

(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
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165363 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/10 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063587
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 28 日(28.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-123011 2011 年 6 月 1 日(01.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ロ
ディア・オペレーション(RHODIA OPERATIONS)
[FR/FR]; F-93306 オーベルビリエ、リュ・ドウ・
ラ・エ・コック、40 Aubervilliers (FR).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大竹 尚孝
(OHTAKE Naotaka) [JP/JP]; 〒7740022 徳島県阿南
市大湊町 210 番 51 号 阿南化成株式会社内
Tokushima (JP). 光岡 敬一郎 (MITSUOKA
Keiichiro) [JP/JP]; 〒7740022 徳島県阿南市大湊町
210 番 51 号 阿南化成株式会社内 Tokushi-
ma (JP). 横田 和彦 (YOKOTA Kazuhiko) [JP/CN];
201108 上海辛庄工業区金都路 3966 号 羅地
亜中国投資有限公司内 Shanghai (CN).
- (74) 代理人: 酒井 一, 外 (SAKAI Hajime et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 15 号 日
本自転車会館内 Tokyo (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, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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) 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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPLEX OXIDE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST

(54) 発明の名称: 複合酸化物、その製造法及び排ガス浄化用触媒

(57) Abstract: Provided are: a complex oxide that exhibits high redox ability even at low temperatures, has superior heat resistance, and stably maintains the characteristics thereof even after repeating oxidation/reduction at a high temperature; a method for producing the complex oxide; and an exhaust gas purification catalyst. The complex oxide contains: Ce; a rare earth metal element including Y but not including Ce; Al and/or Zr; and Si; and contains Ce and the other elements aside from Ce and Si at a mass ratio in terms of the oxide in the range of 85:15-99:1, and performing temperature-programmed reduction (TPR) measurement from 50°C to 900°C at a rate of temperature rise of 10°C/minute in a 10% hydrogen, 90% argon atmosphere and then performing oxidation processing for 0.5 hours at 500°C, has the characteristic of exhibiting a reduction rate of at least 2.0% at 400°C or lower calculated from the result of performing TPR measurement again.

(57) 要約: 低温下でも高い酸化還元能を示し、かつ優れた耐熱性を有し、高温で酸化・還元を繰返した場合でもその特性が安定に維持される複合酸化物、その製造法及び排ガス浄化用触媒を提供する。本発明の複合酸化物は、Ce と、Y を含み Ce を含まない希土類金属元素と、Al 及び/又は Zr と、Si とを含み、且つ Ce と、Ce 及び Si 以外の前記他の元素とを酸化物換算の質量比で、85 : 15 ~ 99 : 1 の範囲で含む複合酸化物であって、10% 水素 - 90% アルゴン雰囲気下、10°C/分の昇温速度で 50°C から 900°C まで昇温還元測定 (TPR) を行った後、500°C で 0.5 時間の酸化処理を行い、再度前記昇温還元測定を行った結果から算出した 400°C 以下の還元率が 2.0% 以上を示す特性を有する。

WO 2012/165363 A1

明 細 書

発明の名称：複合酸化物、その製造法及び排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、触媒、機能性セラミックス、燃料電池用固体電解質、研磨剤等に利用可能であり、特に、自動車等の排ガス浄化用触媒における助触媒材料として好適に利用でき、低温下においても高い酸化還元能を示し、かつ優れた耐熱性を有する複合酸化物、その製造法及び前記複合酸化物を利用した排ガス浄化用触媒に関する。

背景技術

[0002] 自動車等の排ガス浄化用触媒は、例えば、アルミナ、コージェライト等の触媒担持体に、触媒金属である白金、パラジウム又はロジウムとこれらの触媒作用を高めるための助触媒とが担持されて構成される。該助触媒材料は、酸化雰囲気下で酸素を吸収し、還元雰囲気下でその酸素を放出するという特性を有する。このような特性を有する助触媒材料は、排ガス浄化用触媒が、排ガス中の有害成分である炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を効率良く浄化するために、燃料と空気量との比を最適に維持するよう作用する。

排ガス浄化用触媒による排ガス浄化の効率は、一般に触媒金属の活性種と排ガスとの接触面積に比例する。また、上記燃料と空気量との比を最適に維持することも重要な問題であって、そのためには、助触媒の酸素吸収・放出能に係る還元率を高く維持する必要がある。特に、排ガス規制の強化に伴い、エンジンのコールドスタート時等、触媒の温度が低い状態でも高い酸化還元能を示し、同時に高い耐熱性を保持した助触媒材料が求められている。

[0003] 従来、400℃以下で酸化還元能を示す複合酸化物がいくつか提案されている。例えば、特許文献1には、300℃以下で高い酸化還元能を示すCeZrBi系の複合酸化物が提案されている。しかしながら、この複合酸化物は、700℃以上の還元状態に曝されると酸化ビスマスが還元され金属ビスマスになり蒸発し、酸化・還元を繰り返すうちに複合酸化物中のビスマス成分が減少して、酸化

還元特性が低下する。このため、長時間高温で酸化還元が繰り返される自動車触媒への実用化は難しい。

また、特許文献2～4には、CeZrBiにさらに第4成分として、それぞれBa、Ag、Ptを添加し、耐熱性または相安定性の向上を図った複合酸化物が提案されている。しかしながら、高温の還元雰囲気曝された場合に、ビスマス成分の蒸発が懸念される。

[0004] 一方、特許文献5～8等には、酸化セリウムの耐熱性を改善するために、希土類金属元素やケイ素を安定剤として添加する技術が提案されている。そして、これらの文献には、高温下における耐熱性に優れ、BET法による比表面積維持率に優れる複合酸化物について幾つか提案されている。

