(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4805823号
(P4805823)

(45)発行日　平成23年11月2日(2011.11.2)　(24)登録日　平成23年8月19日(2011.8.19)

(51)Int.Cl.		F I		
F01N 3/02	(2006.01)	F01N	3/02	301C
F01N 3/28	(2006.01)	F01N	3/28	301P
B01D 39/14	(2006.01)	F01N	3/02	321A
B01D 39/20	(2006.01)	F01N	3/28	301U
B01D 53/86	(2006.01)	B01D	39/14	B

請求項の数 15　(全 19 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-517886(P2006-517886)
(86)(22)出願日　平成17年9月22日(2005.9.22)
(86)国際出願番号　PCT/JP2005/018071
(87)国際公開番号　WO2006/112061
(87)国際公開日　平成18年10月26日(2006.10.26)
審査請求日　平成20年6月3日(2008.6.3)
(31)優先権主張番号　特願2005-110712(P2005-110712)
(32)優先日　平成17年4月7日(2005.4.7)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000158
イビデン株式会社
岐阜県大垣市神田町２丁目１番地
(74)代理人　100080687
弁理士　小川　順三
(74)代理人　100077126
弁理士　中村　盛夫
(72)発明者　吉田　豊
岐阜県大垣市神田町２丁目１番地　イビデン株式会社内

審査官　二之湯　正俊

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ハニカム構造体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
長手方向に沿って並列して配置された複数のセルとそのセルどうしを隔てるセル壁とからなるハニカムユニットどうしの間を、シール材層を介して接合し一体化させてなるハニカムブロックによって構成された集合型ハニカム構造体であって、
前記ハニカムユニットの外周部に形成された前記シール材層が、酸化物粒子、無機結合剤および着色剤を含むシール材ペーストを塗布し、乾燥し、固定化した層からなることを特徴とするハニカム構造体。
【請求項２】
前記ハニカムブロックの最外周部には、これを包囲するシール材層を有することを特徴とする請求項１に記載のハニカム構造体。
【請求項３】
前記シール材層は、その表色がＪＩＳ　Ｚ８７２９に規定されたＣＩＥ（１９７６）明度指数Ｌ＊が８６．００以下であることを特徴とする請求項１または２に記載のハニカム構造体。
【請求項４】
前記着色料は、酸化鉄、酸化銅、$CoO \cdot nAl_2O_3$、$Co_3(PO_4)$およびその他のコバルト化合物から選ばれる１種以上の無機金属化合物からなることを特徴とする請求項１に記載のハニカム構造体。
【請求項５】

前記酸化物粒子は、アルミナ、ジルコニア、チタニアまたはシリカのいずれか１種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。
【請求項６】
前記セルは、その両端部の何れか一方が封止材によって封止されていることを特徴とする請求項１に記載のハニカム構造体。
【請求項７】
前記ハニカムユニットには、触媒が担持されていることを特徴とする請求項１に記載のハニカム構造体。
【請求項８】
車両の排気ガス浄化装置として用いられることを特徴とする請求項１に記載のハニカム構造体。
【請求項９】
長手方向に沿って並列して配置された複数のセルとそのセルどうしを隔てるセル壁とからなるハニカムモノリスと、このハニカムモノリスの最外周部にシール材層を設けてなる一体型ハニカム構造体であって、前記ハニカムモノリスの最外周部に形成された前記シール材層が、酸化物粒子、無機結合剤および着色剤を含むシール材ペーストを塗布し、乾燥し、固定化した層からなることを特徴とするハニカム構造体。
【請求項１０】
前記シール材層は、その表色がＪＩＳ　Ｚ８７２９に規定されたＣＩＥ（１９７６）明度指数Ｌ*が８６．００以下であることを特徴とする請求項９に記載のハニカム構造体。
【請求項１１】
前記着色料は、酸化鉄、酸化銅、ＣｏＯ・ｎＡｌ$_{2}$Ｏ$_{3}$、Ｃｏ$_{3}$（ＰＯ$_{4}$）およびその他のコバルト化合物から選ばれる１種以上の無機金属化合物からなることを特徴とする請求項９に記載のハニカム構造体。
【請求項１２】
前記酸化物粒子は、アルミナ、ジルコニア、チタニアまたはシリカのいずれか１種であることを特徴とする請求項９に記載のハニカム構造体。
【請求項１３】
前記セルは、その両端部の何れか一方が封止材によって封止されていることを特徴とする請求項９に記載のハニカム構造体。
【請求項１４】
前記ハニカムモノリスには、触媒が担持されていることを特徴とする請求項９に記載のハニカム構造体。
【請求項１５】
車両の排気ガス浄化装置として用いられることを特徴とする請求項９に記載のハニカム構造体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本出願は、２００５年４月７日に出願された日本特許出願２００５－１１０７１２号を基礎出願として、優先権主張する出願である。
【技術分野】
【０００２】
本発明は、ハニカム構造体、特に、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスの浄化装置に好適に用いられるセラミック製ハニカム構造体に関するものである。
【背景技術】
【０００３】
自動車等の内燃機関の排気ガス浄化装置に用いられるハニカム構造体には、モノリス型ハニカム構造体や、複数個のハニカムユニットをシール材にて接合し一体化させてなる集合型ハニカム構造体などがある。
【０００４】

