(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
2008 年10 月23 日 (23.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/126307 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057255

(22) 国際出願日: 2007 年3 月30 日 (30.03.2007)

(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): 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 大垣北工場内 Gifu (JP). 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 大垣北工場内 Gifu (JP).

(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).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, 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, ZM, ZW.

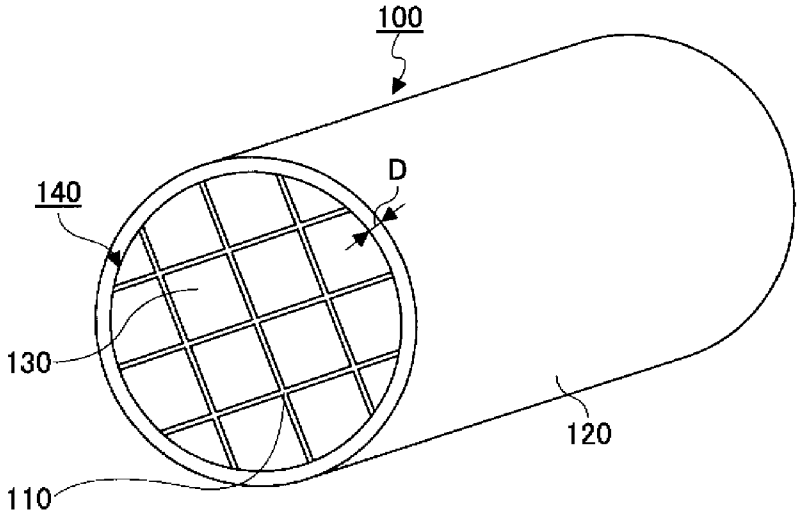
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST SUPPORT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 触媒担持体および触媒担持体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A catalyst support having a honeycomb structure having cells extending in the longitudinal direction and partitioned by a cell wall and, disposed in the peripheral portion of the honeycomb structure, a coat layer, characterized in that the coat layer has a thickness, D, satisfying the relationship 2 mm < D ≦ 10 mm. Further, there is provided a process for producing the catalyst support. The catalyst support can have a high isostatic strength.

[続葉有]

WO 2008/126307 A1

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約: 本発明は、長手方向に延在するセルがセル壁によって区画されたハニカム構造体と、該ハニカム構造体の外周部に設置されたコート層とを有する触媒担持体において、コート層の厚さＤが２mm<D≦１０mmの範囲であることを特徴とする触媒担持体、及びその製造方法に関する。本発明では、高いアイソスタティック強度を有する触媒担持体を提供することが可能となる。

明 細 書

触媒担持体および触媒担持体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒担持体および触媒担持体を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、車両または建設機械等の内燃機関用の各種排気ガス処理装置が提案され、実用化されている。一般的な排気ガス処理装置は、エンジンの排ガスマニホールドに連結された排気管の途上に、例えば金属等で構成されたケーシングを設け、その中にハニカム構造体を配置した構造となっている。このハニカム構造体は、排気ガス中の有害ガス成分等を触媒反応によって浄化する触媒担持体を構成する。

[0003] この触媒担持体は、例えば、低熱膨張性のコージェライト質ハニカム構造体のセル壁に、γ－アルミナ等の触媒担持層および白金等の触媒を担持して製造される。このセル壁に設置された触媒により、排気ガスに含まれるCO、HCおよびNOx等の有害ガスが浄化される。

[0004] このようなハニカム構造体を有する触媒担持体において、排気ガスの浄化性能を高めるためには、排気ガスと触媒（例えば貴金属）との接触確率を高くする必要がある。この問題に対応した触媒担持体として、アルミナ等の高比表面積材料と、無機繊維とからなり、比表面積を高めたハニカム構造体が知られている（例えば、特許文献1、2）。

特許文献1:特開2005－218935号公報

特許文献2:特開2005－349378号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 前述のように、触媒担持体による排気ガスの浄化性能の観点からは、ハニカム構造体の比表面積は、大きいほど好ましい。しかしながら、特許文献1、2のように、ハニカム構造体の比表面積を高めようとすると、基材を十分に焼結させることはできなくなるため、完成後の触媒担持体の強度が低下する場合が多い。触媒担持体の強度が低

いと、触媒担持体のケーシングへの装着時または実際の使用時に、外周方向（すなわちケーシング内面）側から加わる応力によって、触媒担持体が破損する場合があった。

[0006] 文献1、2では、通常の場合、ハニカム構造体の外周面には、コート層が設置されている。従って、前述の問題に対処するため、このコート層を厚く形成することにより、外周方向側からの圧縮応力に対する強度（アイソスタティック強度）を高めることが考えられる。

[0007] しかしながら、一般に、コート層は、ハニカム構造体の被設置面、すなわち外周面に、後にコート層となる原料ペーストをヘラ等の塗布手段等を用いて塗布した後、これを乾燥、硬化させることにより形成される。従って、コート層を厚く形成するためには、この原料ペーストを、ハニカム構造体の外周面に厚く塗布する必要がある。しかしながら、原料ペーストにはある程度の流動性があるため、ある厚さ以上になると、原料ペーストを均一に塗布することは極めて困難となる。例えば、原料ペーストがある厚さを超えると、その表面にさらに原料ペーストを重ねようとしても、塗布手段と接した部分の原料ペーストは、その周囲の部分に流動するだけであり、対象とする位置において、原料ペーストの厚さをさらに増すことは極めて難しい。

[0008] 従って従来のコート層用ペースト設置方法では、コート層は、あまり厚く形成することはできず（通常、最大1mm程度）、コート層によってハニカム構造体のアイソスタティック強度を高めることは難しい。

[0009] 本発明は、このような背景の下なされたものであり、その目的は、高いアイソスタティック強度を有する触媒担持体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明では、長手方向に延在するセルがセル壁によって区画されたハニカム構造体と、該ハニカム構造体の外周部に設置されたコート層とを有する触媒担持体において、

コート層の厚さDが$2mm<D\leqq10mm$の範囲であることを特徴とする触媒担持体が提供される。

[0011] 特に、コート層の厚さDは、$3mm\leqq D\leqq6mm$の範囲であることが好ましい。

[0012] ここで、前記セル壁は、無機粒子と、無機繊維および／またはウィスカからなることが好ましい。

[0013] また、前記ハニカム構造体は、複数の柱状のハニカムユニットと、該ハニカムユニット同士を接合する接着層とを有しても良い。

[0014] また、当該触媒担持体は、円柱状であっても良い。

[0015] また、前記セル壁には、触媒が担持されていても良い。

[0016] また、前記触媒は、白金を含んでも良い。

[0017] また、本発明では、長手方向に延在するセルがセル壁によって区画されたハニカム構造体と、該ハニカム構造体の外周部に設置されたコート層とを有する触媒担持体の製造方法において、

複数の柱状のハニカムユニットを調整するステップと、

前記複数の柱状のハニカムユニットを、接着層を介して接合させることにより、前記ハニカム構造体を製作するステップと、

前記ハニカム構造体の外周部に、コート層用の原料ペーストを設置して、該コート層用の原料ペーストを乾燥、硬化させることにより、厚さDが2mm<D≦10mmの範囲のコート層を形成するステップと、を備え、

前記厚さDが2mm<D≦10mmの範囲のコート層を形成するステップは、前記ハニカム構造体の外側に、ハニカム構造体の外周面を覆う外囲器を設置して、該外囲器と、前記ハニカム構造体の外周面の間に定形された空間に、前記原料ペーストを充填するステップを有することを特徴とする触媒担持体の製造方法が提供される。

発明の効果

[0018] 本発明では、高いアイソスタティック強度を有する触媒担持体を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の触媒担持体の一例を模式的に示した斜視図である。