しかし、具体的に、セリウム、ケイ素や、セリウムを除く希土類金属元素を含む複合酸化物、他の元素の組み合わせにおいて、耐熱性に優れ、低温下においても十分な還元率を示すものについては知られていない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2003-238159号公報
特許文献2：国際公開第2005/85137号
特許文献3：特開2005-281021号公報
特許文献4：特開2010-260023号公報
特許文献5：国際公開第2008/156219号
特許文献6：特開平4-214026号公報
特許文献7：特開2000-72437号公報
特許文献8：特開平5-270824号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の課題は、低温下においても高い酸化還元能を示し、かつ優れた耐熱性を有し、高温で酸化・還元を繰返した場合でもその特性が安定に維持さ

れる、特に、排ガス浄化用触媒の助触媒に適した複合酸化物及びそれを利用した排ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明の別の課題は、耐熱性及び還元率に優れた上記本発明の複合酸化物を容易に得ることができる複合酸化物の製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、セリウムと、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属と、アルミニウム及びジルコニウムの少なくとも１種と、ケイ素とを含み、且つセリウムと、セリウム及びケイ素以外の前記他の元素とを酸化物換算の質量比で、８５：１５～９９：１の範囲で含む複合酸化物であって、

１０％水素－９０％アルゴン雰囲気下、１０℃／分の昇温速度で５０℃から９００℃まで昇温還元測定(TPR)を行った後、５００℃で０．５時間の酸化処理を行い、再度前記昇温還元測定を行った結果から算出した４００℃以下の還元率が２．０％以上を示す特性を有する複合酸化物（以下、本発明の複合酸化物と略すことがある）が提供される。

また本発明によれば、セリウムイオンの９０モル％以上が４価であるセリウム溶液を準備する工程(a)と、工程(a)で準備したセリウム溶液を６０℃以上に加熱保持する工程(b)と、加熱保持して得たセリウム懸濁液に、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素の酸化物の前駆体と、アルミニウム及びジルコニウムの少なくとも１種の酸化物の前駆体とを加える工程(c)と、前記前駆体を含むセリウム懸濁液を１００℃以上に加熱保持する工程(d)と、工程(d)で得た懸濁液に、沈澱剤を添加し、沈澱物を得る工程(e)と、沈澱物を仮焼する工程(f)と、仮焼して得た酸化物に、酸化ケイ素の前駆体溶液を含浸させる工程(g)と、酸化ケイ素の前駆体溶液を含浸させた酸化物を、焼成する工程(h)と、得られた焼成物を還元する工程(i)と、還元物を酸化する工程(j)とを含む複合酸化物の製造法（以下、第１の方法と略す場合がある）が提供される。

更に本発明によれば、セリウムイオンの９０モル％以上が４価であるセリ

ウム溶液を準備する工程(A)と、工程(A)で準備したセリウム溶液を60℃以上に加熱保持する工程(B)と、加熱保持して得たセリウム懸濁液に、酸化ケイ素の前駆体と、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素の酸化物の前駆体と、アルミニウム及びジルコニウムの少なくとも1種の酸化物の前駆体とを加える工程(C)と、前記前駆体を含むセリウム懸濁液を100℃以上に加熱保持する工程(D)と、工程(D)で得た懸濁液に沈澱剤を添加し、沈澱物を得る工程(E)と、沈澱物を焼成する工程(F)と、得られた焼成物を還元する工程(G)と、還元物を酸化する工程(H)とを含む複合酸化物の製造法（以下、第2の方法と略す場合がある）が提供される。

更にまた本発明によれば、上記本発明の複合酸化物を備えた排ガス浄化用触媒が提供される。

また本発明によれば、排ガス浄化用触媒を製造するための、上記本発明の複合酸化物の使用が提供される。

更に本発明によれば、触媒金属と、本発明の複合酸化物からなる助触媒と、触媒担持体とを備え、前記触媒金属及び助触媒が、触媒担持体に担持された排ガス浄化用触媒が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明の複合酸化物は、セリウム、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素（以下、特定の希土類金属元素と称することがある）、アルミニウム及びジルコニウムの少なくとも1種、及びケイ素を含み、400℃以下という低温においても優れた還元性を示し、かつ優れた耐熱性を維持するので、特に、排ガス浄化用触媒の助触媒として有用である。

本発明の複合酸化物の製造法は、上記各工程を含み、特に、焼成後に還元・酸化工程を行うので、上記本発明の複合酸化物を容易に得ることができる。このような複合酸化物が得られるのは、本発明の製造法における還元工程及び酸化工程によりセリウム粒子表面に CeO_2 と SiO_2 とがナノレベルでより均一に混合されたSiリッチドメインが形成されるためと考えられる。そうすることで、本発明の複合酸化物は、還元雰囲気曝された際のセリウムケイ酸塩

形成に対する活性化エネルギーが低下し、400℃以下でも高い酸素放出能が得られるものと考えられる。そして、酸化・還元が繰り返された場合でも、 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ のナノレベルでの均一な混合とセリウムケイ酸塩の形成とが可逆的に起こるため、400℃以下においても高い酸化還元能が持続されることが考えられる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の複合酸化物は、10%水素－90%アルゴン雰囲気下、10℃/分の昇温速度で50℃から900℃まで昇温還元測定(TPR)を行った後、500℃で0.5時間の酸化処理を行い、再度前記昇温還元測定を行った結果から算出した400℃以下の還元率が2.0%以上、好ましくは2.8%以上を示す特性を有する。該400℃以下の還元率の上限は特に限定されないが、通常5.0%、好ましくは6.0%である。

還元率は、50℃から900℃までの昇温還元測定(TPR)の結果から算出した酸化物中のセリウムが4価から3価に還元された比率を意味する。

前記TPRは、(株)大倉理研製、自動昇温脱離分析装置(装置名、TP-5000)を使用し、測定条件は、キャリアガス：90%アルゴン－10%水素、ガス流量：30mL/分、測定中の試料昇温速度：10℃/分、試料重量0.5gにて測定したものである。

