーディエライト基材上に被覆された。触媒を、フォードのエージングサイクル-1720TC30B-70-30を使用したシステムとして、70時間、リンを用いて、および30時間、リンを用いないでエージングさせ、次いで、2009 GM Malibuにおけるシステムとして試験した。

## 【表3】

表3: FTP-75 要約

配合	THC	NNHC	CO/100	NO
D61(シングルコート)	0.026	0.013	0.013	0.012
D61修正版2(シングルコート)	0.027	0.014	0.012	0.010
D61修正版3(ダブルコート)	0.017	0.010	0.008	0.008

10

20

## 【0125】

設計61の修正版3のダブルコート(D61 Mod3 DC)は、THC、NMHC、COおよびNOの性能において各々、元のシングルコートの設計(D61)に対して34.6%、23.18%、34.9%および33.3%の改善を実証した。

## 【表4】

表4: US06 要約

配合	THC	NNHC	CO/100	NO
D61(シングルコート)	0.051	0.024	0.092	0.060
D61修正版2(シングルコート)	0.046	0.023	0.090	0.034
D61修正版3(ダブルコート)	0.039	0.018	0.091	0.018

30

## 【0126】

設計61の修正版3のダブルコート(D61 Mod3 DC)は、THC、NMHC、COおよびNOの性能において各々、元のシングルコートの設計(D61)に対して23.5%、25.0%、1.1%および64.0%の改善を実証した。

## 【0127】

図7は、設計38の元のダブルコート、および設計38のシングルコートを示す。該像は、コートと還元性の可溶性塩含分とを組み合わせ、且つ、硬質材料と軟質材料の粒径を同じ分布に制御することによって、最小限のクラックしか有さない(本質的に「クラックを有さない」)、より均質で多孔性のコーティングが達成されたことを示す。

40

## 【0128】

図10および11は、「機能性結合剤」の目的を実証するために生成された。特定の実施態様における、且つ上記により詳細に記載された機能性結合剤の2つの目的は、触媒粒子の表面を被覆すること、および遙かに大きい触媒粒子間で粒子のプールを形成し、それらが共に結合して、付着性があるが開いたままの構造を形成することである。図11は、高倍率の図であり、アルミナを暗い灰色/黒として、およびナノCeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>の機能性結合剤を明るい灰色/白としてコントラストをつけている。

50

## 【0129】

## 例 6 - 比較試験

図12に例示されるとおり、約22nmの平均粒径を有するCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>との50/50の質量比での、ナノサイズの機能性結合剤混合物（結合剤（a））を製造し、且つ、（b）平均（D50）粒径約5μmを有する式Ce<sub>0.47</sub>Zr<sub>0.48</sub>Nd<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>を有するCe/Zrの一次（premium）固溶体、（c）平均（D50）粒径約1μm未満を有するバルクのCeO<sub>2</sub>およびZrO<sub>2</sub>の高度に湿式粉碎された混合物、および（d）大きな結晶ベーマイトであるDissipal（つまり、機能性結合剤ではない）に対して比較した。

## 【0130】

全ての結合剤組成物は、等しい質量パーセントの結合剤成分を有するスラリーの形態で製造され、且つ、ウォッシュコートスラリーは、追加的に等量のロジウムおよびアルミナを各々のスラリー中に混入することによって製造された。それらのウォッシュコートスラリーを評価するために、各々のウォッシュコートスラリーの一部を遠心分離し、且つ、各々からの上澄みを採取して比較した。各々の上記（b）～（d）の結合剤を含むスラリーは、上澄み中に存在する可溶性のRhおよびコロイド状粒子を示した。ナノサイズの機能性結合剤を含むスラリー（a）は、固体のナノサイズの機能性結合剤と同等の着色を示し、且つ、コロイド状粒子は遠心分離の後に見られず、コロイド状粒子が遠心分離を介して除去され得ないことが実証された。