[図2]図1の触媒担持体を構成するハニカムユニットの一例を模式的に示した斜視図である。

[図3]図2の触媒担持体のA－A線での断面概略図である。

[図4]本発明の触媒担持体が設置された排気ガス処理装置の一例を模式的に示した断面図である。

[図5]本発明による触媒担持体の製造フローの一例を示した図である。

[図6]別の方法で製作されたハニカム構造体の斜視図である。

[図7]「厚膜コート層用ペースト」の設置装置の一例を模式的に示した図である。

[図8]各触媒担持体のアイソスタティック強度の測定結果を、コート層の厚さに対して示したグラフである。

符号の説明

[0020]

22 セル

23 セル壁

70 排気ガス処理装置

71 ケーシング

72 保持シール材

74 導入管

75 排出管

100 触媒担持体

110 接着層

120 コート層

130 ハニカムユニット

140 ハニカム構造体

200 設置装置

210 円筒状注入容器

212 底面

214 上面

220 ペースト供給器

230 ペースト収容室

240 ペースト押出手段

250 ノズル

260 配管

270 コート層用ペースト

310 架台。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、図面により本発明の形態を説明する。

[0022] 図1には、本発明による触媒担持体の一例を模式的に示す。また、図2には、この触媒担持体を構成するハニカム構造体の基本単位である、ハニカムユニットの一例を模式的に示す。さらに図3には、図2のハニカムユニットのA－A断面の概略図を示す。

[0023] 図1に示すように、触媒担持体100は、2つの開口面および両開口面をつなぐ外周部を有するハニカム構造体140と、該ハニカム構造体140の外周部に設置されたコート層120とを有する。コート層120は、ハニカム構造体140の全長にわたって設置されている。

[0024] ハニカム構造体140は、例えば、図2に示す柱状のセラミック製ハニカムユニット130を、接着層110を介して複数個（図1の例では、縦横4列ずつ16個）接合させた後、外周部を所定の形状（図1の例では、円柱状）に沿って切断することにより構成される。

[0025] 図2および図3に示すように、ハニカムユニット130は、長手方向に延伸し、両端面で開口された複数のセル22と、該セルを区画するセル壁23とを有する。セル壁23には、例えば白金等の貴金属触媒が担持されている。従って、触媒担持体を実際に使用した場合、ハニカムユニット130のいずれかのセル22に、一方の端部から流入した排気ガスは、該セルを通過する際に、必然的に触媒と接触され、これにより、排気ガス中に含まれる有害成分（例えば、CO、HCおよびNOx）が浄化される。また、浄化された排気ガスは、セル22の他方の端部から排出される。

[0026] ここで本発明の触媒担持体100では、コート層120が2mmを超える厚さを有することに特徴がある。

[0027] 触媒担持体のコート層をこのように厚く形成した場合、通常は、触媒担持体の外周形状を整えるために設置されるコート層を、触媒担持体の強度の向上に寄与させるこ

とができる。従って、本発明の触媒担持体では、触媒担持体の強度、特にアイソスタティック強度が向上する。ここで、アイソスタティック強度とは、触媒担持体に等方的な静水圧荷重を加えた際に破壊が生じるときの圧縮破壊荷重であり、社団法人自動車技術協会発行の自動車規格であるJASO規格M505－87に規定されている。従って、本発明では、ハニカム構造体の比表面積を従来のような、またはそれ以上の高い値に維持させたまま、触媒担持体100の強度を向上させることが可能となる。

[0028] コート層120の厚さDは、2mm<D≦10mmの範囲であることが好ましい。コート層120の厚さDが10mmを超えると、触媒担持体の総重量が重くなるとともに、触媒担持体の外周寸法が等しい場合で比較すると、触媒の改質に利用されるハニカムユニットの有効面積(長手方向に対して垂直な面の断面積)が著しく減少してしまうからである。特に、コート層120の厚さDが3mm≦D≦6mmの範囲にある場合、触媒の改質に利用されるハニカムユニットの有効面積をあまり低下させずに、後述のように、極めて良好な強度を有する触媒担持体を得ることができる。

[0029] 本発明による触媒担持体では、ハニカム構造体の比表面積は、特に限られないが、特に、触媒担持体の単位体積当たり25000m^2／L～70000m^2／Lの範囲である場合により好適である。本発明の触媒担持体の場合は、同様の比表面積のハニカム構造体に比べて、アイソスタティック強度が高くなるからである。なお、ハニカム構造体の比表面積は、日本工業規格で定められているJIS－R－1626(1996)に準じて、直径15mm、高さ15mmの円柱状サンプルを用いた、1点法により測定される値である。

[0030] ハニカムユニットの組成は、特に限定されるものではないが、無機粒子と、無機繊維および／またはウィスカとを含んでなることが望ましい。無機粒子によって比表面積が向上し、無機繊維および／またはウィスカによってハニカムユニットの強度が向上することとなるからである。

[0031] 上記無機粒子としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ムライト、ゼオライト等からなる粒子が望ましい。これらの粒子は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。また、これらの中では、アルミナ粒子、セリア粒子が特に望ましい。

[0032] 上記無機繊維やウィスカとしては、アルミナ、シリカ、炭化珪素、シリカ－アルミナ、

ガラス、チタン酸カリウムまたはホウ酸アルミニウム等からなる無機繊維やウィスカが望ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維および／またはウィスカのなかでは、ホウ酸アルミニウムウィスカがより望ましい。

[0033] なお、本明細書中において、無機繊維やウィスカとは、平均アスペクト比（長さ／径）が5を超えるものをいう。また、上記無機繊維やウィスカの望ましい平均アスペクト比は、10～1000である。

[0034] 上記ハニカムユニットに含まれる上記無機粒子の量について、望ましい下限は30重量%であり、より望ましい下限は40重量%であり、さらに望ましい下限は50重量%である。一方、望ましい上限は97重量%であり、より望ましい上限は90重量%であり、さらに望ましい上限は80重量%であり、特に望ましい上限は75重量%である。

[0035] 無機粒子の含有量が30重量%未満では、比表面積の向上に寄与する無機粒子の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体としての比表面積が小さく、触媒成分を担持する際に触媒成分を高分散させることができなくなる場合がある。一方、97重量%を超えると強度向上に寄与する無機繊維および／またはウィスカの量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体の強度が低下することとなる。

[0036] 上記ハニカムユニットに含まれる上記無機繊維および／または上記ウィスカの合計量について、望ましい下限は3重量%であり、より望ましい下限は5重量%であり、さらに望ましい下限は8重量%である。一方、望ましい上限は70重量%であり、より望ましい上限は50重量%であり、さらに望ましい上限は40重量%であり、特に望ましい上限は30重量%である。

[0037] 無機繊維および／またはウィスカの含有量が3重量%未満ではハニカム構造体の強度が低下することとなり、50重量%を超えると比表面積向上に寄与する無機粒子の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体としての比表面積が小さく触媒成分を担持する際に触媒成分を高分散させることができなくなる場合がある。

[0038] また、上記ハニカムユニットは、上記無機粒子と上記無機繊維および／またはウィスカと無機バインダとを含む混合物である原料組成物を用いて製造されていることが望ましい。このように無機バインダを含む原料組成物を用いることにより、生成形体を焼成する温度を低くしても好適な強度のハニカムユニットを得ることができるからであ

る。

[0039] 上記無機バインダとしては、無機ゾルや粘土系バインダ等を用いることができ、上記無機ゾルの具体例としては、例えば、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス等が挙げられる。また、粘土系バインダとしては、例えば、白土、カオリン、モンモリロナイト、セピオライト、アタパルジャイト等の複鎖構造型粘土等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を併用してもよい。

[0040] これらのなかでは、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライトおよびアタパルジャイトからなる群から選択された少なくとも1種が望ましい。

