

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年11月26日(26.11.2009)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2009/141878 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 35/04 (2006.01) B01J 29/76 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

(74) 代理人: 伊東 忠彦(ITOH, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 恵比寿ガーデンプレイスタワー32階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/059265

(22) 国際出願日:

2008年5月20日(20.05.2008)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大野 一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北事業所内 Gifu (JP). 国枝 雅文 (KUNIEDA, Masafumi) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北事業所内 Gifu (JP). 井戸 貴彦 (IDO, Takahiko) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北事業所内 Gifu (JP).

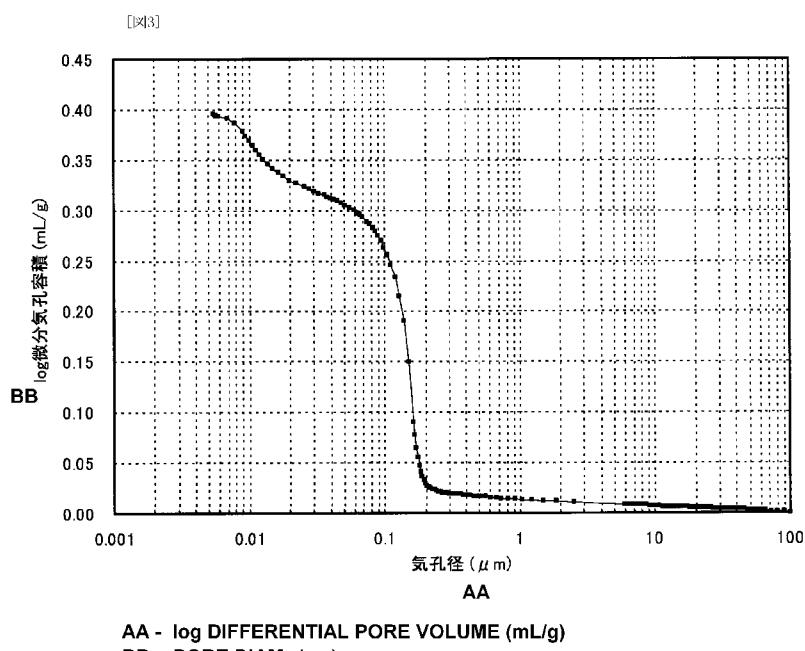
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



(57) Abstract: A honeycomb structure having a honeycomb unit which contains zeolite and an inorganic binder and has the configuration of multiple cells extending from one end face to the other end face along the longitudinal direction thereof partitioned by a cell wall. The honeycomb structure is characterized in that the honeycomb unit has a zeolite content of 230 g/L or more per apparent volume, and that in the cell wall, the porosity of all the pores is 40% or below, the porosity of pores of 0.005 to 0.02 μm pore diameter 5% or above, and the porosity of pores of 0.05 to 0.2 μm pore diameter 17.5% or above.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

- 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

ゼオライトと、無機バインダを含み、長手方向に沿って、一方の端面から他方の端面に延伸する複数のセルがセル壁によって区画された形状のハニカムユニットを備えたハニカム構造体であって、前記ハニカムユニットの見かけの単位体積当たりのゼオライト含有量は、 230 g/L 以上であり、前記セル壁の全気孔の気孔率が 40% 以下であり、前記セル壁の気孔径 $0.005\text{ }\mu\text{m} \sim 0.02\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある気孔の気孔率が 5% 以上であり、前記セル壁の気孔径 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある気孔の気孔率が 17.5% 以上であることを特徴とするハニカム構造体。

明細書

ハニカム構造体

技術分野

[0001] 本発明は、ハニカム構造体に関する。

背景技術

[0002] 自動車排ガスの浄化に関しては、多くの技術が開発されているが、交通量の増大もあって、まだ十分な排ガス対策がとられているとは言い難い。日本国内においても、世界的にも自動車排ガス規制は、さらに強化されていく方向にある。その中でも、ディーゼル排ガス中のNOx規制については、非常に厳しくなってきている。従来は、エンジンの燃焼システムの制御によってNOx低減を図ってきたが、それだけでは対応しきれなくなってきた。このような課題に対応するディーゼルNOx浄化システムとして、アンモニアを還元剤として用いるNOxを還元するNOx還元システム(SCRシステムと呼ばれている。)が提案されている。

[0003] このようなシステムに用いられる触媒担体として、ハニカム構造体が知られている。特許文献1に開示されているハニカム構造体は、 γ アルミナ、セリア、ジルコニア、ゼオライトなどと、無機纖維と無機バインダとを混合して、ハニカム形状に成形して焼成したハニカムユニットからなるハニカム触媒が開示されている。

[0004] 特許文献2には、セル壁の気孔のうち気孔径0.01~0.03 μ mの範囲にある気孔の容積が、全気孔容積の50~80%であり、気孔径0.8~4 μ mの範囲にある気孔の容積が、全気孔容積の10~30%であるNOx除去用ハニカム状触媒が開示されている。そして、このハニカム状触媒の触媒成分は、チタンを含有する酸化物、又は複合酸化物であるとされている。

特許文献1:国際公開第2005/063653号パンフレット

特許文献2:特開平08-229412号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に開示されているようなハニカム構造体において、SCRシステムに用い

るために主原料としてゼオライトを用いてハニカムユニットを作製した場合、気孔構造が十分に検討されておらず、NOxの浄化性能が高くならない場合がある。

- [0006] 特許文献2に開示されているようなハニカム触媒においては、単純にチタン含有酸化物の代わりにゼオライトを用いても、十分な浄化性能が得られない場合がある。ゼオライトの結晶は、結晶構造中に0.005～0.01 μm程度の気孔を有する場合が多く、反応活性点の多くはこの結晶構造内の気孔表面に存在する。この為、ゼオライトを用いた場合には、0.01 μm以上の気孔だけを特定しても、十分な反応活性点を有するNOx浄化触媒とならない場合があるものと推定される。
- [0007] 本発明においては、上述の問題点に鑑み、自動車排ガスのNOx浄化触媒として優れた機能を持つとされるゼオライトを用いて、高いNOx浄化性能を効率的に發揮できるハニカム構造体を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の課題を解決するための手段を以下に記す。
- 本発明は、ゼオライトと、無機バインダを含み、長手方向に沿って、一方の端面から他方の端面に延伸する複数のセルがセル壁によって区画された形状のハニカムユニットを備えたハニカム構造体であって、前記ハニカムユニットの見かけの単位体積当たりのゼオライト含有量は、230g/L以上であり、前記セル壁の全気孔の気孔率が40%以下であり、前記セル壁の気孔径0.005～0.02 μmの範囲にある気孔の気孔率が5%以上であり、前記セル壁の気孔径0.05～0.2 μmの範囲にある気孔の気孔率が17%以上であることを特徴とするハニカム構造体である。
- [0009] 好ましい本発明は、前記セル壁の気孔径0.005～0.02 μmの範囲にある気孔は、全気孔の13～41%であり、前記セル壁の気孔径0.05～0.2 μmの範囲にある気孔は、全気孔の46～76%であることを特徴とする前記ハニカム構造体である。
- [0010] 好ましい本発明は、前記ハニカムユニットの開口率が、50～65%であることを特徴とする前記ハニカム構造体である。
- [0011] 好ましい本発明は、前記セル壁の厚さは、0.15～0.35mmであることを特徴とする前記ハニカム構造体である。
- [0012] 好ましい本発明は、前記ゼオライトが、 β 型ゼオライト、Y型ゼオライト、フェリエライト