## 【0131】

Ce<sub>0.40</sub>Zr<sub>0.50</sub>La<sub>0.05</sub>P<sub>r0.05</sub>O<sub>2</sub>の固溶体のCe/Zr(OSC)、アルミナ、ジルコニアおよびバリウムを含む、触媒基材上の共通のボトムコートが試験のために使用された。それらの成分を含むスラリーを、コーディエライト基材に施与して、ドライゲイン2.6338g/in<sup>3</sup>をもたらし、且つ、各々被覆された基材を乾燥させ、且つ450でか焼して、活性触媒のボトムコートを形成した。各々の結合剤含有スラリー（13μm未満のD90に粉碎された0.85g/in<sup>3</sup>の大孔アルミナ、0.15g/in<sup>3</sup>の結合剤、およびロジウムを含む）を、ボトムコートされたコーディエライト基材上にトップコートとして施与して、各々被覆された基材について全ドライゲイン3.6338g/in<sup>3</sup>をもたらした。基材を各々乾燥させ、且つ550でか焼して、活性触媒のトップコートを作製した。それらの触媒の比較用のSEM像が図14に提供され、前記図は、トップコート中のナノサイズの機能性結合剤（a）を含む触媒が、トップコート中で機能性ではないアルミナ結合剤（d）を含む触媒と比べて多孔性であることを示す。他の2つの触媒（結合剤（b）および（c）をトップコート中に含む）において、SEM像は成分のより密な充填を示す。

## 【0132】

厳しい多段階ウォッシュコート付着試験を、ナノサイズの機能性結合剤（a）を含む触媒、並びに結合剤（b）、（c）および（d）を含む比較用触媒において実施した。前記触媒を各々、3つのセグメント（上部、中央および底部）に区分けし、各々のセグメントを熱衝撃段階、超音波水浴段階、および空気ブロー段階に供して、様々な条件下での触媒ウォッシュコートの付着性を評価した。特に、触媒セグメントを、2つの温度、つまり、850および980での加熱/急冷サイクル後に試験した。この試験から得られたデータを以下の表5に示す。WCAは、ウォッシュコートの付着性のパーセントでの損失を示す（記載された処理に供する前後の間での触媒セグメントの質量間の差に基づく）。この試験手順は一般に、かかる処理の後の合計の質量損失が6質量パーセント以下である際に、触媒ウォッシュコートの付着性が堅牢であることを実証するとして内部的に信頼されている。

10

20

30

40

## 【表5】

表5： 厳しい多段階付着試験

	ナノサイズの機能性結合剤(a) 含有触媒	結合剤(b) 含有触媒	結合剤(c) 含有触媒	結合剤(d) 含有触媒
常温での質量	683	674.6	674.4	664.5
単位体積 (in <sup>3</sup> )	74.93	74.93	74.93	74.93
850°Cでの加熱後のデータ：				
前の質量 上部	4.755	4.661	4.642	4.446
後の質量 上部	4.662	4.594	4.567	4.415
WCA%損失 上部	1.969	1.440	1.620	0.700
前の質量 中央	5.506	5.140	4.736	4.639
後の質量 中央	5.462	5.110	4.696	4.620
WCA%損失 中央	0.800	0.580	0.840	0.410
前の質量 底部	4.747	4.946	5.293	4.968
後の質量 底部	4.723	4.924	5.260	4.923
WCA%損失 底部	0.510	0.440	0.620	0.910
980°Cでの加熱後のデータ：				
前の質量 上部	4.779	4.632	4.379	4.518
後の質量 上部	4.765	4.607	4.361	4.503
WCA%損失 上部	0.290	0.540	0.410	0.330
前の質量 中央	4.881	4.836	4.679	4.416
後の質量 中央	4.825	4.807	4.654	4.391
WCA%損失 中央	1.150	0.600	0.530	0.570
前の質量 底部	4.783	5.229	5.079	4.915
後の質量 底部	4.764	5.210	5.064	4.899
WCA%損失 底部	0.400	0.360	0.300	0.330

10

20

30

40

## 【0133】

量産型の触媒または量産用の器具を用いて製造された試作品についての最大の損失は、6質量パーセントである。図5において実証されたとおり、ナノサイズの機能性結合剤(a)を含む触媒は、ウォッシュコートの付着値が、十分にこの明細書の限度内であることを実証した。

## 【0134】

触媒を、938で107時間のエージングサイクルを使用するシステムとして、リンを用いてエージングさせ、且つ、Ford 2.0 L Escapeにおいて、New European Driving Cycle (NEDC) 試験を使用して試験した。以下の表6に示されるとおり、その結果は、ナノサイズの機能性結合剤(a)を含む触媒が、NO<sub>x</sub>還元において、二番目に有効な試験された触媒(結合剤(b)を含む触媒)と比較して35%より大きな改善を示すことを実証した。