[0041] 上記原料組成物中に含まれる無機バインダの量は、原料組成物に含まれる上記無機粒子と上記無機繊維および／またはウィスカと上記無機バインダとの固形分の総量に対して、固形分として、その望ましい下限は、5重量％であり、より望ましい下限は、10重量％であり、さらに望ましい下限は15重量％である。一方、望ましい上限は、50重量％であり、より望ましい上限は、40重量％であり、さらに望ましい上限は、35重量％である。

[0042] 上記無機バインダの量が5重量％未満では、製造したハニカム構造体の強度が低くなることがあり、一方、上記無機バインダの量が50重量％を超えると上記原料組成物の成型性が悪くなる傾向にある。

[0043] ハニカムユニット130のセル壁23の厚さは特に限定されないが、強度の点から望ましい下限は、0．1mmであり、ガス浄化の点から望ましい上限は、0．4mmである。

[0044] 一方、本発明の触媒担持体100において、コート層120は、ハニカムユニット130と同様に、無機粒子と無機繊維を含み、さらに無機バインダを含んでも良い。コート層120に含まれる無機粒子、無機繊維および無機バインダには、前述のハニカムユニット130と同様のものが使用できる。なお、コート層の詳細については後述する。

[0045] また、本発明の触媒担持体100において、接着層110には、コート層120と同じ材料が使用される。ただし、接着層110は、コート層120と異なる材料であっても良い。

[0046] 本発明の触媒担持体100の形状は、いかなる形状であっても良い。例えば、触媒担持体の形状は、図1に示すような円柱の他、楕円柱、角柱などであっても良い。

[0047] このような本発明による触媒担持体は、例えば、車両の排気ガス処理装置に用いる

ことができる。

[0048] 図4には、本発明による触媒担持体100が装着された排気ガス処理装置70の一例を模式的に示す。

[0049] 図4に示すように、排気ガス処理装置70は、主として触媒担持体100、触媒担持体100を収容する金属製ケーシング71、および触媒担持体100とケーシング71との間に配設され、触媒担持体100を適切な位置に保持する保持シール材72で構成される。また、排気ガス処理装置70の一方の端部(導入部)には、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスを導入するための導入管74が接続されており、排気ガス処理装置70の他方の端部(排出部)には、排気ガスを排出するための排出管75が接続されている。図において矢印は、排気ガスの流れを示している。

[0050] エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管74を通って、ケーシング71内に導入され、導入管74と面する触媒担持体100の一方の端面からセル22に流入する。ハニカム構造体140に流入した排気ガスは、セル22を通過する過程で、触媒と反応し、これによりCO、HCおよびNOx等の有害な成分が浄化される。その後、排気ガスは、触媒担持体100の他方の端面を通って、排気ガス処理装置から排出され、最終的に、排出管75を通って外部へ排出される。

[0051] このような排気ガス処理装置70では、触媒担持体100は、従来と同様の高い比表面積を有するハニカム構造体で構成されているため、良好な浄化特性を示す。また、この触媒担持体100では、コート層120が触媒担持体100のアイソスタティック強度を高める上で、十分な厚さで設置されているため、ケーシング71または保持シール材72側から加わる外周方向の圧縮応力に対して、触媒担持体100は、良好な強度を示す。従って、本発明では、ハニカム構造体が高い比表面積を有しているにもかかわらず、使用時に破損することが回避される。

[0052] なお、以上の記載では、図1のような、接着層110を介して複数のハニカムユニット130を接合することにより構成されるハニカム構造体(いわゆる、「接合型ハニカム構造体」)を基本構造として形成される触媒担体を例に説明した。しかしながら、本発明は、これとは別の、接着層110を有さず、一体成形によって製作されたハニカム構造体(いわゆる、「一体型ハニカム構造体」)を基本構造として形成される触媒担体にも

適用することが可能であることは当業者には明らかであろう。

(触媒担持体の製作方法)

次に、本発明の触媒担持体の製造方法を説明する。なお、以下の記載では、「接合型ハニカム構造体」を例にして、本発明の触媒担持体の製造方法を説明する。ただし、「一体型ハニカム構造体」の場合も、接着層を介したハニカムユニットの接合工程を除き、同様の工程により製作することができる。

[0053] 図5には、本発明の触媒担持体の製造フローの一例を示す。本発明の触媒担持体の製造方法は、ハニカムユニットの製作工程(ステップS110)、ハニカム構造体の製作工程(ステップS120)、およびコート層の設置工程(ステップS130)の各工程を有する。以下、これらの各工程を順に説明する。

(ハニカムユニットの製作工程)

ステップS110では、例えば、図2に示すような四角柱状のハニカムユニットが製作される。

[0054] まず、上述した無機粒子、無機繊維および/またはウィスカならびに無機バインダを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形等を行い、ハニカムユニット成形体を作製する。原料ペーストには、これらのほかに有機バインダ、分散媒および成形助剤を成形性にあわせて適宜加えてもよい。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等から選ばれる1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、無機粒子、無機繊維および/またはウィスカ、無機バインダの合計100重量部に対して、1～10重量部が好ましい。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(ベンゼンなど)およびアルコール(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、脂肪酸石鹸およびポリアルコール等を挙げることができる。

[0055] 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。原料ペーストを成型する方法は、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セルを有する形状に成形することが好ましい。

[0056] 次に、得られた成形体は、乾燥することが好ましい。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、真空乾燥機および凍結乾燥機などが挙げられる。また、得られた成形体は、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、おおよそ400℃、2時間が好ましい。更に、得られた成形体は、焼成することが好ましい。焼成条件としては、特に限定されるものではないが、600～1200℃が好ましく、600～1000℃がより好ましい。この理由は、焼成温度が600℃未満では無機粒子などの焼結が進行せずハニカム構造体としての強度が低くなり、1200℃を超えると無機粒子などの焼結が進行しすぎて単位体積あたりの比表面積が小さくなるためである。これらの工程を経て複数のセルを有するハニカムユニットを得ることができる。

(ハニカム構造体の製作工程)

次に、ステップS120では、前述のハニカムユニットが複数個結束された、ハニカム構造体が製作される。

[0057] この工程では、ハニカムユニットの側面に、後に接着層となる接着層用ペーストを均一な厚さで塗布した後、この接着層用ペーストを介して、順次他のハニカムユニットを積層する。この工程を繰り返し、所望の寸法の(例えば、ハニカムユニットが縦横4個ずつ配列された)ハニカム構造体を製作する。

[0058] 接着層用ペーストとしては、特に限定されるものではないが、例えば、無機バインダと無機粒子を混ぜたものや、無機バインダと無機繊維を混ぜたものや、無機バインダと無機粒子と無機繊維を混ぜたものなどを用いることができる。また、これらのシール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、エチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースなどから選ばれる1種以上が挙げられる。

[0059] ハニカムユニットを接合させる接着層の厚さは、0．3～2mmが好ましい。接着層の厚さが0．3mm未満では十分な接合強度が得られないおそれがあるためである。また、接着層は、触媒担体として機能しない部分であるため、2mmを超えると、ハニカ

ム構造体の単位体積あたりの比表面積が低下する。また、接着層の厚さが2mmを超えると、圧力損失が大きくなることがある。なお、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。

[0060] 次にこのハニカム構造体を加熱して、接着層用ペーストを乾燥、固定化させて、接着層を形成させるとともに、ハニカムユニット同士を固着させる。

[0061] 次にダイヤモンドカッター等を用いて、ハニカム構造体を、例えば円柱状に切断加工し、円柱状のハニカム構造体を製作する。

[0062] なお、例えば、図6に示すように、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11を成形し、これらを接合させて所定のハニカム構造体の形状(図6では円柱状)になるようにして、切断・研磨工程を省略しても良い。

(コート層の設置工程)