、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト、フォージサイト、ゼオライトA、又はゼオライトLのうち少なくともいずれかひとつを含むことを特徴とする前記ハニカム構造体である。

[0013] 好ましい本発明は、前記ゼオライトが、シリカとアルミナのモル比(シリカ／アルミナ比)が30～50であることを特徴とする前記ハニカム構造体である。

[0014] 好ましい本発明は、前記ゼオライトが、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag、又はVのうち少なくともいずれかひとつでイオン交換されていることを特徴とする前記ハニカム構造体である。

[0015] 好ましい本発明は、前記ハニカムユニットが、アルミナ粒子、チタニア粒子、シリカ粒子、ジルコニア粒子、及びこれらの前駆体のうち少なくともいずれかひとつを含むことを特徴とする前記ハニカム構造体である。

[0016] 好ましい本発明は、前記無機バインダが、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライトゾル、及びアタパルジャイトゾルのうち少なくともいずれかひとつを含むことを特徴とする前記ハニカム構造体である。

[0017] 好ましい本発明は、前記ハニカムユニットが、無機纖維を含むことを特徴とする前記ハニカム構造体である。

[0018] 好ましい本発明は、前記無機纖維が、アルミナ纖維、シリカ纖維、炭化珪素纖維、シリカアルミナ纖維、ガラス纖維、チタン酸カリウム纖維、及びホウ酸アルミニウム纖維のうち少なくともいずれかひとつを含むことを特徴とする前記ハニカム構造体である。

[0019] 好ましい本発明は、複数の前記ハニカムユニットが、接着材を介して結合されることを特徴とする前記ハニカム構造体である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、自動車排ガスのNO_x浄化触媒として優れた機能を持つとされるゼオライトを用いて、高いNO_x浄化性能を有するハニカム構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明のハニカム構造体の斜視図であり、(a)は複数のハニカムユニットからなるハニカム構造体であり、(b)は一つのハニカムユニットからなるハニカム構造体である。

[図2]図1のハニカム構造体を構成するハニカムユニットの斜視図である。

[図3]実施例3におけるハニカム構造体を構成するハニカムユニットのセル壁に形成された気孔の気孔構造を表すグラフである。

符号の説明

[0022] 1:ハニカム構造体

2:ハニカムユニット

3:セル

4:セル壁

5:接着材

6:コーティング材層

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明のハニカム構造体は、ゼオライト及び無機バインダを含み、長手方向に沿つて、一方の端面から他方の端面に延伸する複数のセルがセル壁によって区画された形状のハニカムユニットを、ひとつ又は複数備えている。ハニカム構造体の一例を図1(a)の斜視図に示す。図1(a)に示したハニカム構造体1は、複数のハニカムユニット2が接着材5により結合されて配置されている。それぞれのハニカムユニット2は、セル3がハニカムユニットの長手方向に平行に配列されるように形成されている。なお、ハニカム構造体1の側面(セルが開口していない面)は、強度を保つためコーティング材層6で覆われていることが好ましい。ハニカム構造体1を構成するハニカムユニット2は、図2の斜視図に例示すように、長手方向に伸びる複数のセル3を有し、セル3同士を区画するセル壁4がハニカムユニット2を構成している。

[0024] 本発明のハニカム構造体におけるハニカムユニットは、ハニカムユニットの見かけの単位体積当たりのゼオライト含有量が、230g/L以上が好ましく、245~270g/Lがより好ましい。ハニカムユニットの見かけの単位体積当たりのゼオライト含有量が、230g/L未満では、NOx浄化性能が低下する。また、ゼオライト含有量が270g/Lを超えると、NOx浄化触媒用のハニカムユニットとして必要な開口を形成した場合、ハニカムユニットの強度、ひいてはハニカム構造体の強度が保てなくなることがある。

[0025] (ハニカムユニットのセル壁の気孔構造)

本発明のハニカム構造体におけるハニカムユニットは、セル壁の気孔構造に特徴を持ち、セル壁の全気孔の気孔率(気孔容量のセル壁の単位体積に対する割合)が40%以下であり、前記セル壁の気孔径0.005～0.02μmの範囲にある気孔の気孔率が5%以上であり、前記セル壁の気孔径0.05～0.2μmの範囲にある気孔の気孔率が17.5%以上であることを特徴とする。そして、セル壁の気孔径0.005～0.02μmの範囲にある気孔の気孔容積は、全気孔の気孔容積の13～41%であり、気孔径0.05～0.2μmの範囲にある気孔の気孔容積は、全気孔の気孔容積の46～76%であることが好ましい。なお、全気孔の気孔率、及びそれぞれの気孔径に対応する気孔の気孔率は、水銀圧入法により測定することができる。

[0026] セル壁の気孔構造は、図3に例示するように、0.005μm以下から数十μm以上までの気孔を有し、これらの気孔のうち気孔径0.05～0.2μmの範囲にある気孔と、気孔径0.005～0.02μmの範囲にある気孔が比較的多く存在する(以下、セル壁における気孔径0.005～0.02μmの範囲にある気孔をミクロ孔、0.05～0.2μmの範囲にある気孔をマクロ孔といふ。)。ゼオライトやゼオライトを除く無機粒子などを焼成すると、その焼成体は、主に一次粒子、特にゼオライトの結晶構造等に由来する気孔と、主に二次粒子同士の結合時に生成する間隙に由来する気孔とが形成されているものと考えられる。

[0027] このような気孔を有するハニカムユニットを排ガスのNOx浄化触媒として使用した場合、排ガスの浄化性能には、アンモニアの吸着サイトとNOx浄化の反応サイトとなる気孔と、セル壁内部のミクロ孔まで排ガスを浸透させるガス流通路としての気孔とのバランスが重要となる。排ガスの浄化性能を考えれば、ミクロ孔(セル壁の気孔径0.05～0.02μmの範囲にある気孔)を多くすれば、反応サイトが増加しNOx浄化性能が向上しやすくなる。また、マクロ孔(セル壁の気孔径0.05～0.2μmの範囲にある気孔)を多くすれば、排ガスがセル壁の内部まで浸透し難くなり、NOx浄化速度の向上が図れると考えられる。定量的な検討に寄れば、ミクロ孔の気孔率が5%未満であると、有効な反応サイトが不足し、NOx浄化性能が維持できなくなり、マクロ孔の気孔率が17.5%未満であると、セル壁全体のミクロ孔の反応サイトへのNOxガスの浸透速度が遅くなり、反応サイトのNOx浄化速度に見合ったNOx浄化性能が維持