## 【表6】

表6：NEDC要約

配合	THC	NMHC	CO/100	NO
ナノサイズの機能性 結合剤(a)含有触媒	0.095	0.063	0.149	0.029
結合剤(b)含有触媒	0.101	0.068	0.156	0.045
結合剤(c)含有触媒	0.103	0.073	0.173	0.048
結合剤(d)含有触媒	0.114	0.079	0.236	0.053

10

## 【0135】

この明細書を通じて「1つの実施態様」、「特定の実施態様」、「1つまたはそれより多くの実施態様」、または「実施態様」とは、該実施態様に関連して記載される特定の特徴、構造、材料または特性が、本発明の少なくとも1つの実施態様に含まれることを意味する。従って、この明細書を通じた様々な箇所における「1つまたはそれより多くの実施態様において」、「特定の実施態様において」、「1つの実施態様において」、または「実施態様において」などの文言の出現は、必ずしも本発明の同じ実施態様を示すわけではない。さらに、特定の特徴、構造、材料または特性を、1つまたはそれより多くの実施態様における任意の適した方式で組み合わせることができる。

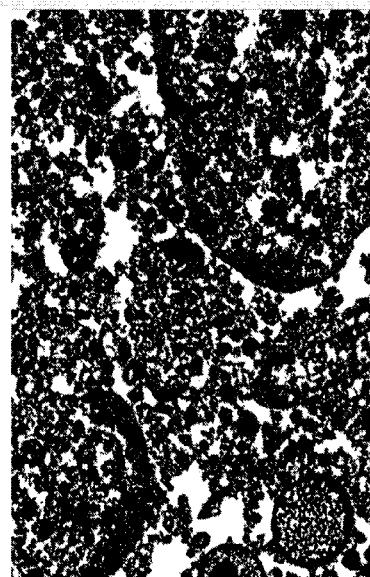
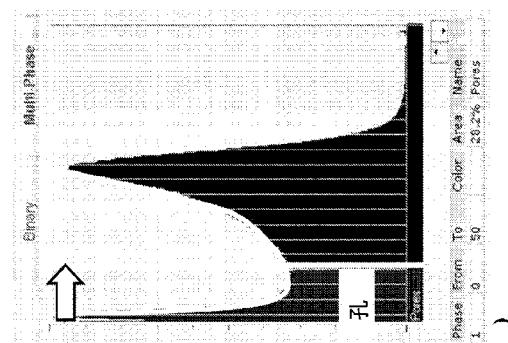
20

## 【0136】

本発明は本願内で特定の実施態様を参照して記載されているが、それらの実施態様は、本発明の原理および用途の例示的なものであるに過ぎないと理解されるべきである。本発明の主旨および範囲から逸脱しない限り、本発明の方法および装置に様々な修正および変更を行うことができる事が当業者には明らかである。従って、本発明は、添付の請求項およびその同等物の範囲内である修正および変更を含む。

30

【図1】



(28.2% 多孔度 = 開孔面積 )