算出は下記式に従って行った。

還元率(%) = 試料の400℃以下の実測水素消費量($\mu\text{mol/g}$) / 試料中の酸化セリウムの理論水素消費量($\mu\text{mol/g}$) $\times 100$

[0010] 本発明の複合酸化物は、前記昇温還元測定及び酸化処理を3回繰返した後、BET法による比表面積が好ましくは30m²/g以上、特に好ましくは35m²/g以上を示す耐熱性の特性を有することが望ましい。該比表面積の上限は特に限定されないが、通常50m²/g、好ましくは65m²/gである。

ここで、比表面積とは、粉体の比表面積測定法として最も標準的な窒素ガス吸着によるBET法に基づいて測定された値を意味する。

[0011] 本発明の複合酸化物は、セリウムと、特定の希土類金属元素と、アルミニウム及び／又はジルコニウムと、ケイ素とを含み、且つセリウムと、セリウム及びケイ素以外の前記他の元素、即ち、特定の希土類金属元素と、アルミニウム及び／又はジルコニウムとを酸化物換算の質量比で、 $85 : 15 \sim 99 : 1$ 、好ましくは $85 : 15 \sim 95 : 5$ の範囲で含む。セリウムの CeO_2 換算の含有割合が 85 質量%未満、また、 99 質量%を超える場合には、耐熱性及び還元率が低下する恐れがある。

[0012] 前記特定の希土類金属元素としては、例えば、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム又はこれらの2種以上の混合物が挙げられ、特に、イットリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム又はこれらの2種以上の混合物の使用が好ましい。

本発明においてイットリウムは Y_2O_3 、ランタンは La_2O_3 、セリウムは CeO_2 、プラセオジウムは Pr_6O_{11} 、ネオジウムは Nd_2O_3 、サマリウムは Sm_2O_3 、ユウロピウムは Eu_2O_3 、ガドリニウムは Gd_2O_3 、テルビウムは Tb_4O_7 、ジスプロシウム Dy_2O_3 、ホルミウムは Ho_2O_3 、エルビウムは Er_2O_3 、ツリウムは Tm_2O_3 、イッテルビウムは Yb_2O_3 、ルテチウムは Lu_2O_3 、アルミニウムは Al_2O_3 、ジルコニウムは ZrO_2 、ケイ素は SiO_2 として、それぞれ酸化物に換算される。

[0013] 本発明の複合酸化物において、ケイ素の含有割合は、該ケイ素以外の他の元素、即ち、セリウムと、特定の希土類金属元素と、アルミニウム及び／又はジルコニウムとの酸化物換算による合計量 100 質量部に対して、ケイ素を SiO_2 換算で、通常 0 質量部を超え 20 質量部以下、好ましくは $1 \sim 20$ 質量部であり、更に好ましくは $2 \sim 20$ 質量部、特に好ましくは $2.5 \sim 20$ 質量部、最も好ましくは $5 \sim 20$ 質量部である。ケイ素を含有しない場合には、十分な還元率が得られず、 20 質量%を超える場合には耐熱性の低下が生じる恐れがある。

本発明の複合酸化物において、特定の希土類金属元素と、アルミニウム及

び／又はジルコニウムとの配合割合は、各々酸化物換算の質量比で、好ましくは99：1～1～99、特に好ましくは80：20～5～95である。本発明の複合酸化物においては、アルミニウム及び／又はジルコニウムを配合することにより、低温での還元率を高く維持して耐熱性を向上させることができる。

[0014] 本発明の製造法は、本発明の複合酸化物を容易に、再現性良く得ることができる方法であって、第1の方法は、セリウムイオンの90モル%以上が4価であるセリウム溶液を準備する工程(a)を含む。

工程(A)に用いる水溶性セリウム化合物としては、例えば、硝酸第二セリウム溶液、硝酸第二セリウムアンモニウムを挙げることができ、特に、硝酸第二セリウム溶液の使用が好ましい。

工程(a)において、セリウムイオンの90モル%以上が4価であるセリウム溶液の初期濃度は、セリウムを CeO_2 換算で通常5～100 g/L、好ましくは5～80 g/L、特に好ましくは10～70 g/Lに調整することができる。セリウム溶液の濃度の調整には、通常水を用い、脱イオン水の使用が特に好ましい。該初期濃度は、高すぎると後述する沈澱物の結晶性が上がらず、後述する酸化ケイ素の前駆体溶液を含有させるのに十分な細孔を形成できず、最終的に得られる複合酸化物の耐熱性及び還元率が低下する恐れがある。また、濃度が低すぎると生産性が低いため工業的に有利でない。

[0015] 第1の方法では、次いで、工程(a)で準備したセリウム溶液を60℃以上に加熱保持する工程(b)を行ってセリウム溶液を反応させる。工程(b)に使用する反応器としては、密閉タイプの容器、開放タイプの容器のどちらでも良い。好ましくはオートクレーブ反応器を用いることができる。

工程(b)において加熱保持温度は、60℃以上、好ましくは60～200℃、特に好ましくは80～180℃、更に好ましくは90～160℃である。加熱保持時間は、通常10分～48時間、好ましくは30分～36時間、より好ましくは1時間～24時間である。加熱保持が十分でないと、後述する沈澱物の結晶性が上がらず、後述する酸化ケイ素の前駆体溶液を含浸させる

のに十分な容積を有する細孔を形成できず、最終的に得られる複合酸化物の耐熱性及び還元率を十分改善できない恐れがある。また、加熱保持時間が長すぎても耐熱性及び還元率への影響は微々たるものであり、工業的に有利でない。

[0016] 第1の方法は、工程(b)の加熱保持で得られたセリウム懸濁液に、特定の希土類金属元素の酸化物の前駆体と、アルミニウム及び／又はジルコニウムの酸化物の前駆体とを加える工程(c)を含む。

前記前駆体は、焼成等の酸化処理により特定の希土類金属元素、アルミニウム、ジルコニウムの酸化物となりうる化合物であれば良く、例えば、特定の希土類金属元素含有硝酸溶液、硝酸アルミニウム、オキシ硝酸ジルコニウム溶液が挙げられる。