できなくなる。

[0028] 一方、ハニカムユニットの構造体としての現実的な強度や、大きさの制限を考慮すれば、気孔全体の増加には限界がある。セル壁の全気孔の気孔率が40%を超えると、セル壁の嵩密度が小さくなりすぎ、構造体としての強度が十分でなくなる。また、同じ触媒量であってもハニカムユニットの体積が大きくなり、使用上好ましくない。

[0029] さらに、セル壁の全気孔の気孔率と、ミクロ孔の気孔率と、マクロ孔の気孔率とのバランスを考慮すれば、ミクロ孔の気孔率とマクロ孔の気孔率は、セル壁の全気孔の気孔率に対しそれぞれ13～41%、46～76%とすることが好ましい。ミクロ孔の気孔率の割合が13%未満であれば、反応サイトが少ないので、マクロ孔の気孔の割合を増やしても十分にNO_x浄化性能を向上させることができない。マクロ孔の気孔率の割合が46%未満であれば、排ガスがセル壁の内部まで浸透し難くなり、結果として、ミクロ孔の気孔率の割合を増やしても十分にNO_x浄化性能を向上させることができない。また、マクロ孔の気孔の割合を46%以上として、ミクロ孔の気孔の割合を41%より多くしてハニカムユニットを作製することは、製造技術が容易ではなくなる。同様に、ミクロ孔の気孔率の割合を13%以上として、マクロ孔の気孔率の割合を76%より多くしてハニカムユニットを作製することは、製造技術が容易ではなくなる。

[0030] (ハニカムユニット)

本発明のハニカム構造体におけるハニカムユニットは、図2に示すように、ハニカムユニットの長手方向に平行な貫通孔であるセル3を多数有した、所謂ハニカム構造をしている。ハニカムユニット中の個々のセル3の断面形状は、特に限定されるものではない。図2には、正方形のセル3の断面形状を有する例を示したが、セル3の断面形状を略三角形や略六角形、円形、又は四角形と八角形の組合せなどとしてもよい。

[0031] ハニカムユニットのセル壁の気孔率は、40%以下が好ましく、25～40%がさらに好ましい。定量的な検討では、気孔率は25%未満、特に20%未満になると排ガスが十分セル壁の奥に浸透し難くなり、NO_x浄化率が不十分になることがある。また、気孔率が40%を超えると、セル壁の強度が低下することがある。

[0032] ハニカムユニットのセルの長手方向に垂直な断面(多数のセルが開口している面)

における開口部の面積比率である開口率は、50～65%とすることが好ましい。ハニカムユニットの開口率は、圧力損失を大きくしないことから50%以上が好ましく、浄化作用を発揮するセル壁の確保の点から65%以下とすることが好ましい。

- [0033] ハニカムユニットのセル壁の厚さは、0.15mm以上0.35mm以下が好ましく、0.15mm以上0.27mm以下がより好ましい。セル壁の厚さが0.15mm未満であると、ハニカムユニットの強度が保てなくなることがある。また、セル壁の厚さが0.35mmを超えると、セル壁の内部にまで排ガスが浸透し難くなる場合があり、NOx浄化性能が低下することがある。
- [0034] 本発明のハニカム構造体におけるハニカムユニットは、ゼオライトと、無機バインダとを含んでおり、さらにゼオライト以外の無機粒子や無機纖維を含んでいてもよい。
- [0035] (ゼオライト)
ハニカムユニット中のゼオライトは、ゼオライト粒子が無機バインダにより結合されている。ゼオライトとしては、例えば、 β 型ゼオライト、Y型ゼオライト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト、フォージサイト、ゼオライトA、及びゼオライトL等が挙げられる。これらのゼオライトは、1種類でも複数種類でも使用することができる。
- [0036] また、上述のゼオライトをイオン交換したイオン交換ゼオライトを含むゼオライトが好適に使用できる。イオン交換ゼオライトは、あらかじめイオン交換されたゼオライトを使用してハニカムユニットを形成してもよく、ハニカムユニットを形成した後にゼオライトをイオン交換してもよい。イオン交換ゼオライトとしては、例えば、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag、及びVのうち少なくとも1つの金属種でイオン交換されたゼオライトが好ましく用いられる。これらのイオン交換ゼオライトは、金属種を1種類でも複数種類でも使用してよい。
- [0037] ゼオライトとしては、シリカとアルミナのモル比(シリカ／アルミナ比)が30～50であることが好ましい。
- [0038] ハニカムユニットの見かけの単位体積当たりのゼオライトの含有量は、230g/L以上であることが好ましく、245～270g/Lであることがより好ましい。別の面から見れば、ハニカムユニット中におけるゼオライトの含有率(組成比率)が、60～80質量%であることが好ましい。ゼオライトはNOx浄化に寄与するので、ハニカムユニット中の

含有量が多い方が好ましい。しかし、ゼオライト含有量のみを増加させると、他の構成物質(例えば無機纖維や無機バインダ)の含有量を減らさねばならず、焼成体としてのハニカムユニットの強度が低下する。また、ゼオライトの含有量を増やすためにハニカムユニットの開口率を小さくしそうすれば、NOx浄化反応において排ガスの流通抵抗が大きくなりすぎることがある。

[0039] ゼオライトは、二次粒子を含み、ゼオライトの二次粒子の平均粒子径は、0.5~10 μm であることが好ましい。なお、二次粒子の平均粒子径は、ハニカムユニットとして焼成する前の、二次粒子を形成している粒子状の原料であるゼオライト粒子を用いて測定すればよい。

[0040] (無機バインダ)

ハニカムユニットは焼成物であるので、ハニカムユニット中には、無機バインダ中の水分等が蒸散して固形分のみが残っているが、ハニカムユニット中の無機バインダと言うときは、この無機バインダ中の固形分のことを言う。原料段階の無機バインダとしては、例えば無機ゾルや粘土系バインダなどが挙げられる。このうち、無機ゾルとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、セピオライトゾル、アタパルジャイトゾル及び水ガラスなどが挙げられる。粘土系バインダとしては、例えば白土、カオリソ、モンモリロナイト、複鎖構造型粘土(セピオライト、アタパルジャイト)などが挙げられる。これらの無機ゾルや粘土系バインダは、1種又は2種以上を混合して用いてよい。

[0041] (無機粒子)

本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニットはゼオライト粒子以外の無機粒子を含んでいてもよい。ゼオライト粒子以外の無機粒子は、ハニカムユニットの強度向上に寄与する。本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニットに含まれるゼオライト粒子以外の無機粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、アルミナ粒子、シリカ粒子、ジルコニア粒子、チタニア粒子、セリア粒子、ムライト粒子、及びそれらの前駆体を挙げることができ、アルミナ粒子又はジルコニア粒子が望ましく、 γ アルミナ粒子やベーマイトが好適に用いられる。なお、これらの無機粒子は、1種又は2種以上を含んでもよい。