【図3】

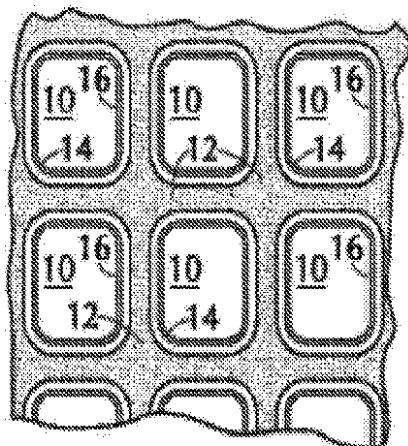


FIG. 3

【図2】

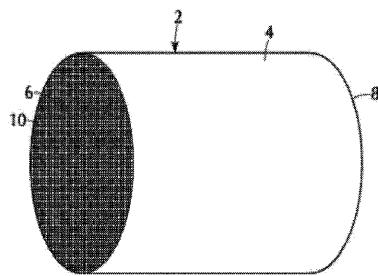


FIG. 2

【図4A】

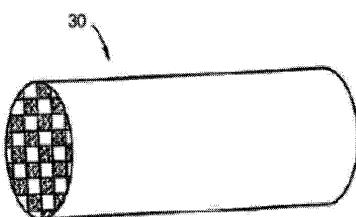


FIG. 4A

【図4B】

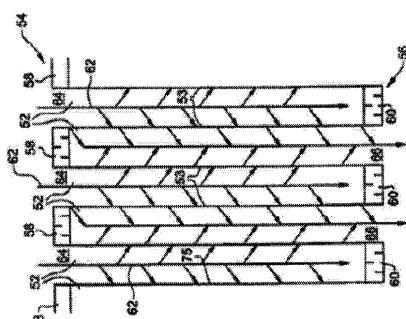
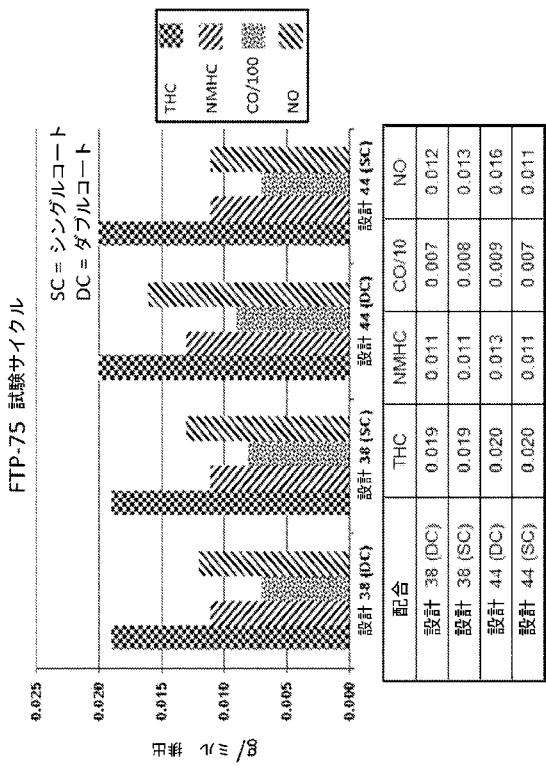
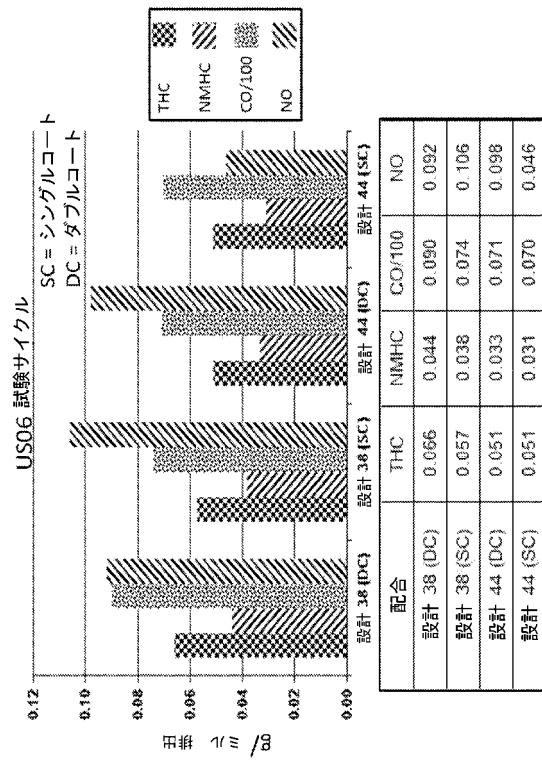