前記前駆体の添加量は、上記セリウム懸濁液中のセリウムと、前記前駆体中の元素とを酸化物換算の質量比で、通常85：15～99：1、好ましくは85：15～95：5の範囲となるように調整することができる。セリウムと、前記前駆体中の元素との酸化物におけるセリウムのCeO₂換算の含有割合が85質量%未満、また99質量%を超える場合には、得られる複合酸化物の還元率及び耐熱性が低下する恐れがある。

[0017] 工程(c)は、工程(b)の加熱保持で得られたセリウム懸濁液を冷却した後に行っても良い。冷却は、通常、攪拌下に行うことができ、一般的に知られている方法を用いることができる。自然徐冷又は冷却管を用いる強制冷却でも良い。冷却温度は、通常40℃以下、好ましくは20～30℃の室温程度である。

[0018] 工程(c)において、前記前駆体を加える前にセリウム懸濁液から母液を除去することにより、また水を加えることにより、セリウム懸濁液の塩濃度を調整しても良い。母液の除去は、例えば、デカンテーション法、ヌッチェ法、遠心分離法、フィルタープレス法で行うことができ、この際、若干量のセリウムが母液と共に除去されるが、この除去されたセリウム量を考慮して、次の前駆体及び水の加える量を調整することができる。

[0019] 第1の方法では、前記前駆体を含むセリウム懸濁液を100℃以上、好ましくは100～200℃、特に好ましくは100～150℃に加熱保持する工程(d)を含む。

工程(d)において、加熱保持時間は、通常10分～6時間、好ましくは20分～5時間、より好ましくは30分～4時間である。

この工程(d)の加熱保持において、100℃未満では後述する沈澱物の結晶性が上がらず、最終的に得られる複合酸化物の耐熱性及び還元率を十分改善できない恐れがある。また、加熱保持時間が長すぎても耐熱性及び還元率への影響は微々たるものであり、工業的に有利でない。

[0020] 第1の方法は、工程(d)で得られた懸濁液に、沈澱剤を添加し、沈澱物を得る工程(e)を含む。

工程(e)に用いる沈澱剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、アンモニアガス又はこれらの混合物の塩基が挙げられ、特に、アンモニア水の使用が好ましい。

前記沈澱剤の添加は、例えば、沈澱剤を適度な濃度の水溶液とし、工程(d)で得られた懸濁液に攪拌しながら加える方法、また、アンモニアガスの場合は攪拌しながら反応器内に吹き込む方法により実施できる。沈澱剤の添加量は、懸濁液のpHの変化を追跡することにより容易に決定できる。通常、懸濁液のpHが7～9程度の沈澱が生じる量で十分であり、好ましくはpH7～8.5となる量である。

[0021] 工程(e)は、工程(d)の加熱保持したセリウム懸濁液を冷却した後に行っても良い。

冷却は、通常、攪拌下に行うことができ、一般的に知られている方法を用いることができる。自然徐冷又は冷却管を用いる強制冷却でも良い。冷却温度は、通常40℃以下、好ましくは20～30℃の室温程度である。

[0022] 工程(e)の沈澱反応により、結晶成長の進んだ酸化セリウム水和物の沈澱物を含むスラリーを得ることができる。該沈澱物は、例えば、ヌッチェ法、遠心分離法、フィルタープレス法で分離できる。また、必要程度に沈澱物の水

洗を付加することもできる。更に、次の工程(f)の効率を高めるために、得られた沈澱物を適度に乾燥する工程を付加しても良い。

[0023] 第1の方法では、上記沈澱物を仮焼する工程(f)を含む。仮焼温度は、通常250～500℃、好ましくは280～450℃である。仮焼時間は、通常30分～36時間、特に1時間～24時間、更には3～20時間が好ましい。

工程(f)の仮焼により得られる酸化物は、後述する酸化ケイ素の前駆体溶液を含浸させるのに十分な容積を有する細孔を保持する多孔質体となり、酸化ケイ素の前駆体溶液の含浸を容易にして、かつ最終的に得られる複合酸化物の耐熱性及び還元率を改善することができる。

[0024] 第1の方法は、上記仮焼して得られた酸化物に、酸化ケイ素の前駆体溶液を含浸させる工程(g)を含む。

工程(g)に用いる酸化ケイ素の前駆体は、焼成等の酸化処理により酸化ケイ素となりうる化合物であって、溶媒を用いて仮焼した酸化物の多孔質体に含まれることが可能な化合物であれば良く、例えば、ケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩類、オルトケイ酸テトラエチル等のシラン化合物、イソシアン酸トリメチルシリル等のシリル化合物、ケイ酸テトラメチルアンモニウム等のケイ酸第四アンモニウム塩類が挙げられる。

酸化ケイ素の前駆体を溶解する溶媒は、使用する前駆体の種類に応じて使い分けることができる。例えば、水、あるいはアルコール、キシレン、ヘキサン、トルエン等の有機溶媒が挙げられる。

酸化ケイ素の前駆体溶液の濃度は、前記多孔質体の酸化物への含浸が可能であれば特に限定されないが、酸化ケイ素の前駆体をSiO₂換算した濃度で、通常1～300 g/L、好ましくは10～200 g/L程度が作業性及び効率性の点で好ましい。

[0025] 工程(g)において、前記酸化ケイ素の前駆体の添加量は、前記酸化物中のセリウムとその他の元素との酸化物換算による合計量100質量部に対して、添加する酸化ケイ素の前駆体をSiO₂換算した量として、通常0質量部を超え2

0質量部以下、好ましくは1～20質量部であり、更に好ましくは2～20質量部、特に好ましくは2.5～20質量部、最も好ましくは5～20質量部である。ケイ素を含有しない場合には、得られる複合酸化物の耐熱性及び還元率が低下する傾向にあり、ケイ素の添加量が多すぎても、得られる複合酸化物の耐熱性が低下し、高温下における比表面積が低下する傾向にある。