- [0042] 本発明のハニカム構造体におけるゼオライト粒子以外の無機粒子は、焼成前の原料無機粒子の段階では水酸基が存在しており、工業的に利用できる多くの無機化合物粒子がそうであるように、本発明のハニカム構造体における焼成前の原料無機粒子にも、原料ゼオライト粒子にも水酸基が存在している。これらの水酸基は、ハニカムユニットとして焼成する際に脱水縮合反応を起こして、粒子間の結合を強化する作用を持っている。特に、アルミナ粒子をはじめとする原料無機粒子は、焼成時の脱水縮合反応により強固に結合する。
- [0043] 本発明のハニカム構造体において、原料として使用する無機粒子は二次粒子の平均粒子径がゼオライトの二次粒子の平均粒子径以下であることが好ましい。特に、無機粒子の平均粒子径は、ゼオライトの平均粒子径の1/10~1/1であることが好ましい。このようにすると、平均粒径が小さな無機粒子の結合力によってハニカムユニットの強度が向上する。
- [0044] ハニカムユニットに含まれるゼオライト以外の無機粒子の含有量は、3~30質量%が好ましく、5~20質量%がより好ましい。ゼオライト以外の無機粒子の含有量が3質量%未満では、強度向上の寄与が小さい。ゼオライト以外の無機粒子の含有量が30質量%を超えると、NOx浄化に寄与するゼオライトの含有量が相対的に少なくなるため、NOx浄化性能が悪くなる。
- [0045] (無機纖維)
- 本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニット中に無機纖維を含んでいてもよい。ハニカムユニットに含まれる無機纖維としては、特に限定されるものではないが、アルミナ纖維、シリカ纖維、炭化珪素纖維、シリカアルミナ纖維、ガラス纖維、チタン酸カリウム纖維及びホウ酸アルミニウム纖維から選ばれる1種又は2種以上の無機纖維が挙げられる。これらの無機纖維は、原料段階でゼオライトや無機バインダを混合して、ハニカムユニットを成形、焼成すればよい。無機纖維は、ハニカムユニットの強度向上に寄与する。なお、無機纖維としては、長纖維だけでなく、ウイスカのような短纖維であってもよい。
- [0046] 無機纖維は、大きなアスペクト比(纖維長/纖維径)をもつ無機材料であり、曲げ強度向上に特に有効である。無機纖維のアスペクト比は、2~1000であることが好まし

く、5～800であることがより好ましく、10～500であることが特に好ましい。無機纖維のアスペクト比が2未満では、ハニカム構造体の強度向上の寄与が小さく、1000を超えると成型時に成型用金型に目詰まりなどを起こしやすくなり成型性が悪くなることがある。また、押出成形などの成型時に無機纖維が折れ、長さにばらつきが生じハニカムユニットの強度が低下してしまうことがある。ここで、無機纖維のアスペクト比に分布があるときには、その平均値として表現している。

[0047] ハニカムユニットに含まれる無機纖維の含有量は、3～50質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましく、5～20質量%が特に好ましい。無機纖維の含有量が3質量%未満ではハニカム構造体の強度向上への寄与が小さく、50質量%を超えるとNO_xの浄化作用に寄与するゼオライトの量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体のNO_x浄化性能が悪くなる。

[0048] (触媒成分)

本発明のハニカム構造体のハニカムユニットのセル壁には、触媒成分をさらに担持してもよい。触媒成分としては、特に限定されるものではないが、貴金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などであってもよい。貴金属としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウムから選ばれる1種又は2種以上が挙げられ、アルカリ金属化合物としては、例えば、カリウム、ナトリウムなどから選ばれる1種又は2種以上の化合物が挙げられ、アルカリ土類金属化合物としては、例えば、バリウムなどの化合物が挙げられる。

[0049] (ハニカムユニットの製造)

上述した本発明のハニカム構造体におけるハニカムユニットの製造方法の一例について説明する。まず、上述したゼオライト及び無機バインダを主成分として含む原料ペーストを作製して、これを押出成形等によりハニカムユニット成形体とする。原料ペーストには、これらのほかに、上述の無機纖維、無機粒子、有機バインダ、造孔材、分散媒及び成形助剤などを適宜加えてもよい。有機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂などから選ばれる1種又は2種以上の有機バインダが挙げられる。有機バインダの配合

量は、原料全体の固形分の合計100質量部に対して、1～10質量部が好ましい。造孔材としては、アクリル酸系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂などの樹脂粉末が使用できる。有機バインダや造孔材は、押出性形成やハニカムユニットの気孔率の調整に重要であり、所望の気孔率に対応して造孔材を増減するとよい。分散媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、有機溶媒(トルエンなど)及びアルコール(メタノールなど)などを挙げることができる。成形助剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼及びポリアルコールなどを挙げることができる。

- [0050] 原料ペーストは、特に限定されるものではないが、混合・混練することが好ましく、例えば、ミキサーやアトライタなどを用いて混合してもよく、ニーダーなどで十分に混練してもよい。原料ペーストを成形する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、押出成形などによって所定のセル密度や開口率を有する形状に成形することができる。
- [0051] 次に、得られたハニカムユニット成形体を乾燥する。乾燥に用いる乾燥機は、特に限定されるものではないが、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機などが挙げられる。乾燥した成形体は、脱脂することが好ましい。脱脂する条件は、特に限定されず、成形体に含まれる有機物の種類や量によって適宜選択するが、400°Cで2時間程度脱脂することが好ましい。更に、乾燥、脱脂されたハニカムユニット成形体は焼成される。焼成条件としては、特に限定されるものではないが、600～1200°Cが好ましく、600～1000°Cがより好ましい。焼成温度が600°C未満ではゼオライトなどの焼結が進行せず、ハニカムユニットとしての強度が上がらないことがある。焼成温度が1200°Cを超えると、ゼオライト結晶が崩壊したり、焼結が進行しすぎて、適度な気孔率を有する多孔質なハニカムユニットが作製できなくなることがある。

[0052] (ハニカム構造体)

本発明のハニカム構造体は、ハニカムユニットを、ひとつ又は複数備えている。複数のハニカムユニットを備えたハニカム構造体は、それぞれのハニカムユニット中のセルの貫通孔が同じ方向を向くように積み重ねて配置されている。本発明のハニカム

構造体の例を図1(a), 1(b)の斜視図に示す。図1(a)に示したハニカム構造体1は、複数のハニカムユニット2が接着材5により結合されて配置されている。それぞれのハニカムユニット2は、セル3がハニカムユニットの長手方向が平行に配列されるようにならって形成されている。図1(b)に示したハニカム構造体1は、1つのハニカムユニット2から構成されている例である。このように、ハニカム構造体1は、一つのハニカムユニット2から構成されていてもよいし、複数のハニカムユニット2から構成されていてもよい。なお、ハニカム構造体1の側面(セルの長手方向に平行な面。単に断面という。以下同じ。)は、強度を保つためコーティング材層6で覆われていることが好ましい。