FIG. 4B

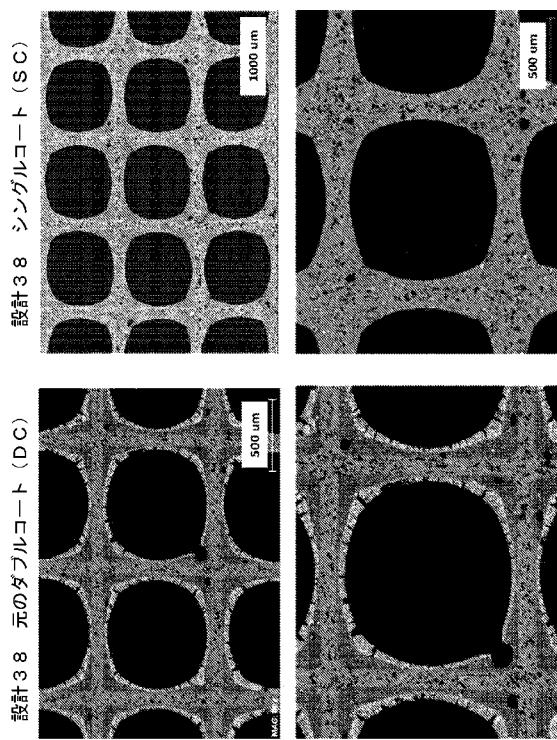
【図5】



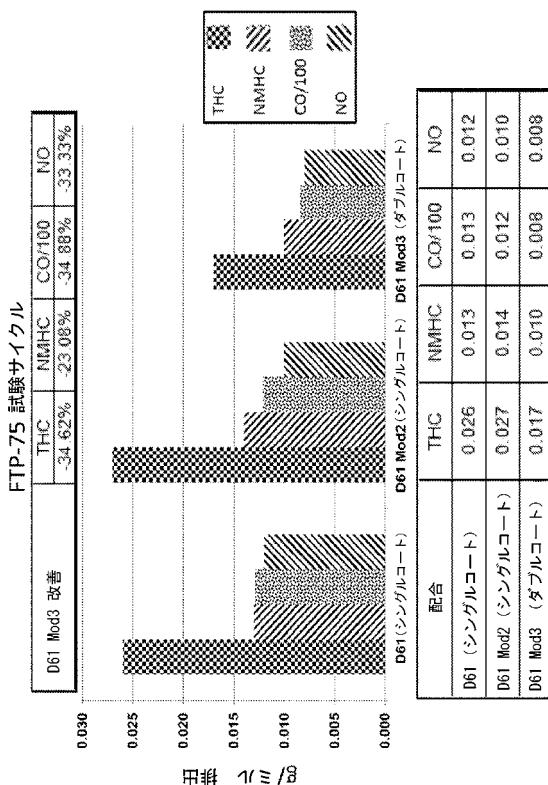
【図6】



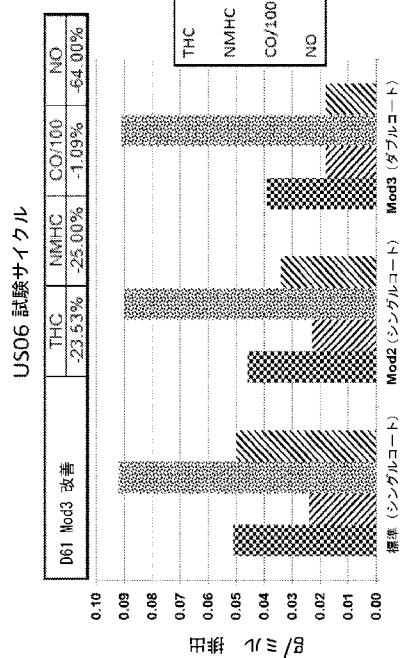
【図7】



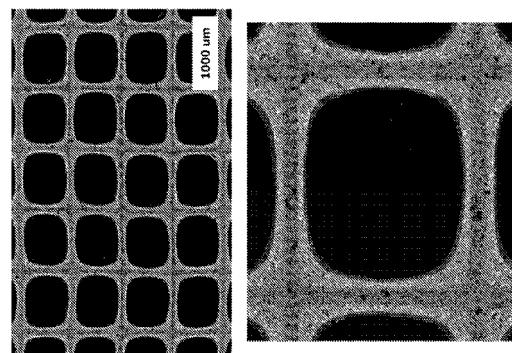
【図8】



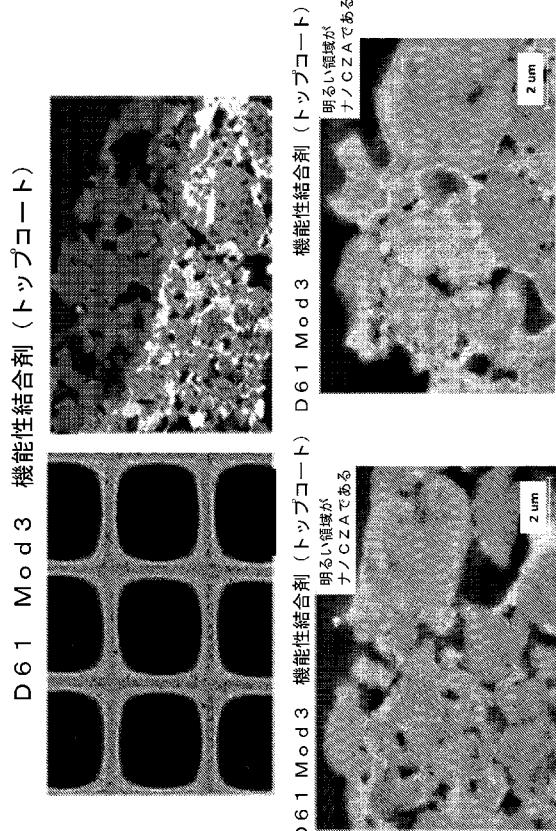
【図 9】



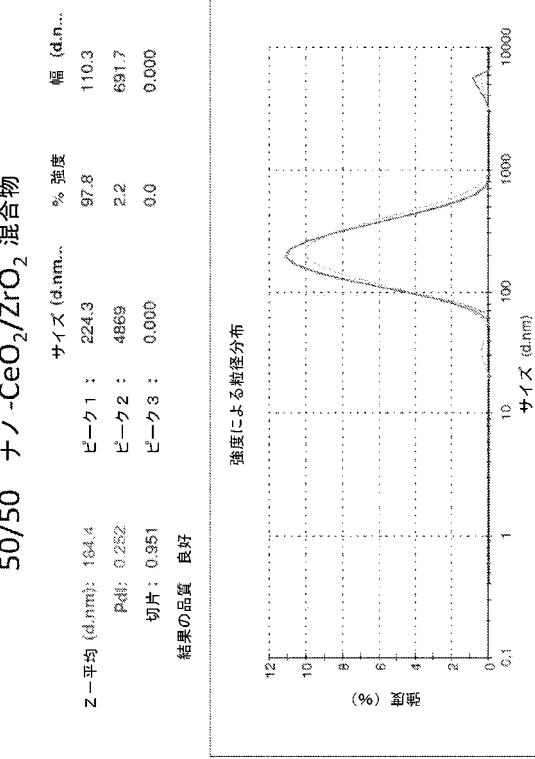
【図 10】



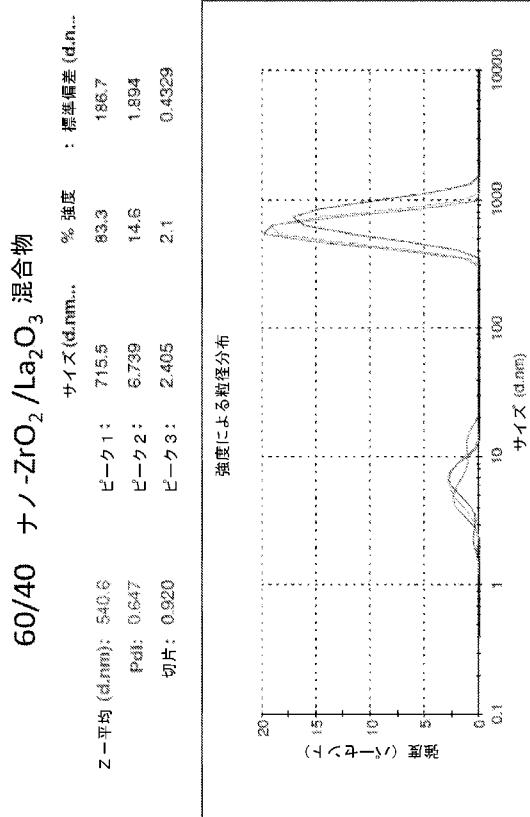
【図 11】



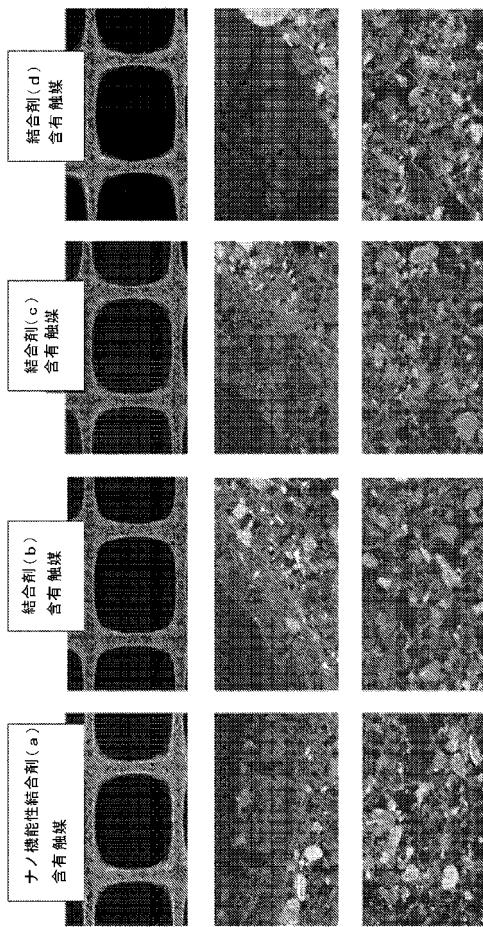
【図 12】



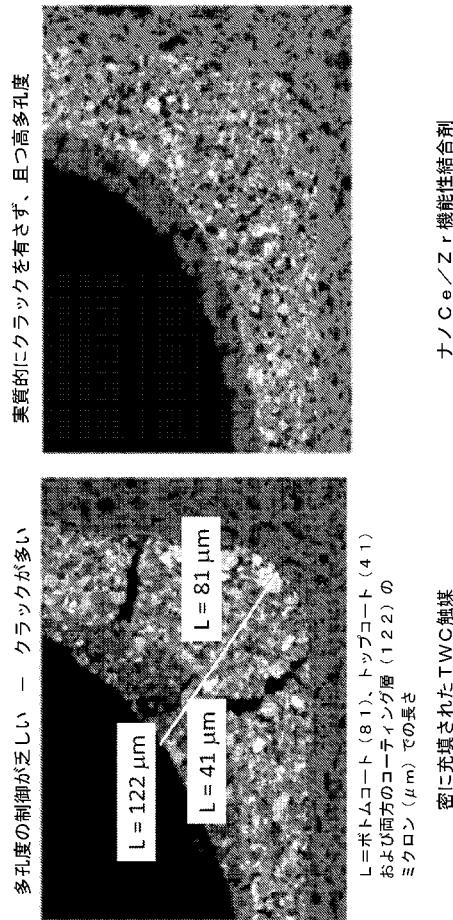
【図 1 3】



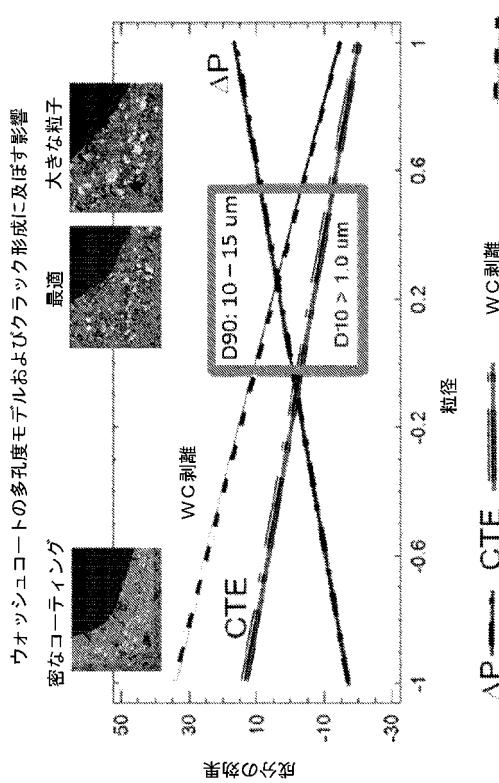
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



## 【国際調査報告】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2016/013577</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>B01J 