[0026] 工程(g)において、酸化ケイ素の前駆体溶液の前記酸化物への含浸は、例えば、ポアフィリング法、吸着法、蒸発乾固法により行うことができる。

ポアフィリング法としては、あらかじめ前記酸化物の細孔容積を測定し、これと同じ容積の酸化ケイ素の前駆体溶液を加え、酸化物表面が均一に濡れた状態にする方法が挙げられる。

[0027] 第1の方法では、酸化ケイ素の前駆体溶液を含浸させた酸化物を、焼成する工程(h)を含む。焼成温度は、通常300～700℃、好ましくは350～600℃である。

工程(h)において焼成時間は、焼成温度との兼ね合いで適宜設定でき、通常1～10時間の範囲で決定することができる。

第1の方法では、上記工程(g)の後、工程(h)を行うにあたって、酸化ケイ素の前駆体溶液を含浸させた酸化物を、60～200℃程度で乾燥する工程を実施することもできる。このような乾燥工程を行うことにより、工程(h)の焼成を効率良く実施することができる。

[0028] 第1の方法は、得られた焼成物を還元する工程(i)を含む。

工程(i)において還元は、例えば、水素、重水素、一酸化炭素などを単独あるいは混合して得られる還元雰囲気下、または窒素、ヘリウム、アルゴンなどを単独あるいは混合して得られる不活性雰囲気下、もしくは真空下にて行うことができる。還元の際の温度は、通常100～600℃、好ましくは150～500℃である。還元時間は、通常0.5～5時間、好ましくは1～3時間である。

[0029] 第1の方法は、得られた還元物を酸化する工程(j)を含む。

工程(j)において酸化は、空気雰囲気下、通常100～900℃、好ましく

は200～800℃の範囲で行うことができる。酸化時間は、通常0.1～3時間、好ましくは0.3～2時間である。

この工程(j)により、上記物性を有する本発明の複合酸化物を得ることができる。

[0030] 第1の方法では、工程(j)で得られた複合酸化物を粉砕して粉末として使用することができる。該粉砕は、一般に用いられる粉砕機、例えば、ハンマーミルを用いて実施でき、十分所望の粒度の粉末が得られる。

第1の方法により得られる複合酸化物粉末の粒径は、上記粉砕により所望粒径とすることができるが、例えば、排ガス浄化用触媒の助触媒として用いる場合には、平均粒径1～50μmとすることが好ましい。

[0031] 本発明の第2の方法は、セリウムイオンの90モル%以上が4価であるセリウム溶液を準備する工程(A)を含む。

工程(A)に用いる水溶性セリウム化合物としては、例えば、硝酸第二セリウム溶液、硝酸第二セリウムアンモニウムを挙げることができ、特に、硝酸第二セリウム溶液の使用が好ましい。

工程(A)において、セリウムイオンの90モル%以上が4価であるセリウム溶液の初期濃度は、セリウムをCeO₂換算で通常5～100g/L、好ましくは5～80g/L、特に好ましくは10～70g/Lに調整することができる。セリウム溶液の濃度の調整には、通常水を用い、脱イオン水の使用が特に好ましい。該初期濃度は、高すぎると後述する沈澱物の結晶性が上がらず、十分な容積を有する細孔を形成できず、最終的に得られる複合酸化物の耐熱性及び還元率が低下する恐れがある。また、濃度が低すぎると生産性が低いいため工業的に有利でない。

[0032] 第2の方法では、次いで、工程(A)で準備したセリウム溶液を60℃以上に加熱保持する工程(B)を行ってセリウム溶液を反応させる。工程(B)に使用する反応器としては、密閉タイプの容器、開放タイプの容器のどちらでも良い。好ましくはオートクレーブ反応器を用いることができる。

工程(B)において加熱保持温度は、60℃以上、好ましくは60～200℃

、特に好ましくは $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $90\sim 160^{\circ}\text{C}$ である。加熱保持時間は、通常 $10\text{分}\sim 48\text{時間}$ 、好ましくは $30\text{分}\sim 36\text{時間}$ 、より好ましくは $1\text{時間}\sim 24\text{時間}$ である。加熱保持が十分でないと、後述する沈澱物の結晶性が上がらず、十分な容積を有する細孔を形成できず、最終的に得られる複合酸化物の耐熱性及び還元率を十分改善できない恐れがある。また、加熱保持時間が長すぎても耐熱性及び還元率への影響は微々たるものであり、工業的に有利でない。

[0033] 第2の方法は、工程(B)の加熱保持で得られたセリウム懸濁液に、酸化ケイ素の前駆体と、特定の希土類金属元素の酸化物の前駆体と、アルミニウム及び／又はジルコニウムの酸化物の前駆体とを加える工程(C)を含む。

工程(C)において、セリウム懸濁液に加える酸化ケイ素の前駆体としては、焼成等の酸化処理により酸化ケイ素となりうる化合物であれば良く、例えば、コロイダルシリカ、シリコネート、第4アンモニウムケイ酸塩のゾルが挙げられ、特に、生産コストと環境負荷の低減の観点からコロイダルシリカの使用が好ましい。

[0034] 工程(C)において、前記酸化ケイ素の前駆体の添加量は、最終的に得られる複合酸化物中のセリウムと、特定の希土類金属元素と、アルミニウム及び／又はジルコニウムとの酸化物換算による合計量 100 質量部に対して、添加する酸化ケイ素の前駆体を SiO_2 換算した量として、 0 質量部を超え 20 質量部以下、好ましくは $1\sim 20$ 質量部、更に好ましくは $2\sim 20$ 質量部、特に好ましくは $2.5\sim 20$ 質量部、最も好ましくは $5\sim 20$ 質量部である。ケイ素を含有しない場合には、得られる複合酸化物の耐熱性及び還元率が低下する傾向にあり、ケイ素の添加量が多すぎても、得られる複合酸化物の耐熱性が低下し、高温下における比表面積が低下する傾向にある。