前記集合型ハニカム構造体は、前記ハニカムユニットを接合するためにシール材（接着材）を使うことが多い。そのシール材としては、再生効率を考慮して、熱伝導率の高い、例えば、炭化物や窒化物などのセラミック粒子を用い、これに無機バインダーを添加してなるものである（例えば、特開平０８－２８２４６号公報参照）。

【発明の開示】

【０００５】

特開平０８－２８２４６号公報に開示されているハニカム構造体は、ハニカムユニットを接合するためのシール材として、高熱伝導のセラミックスが使用されている。しかし、このようなハニカム構造体は、この構造体の構成部品であるハニカムユニットに加えて、シール材層もまた高熱伝導材料にすると、構造体全体の熱伝導率が高くなり、それだけ放熱もまた激しくなって、該構造体の昇温特性が悪化するという問題があった。

一方で、このシール材は、輻射伝熱特性の悪いアルミナ、シリカの如き白色系酸化物セラミック粒子を含むと、そのセラミック粒子が該ハニカム構造体の熱障壁となり、このことが前記問題の解決を可能にする。しかし、この方法では、たとえシール材層の厚みを厚くしても、上述した昇温特性を改善することはできない。

【０００６】

そこで、本発明の主たる目的は、熱伝導特性をある程度抑えて、構造体の昇温特性を良くしたハニカム構造体を提供することにある。

本発明の他の目的は、排気ガス浄化特性を良くすることのできるハニカム構造体を提供することにある。

【０００７】

上記目的実現のために検討した結果、従来技術の抱えている問題は、第１に、前記シール材の主要成分として、シリカやアルミナの如き比較的熱伝導率の小さい白色系酸化物セラミックを用いること、第２に、該シール材中に、前記酸化物セラミックに着色剤を加えることにより、このシール材の表色を明度の低い暗色系になるように調節することにより、解消できることがわかった。

【０００８】

即ち、本発明は、長手方向に沿って並列して配置された複数のセルとそのセルどうしを隔てるセル壁とからなるハニカムユニットどうしの間を、シール材層を介して接合し一体化させてなるハニカムブロックによって構成された集合型ハニカム構造体であって、前記ハニカムユニットの外周部に形成された前記シール材層が、酸化物粒子、無機結合剤および着色剤を含むシール材ペーストを塗布し、乾燥し、固定化した層からなることを特徴とするハニカム構造体である。

【０００９】

また、本発明は、長手方向に沿って並列して配置された複数のセルとそのセルどうしを隔てるセル壁とからなるハニカムモノリスと、このハニカムモノリスの最外周部にシール材層を設けてなる一体型ハニカム構造体であって、前記ハニカムモノリスの最外周部に形成された前記シール材層が、酸化物粒子、無機結合剤および着色剤を含むシール材ペーストを塗布し、乾燥し、固定化した層からなるハニカム構造体である。

【００１０】

なお、本発明は、

前記ハニカムブロックの最外周部には、これを包囲するシール材層を有すること、

前記シール材層は、その表色がＪＩＳ　Ｚ８７２９に規定されたＣＩＥ（１９７６）明度指数L^*が８６．００以下であること、

前記着色料は、酸化鉄、酸化銅、$CoO \cdot nAl_2O_3$、$Co_3(PO_4)_2$およびその他のコバルト化合物から選ばれる１種以上の無機金属化合物からなること、