次に、ステップS130では、ハニカム構造体の外周部にコート層が形成される。

[0063] コート層は、コート層用のペーストを、ハニカム構造体の外周面に設置後、これを乾燥、硬化させることにより形成される。

[0064] 通常、コート層用のペーストには、前述のハニカムユニットの原料ペーストと同様のものが使用され、コート層用のペーストは、無機粒子、無機繊維、無機バインダを含む。また、コート層用のペーストには、さらに有機バインダを加えても良い。有機バインダには、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、カルボキシルメチルセルロース等を使用することができ、これらは単独で使用しても、2種類以上のものを混合して使用しても良い。上記有機バインダの中では、カルボキシルメチルセルロースが望ましい。

[0065] なお従来の方法では、コート層は、ハニカム構造体の外周部に、前述のコート層用のペーストをヘラ等の塗布手段を用いて塗布した後、このペーストを乾燥、固化させることにより形成される。しかしながら、このような方法では、2mmを超える厚さのコート層を均一に形成することは難しい。これは、原料ペーストにはある程度の流動性があるため、原料ペーストがある厚さ以上になると、原料ペーストの形状を維持したまま、原料ペーストを均一に塗布することが極めて困難となるためである。例えば、原料ペーストがある厚さを超えると、その表面にさらに原料ペーストを重ねようとしても、塗

布手段と接した部分の原料ペーストは、その周囲の部分に流動するだけであり、対象とする位置において、原料ペーストの厚さをさらに増すことは極めて難しくなる。さらに、このような塗布手段との接触部分から周囲部分への原料ペーストの流動によって、非所望の箇所に原料ペーストが移動し、原料ペーストの厚さが著しく不均一になってしまうという問題が生じる。

[0066] このため、従来の典型的なコート層においては、厚さは、最大でも1mm程度に抑制されている。また、コート層がこのように薄いため、コート層自身が触媒担持体の強度の向上に寄与する度合いは少なく、従来の触媒担持体では、コート層は、専ら、ハニカム構造体の外周形状を整えることを目的として設置されていた(例えば、円柱の真円度を高めるなど)。

[0067] これに対して、本発明では、以降に示す方法により、触媒担持体の強度向上に寄与し得る、2mmを超える厚さのコート層(以下、「厚膜コート層」と称する。また、「厚膜コート層」を形成するためにハニカム構造体の外周面に設置されるコート層用のペーストを「厚膜コート層用ペースト」と称する)を均一に形成することができる。以下、「厚膜コート層」を均一に形成する方法の一例を詳しく説明する。

[0068] 図7には、ハニカム構造体の外周面に「厚膜コート層用ペースト」を設置するための設置装置200の概略図を示す。

[0069] 図7に示すように、設置装置200は、円筒状注入容器210と、ペースト供給器220と、架台310とを有する。

[0070] 円筒状注入容器210は、底面212と上面214とを有する。図7では、上面214は、開口面である。なお、上面214は、少なくともノズル部が開口した閉じた面であっても良い。円筒状注入容器210の内径は、ハニカム構造体140の外径に比べて、少なくとも4mmを超えて大きくなっており、円筒状注入容器210内には、上面214の側から、ハニカム構造体140を挿入することができる。なお、円筒状注入容器210の全長は、ハニカム構造体140の全長と実質的に等しい長さである。

[0071] 円筒状注入容器210は、底面212が架台310の表面と接するようにして、架台310上に設置される。架台310は、円筒状注入容器210を長手軸Cの周囲で自転させることの可能な回転手段を有することが望ましい。

[0072] ペースト供給器220は、ペースト収容室230と、ペースト押出手段240と、ノズル250と、配管260とを有する。ペースト供給器220は、コート層用の原料ペーストが貯蔵されている貯蔵装置(図示されていない)と配管260を介して接続されている。なお配管260には、ストップバルブ(図示されていない)等が設置されも良い。ペースト収容室230には、配管260を介して貯蔵装置(図示されていない)から供給されたペースト270が収容されている。また、ペースト供給器220には、底面に、ノズル250が設けられており、このノズル250は、ペースト収容室230と連通されている。ノズル250は、単数であっても複数であっても良い。ノズル250の先端の形状および寸法は、特に限られないが、ノズル250の先端は、ペーストの流通の際に、ペーストがノズルに詰まらないような形状および寸法に定形される。例えば、ペーストの粘性がより高い場合には、先端はより大きな寸法で定形され、粘性がより低い場合には、先端はより小さな寸法で定形されても良い。また、ペースト押出手段240は、ペースト収容室230の上方に配置され、ペースト収容室230にペースト270が収容された際には、このペースト270の上表面と接するように配置される。ノズル250とペースト供給器220の底面との間には、ストップバルブ(図示されていない)が設けられても良い。

[0073] ペースト供給器220は、円筒状注入容器210の上方であって、円筒状注入容器210の内面とこの円筒状注入容器210の内部に挿入されたハニカム構造体140との間に形成された空間に、ノズル250の先端が向くような配置で、円筒状注入容器210に対して設置される。

[0074] このように構成された設置装置200を使用することにより、以下のようにしてハニカム構造体の外周面に「厚膜コート層用ペースト」を設置することができる。

[0075] まず、円筒状注入容器210の底面212が架台310の表面と接するようにして、架台310上に、内部にハニカム構造体が挿入された円筒状注入容器210が配置される。なお、ハニカム構造体は、円筒状注入容器210と同心円状になるようにして、円筒状注入容器210内に配置される。このため、必要に応じて、ハニカム構造体を設置する際に、マーカーまたはスペーサ等の周知の位置合わせ手段が使用されても良い。次に、架台310に設けられた回転手段によって、円筒状注入容器210が長手軸Cの周囲で回転される。

[0076] 一方、ペースト供給器220のペースト収容室230には、例えば、ストップバルブ（図示されていない）を開くことにより、配管260を介して、貯蔵装置（図示されていない）からコート層用の原料ペースト270が供給される。

[0077] 次に、例えば、ノズル250とペースト供給器220の間に設置されたストップバルブが開かれる。さらに、この状態でペースト押出手段240からペースト収容室230に圧力を加えると、ペースト収容室230に収容された原料ペースト270が押し出され、ノズル250の先端から原料ペースト270が射出され、射出された原料ペースト270は、円筒状注入容器210と、ハニカム構造体140の間に定形された空間に充填される。

[0078] 次に、原料ペーストの液面が円筒状注入容器210の上面に達した時点で、ペースト供給器220からの原料ペーストの供給を停止する。

[0079] その後、円筒状注入容器210とハニカム構造体140の間の空間に原料ペースト270を充填させたままの状態で、円筒状注入容器210を乾燥、硬化処理することにより、原料ペーストが硬化した「厚膜コート層」が形成される。乾燥硬化処理は、例えば、80℃～150℃の温度で、前述の状態の円筒状注入容器210を10分～10時間保持することにより行われる。

[0080] 最後に、円筒状注入容器210を取り外すことにより、外周面に均一な厚さの「厚膜コート層」が設置されたハニカム構造体を得ることができる。なお、ハニカム構造体140からの円筒状注入容器210の取り外しを容易にするため、円筒状注入容器210の内面には、予め表面粗さを小さく抑えるための処理（例えば、ダイヤモンド研磨処理）を施工しておいても良く、あるいは、この内面に、ペーストとの摩擦力および／または親和力が低下するような表面処理剤を予め設置しておいても良い。また、注入容器210は、二分割構造であっても良い。

[0081] このような方法では、円筒状注入容器210の内径寸法を変更することにより、ハニカム構造体140の外周面に、容易に所望の厚さの「厚膜コート層」を設置することができる。

[0082] なお、前述の設置装置は、本願において「厚膜コート層」を設置するための一例であって、装置の構成の一部を変更したり、工程の一部を変更しても良いことは、当業者には明らかである。例えば、前述の設置装置200において、架台310は、円筒状