[0053] 図1(a)、1(b)に示したハニカム構造体は、断面が円形をしているが、本発明のハニカム構造体において、断面が正方形や長方形や六角形や扇型などであってもよい。ハニカム構造体の断面は、使用形態に合わせて決定すればよいが、ハニカムユニットの長手方向に対しては、同じ断面積とすることが好ましい。また、ハニカム構造体の外周が切削加工されていてもよいし、切削加工されていなくてもよい。

[0054] (ハニカム構造体の製造)

第1に、図1(a)に示すような、複数のハニカムユニットからなるハニカム構造体の製造方法について説明する。上記のようにして得られたハニカムユニットの側面に、接着材を塗布して順次結合する。結合したハニカムユニットの接合体を乾燥し、固化させて、所定の大きさのハニカムユニット接合体を作製する。ハニカムユニット接合体の側面を切削加工して所望の形とする。

[0055] 接着材としては、特に限定されるものではないが、例えば、無機バインダに無機粒子を混ぜたものや、無機バインダに無機纖維を混ぜたものや、無機バインダに無機粒子及び無機纖維を混ぜたものなどを用いることができる。また、これらの接着材に有機バインダを加えたものとしてもよい。有機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース及びカルボキシメチルセルロースなどから選ばれる1種又は2種以上の有機バインダが挙げられる。

[0056] 複数のハニカムユニットを接合させる接着材層の厚さは、0.5~2mmが好ましい。接合させるハニカムユニットの数は、ハニカム構造体の大きさに合わせて適宜決めれ

ばよい。また、ハニカムユニットを接着材によって接合したハニカム接合体はハニカム構造体の形状にあわせて、適宜切削・研磨などをしてよい。

- [0057] ハニカム構造体のセルの貫通孔と平行な外周面(側面)にコーティング材を塗布して乾燥固化して、コーティング材層を形成する。こうすれば、ハニカム構造体の外周面を保護して強度を高めることができる。コーティング材は、特に限定されなく、接着材と同じ材料からなるものであっても、異なる材料からなるものであってもよい。また、コーティング材は、接着材と同じ配合比としてもよく、異なる配合比としてもよい。コーティング材層の厚みは、特に限定されるものではないが、0.1～2mmであることが好ましい。コーティング材層は形成されていてもよく、形成されていなくてもよい。
- [0058] 複数のハニカムユニットを接着材によって接合した後に、加熱処理することが好ましい。コーティング材層を設けた場合は、接着材層及びコーティング材層を形成した後に、脱脂することが好ましい。脱脂により、接着材層やコーティング材層に有機バインダが含まれている場合などには、有機バインダを脱脂除去することができる。脱脂条件は、含まれる有機物の種類や量によって適宜決めてよいが、おおよそ700°Cで2時間程度が好ましい。
- [0059] ハニカム構造体の一例として、貫通孔の長手方向に垂直な断面が正方形で直方体のハニカムユニット2を複数接合させ、外形を円柱状としたハニカム構造体1の概念図を図1(a)に示す。このハニカム構造体1は、接着材5によりハニカムユニット2を結合し、外周部を円柱状に切削したのちにコーティング材によってコーティング材層6を形成する。なお、例えば、断面が扇形の形状や断面が正方形の形状にハニカムユニットを作製し、これらを接合して所定のハニカム構造体の形状になるようにして、切削・研磨工程を省略してもよい。
- [0060] 第2に、図1(b)に示すような、一つのハニカムユニットからなるハニカム構造体の製造方法について説明する。図1(b)のハニカム構造体は、ハニカムユニットから構成されている以外は図1(a)のハニカム構造体と同様にして作製することができる。上述の複数のハニカムユニットからなるハニカム構造体の製造方法で説明したと同様にして、必要に応じてハニカムユニットを円柱状に切削・研磨等により形成し、その側面に上述と同じ接着材でコーティング材層を形成し脱脂する。このようにして、図1(b)に

示すような、一つのハニカムユニットからなるハニカム構造体が製造できる。

[0061] [実施例]

以下に、種々の条件で作製したハニカム構造体の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されることはない。

[0062] (実施例1)

(ハニカムユニットの作製)

成形用混合組成物作製用の容器に、Feイオン交換 β 型ゼオライト(Feイオン交換3質量%、シリカ／アルミナ比40、比表面積 $110\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $2\mu\text{m}$ (平均粒径は二次粒子の平均粒径である。以下同じ))2400質量部、アルミナゾル(固体濃度20質量%)2600質量部、アルミナ纖維(平均纖維径 $6\mu\text{m}$ 、平均纖維長 $100\mu\text{m}$)780質量部、有機バインダとしてメチルセルロース410質量部を投入し混合した。さらに、可塑剤、界面活性剤及び潤滑剤を少量添加し、水を加えて粘度を調整しながら混合・混練して成形用混合組成物を得た。次に、この混合組成物を押出成形機により押出成形しハニカム成形体を得た。

[0063] 得られたハニカム成形体を、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて十分乾燥させ、 400°C で2時間脱脂した。その後、 700°C で2時間保持して焼成を行い、セル形状が四角形(正方形)の、角柱状ハニカムユニット(断面 $35\text{mm}\times 35\text{mm}\times$ 長さ 150mm)を作製した。作製した角柱状ハニカムユニットは、開口率65%、セル密度が63個/ cm^2 、壁厚が 0.25mm 、全気孔の気孔率38%、ミクロ孔の気孔率12.0%(全気孔の気孔率に対する割合32%)、マクロ孔の気孔率21.5%(全気孔の気孔率に対する割合57%)、ハニカムユニットの見かけの単位体積当たりのゼオライト含有量236g/Lであった。なお、Feイオン交換型ゼオライトは、ゼオライト粒子を硝酸鉄アンモニウム溶液に含浸させFeイオン交換を行ったものを用いた。イオン交換量は、ICP-S-8100(島津製作所製)を用いてIPC発光分析により求めた。

[0064] 表1には、ハニカムユニット作製時に使用したゼオライト粒子の種類と粒子径、及び焼成温度、並びにハニカムユニットのゼオライト含有量、及び全気孔の気孔率、ミクロ孔の気孔率とその割合、マクロ孔の気孔率とその割合をそれぞれ示した。

[0065] [表1]