[0035] 工程(C)において、特定の希土類金属元素、アルミニウム、ジルコニウムの酸化物の前駆体は、焼成等の酸化処理により特定の希土類金属元素、アルミニウム、ジルコニウムの酸化物となりうる化合物であれば良く、例えば、特定の希土類金属元素含有硝酸溶液、硝酸アルミニウム、オキシ硝酸ジルコニ

ウム溶液が挙げられる。

工程(C)において、前記特定の希土類金属元素、アルミニウム、ジルコニウムの酸化物の前駆体の添加量は、上記セリウム懸濁液中のセリウムと、セリウム及びケイ素以外の前記他の元素とを酸化物換算の質量比で、通常85 : 15 ~ 99 : 1、好ましくは85 : 15 ~ 95 : 5の範囲となるように調整することができる。セリウムと、セリウム及びケイ素以外の前記他の元素との酸化物におけるセリウムのCeO₂換算の含有割合が85質量%未満、また99質量%を超える場合には、得られる複合酸化物の還元率及び耐熱性が低下する恐れがある。

[0036] 工程(C)は、工程(B)の加熱保持で得られたセリウム懸濁液を冷却した後に行っても良い。冷却は、通常、攪拌下に行うことができ、一般的に知られている方法を用いることができる。自然徐冷又は冷却管を用いる強制冷却でも良い。冷却温度は、通常40℃以下、好ましくは20~30℃の室温程度である。

[0037] 工程(C)において、前記前駆体を加える前にセリウム懸濁液から母液を除去することにより、また水を加えることにより、セリウム懸濁液の塩濃度を調整しても良い。母液の除去は、例えば、デカンテーション法、ヌッチェ法、遠心分離法、フィルタープレス法で行うことができ、この際、若干量のセリウムが母液と共に除去されるが、この除去されたセリウム量を考慮して、次の前駆体及び水の加える量を調整することができる。

[0038] 第2の方法は、前記前駆体を含むセリウム懸濁液を100℃以上、好ましくは100~200℃、特に好ましくは100~150℃に加熱保持する工程(D)を含む。

工程(D)において、加熱保持時間は、通常10分~6時間、好ましくは20分~5時間、より好ましくは30分~4時間である。

この工程(D)の加熱保持において、100℃未満では後述する沈澱物の結晶性が上がらず、最終的に得られる複合酸化物の耐熱性及び還元率を十分改善できない恐れがある。また、加熱保持時間が長すぎても耐熱性及び還元率へ

の影響は微々たるものであり、工業的に有利でない。

[0039] 第2の方法は、工程(D)で得られた懸濁液に、沈澱剤を添加し、沈澱物を得る工程(E)を含む。

工程(E)に用いる沈澱剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、アンモニアガス又はこれらの混合物の塩基が挙げられ、特に、アンモニア水の使用が好ましい。

前記沈澱剤の添加は、例えば、沈澱剤を適度な濃度の水溶液とし、工程(D)で得られた懸濁液に攪拌しながら加える方法、また、アンモニアガスの場合は攪拌しながら反応器内に吹き込む方法により実施できる。沈澱剤の添加量は、懸濁液のpHの変化を追跡することにより容易に決定できる。通常、懸濁液のpHが7～9程度の沈澱が生じる量で十分であり、好ましくはpH 7～8.5となる量である。

[0040] 工程(E)は、工程(D)の加熱保持したセリウム懸濁液を冷却した後に行っても良い。

冷却は、通常、攪拌下に行うことができ、一般的に知られている方法を用いることができる。自然徐冷又は冷却管を用いる強制冷却でも良い。冷却温度は、通常40℃以下、好ましくは20～30℃の室温程度である。

[0041] 工程(E)の沈澱反応により、結晶成長の進んだ酸化セリウム水和物の沈澱物を含むスラリーを得ることができる。該沈澱物は、例えば、ヌッチェ法、遠心分離法、フィルタープレス法で分離できる。また、必要程度に沈澱物の水洗を付加することもできる。

[0042] 第2の方法は、得られた沈澱物を焼成する工程(F)を含む。焼成温度は、通常300～700℃、好ましくは350～600℃である。

工程(F)において焼成時間は、焼成温度との兼ね合いで適宜設定でき、通常1～10時間の範囲で決定することができる。

[0043] 第2の方法は、得られた焼成物を還元する工程(G)を含む。

工程(G)において還元は、例えば、水素、重水素、一酸化炭素などを単独あるいは混合して得られる還元雰囲気下、または窒素、ヘリウム、アルゴンな

どを単独あるいは混合して得られる不活性雰囲気下、もしくは真空下にて行うことができる。還元の際の温度は、通常100～600℃、好ましくは150～500℃である。還元時間は、通常0.5～5時間、好ましくは1～3時間である。

[0044] 第2の方法は、得られた還元物を酸化する工程(H)を含む。

工程(H)において酸化は、空気雰囲気下、通常100～900℃、好ましくは200～800℃の範囲で行うことができる。酸化時間は、通常0.1～3時間、好ましくは0.3～2時間である。

この工程(H)により、上記物性を有する本発明の複合酸化物を得ることができる。

[0045] 第2の方法では、工程(H)で得られた複合酸化物を粉砕して粉末として使用することができる。該粉砕は、一般に用いられる粉砕機、例えば、ハンマーミルを用いて実施でき、十分所望の粒度の粉末が得られる。

本発明の製造法により得られる複合酸化物粉末の粒径は、上記粉砕により所望粒径とすることができるが、例えば、排ガス浄化用触媒の助触媒として用いる場合には、平均粒径1～50μmとすることが好ましい。