注入容器210の回転手段を有さなくても良い。また、有機分除去のため、600℃～800℃で脱脂をしても良い。

[0083] 次に、前述のように製作されたハニカム構造体のセル壁に、触媒が担持される。触媒材料は、特に限定されないが、例えば白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属が挙げられる。またアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、遷移金属等を含んだ化合物を担持させても良い。白金触媒を設置する方法としては、例えば、触媒担持層が設置されたハニカムユニットをジニトロジアンミン白金硝酸溶液（$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$）等に含浸させて、加熱する方法等が利用される。

[0084] なお、前述の製造方法の例では、触媒の担持工程は、ハニカム構造体の外周部にコート層を設置した後に実施されるが、ハニカムユニットを積層する前に行っても良い。

[0085] 以上のような工程を経て、セル壁に触媒が担持された触媒担持体が製作される。

[0086] 以下、実施例により、本発明の特徴をさらに説明する。

実施例 1

[0087] [触媒担持体の製作]

まず、γアルミナ1575重量部、ゼオライト675重量部、ホウ酸アルミニウムウィスカ680重量部、シリカゾル（固体濃度30重量%）2600重量部、メチルセルロース320重量部、可塑剤（グリセリン）225重量部および潤滑剤（ユニルーブ）290重量部を混合・混練して混合組成物を得た。次に、この混合組成物を押出成形機により押出成形を行い、ハニカムユニットの成形体を得た。

[0088] 次に、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いてこの成形体を十分乾燥させ、400℃で2時間保持して脱脂した。その後、800℃で2時間保持して焼成を行い、セル断面形状が略正方形で、セル密度が93個／cm^2（600cpsi）、セル壁の厚さが0．2mmで、四角柱状（37mm×37mm×150mm）のハニカムユニットを得た。

[0089] 次に、γアルミナ粒子（平均粒径2μm）29重量%、シリカ－アルミナ繊維（平均繊維径10μm、平均繊維長100μm）7重量%、シリカゾル（固体濃度30重量%）34重量%、カルボキシメチルセルロース5重量%及び水25重量%を混合して、接着層用ペーストを調製した。この接着層用ペーストをハニカムユニットの側面に均一に塗

布し、ハニカムユニット同士を接合させ、縦横にハニカムユニットが4列ずつ接合されたハニカム構造体を作製した。その後、このハニカム構造体を120℃で乾燥硬化させた。接着層の厚さは、1．0mmであった。

[0090] 次に、ダイヤモンドカッターを用いて、このハニカム構造体を円柱形状（直径136．6mm）に切断した。

[0091] 次に、前述の設置装置200および方法を用いて、ハニカム構造体の外周面に厚膜コート層を形成した。コート層用のペーストには、前述の接着層用ペーストと同様の組成のものを使用した。ペーストの乾燥硬化温度は、120℃とし、脱脂条件は、700℃で2時間とした。コート層の厚さは、ハニカム構造体の全長方向にわたりほぼ均一であり、約3．6mmであった。

[0092] このような工程により、実施例1に係る触媒担持体を得た（直径143．8mm×長さ150mm）。

実施例 2

[0093] 実施例1の場合と同様の方法により、外径143．8mmの触媒担持体を製作した。ただし、この実施例2では、コート層の厚さは、5．2mmであった。

比較例1

[0094] 実施例1の場合と同様の方法により、外径143．8mmの触媒担持体を製作した。ただし、この比較例1では、コート層は、従来の方法、すなわち、コート層用のペーストをヘラを用いて、ハニカム構造体の外周面全体に引き延ばす方法で、ハニカム構造体に塗布した。コート層の厚さは、0．4mmであった。

比較例2

[0095] 比較例1の場合と同様の方法により、外径143．8mmの触媒担持体を製作した。ただし、この比較例2では、コート層の厚さは、1．2mmであった。

比較例3

[0096] 比較例1の場合と同様の方法により、触媒担持体を製作した。ただし、この比較例3では、コート層の厚さは、2．0mmであった。

[アイソスタティック強度の測定]

前述のように製作した実施例1、2および比較例1～3に係る触媒担持体を用いて、アイソスタティック強度を測定した。

[0097] アイソスタティック強度は、以下のように測定した。触媒担持体の両方の開口面に、該開口面よりも一回り大きな寸法の金属板(アルミニウム板:厚さ15mm)を設置する。次に、この触媒担持体と金属板の一体物を、ウレタンゴムシート(厚さ2mm)に包み、密閉する。次に、この物ウレタンゴムシートの覆われた一体物を、水が入った容器中に完全に浸漬させる。この状態で、水圧を上昇させて行き、触媒担持体に破壊が生じる水圧を測定する。

[0098] 各触媒担持体において得られたアイソスタティック強度の結果を、まとめて表1に示す。また、図8には、触媒担持体のコート層の厚さと、アイソスタティック強度の間の関係を示す。

[0099] [表1]

	コート層の厚さ(mm)	アイソスタティック強度(MPa)
実施例1	3.6	1.64
実施例2	5.2	2.45
比較例1	0.4	1.20
比較例2	1.2	1.29
比較例3	2.0	1.36

これらの結果から、コート層の厚さが3．6mm以上の実施例1および2に係る触媒担持体では、コート層の厚さが2．0mm以下の比較例1～3に係る触媒担持体に比べて、アイソスタティック強度が向上していることがわかる。また、コート層の厚さが厚くなる程、アイソスタティック強度が増加することがわかる。