	ゼオライト	焼成温度(°C)	ゼオライト含有量(g/L)	ミクロ孔(全気孔に対する割合%)	マクロ孔(全気孔に対する割合%)	気孔率(%)	評価
	ゼオライト種類	粒子径(μm)				Nox浄化率(%)	
実施例1	Fe- β 型ゼオライト	2	700	236	12.0 (32)	21.5 (57)	38 98
実施例2	Fe- β 型ゼオライト	6	800	243	9.5 (25)	24.0 (63)	38 98
実施例3	Fe- β 型ゼオライト	8	900	250	6.5 (17)	27.0 (71)	38 92
実施例4	Fe- β 型ゼオライト	10	1000	250	5.0 (13)	29.0 (76)	38 84
実施例5	Fe-ZSM5型ゼオライト	2	700	253	15.5 (41)	17.5 (46)	38 92
比較例1	Fe- β 型ゼオライト	15	1000	238	3.3 (9)	31.0 (82)	38 74
比較例2	Fe- β 型ゼオライト	0.5	600	244	19.0 (50)	14.0 (37)	38 70

(ハニカム構造体の作製)

作製した角柱状ハニカムユニット(断面35mm×35mm×長さ150mm)の側面に、接着材をペーストとして乾燥後の接着材層の厚さが1mmとなるように塗布して、120°Cで乾燥固化を行い、ハニカムユニットをセルの長手方向が平行になるように4段、4列に接合したほぼ直方体のハニカム接合体を作製した。接着材ペーストは、アルミナ粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$)29質量%、アルミナ纖維(平均纖維径 $6\mu\text{m}$ 、平均纖維長 $100\mu\text{m}$)7質量%、アルミナゾル(固体濃度20質量%)34質量%、カルボキシメチルセルロース5質量%及び水25質量%を混合して作製した。

[0066] 作製したハニカム接合体の側面を、円柱状になるようにダイヤモンドカッターを用いて切削し、円柱状になった側壁部分の外表面に上述の接着材ペーストを0.5mm厚となるようにコーティング材(接着材とおなじもの)をペーストとして塗布し、図1(a)に示すハニカム構造体と同じ形状の円柱状ハニカム接合体を作製した。この円柱状ハニカム接合体を、120°Cで乾燥固化した後、700°Cで2hr保持して接着材層及びコーティング材の脱脂を行い、円柱状(直径約144mm×長さ150mm)のハニカム構造体を作製した。

[0067] (実施例2～5、比較例1、2)

実施例2におけるハニカムユニットの作製条件に対し、ゼオライト種及びその二次粒子径、並びに焼成温度を、表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、実施例2～5、比較例1、2のハニカムユニットを作製した。作製したハニカムユニットのゼオライト含有量、及び全気孔率、ミクロ孔の気孔率とその割合、マクロ孔の気孔率とその割合を表1に示した。図3のグラフは、実施例3におけるハニカムユニットのせるべきに形成された気孔の気孔構造を本発明における例として表している。図3のグラフにおいて、横軸は気孔径(μm)、縦軸はlog微分気孔容積(mL/g)を表す。

[0068] (NOx浄化率の測定)

実施例1～5、比較例1、2で作製したハニカムユニットから直径30mm、長さ50mmの円柱状ハニカムを削り出して、ハニカム構造体の評価用サンプルとした。得られた評価用サンプルを700°Cで48時間加熱して模擬的にエージングをした後、300°C

に維持して、表3に示すような組成の自動車排ガスの模擬ガスを300°Cに加熱して、SV(空間速度)35000で導入し、評価用サンプル前後の模擬ガス中のNO成分の減少率(%)をNOx浄化率(%)として測定した。NOx浄化率(%)の結果を表1に示した。

[0069] [表2]

ガス	組成
N2	Balance
CO2	5vol%
O2	14vol%
NO	350ppm
NH3	350ppm
H2O	5vol%
SV	35000/hr

(評価結果)

表1に示す結果から判るように、実施例1～5の評価用サンプルのNOx浄化率は、84～98%と高いのに対し、ミクロ孔又はマクロ孔が本発明において特定した範囲を外れる比較例1、2に示す評価用サンプルのNOx浄化率は、70%、74%と低かった。

[0070] このように、実施例1～5に示すハニカムユニットは、自動車排ガス浄化用に適していることが判る。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明のハニカム構造体は、NOx浄化率が高いので、小型軽量化が必要とされる自動車排ガス浄化用の触媒として使用することができる。特に、ゼオライト触媒を用いるSCRシステム(例えば、アンモニアを用いて排ガス浄化システム)用のNOx浄化触