前記酸化物粒子は、アルミナ、ジルコニア、チタニアまたはシリカのいずれか１種であること、

前記セルは、その両端部の何れか一方が封止材によって封止されていること、

前記ハニカムユニットもしくはハニカムモノリスには、触媒が担持されていること、

そして、車両の排気ガス浄化装置として用いられること、
が有効な手段となり得る。

【００１１】

このように構成された本発明に係るハニカム構造体によれば、ハニカムユニット相互間の隙間に介在させたり、ハニカムブロックもしくはハニカムモノリス最外周部に設けられているシール材層が、着色剤の添加によって表色が暗くなるので、昇温特性の低下を招くことなく、排気ガス浄化特性を改善することができる。しかも、本発明のハニカム構造体については、シール材層中には白色系の酸化物セラミック粒子を含有させているので、冷却されにくく、該ハニカム構造体を適切に均一加熱することができるため、浄化性能を大幅に向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

発明者らは、ハニカム構造体の昇温特性、排気浄化特性を考慮して、シール材で接着された該構造体の耐熱性、耐久性の実験を行った。この実験の中で、発明者らは、そのシール材層の部分を着色した場合、フィルタの保温性が向上することを知見した。即ち、本発明における特徴的な構成は、白色系酸化物セラミック粒子からなるシール材（接着材）を、着色剤を使って着色することにある。このような着色したシール材を用いることによって、ハニカム構造体の保温性は格段に向上することが判明した。

【００１３】

この理由は、発明者らの推論ではあるが、以下のように考えられる。ハニカム構造体はシール材層が着色されると、明度（Ｌ*）が小さい（暗い）ものになる。

一般に、素材の明るさの基準となる明度とは、物体に光が入った時の反射量が高いほど高い数値となる。また、色料の３原色（減法混色）は、シアン（緑みの青）、マゼンダ（赤紫）、イエロー（黄）の３色で表わすことができる。このとき、シアンは、長波領域（６００～７００nm）である赤（橙）を吸収するので、緑みの青を発し、マゼンタは、中波領域（４００～５００nm）である緑（黄）を吸収するので、赤紫を発し、イエローは、短波領域（３００～４００nm）である青（紫）を吸収するので、黄を発することになる。

そして、色を重ねると、それぞれの波長の光が吸収されるので、絶対的に反射量が少なくなる。従って、白色のように、着色していないものほど、反射されやすくなる。これは、可視光線のみの話であると思われたが、本発明者の実験によると、赤外線等の他の波長域にも及ぶことがわかった。

【００１４】

本発明は、このような知見の下で、前記シール材層の明るさを、たとえマトリックス成分が白色系のものであったとしても、これに着色剤を添加することによって、明度を低くしたとすると、ハニカム構造体の外周部や後部（ガス流出側端部）についても、高い保温効果が得られることがわかった。

【００１５】

即ち、エンジン等から排出される排気ガスは高温度である。それは、排気ガス中の気体分子自体が高い熱エネルギーをもっているからである。一般に、この排気ガスに接する排気ガス浄化装置中の前記ハニカム構造体（フィルタ）は、前記気体分子が衝突することによって、そのときに熱エネルギーが伝達され、高温になる。

【００１６】

発明者らの推論ではあるが、一旦暖められたフィルタは、輻射のような電磁波を放熱するが、その放熱を抑制するためには、該フィルタを着色して明度を低くすることが有効である。しかも、明度を低くすることは、可視光線だけでなく、その他の電磁波の発生をも抑制するのにも有効である。その結果、該フィルタは、保温効果が増し、排気ガスやパティキュレートの浄化のための触媒活性や燃焼効果が向上するものと考えられる。

【００１７】

なお、ＣＩＥ（１９７６）明度指数Ｌ*とは、ＪＩＳ－Ｚ－８１０５（２０００）に定義されたもので、具体的には、ＪＩＳ－Ｚ－８７２９（２００４）にあるように、

$L^*=116(Y/Y_n)1/3-16$　　$Y/Y_n>0.008856$のとき）
$L^*=903.29(Y/Y_n)$　　$Y/Y_n\leqq0.008856$のとき）
Y：ＸＹＺ表色系又は$X_{10}Y_{10}Z_{10}$表色系における三刺激値のＹ又はY_{10}の値
Y_n：完全拡散反射体の標準イルミナント及び補助標準イルミナントによるＹ又はY_{10}の値
により定義される素材の明るさの数値である。

【００１８】

なお、上記のＸＹＺ表色系又は$X_{10}Y_{10}Z_{10}$表色系は、ＪＩＳ－Ｚ－８７０１（１９９９）に定義されており、具体的には、ＪＩＳ－Ｚ－８７２２（２０００）の記載にあるような、分光測色方法、刺激値直読方法によって、計測することができる。このＣＩＥ（１９７６）明度指数L^*は、０～１００の数値で示され、小数点以下２桁まで計算することができる。数値が高いほど明るくなり、数値が低いほど明度が低く暗いものとなる。なお、本発明は、上述の規格にある数値算出方法を利用して算出されたものである。