[0100] このように、本実施例では、高いアイソスタティック強度を有する触媒担持体を得ることができる。

請求の範囲

[1] 長手方向に延在するセルがセル壁によって区画されたハニカム構造体と、該ハニカム構造体の外周部に設置されたコート層とを有する触媒担持体において、

コート層の厚さDが2mm<D≦10mmの範囲であることを特徴とする触媒担持体。

[2] コート層の厚さDは、3mm≦D≦6mmの範囲である請求項1に記載の触媒担持体。

[3] 前記セル壁は、無機粒子と、無機繊維および／またはウィスカからなる、請求項1または2に記載の触媒担持体。

[4] 前記ハニカム構造体は、複数の柱状のハニカムユニットと、該ハニカムユニット同士を接合する接着層とを有する請求項1乃至3のいずれか一つに記載の触媒担持体。

[5] 円柱状である請求項1乃至4のいずれか一つに記載の触媒担持体。

[6] 前記セル壁には、触媒が担持されている請求項1乃至5のいずれか一つに記載の触媒担持体。

[7] 前記触媒は、白金を含むことを特徴とする請求項6に記載の触媒担持体。

[8] 長手方向に延在するセルがセル壁によって区画されたハニカム構造体と、該ハニカム構造体の外周部に設置されたコート層とを有する触媒担持体の製造方法において、

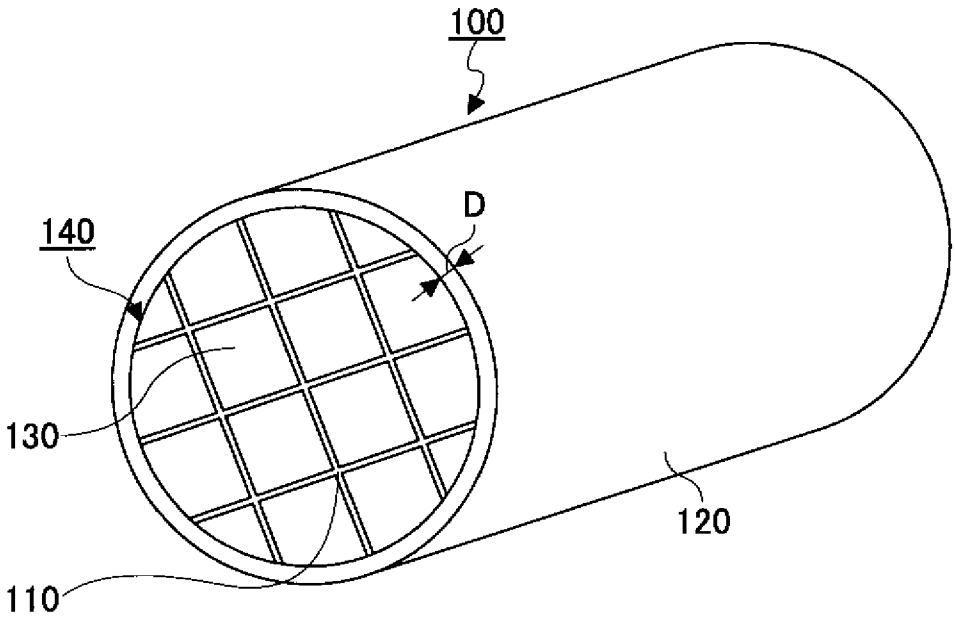
複数の柱状のハニカムユニットを調整するステップと、

前記複数の柱状のハニカムユニットを、接着層を介して接合させることにより、前記ハニカム構造体を製作するステップと、

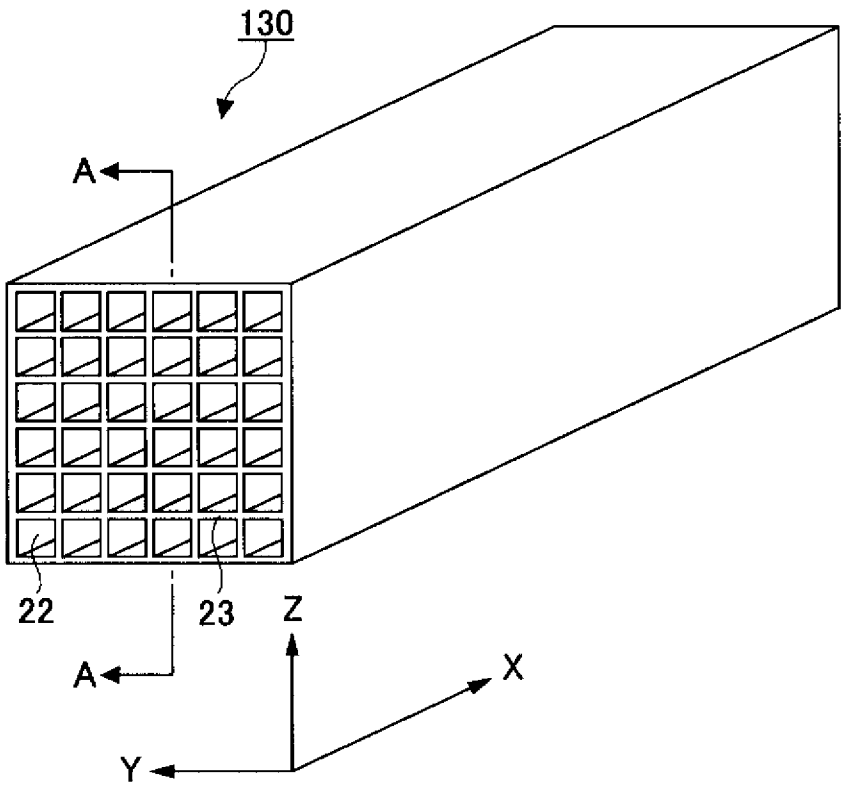
前記ハニカム構造体の外周部に、コート層用の原料ペーストを設置して、該コート層用の原料ペーストを乾燥、硬化させることにより、厚さDが2mm<D≦10mmの範囲のコート層を形成するステップと、を備え、

前記厚さDが2mm<D≦10mmの範囲のコート層を形成するステップは、前記ハニカム構造体の外側に、ハニカム構造体の外周面を覆う外囲器を設置して、該外囲器と、前記ハニカム構造体の外周面の間に定形された空間に、前記原料ペーストを充填するステップを有することを特徴とする触媒担持体の製造方法。

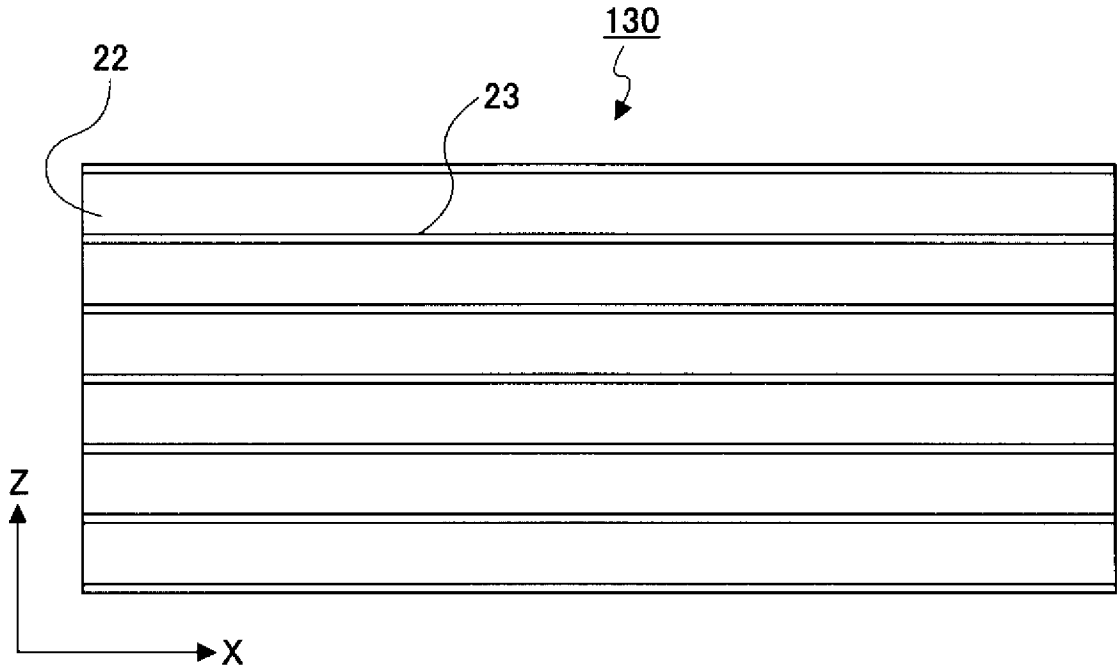
[図1]



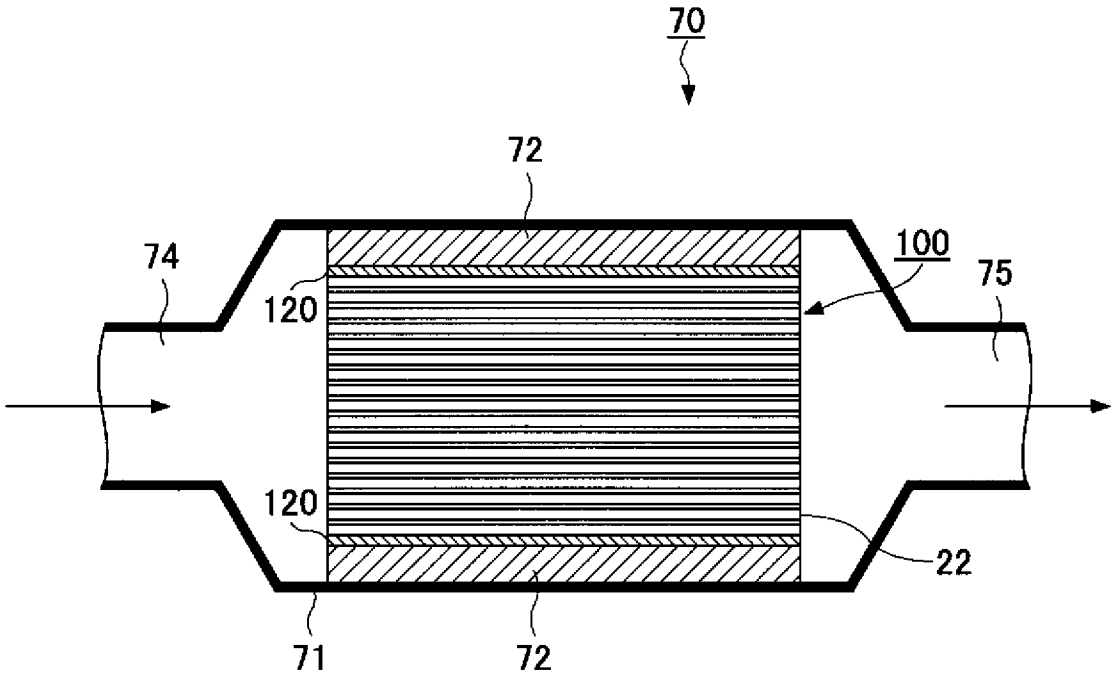
[図2]