[0046] 本発明の排ガス浄化用触媒は、本発明の複合酸化物を含む助触媒を備えたものであれば特に限定されず、その製造や他の材料等は、例えば、公知のものが使用できる。

実施例

[0047] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1

この例は、質量割合が85：11：4の酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ランタンの合計100質量部に対して、5.3質量部の酸化ケイ素を添加した複合酸化物に関する。

4価のセリウムイオンを90モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液をCeO₂換算で100g分取した後、純水にて総量2Lに調整した。次に、得られた

溶液を100℃まで昇温し、30分間保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、オキシ硝酸ジルコニウム溶液45.8m l (ZrO₂換算で11.5g含有)、硝酸ランタン溶液18.6m l (La₂O₃換算で4.6g含有)、コロイダルシリカ28.1g (SiO₂換算で5.8g含有)を添加し、純水にて総量を2Lに調整した。

次いで、酸化ジルコニウム、酸化ランタン及び酸化ケイ素の前駆体を含むセリウム懸濁液を120℃にて2時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えてpH8.5まで中和した。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、500℃で10時間焼成した。得られた焼成物を、90%アルゴン-10%水素雰囲気下において、250℃で2時間保持し還元処理を行った。次いで、空気雰囲気中、500℃で0.5時間焼成して酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ランタンを、質量比で85:11:4で含み、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ランタン100質量部に対して酸化ケイ素を5.3質量部含む酸化セリウム主体の複合酸化物粉末を得た。

[0048] 得られた複合酸化物粉末0.5gを、ガス流量30mL/分の90%アルゴン-10%水素雰囲気において、昇温速度10℃/分で50℃から900℃まで加熱還元した。その後、空気雰囲気として500℃で0.5時間焼成した。次いで、(株)大倉理研製、自動昇温脱離分析装置(装置名、TP-5000)を使用し、50℃から900℃までの昇温還元測定(TPR)の結果から400℃以下の酸化セリウムの還元率を算出した。結果を表1に示す。

更に、空気雰囲気下、500℃で0.5時間焼成した後、ガス流量30mL/分の90%アルゴン-10%水素雰囲気において、昇温速度10℃/分で50℃から900℃まで加熱還元した。その後、空気雰囲気として500℃で0.5時間焼成後、比表面積をBET法により測定した。結果を表1に示す。

[0049] 実施例2

この例は、質量割合が90 : 4 : 4 : 2の酸化セリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジム及び酸化アルミニウムの合計100質量部に対して、5.3質量部の酸化ケイ素を添加した複合酸化物に関する。

4価のセリウムイオンを90モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液をCeO₂換算で50g分取した後、純水にて総量1Lに調整した。次に、得られた溶液を100℃まで昇温し、30分間保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸ランタン溶液8.8m l (La₂O₃換算で2.2g含有)、硝酸プラセオジム溶液8.7m l (Pr₆O₁₁換算で2.2g含有)、硝酸アルミニウム8.2g (Al₂O₃換算で1.1g含有)、コロイダルシリカ13.5g (SiO₂換算で2.8g含有)を添加し、純水にて総量を1Lに調整した。

次いで、酸化ランタン、酸化プラセオジム、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の前駆体を含むセリウム懸濁液を120℃にて2時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えてpH8.5まで中和した。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、500℃で10時間焼成した。得られた焼成物を、90%アルゴン-10%水素雰囲気下において、250℃で2時間保持し還元処理を行った。次いで、空気雰囲気中、500℃で0.5時間焼成して酸化セリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジム及び酸化アルミニウムを、質量比で90 : 4 : 4 : 2で含み、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジム及び酸化アルミニウム100質量部に対して酸化ケイ素を5.3質量部含む酸化セリウム主体の複合酸化物粉末を得た。

得られた複合酸化物粉末の物性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0050] 比較例1

4価のセリウムイオンを90モル%以上含有する硝酸第二セリウム溶液を、CeO₂換算で50g分取した後、純水にて総量を1Lに調整した。次に、得ら

れた溶液を100℃まで昇温し、30分保持した後、室温まで自然冷却し、セリウム懸濁液を得た。

次いで、得られたセリウム懸濁液から母液を除去した後、硝酸ランタン溶液10.4ml (La_2O_3 換算で2.6g含有)、硝酸プラセオジム溶液10.3ml (Pr_6O_{11} 換算で2.6g含有)を添加し、純水にて総量を1Lに調整した。

次いで、酸化ランタン及び酸化プラセオジムの前駆体を含むセリウム懸濁液を120℃にて2時間保持した後、自然冷却し、アンモニア水を加えてpH 8.5まで中和した。

得られたスラリーを、ヌッチェろ過にて固液分離し、ろ過ケーキを得た。該ケーキを大気中、500℃で10時間焼成した。得られた焼成物を、90%アルゴン-10%水素雰囲気下において、250℃で2時間保持し還元処理を行った。次いで、空気雰囲気中、500℃で0.5時間焼成して、酸化セリウム、酸化ランタン及び酸化プラセオジムを、質量比で90:5:5で含む酸化セリウム主体の複合酸化物粉末を得た。得られた複合酸化物粉末の物性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0051] [表1]

	酸化物の酸素以外の組成	Si含有割合	CeO_2 の400℃以下の還元率(%)	BET (m^2/g)
実施例1	CeZrLa 85/11/4+Si	5.3	3.1	48
実施例2	CeLaPrAl 90/4/4/2+Si	5.3	3.1	37
比較例1	CeLaPr 90/5/5	0	0.9	12