【００１９】

本発明において用いる前記着色剤は、顔料や、染料を含むものである。顔料は、水等に不溶の粉体で、有機顔料、無機顔料がある。かかる有機顔料としては、フタロシアンン、ジオキサジン、アントラキノン系のもので、具体的にはキナクリドン、ウオッチアングレッド、ジオキサジンバイオレット等が好適である。また、無機顔料としては、酸化鉄（ベンガラ：Fe_2O_3）、酸化銅、炭素、硫酸バリウム（$BaSO_4$）、朱（ＨｇＳ）、カドミウム赤（Ｃｄ（Ｓ、Ｓｅ））、黄鉛（$PbCrO_4$）、群青（$2Al_2Na_4Si_3O_4$）、コバルト化合物（コバルト青：$CoO\cdot nAl_2O_3$、コバルト紫：$Co_3\cdot(PO_4)_2$等）、ジンククロメート（$K_2O\cdot4ZnO\cdot4CrO_3\cdot3H_2O$、$ZnCrO_4\cdot4Zn(OH)_2$）等を用いることができる。

【００２０】

染料としては、水に可溶で無機粒子（酸化物粒子）によく付着するものがよく、例えば、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、硫化染料、トリフェニルメタン染料、ピラゾロン染料、スチルベン染料、ジフェニルメタン染料、アリザリン染料、アクリジン染料、キノンイミン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、チアゾール染料、メチン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料等を用いることができる。

【００２１】

本発明において所望の明度指数L^*のシール材層を得るには、シール材として、白色系の酸化物セラミック粒子含むものを基本とし、これに着色剤を加えて着色したものであってもよい。その理由は、以下のように考えられるからである。

【００２２】

酸化物セラミック粒子は、その内部に気泡や、格子欠陥、ＯＨ基等があり、これらが光の散乱源になる。そのため光が、酸化物粒子に衝突すると散乱して白色を呈する。このとき、さまざまな波長域の光、例えば、赤外線等も散乱（反射）する。これに対し、もしシール材層を着色すると、シール材層中に入射した光は、酸化物粒子に衝突しても散乱しにくくなる。即ち、着色されたシール材層は、光のエネルギーを酸化物セラミック粒子や着色剤に効率よく吸収させることができるようになり、効率よく熱エネルギーに変換できるようになると考えられる。

【００２３】

つまり、素材（シール材層）は、その表色が暗色系になるほど、高温排気ガスの燃焼に伴って発生する電磁エネルギー（輻射熱）、とくに波長の大きい熱線（赤外線の他、可視光線）を吸収しやすくなる。その結果、シール材層は、輻射伝熱率が向上して保温特性が良くなる。そして、排気ガス浄化特性を向上させることができる。

【００２４】

以下、本発明で対象とする集合体型ハニカム構造体および一体型ハニカム構造体について説明する。

前記集合体ハニカム構造体は、本発明の第一の発明であって、多数のセル（貫通孔）が

セル壁を隔てて長手方向に並設されてなる柱状のハニカムセラミック部材、即ち、ハニカムユニットの複数個を束ね、シール材層を介して柱状に組み合わせてなる結合体（ハニカムブロック）により構成されている。

【００２５】

一方、前記一体型ハニカム構造体は、本発明の第二の発明であって、全体が単一のものとして形成されたハニカムモノリスから構成されている。

図１は、集合型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、図２（ａ）は、図１に示したハニカム構造体１０の構成部品であるハニカムユニットの一例を示す斜視図（ａ）および断面図（ｂ）である。このハニカムユニット２０は、手前側から向う側に向かって多数のセル（貫通孔）２１が形成され、これらのセル２１はセル壁２３を隔てて並列したハニカム構造となっている。また、このハニカム構造体は、ディーゼルパティキュレートを浄化する目的等、必要に応じて端部を封止材２２で市松模様となるように封止したものであってもよい。

【００２６】

本発明では、複数個のハニカムユニット２０をシール材層１１を介して長手方向に沿って並列した状態で組み合わせて、結束した状態のものをハニカムブロック１５と称している。そして、このハニカムブロック１５の最外周と、鋼製ケーシングとの間には、排気ガスが漏れることがないようにかつ補強するためにシール材層（以下、このシール材層を「コーティング層」という）１２が配設されることが望ましい。このように、ハニカムユニット２０を組み合わせてハニカムブロック１５とし、その最外周にコーティング層１２を配して、集合型ハニカム構造体を構成する。この集合体型ハニカム構造体は、たとえ個々のハニカムユニット２０の機械的強度、耐熱衝撃性等が低い場合であっても、上述シール材層１１、１２の存在によって、全体の熱衝撃特性や振動に対する強度を高めることができる。