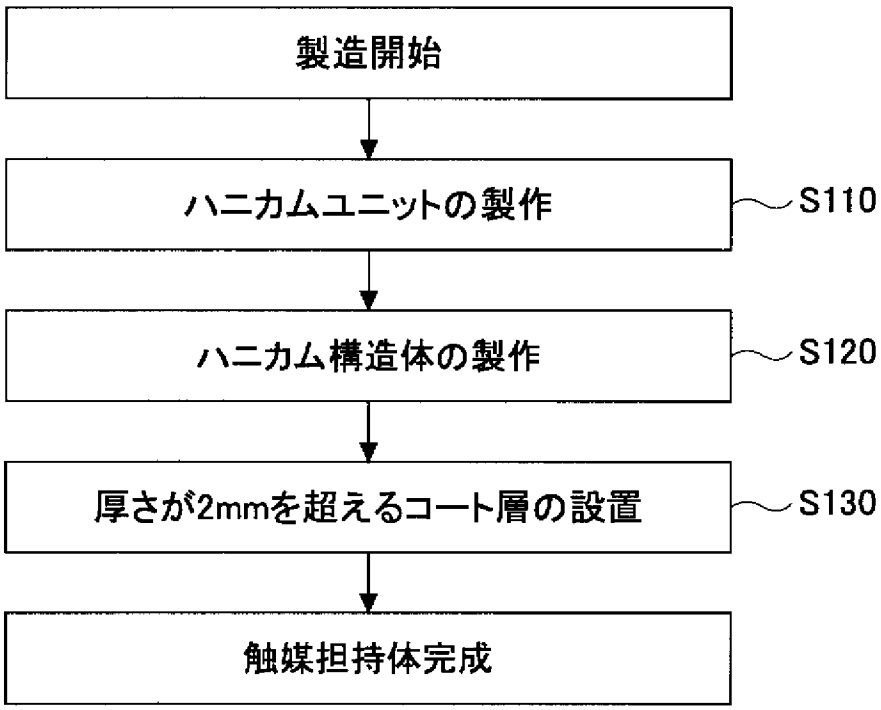
[図3]



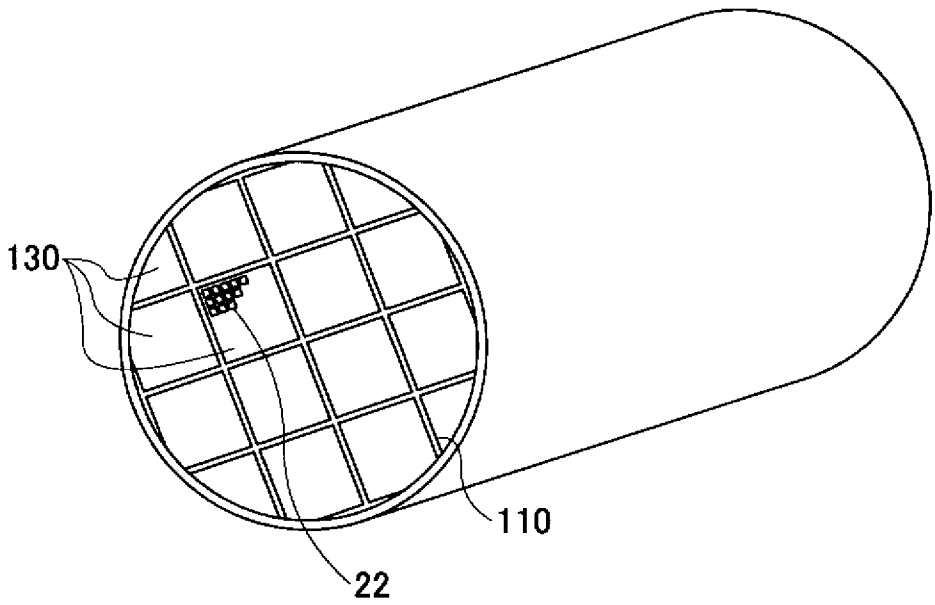
[図4]



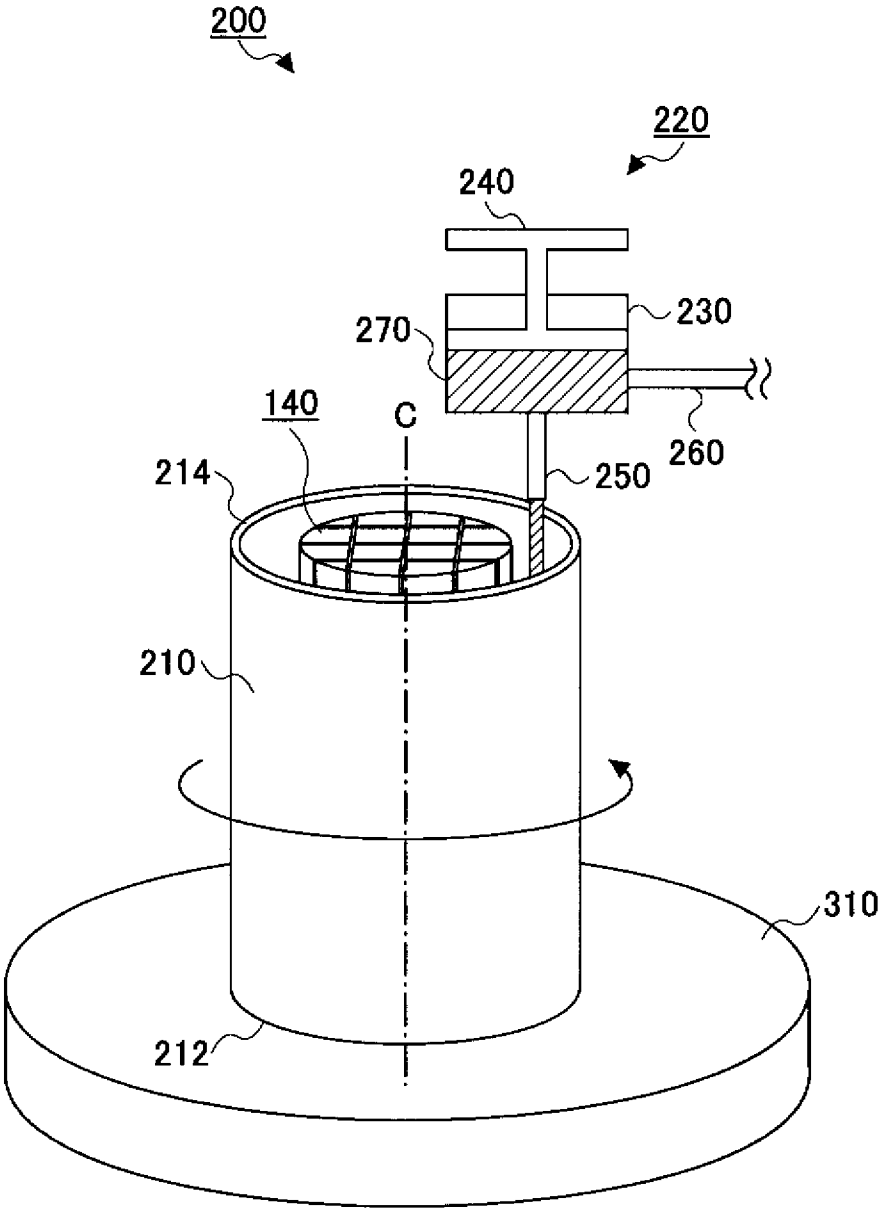
[図5]