注：Siの含有割合は、Ceを含む希土類金属元素及びAl又はZrの酸化物換算による合計量100質量部に対する SiO_2 換算のSi質量部である。

請求の範囲

- [請求項1] セリウムと、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素と、アルミニウム及びジルコニウムの少なくとも1種と、ケイ素とを含み、且つセリウムと、セリウム及びケイ素以外の前記他の元素とを酸化物換算の質量比で、85 : 15 ~ 99 : 1の範囲で含む複合酸化物であって、
- 10%水素-90%アルゴン雰囲気下、10℃/分の昇温速度で50℃から900℃まで昇温還元測定(TPR)を行った後、500℃で0.5時間の酸化処理を行い、再度前記昇温還元測定を行った結果から算出した400℃以下の還元率が2.0%以上を示す特性を有する複合酸化物。
- [請求項2] 前記昇温還元測定及び酸化処理を3回繰返した後のBET法による比表面積が30 m²/g以上を示す特性を有する請求項1の複合酸化物。
- [請求項3] ケイ素を、該ケイ素以外の他の元素の酸化物換算による合計量100質量部に対して、SiO₂換算で2.5~20質量部含む請求項1又は2の複合酸化物。
- [請求項4] 前記400℃以下の還元率が2.8%以上である請求項1~3のいずれかの複合酸化物。
- [請求項5] 前記BET法による比表面積が35 m²/g以上である請求項2~4のいずれかの複合酸化物。
- [請求項6] セリウムイオンの90モル%以上が4価であるセリウム溶液を準備する工程(a)と、
- 工程(a)で準備したセリウム溶液を60℃以上に加熱保持する工程(b)と、
- 加熱保持して得たセリウム懸濁液に、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素の酸化物の前駆体と、アルミニウム及びジルコニウムの少なくとも1種の酸化物の前駆体とを加える工程(c)と

、
前記前駆体を含むセリウム懸濁液を 100°C 以上に加熱保持する工程(d)と、
工程(d)で得た懸濁液に、沈澱剤を添加し、沈澱物を得る工程(e)と、
、
沈澱物を仮焼する工程(f)と、
仮焼して得た酸化物に、酸化ケイ素の前駆体溶液を含浸させる工程(g)と、
酸化ケイ素の前駆体溶液を含浸させた酸化物を、焼成する工程(h)と、
得られた焼成物を還元する工程(i)と、
還元物を酸化する工程(j)とを含む複合酸化物の製造法。

[請求項7] セリウムイオンの90モル%以上が4価であるセリウム溶液を準備する工程(A)と、

工程(A)で準備したセリウム溶液を 60°C 以上に加熱保持する工程(B)と、

加熱保持して得たセリウム懸濁液に、酸化ケイ素の前駆体と、イットリウムを含みセリウムを含まない希土類金属元素の酸化物の前駆体と、アルミニウム及びジルコニウムの少なくとも1種の酸化物の前駆体とを加える工程(C)と、

前記前駆体を含むセリウム懸濁液を 100°C 以上に加熱保持する工程(D)と、

工程(D)で得た懸濁液に、沈澱剤を添加し、沈澱物を得る工程(E)と、

沈澱物を焼成する工程(F)と、

得られた焼成物を還元する工程(G)と、

還元物を酸化する工程(H)とを含む複合酸化物の製造法。

[請求項8] 工程(a)又は工程(A)のセリウム溶液中のセリウム濃度が、 CeO_2 換算

で5～100 g／Lである請求項6又は7の製造法。

[請求項9] 工程(i)又は工程(G)の還元を150～500℃の温度範囲で行う請求項6～8のいずれかの製造法。

[請求項10] 工程(j)又は工程(H)の酸化を200～800℃の温度範囲で行う請求項6～9のいずれかの製造法。

[請求項11] 請求項1～5のいずれかの複合酸化物を備えた排ガス浄化用触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/10 (2006.01) i, B01D53/86 (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)

B01J23/10, B01D53/86

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-056322 A (Rhone-Poulenc Specialites Chimiques), 12 March 1987 (12.03.1987), claims; examples 1, 5 & JP 6-64920 A & JP 7-165419 A & US 4940685 A & EP 207857 A2 & EP 396159 A2 & DE 3650383 C & DE 3685061 A & DE 3650383 D & FR 2584388 A & AT 127102 E & AU 5948986 A & AT 75461 T & AT 127102 T & AU 596802 B	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2012 (14.08.12)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063587

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-118610 A (Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd.), 06 May 1997 (06.05.1997), claims; example 1 & US 5750090 A & EP 810181 A2 & DE 69621912 D & DE 69621912 T & TW 477811 B	1-11
A	JP 6-210174 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 02 August 1994 (02.08.1994), paragraph [0013] (Family: none)	1-11
A	JP 2010-530343 A (Anan Kasei Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), examples & US 2010/0329954 A1 & WO 2008/156219 A1 & FR 2917646 A & CA 2691299 A & CN 101687661 A & KR 10-2010-0022501 A & RU 2010101675 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/10(2006.01)i, B01D53/86(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 (I P C))

Int.Cl. B01J23/10, B01D53/86

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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 請求項の番号
A	JP 62-056322 A (ローヌスーパーラン・スペシアリテ・シミーク) 1987.03.12, 特許請求の範囲, 実施例 1, 実施例 5 & JP 6-64920 A & JP 7-165419 A & US 4940685 A & EP 207857 A2 & EP 396159 A2 & DE 3650383 C & DE 3685061 A & DE 3650383 D & FR 2584388 A & AT 127102 E & AU 5948986 A & AT 75461 T & AT 127102 T & AU 596802 B	1-11

☒ 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

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

佐藤 哲

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 9 4 7

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 請求項の番号
A	JP 9-118610 A (日本無機化学工業株式会社) 1997.05.06, 【特許請求の範囲】, 実施例 1 & US 5750090 A & EP 810181 A2 & DE 69621912 D & DE 69621912 T & TW 477811 B	1-11
A	JP 6-210174 A (ダイハツ工業株式会社) 1994.08.02, 【0013】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2010-530343 A (阿南化成株式会社) 2010.09.09, 【実施例】 & US 2010/0329954 A1 & WO 2008/156219 A1 & FR 2917646 A & CA 2691299 A & CN 101687661 A & KR 10-2010-0022501 A & RU 2010101675 A	1-11