【００２７】

即ち、この集合型ハニカム構造体は、熱衝撃や振動に対する強度が高い。その理由は、急激な温度変化等によって、このハニカム構造体に温度分布が生じても、前記シール材層１１、１２の存在によって、それぞれのハニカムユニット２０に生じる温度差が小さくなる上、このシール材層によって熱衝撃や振動が吸収されるためと考えられる。しかも、このシール材層の役割は、熱応力等によってハニカムユニット２０にクラックが生じた場合でも、そのクラックがハニカム構造体全体に伝播するのを阻止する働きを有する。さらに、最外層シール材層、即ち、コーティング層１２は、ハニカム構造体の保護フレームとしての役割を有し、ハニカム構造体としての形状を長期に亘って保持して耐久性を向上させるのに有効である。

【００２８】

なお、前記ハニカムユニット２０は、接合しやすい形状にすることが好ましい。例えば、セルの長手方向に対して直交する断面（以下、「ユニット断面」という）は、正方形、長方形または六角形などにすることが望ましく、扇状のものであってもよい。

このハニカムユニット２０はまた、ユニット断面積が５～５０cm^2の大きさとすることが好ましい。その理由は、ユニット断面積が５cm^2未満では、圧力損失が大きくなってしまう。一方、ユニット断面積が５０cm^2を超えると、ハニカム構造体に発生する熱応力を分散させることができず、熱応力負荷時にクラックが生じやすくなる。上記の作用効果をより顕著なものとするには、該ユニット断面積は、６～４０cm^2、あるいは８～３０cm^2程度とすることがより好ましい。

ハニカムユニット２０の複数個を組み合わせて形成してなるハニカムブロック、即ち実質的にハニカム構造体は、例えば、円柱状、角柱状または楕円柱状などの形状にすることが好ましい。

【００２９】

前記ハニカムユニットの主要材料（骨格成分）は、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭

化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージェライト、ムライト等の酸化物セラミックス等の無機粒子、繊維やウイスカを用いることができる。これらの中では、耐熱性と機械的特性に優れかつ熱伝導率の大きい炭化珪素系セラミックの使用が好ましい。なかでも、金属珪素を配合した珪素含有セラミック、珪素や珪酸塩化合物で接合されたセラミックスなどが好適である。なお、炭化珪素系セラミックとしては、炭化珪素のみで構成されるものだけではなく、炭化珪素を主成分とするものであって、炭化珪素を金属や結晶質、非晶質の化合物で接合してなるものも含まれる。

ハニカムユニットを構成する材料は、上述した骨格成分（主材料）の他に、副成分（材料）を含むものからなる「多種混在形ハニカムユニット」であってもよい。

【００３０】

この多種混在型ハニカムユニットとは、主材料として少なくとも無機セラミック粒子と無機バインダとを含み、副材料として異種の無機材料（補強材）を含んでいるものが好ましい。このようなハニカムユニットは、上記無機セラミック粒子を無機バインダで結合できるので、ハニカム形状を安定して維持する強度を得ることができる。

【００３１】

ここで、主材料の無機材料と副材料の無機材料とが異種材料である場合とは、成分の異なるものを用いる場合の他、同種成分であって形状が異なるもの（例えば、粒径、アスペクト比など）や物性の異なるもの（例えば、結晶形が異なり融解温度が異なるものなど）を選択することもできる。このように多種混在型のハニカムユニットにすると、ハニカム構造体の強度を高めるために有効である。

【００３２】

かかる副材料の無機材料としては、例えば、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ゼオライトおよびムライトから選ばれる１種または２種以上のセラミック粒子を用いることができる。また、この副材料として、無機繊維が用いられる場合、例えば、アルミナ繊維、シリカ繊維、炭化珪素繊維、シリカアルミナ繊維、ガラス繊維およびチタン酸カリウム繊維、硼酸アルミニウム繊維から選ばれる１種または２種以上の無機繊維を用いることができる。また、ウイスカが用いられる場合には、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ゼオライトおよびムライトから選ばれる１種または２種以上のウイスカを用いることができる。

【００３３】

多種混在形ハニカムユニットの製造に際し、無機バインダを用いる理由は、ハニカムユニットの焼成温度を低くしても十分な強度を得るのに有効と考えられるからである。そ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を用いることができる。これらのうち、無機ゾルとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾルおよび水ガラスなどから選ばれる１種または２種以上の無機ゾルを用いることができる。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、複鎖構造型粘土（セピオライト、アタパルジャイト）などから選ばれる１種または２種以上を用いることができる。