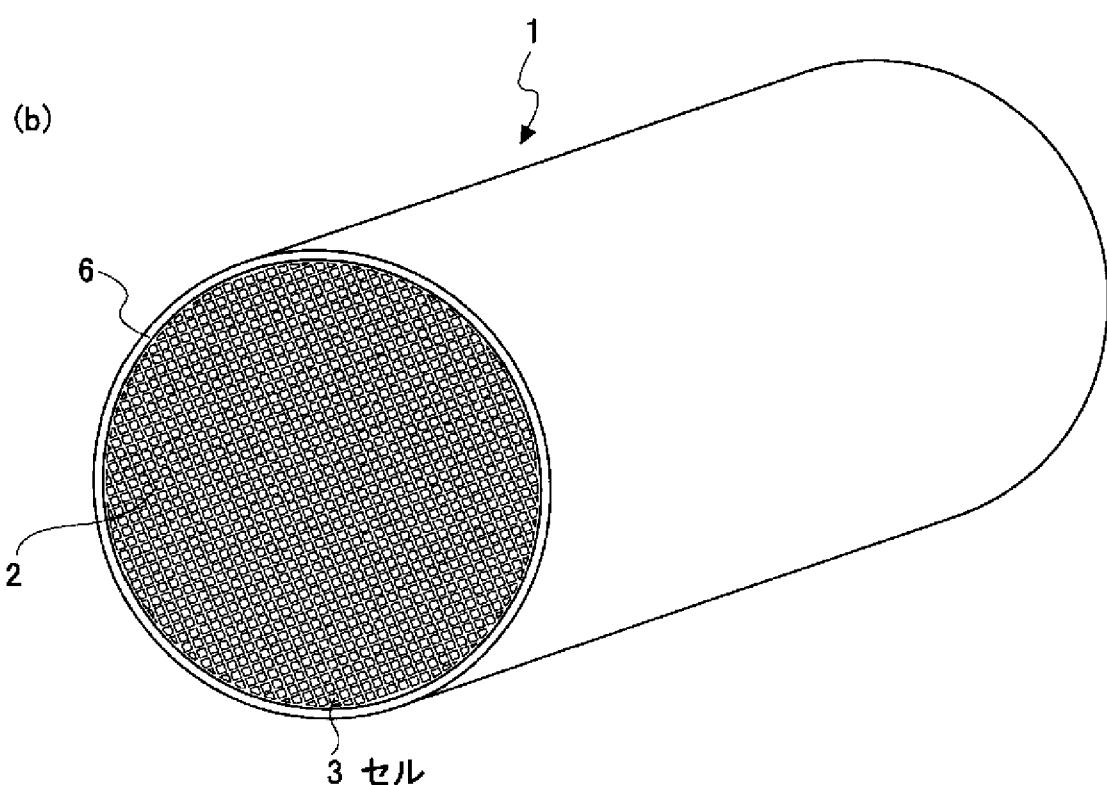
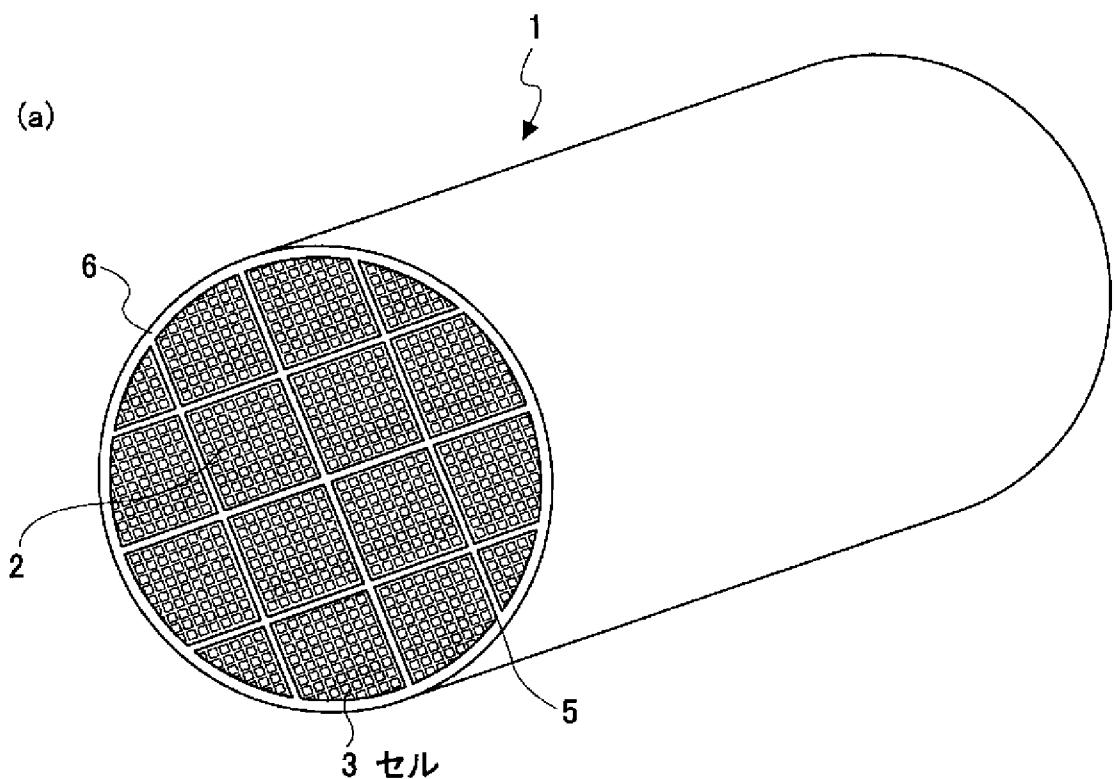
媒として好適である。

請求の範囲

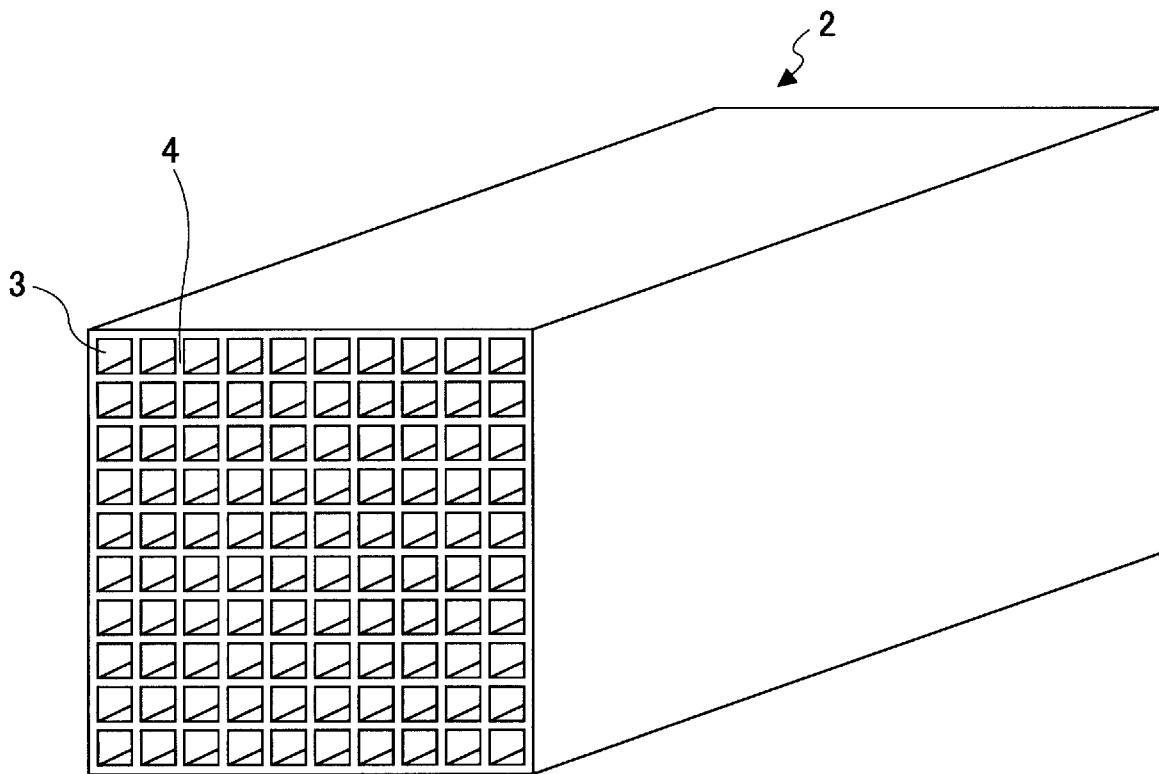
- [1] ゼオライトと、無機バインダを含み、長手方向に沿って、一方の端面から他方の端面に延伸する複数のセルがセル壁によって区画された形状のハニカムユニットを備えたハニカム構造体であって、
前記ハニカムユニットの見かけの単位体積当たりのゼオライト含有量は、230g/L以上であり、
前記セル壁の全気孔の気孔率が40%以下であり、
前記セル壁の気孔径0.005～0.02μmの範囲にある気孔の気孔率が5%以上であり、
前記セル壁の気孔径0.05～0.2μmの範囲にある気孔の気孔率が17.5%以上であることを特徴とするハニカム構造体。
- [2] 前記セル壁の気孔径0.005～0.02μmの範囲にある気孔は、全気孔の13～41%であり、
前記セル壁の気孔径0.05～0.2μmの範囲にある気孔は、全気孔の46～76%であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。
- [3] 前記ハニカムユニットの開口率は、50～65%であることを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [4] 前記セル壁の厚さは、0.15～0.35mmであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [5] 前記ゼオライトは、 β 型ゼオライト、Y型ゼオライト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト、フォージサイト、ゼオライトA、又はゼオライトLのうち少なくともいずれかひとつを含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [6] 前記ゼオライトは、シリカとアルミナのモル比(シリカ/アルミナ比)が30～50であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [7] 前記ゼオライトは、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag、又はVのうち少なくともいずれかひとつでイオン交換されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