35/10(2006.01)i, B01D 53/94(2006.01)i, F01N 3/20(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 35/10; B01J 23/46; B01J 23/63; B01D 53/94; B01J 21/04; B32B 5/16; F01N 3/035; F01N 3/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: catalytic article, exhaust gas, substrate, washcoat, catalytic component, functional binder component, ceria nanoparticle, OSC, alumina		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014-0140909 A1 (SDCMATERIALS, INC.) 22 May 2014 See abstract; paragraphs [0103], [0138], [0149]-[0152], [0155]-[0157], [0205], [0206]; claims 1, 3, 7, 10-12, 14, 15; and figures 1, 3, 4.	1-24
A	US 2011-0165045 A1 (IKEDA, MASANORI et al.) 07 July 2011 See abstract; claims 1-24; and figures 1-17.	1-24
A	US 2014-0234189 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 21 August 2014 See abstract; claims 1-18; and figures 1, 2.	1-24
A	US 2014-0255262 A1 (BASF CORPORATION) 11 September 2014 See abstract; claims 1-19; and figures 1A, 1B.	1-24
A	US 2010-0189615 A1 (GRAMICCIANI, GARY) 29 July 2010 See abstract; claims 1-25; and figures 1-15.	1-24
<input 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		
Date of the actual completion of the international search 02 May 2016 (02.05.2016)		Date of mailing of the international search report <b>02 May 2016 (02.05.2016)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer CHO, Han Sol Telephone No. +82-42-481-5580