【００３４】

図３（ａ）は、本発明の第２のハニカム構造体の例である一体型ハニカム構造体（ハニカムモノリス）の具体例を模式的に示した斜視図である。図３（ｂ）は、Ｂ－Ｂ断面図である。この図に示すように、この一体型ハニカム構造体３０は、多数のセル（貫通孔）３１がセル壁３３を隔てて長手方向に並設された柱状の単一のハニカムモノリスとして構成されている。このような一体型ハニカム構造体は、単一のハニカムモノリスが焼結により製作されること以外は、前記集合型ハニカム構造体と同様に構成されている。

この一体型ハニカム構造体３０は、ハニカムモノリスの外周囲に、排気ガスの漏れを防止したり、補強するために用いられるシール材層（コーティング層）３４を形成したものとなっている。

【００３５】

本発明に係るこれらハニカム構造体は、排気ガス中に含まれるパティキュレートを浄化をするための排気ガス浄化用フィルタとして用いることができる。この場合は、ハニカムユニットの気孔率は、２０～８０％程度のものが好ましく、より好ましくは５０～７０％程度の多孔質部材を用いる。その理由は、このハニカムユニットの気孔率が２０％未満だと、フィルタでの圧力損失が高くなることがあるからである。一方、この気孔率が８０％を超えると、該ハニカム構造体の強度が低下して容易に破壊するようになる。なお、このハニカム構造体は、セル壁に触媒を付与して触媒担体として用いる時は、圧力損失が大きくなりやすいので、セル壁の気孔率は５０～７０％程度にすることが望ましい。なお、気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法および走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による測定等、従来公知の方法によって測定する。

【００３６】

これらのハニカム構造体は、排気ガス中に含まれるパティキュレートを捕集し、排気ガスを浄化するための、排気ガス浄化用のフィルタとして用いる場合には、ハニカムユニットの平均細孔径は、５～１００μｍ程度の大きさのセラミック部材を用いることが好ましい。その理由は、平均細孔径が５μｍ未満だと、フィルタの排気ガスに対する圧力損失が高くなり、一方、その平均細孔径が１００μｍを超えると、パティキュレートが細孔を通り抜けてやすくなり、捕集効果が低下するからである。

【００３７】

次に、前記シール材層の原料としては、上述したように、所定の明度指数Ｌ*（＜６０）のものにするという観点から使用する原料の種類が決定される。例えば、「望ましくは明度指数Ｌ*の小さい酸化物セラミック粒子と無機バインダの混合物」、「明度指数Ｌ*の小さい酸化物セラミック粒子、無機繊維および無機バインダの混合物」、「明度指数Ｌ*の小さい酸化物セラミック粒子、無機粒子および無機バインダの混合物」、あるいは「明度指数Ｌ*の小さい酸化物粒粒子、無機繊維、無機粒子および無機バインダの混合物」の他、これらの混合物に対し、さらに「有機バインダを加えた混合物」であってもよいが、いずれにもしてもシール材層としての明度指数Ｌ*が６０未満となるようなものを用いることができる。

【００３８】

上記酸化物セラミック粒子としては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、コージェライト、ムライト等からなる酸化物セラミックス粉末、繊維またはウィスカ等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、または２種以上を併用してもよい。

【００３９】

上記無機バインダとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは単独、または２種以上を併用してもよい。上記無機バインダの中ではシリカゾルの使用が望ましい。

【００４０】

上記無機繊維としては、例えば、シリカ-アルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を、単独または２種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカ-アルミナファイバーが望ましい。

【００４１】

上記無機粒子としては、基本的に前記明度指数Ｌ*＜６０を阻害しないものを使用することが望ましく、例えば、炭化物、窒化物等のセラミックスを使用することができるが、特に、窒化珪素や窒化硼素等からなる無機粉末またはウィスカ等が好ましい。

有機バインダとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースなどから選ばれるいずれか１種または２種以上の有機バインダが使用できる。