製造開始
ハニカムユニットの製作
S110
ハニカム構造体の製作
S120
厚さが2mmを超えるコート層の設置
S130
触媒担持体完成

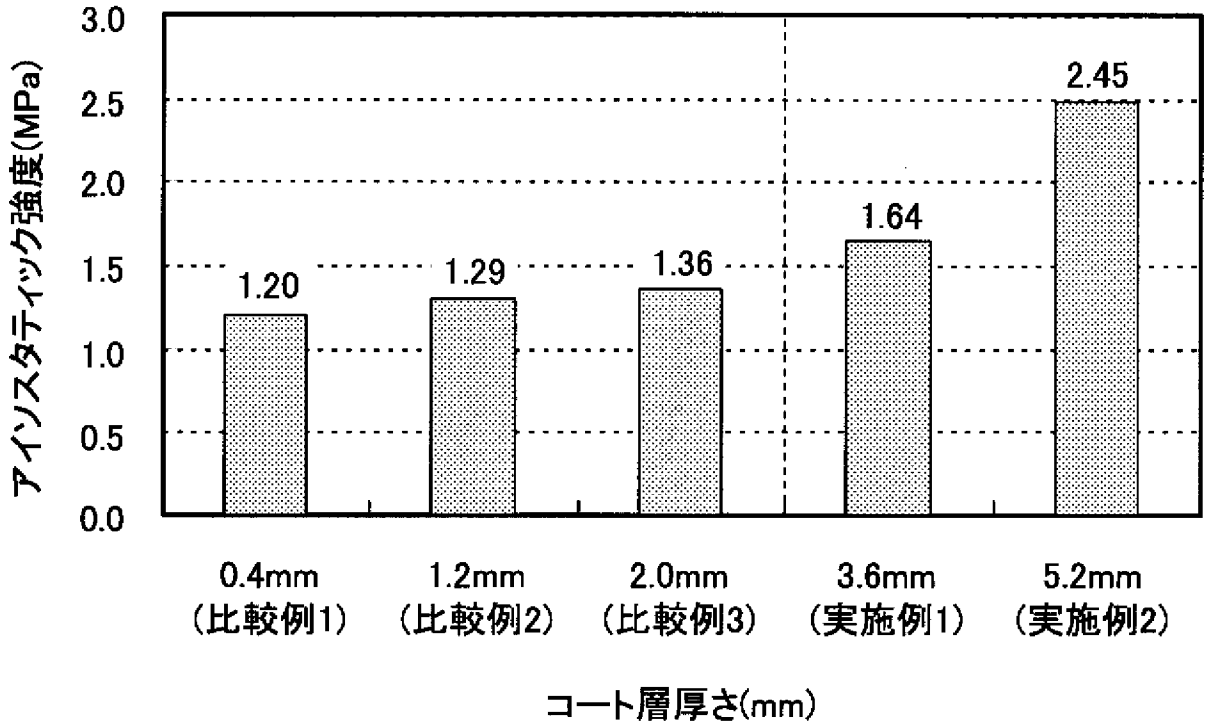
[図6]


130
110
22

[図7]



[図8]


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
アイソスタティック強度(MPa)
1.20
1.29
1.36
1.64
2.45
0.4mm
(比較例1)
1.2mm
(比較例2)
2.0mm
(比較例3)
3.6mm
(実施例1)
5.2mm
(実施例2)
コート層厚さ(mm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/057255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J35/04(2006.01)i, *B01D53/86*(2006.01)n, *F01N3/28*(2006.01)n

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)
B01J35/04, B01D53/86, F01N3/28

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 54-110189 A (NGK Insulators, Ltd.), 29 August, 1979 (29.08.79), Page 1, lower left column, line 19 to lower right column, line 3; page 2, upper left column, line 20 to upper right column, line 3, lower right column, lines 12, 18 to 19; page 3, upper left column, lines 17 to 19; page 4, upper left column, lines 9 to 12; Figs. 1 to 3, 5 (Family: none)	1,2,5,6 1-8
X Y	JP 2005-007218 A (Hitachi Metals, Ltd.), 13 January, 2005 (13.01.05), Par. Nos. [0006], [0024], [0028]; examples 12 to 14, 16 to 18; table 2 (Family: none)	1,2,5,6 1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
31 May, 2007 (31.05.07)	19 June, 2007 (19.06.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/057255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-218935 A (Ibiden Co., Ltd.), 18 August, 2005 (18.08.05), Claims 3 to 5; Par. Nos. [0012], [0013], [0020], [0023], [0025], [0042]; Figs. 1(b), 8 & WO 2005/075075 A1 & US 2005/0227869 A1 & KR 2006008279 A & EP 1713584 A1	1-8
Y	JP 2005-349378 A (Ibiden Co., Ltd.), 22 December, 2005 (22.12.05), Claims 1, 9, 12, 13, 15, 16; Par. Nos. [0013], [0016], [0029], [0032], [0034]; Figs. 1(b), 7, 8 & WO 2005/063653 A1 & US 2005/0266992 A1 & KR 2006024330 A & CN 1791564 A & EP 1717218 A1	1-8
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 37125/1987(Laid-open No. 144836/1988) (NGK Insulators, Ltd.), 22 September, 1988 (22.09.88), Claims; examples 1, 2; Fig. 1 & US 4840827 A & EP 0283224 A1 & CA 1305466 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５７２５５

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)n, F01N3/28(2006.01)n

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.　B01J35/04, B01D53/86, F01N3/28

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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）

JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

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
X Y	JP 54-110189 A（日本碍子株式会社）1979.08.29, 第１頁左下欄第19行～右下欄第３行、第２頁左上欄第20行～右上欄第３行、右下欄第12行、第18行～第19行、第３頁左上欄第17行～第19行、第４頁左上欄第９行～第12行、第１図～第３図、第５図 （ファミリーなし）	1, 2, 5, 6 1-8
X Y	JP 2005-007218 A（日立金属株式会社）2005.01.13, 段落【0006】,【0024】,【0028】、実施例12-14, 16-18、表２ （ファミリーなし）	1, 2, 5, 6 1-8

☑　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 ３１．０５．２００７	国際調査報告の発送日 １９．０６．２００７
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）　４Ｇ　３８３６ 安齋　美佐子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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 2005-218935 A (イビデン株式会社) 2005.08.18, 請求項3-5、段落【0012】,【0013】,【0020】,【0023】,【0025】,【0042】、図1(b)、図8 & WO 2005/075075 A1 & US 2005/0227869 A1 & KR 2006008279 A & EP 1713584 A1	1-8
Y	JP 2005-349378 A (イビデン株式会社) 2005.12.22, 請求項1, 9, 12, 13, 15, 16、段落【0013】,【0016】,【0029】,【0032】,【0034】、図1(b)、図7、図8 & WO 2005/063653 A1 & US 2005/0266992 A1 & KR 2006024330 A & CN 1791564 A & EP 1717218 A1	1-8
Y	日本国実用新案登録出願62-37125号(日本国実用新案登録出願公開63-144836号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（日本碍子株式会社) 1988.09.22, 実用新案登録請求の範囲、実施例1, 2、第1図 & US 4840827 A & EP 0283224 A1 & CA 1305466 A	1-8