- [8] 前記ハニカムユニットは、アルミナ粒子、チタニア粒子、シリカ粒子、ジルコニア粒子、及びこれらの前駆体のうち少なくともいずれかひとつを含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [9] 前記無機バインダは、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライトゾル、及びアタパルジャイトゾルのうち少なくともいずれかひとつを含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [10] 前記ハニカムユニットは、無機纖維を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [11] 前記無機纖維は、アルミナ纖維、シリカ纖維、炭化珪素纖維、シリカアルミナ纖維、ガラス纖維、チタン酸カリウム纖維、及びホウ酸アルミニウム纖維のうち少なくともいずれかひとつを含むことを特徴とする請求項10に記載のハニカム構造体。
- [12] 複数の前記ハニカムユニットが、接着材を介して結合されていることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

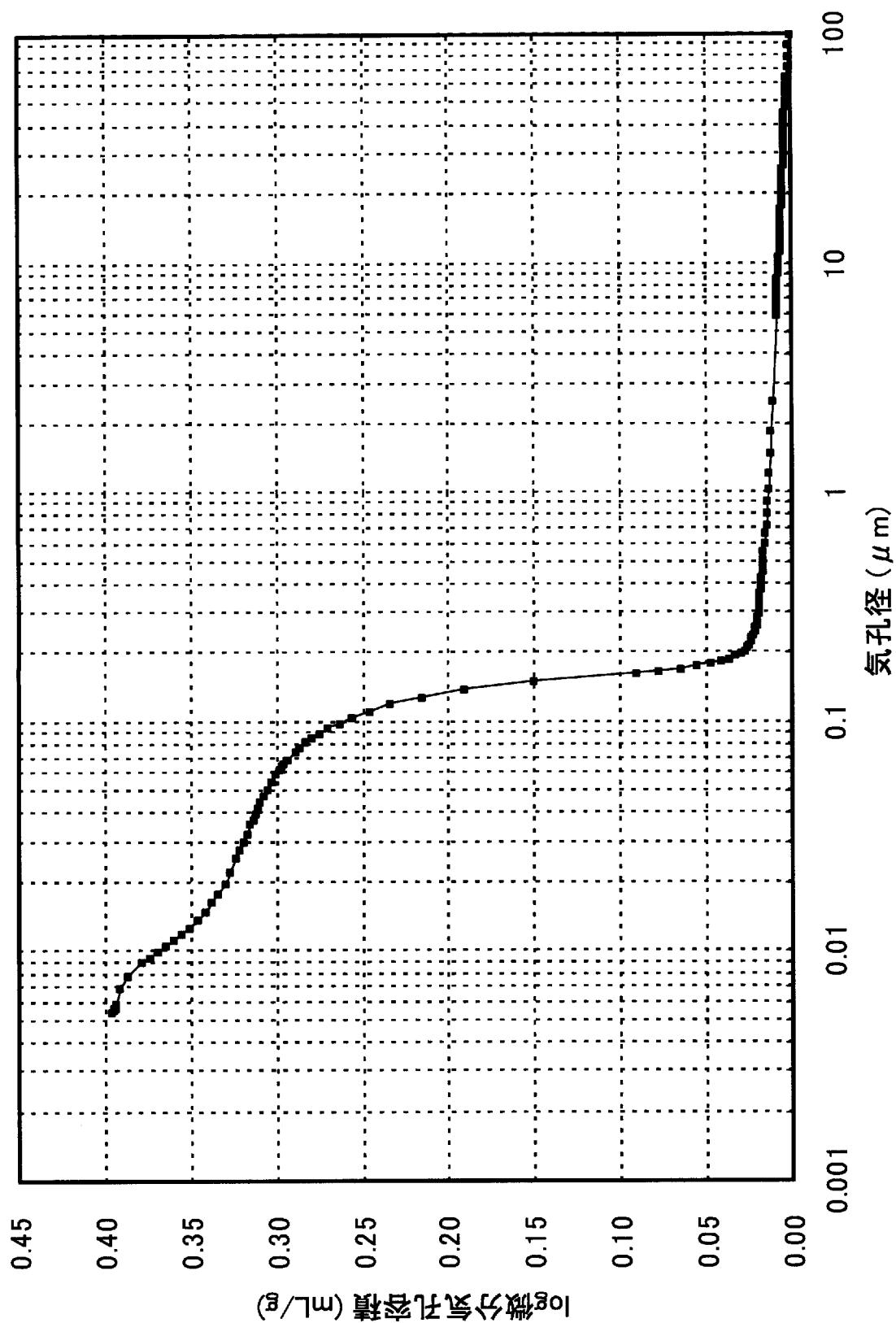
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/04 (2006.01)i, B01D53/86 (2006.01)i, B01J29/76 (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)

B01J21/00-38/74, B01D53/86, 94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2008</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2008</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2008</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/070540 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 06 July, 2006 (06.07.06), Claims 1, 2, 7; Figs. 1, 2, 6; page 5, line 21 to page 6, line 1; page 7, lines 7 to 9; page 9, lines 1 to 24 & EP 1852184 A1 & US 2006/0292393 A1	1-12
Y	JP 2004-202426 A (Toyota Motor Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Examples; Par. No. [0022] (Family: none)	1-12
Y	JP 2007-296514 A (NGK Insulators, Ltd.), 15 November, 2007 (15.11.07), Example 19; Par. Nos. [0045] to [0048] & EP 1847320 A1 & US 2007/0269352 A1	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 August, 2008 (07.08.08)

Date of mailing of the international search report

19 August, 2008 (19.08.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J35/04 (2006.01)i, B01D53/86 (2006.01)i, B01J29/76 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J21/00-38/74, B01D53/86, 94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2006/070540 A1 (イビデン株式会社) 2006.07.06 請求項 1, 2, 7, 図 1, 2, 6, 第 5 頁第 21 行-第 6 頁 1 行, 第 7 頁第 7-9 行, 第 9 頁第 1-24 行 & EP 1852184 A1 & US 2006/0292393 A1	1-12
Y	JP 2004-202426 A (トヨタ自動車株式会社) 2004.07.22 実施例, [0022]段落 (ファミリーなし)	1-12

 C 欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07. 08. 2008	国際調査報告の発送日 19. 08. 2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官（権限のある職員） 牟田 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 4G 3343

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-296514 A (日本碍子株式会社) 2007.11.15 実施例 19, [0045]-[0048]段落 & EP 1847320 A1 & US 2007/0269352 A1	1-12