【００４２】

このようなハニカム構造体は、排気ガス浄化用フィルタとして用いることができる。図４は、本発明に係るハニカム構造体からなる排気ガス浄化用フィルタを、車両用の排ガス

浄化装置に装着した例を示すものである。この図に示すように、排ガス浄化装置４０は、前記ハニカム構造体で形成した排気ガス浄化用フィルタＦ、排気ガス浄化用フィルタＦの外方を覆うケーシング３８、排気ガス浄化用フィルタＦとケーシング３８との間に介挿される気密保持材３５、および排気ガス浄化用フィルタＦと、必要に応じて排気ガス流入側に設けられた加熱手段（図示せず）から構成されている。前記ケーシング３８は、それの排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管３６が接続されており、他端には外部に連結された排出管３７が接続されている。

【００４３】

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３６を通り、排ガス浄化装置４０内に導入され、流入側が開口（流出側は、封止材２２によって封止されている）したセルから排気ガス浄化用フィルタＦ内に流入し、排気ガスがセル壁を通過するとき、排気ガス中のパティキュレートがこのセル壁２３で捕集される。その結果、該排気ガスは浄化され、その後、流出側が開口したセルから排気ガス浄化用フィルタＦ外に排出され、排出管３７を通って外部へ排出される。なお、粒子状ではない気体成分を浄化する場合、前記封止材２２は必要がない。

【００４４】

また、この排ガス浄化装置４０は、排気ガス浄化用フィルタＦのセル壁２３に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が大きくなると再生処理が行われる。この再生処理は、排気ガスを、必要に応じて設けられた触媒やヒータ等の加熱手段を用いて加熱されたガスを排気ガス浄化用フィルタＦのセル２１内部へ流入させて、排気ガス浄化用フィルタＦを加熱し、セル壁２３に堆積したパティキュレートを燃焼させて除去する。

【００４５】

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法の一例を説明する。

まず、成形は、上述した原料（通常のハニカムユニットであれば一種類、多種混在形ハニカムユニットであれば主材料の無機材料、副材料の無機材料、および無機バインダ等）を主成分とする原料ペーストを作製し、このペーストを用いて押出成形等を行い、ハニカムユニットの生成形体を作製する。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適宜加えてもよい。その有機バインダとしては、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、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂から選ばれる１種または２種以上の有機バインダを用いることができる。この有機バインダの配合量は、第１形態の無機材料、第２形態の無機材料および無機バインダの合計１００質量部に対して、１～１０mass％が好ましい。分散媒としては、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）などを用いることができる。成形助剤としては、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を用いることができる。

原料ペーストは、よく混練することが好ましく、例えば、ミキサーやアトライタ、ニーダーなどを用いるとよい。原料ペーストを成型する方法は、例えば、押出成形などによってセル、セル壁を形造るように成形することが好ましい。

【００４６】

次に、前記生成形体は、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の乾燥機を用いて乾燥する。そして、必要に応じて、セルのいずれか一方の端部を封止材で封止したのち乾燥して製品にする。

【００４７】

次に、この生成形体は脱脂が施される。この脱脂の条件は、生成形体に含まれる有機物の種類や量によって適宜に調整するが、例えば、４００℃程度×２時間程度で脱脂することが好ましい。さらに、乾燥し脱脂した成形体を焼成する。その焼成は、例えば、６００～２２００℃程度の温度で行うことが好ましい。とくに、酸化物セラミックスの場合は、６００～１２００℃程度の不活性ガス雰囲気が好ましい。これらの工程を経て複数のセルを有するハニカム構造の多孔質セラミック部材からなるハニカムユニットが得られる。

その後、前記ハニカムユニットは、焼成後に、必要に応じて７００℃以上の酸化性雰囲

気中で熱処理を行うことによって、ハニカムユニットの表面に酸化膜を形成したり、酸化物セラミックスのコーティングを行うことによって酸化物層を形成する。

【００４８】

次に、得られたハニカムユニットの外周部に、前記原料からなるシール材ペーストを塗布し、複数の（図１の例では１６個）ハニカムユニットを仮接合する。

【００４９】

次に、複数個のハニカムユニットを仮接合したものを乾燥した後、固定化し、所定の大きさのハニカムユニットの接合体であるハニカムブロック（ハニカム構造体）を得る。このときの乾燥温度は、有機物の種類や量によって多少変わるが、通常は約１００～２００℃の範囲で行う。

【００５０】

なお、前記ハニカムユニット相互間に介在させるシール材層１１は、緻密体であってもよいが、排気ガスの流入が可能になるように多孔質体としたものであってもよい。しかし、最外層のコーティング層とするシール材層１２は、少なくとも緻密体からなるものであることが望ましい。このシール材層１２は、本発明の集合体ハニカム構造体を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロックの外周から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で用いられるからである。