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

		International application No. <b>PCT/US2016/013577</b>
--	--	---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014-0140909 A1	22/05/2014	AU 2013348024 A1 CA 2886833 A1 CN 104981293 A EP 2922632 A2 IL 238441 A IN 4004DEN2015A KR 10-2015-0086290 A MX 2015005909 A US 9156025 B2 WO 2014-081826 A2 WO 2014-081826 A3	16/04/2015 30/05/2014 14/10/2015 30/09/2015 30/06/2015 02/10/2015 27/07/2015 10/08/2015 13/10/2015 30/05/2014 30/05/2014
US 2011-0165045 A1	07/07/2011	CA 2735249 A1 CN 102131580 A CN 104226308 A EP 2335823 A1 EP 2335823 A4 EP 2335823 B1 EP 2335823 B8 JP 2010-075920 A JP 2010-149112 A JP 2010-227931 A JP 2013-006181 A JP 2014-176848 A JP 5298278 B2 JP 5537622 B2 JP 5796928 B2 KR 10-1588484 B1 KR 10-2011-0050676 A US 8465711 B2 WO 2010-023919 A1	04/03/2010 20/07/2011 24/12/2014 22/06/2011 15/08/2012 07/10/2015 18/11/2015 08/04/2010 08/07/2010 14/10/2010 10/01/2013 25/09/2014 25/09/2013 02/07/2014 21/10/2015 25/01/2016 16/05/2011 18/06/2013 04/03/2010
US 2014-0234189 A1	21/08/2014	CN 105008025 A DE 102014101948 A1 EP 2964365 A1 GB 201302686 D0 GB 201302786 D0 GB 201402665 D0 GB 2514875 A GB 2514875 B KR 10-2015-0119140 A WO 2014-125296 A1	28/10/2015 04/09/2014 13/01/2016 03/04/2013 03/04/2013 02/04/2014 10/12/2014 06/01/2016 23/10/2015 21/08/2014
US 2014-0255262 A1	11/09/2014	CA 2900246 A1 CN 105026042 A EP 2964386 A1 KR 10-2015-0125657 A WO 2014-137827 A1	12/09/2014 04/11/2015 13/01/2016 09/11/2015 12/09/2014

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/US2016/013577**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010-0189615 A1	29/07/2010	CN 102361694 A EP 2391449 A2 EP 2391449 A4 JP 2012-516235 A JP 2015-062898 A WO 2010-088210 A2 WO 2010-088210 A3	22/02/2012 07/12/2011 11/12/2013 19/07/2012 09/04/2015 05/08/2010 04/11/2010

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 D 53/94	(2006.01)	B 0 1 J 23/63 A
F 0 1 N 3/10	(2006.01)	B 0 1 D 53/94 2 2 2
F 0 1 N 3/28	(2006.01)	B 0 1 D 53/94 2 4 5
		B 0 1 D 53/94 2 8 0
		B 0 1 D 53/94 2 4 1
		F 0 1 N 3/10 A
		F 0 1 N 3/28 3 0 1 C
		F 0 1 N 3/28 3 0 1 A

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,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,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

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ゲアリー エイ. グラミチョーニ

アメリカ合衆国 アラバマ マディソン ソロウ スプリング コート 500

(72)発明者 ジャヤ エル. モハナン

アメリカ合衆国 ニュージャージー エディソン フェザント ラン 43

(72)発明者 ジョン ケイ. ホックムース

アメリカ合衆国 ニュージャージー ラリタン リヴァー パーク ドライブ 333

(72)発明者 ケネス アール. ブラウン

アメリカ合衆国 アラバマ アセンズ クリスト サークル 25092

(72)発明者 ブライアン トッド ジョーンズ

アメリカ合衆国 アラバマ ハンツビル プリマートン ドライブ サウスウェスト 206

F ターム(参考) 3G091 AB02 AB03 AB05 AB13 BA14 BA15 BA19 BA39 GA06 GA07

GB06W GB07W GB09X GB10X

4D148 AA06 AA13 AA14 AA18 AB01 AB02 BA08X BA11X BA18X BA19X

BA28Y BA35X BA36Y BA38Y BA41X BA42X BB02 BB14 CA01 EA04

4G169 AA08 AA09 BA01A BA01B BA05A BA05B BA07A BA07B BB04A BB06A

BC31A BC31B BC40A BC42A BC42B BC43A BC43B BC44A BC51A BC51B

BC62A BC66A BC68A BC69A BC71B BC72B CA03 CA07 CA08 CA09

CA13 CA14 CA15 CA18 DA06 EA18 EA27 EB18X EB18Y EC23

EC24 ED10 FA02 FB15 ZA14B