【００５１】

ハニカムユニットどうしを接合するために用いられるシール材層１１は、０．３～３ｍｍ程度の厚さにすることが好ましい。その理由は、このシール材層１１の厚さが０．３ｍｍ未満では十分な接着強度が得られないためである。一方、シール材層の厚さは３ｍｍを超えると、圧力損失が大きくなることがある。

【００５２】

ハニカム構造体の外周面、即ち、側面部分には、コーティングの目的で、シール材を塗布し乾燥して固定化させ、シール材層（コーティング層）１２としてもよい。このコーティング層１２は、ハニカムユニットの外周面を保護して強度を高める上で好ましい存在である。この場合のシール材は、特には限定されないが前記ハニカムユニット間用シール材と同じ材料からなるものであってもよく、また異なる材料であってもよい。コーティング層の厚みは、０．１～３ｍｍ程度であることが好ましい。その厚さが０．１ｍｍ未満では、外周面の保護が不十分になりガス洩れが起こったり、強度を高めることができない。一方、３ｍｍを超えると、ハニカム構造体に熱応力等が負荷された際にクラックが生じやすくなったり、圧損が高くなることがある。コーティング層の乾燥および固定化は前述のシール材層の場合とほぼ同様の条件で行うことができる。

【００５３】

また、複数個のハニカムユニットをシール材によって接合した後、またはコーティング層を形成した後、仮焼する。それは、仮焼すれば、シール材、コーティング材に有機バインダが含まれている場合などでは、脱脂することができるからである。その仮焼条件は、含まれる有機物の種類や量によって適宜に決定されるが、４００～８００℃の範囲内に１～２時間程度保持することで行う。仮焼して得られたハニカム構造体は、使用時の高温に際し、ハニカム構造体に残された有機バインダが燃焼し、汚染した排ガスを放出することがない。

【００５４】

また、このようにして得られたハニカム構造体は、触媒成分を担持してハニカム触媒として使用することもできる。触媒成分としては、貴金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、酸化物などであってもよく、貴金属の例としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウムから選ばれる１種または２種以上が用いられ、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種または２種以上の化合物が用いられ、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、酸化物としては、ペロブスカイト（Ｌａ：０．７５Ｋ：０．２５ＭｎＯ：３など）およびCeO_2などが挙げられる。得られたハニカム触媒は、特に限定されるものではないが、

例えば自動車の排気ガス浄化用のいわゆる三元触媒やＮＯｘ吸蔵触媒としても用いることができる。

【実施例】

【００５５】

以下本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

（試験）

この試験は、着色剤を変えた複数のシール材層（接着材、コーティング材）を作製し、炭化珪素質ハニカムユニットの外表面やコージェライトからなるハニカムモノリスの外表面にシール材層を形成した時の、その作用効果を確認するために行ったものである。

【００５６】

（シール材用ペーストの製作）

ペースト１～１３の配合内容について、表１に示す。

ペースト１は、まず、無機粉末（αアルミナ粒子、平均粒径０．５μｍ）２５mass％、酸化鉄５mass％、無機繊維（シリカ－アルミナ繊維（平均繊維径１０μｍ、平均繊維長２００μｍ）１０mass％、シリカゾル（固体濃度３０mass％）３０mass％、カルボキシメチルセルロース５mass％および水２５mass％を混合し、耐熱性のシール材用ペーストを得た。

同様にして、表１に示すような、原料粉末、無機繊維、シリカゾル、カルボキシメチルセルロースの配合比率を変えて１３種類のペーストを作製した。

【００５７】

（明度の測定）

それぞれのペーストを、直径５０ｍｍ、厚み５ｍｍの大きさに成形して、１２０℃で固化させた後、６００℃、３時間で熱処理した。得られた１３種のサンプルを、日本電色製の「Spectro Color Meter SQ2000」を用いて明度Ｌ*を測定した。その結果を表１に併せて記載する。

【００５８】

【表１】

	無機粉末：αアルミナ (mass%)	無機粉末：ジルコニア (mass%)	着色剤：Fe_2O_3 (mass%)	無機粉末の平均粒径（μm）	シリカアルミナファイバ 繊維長200μm、繊維径10μm (mass%)	シリカゾル 固形分 30masst% (mass%)	カルボキシメチルセルロース (mass%)	水 (mass%)	明度 L^*
ペースト1	25	0	5	0.5	10	30	5	25	86.1
ペースト2	20	0	10	0.5	10	30	5	25	75.93
ペースト3	15	0	15	0.5	10	30	5	25	65.76
ペースト4	10	0	20	0.5	10	30	5	25	55.58
ペースト5	5	0	25	0.5	10	30	5	25	45.41
ペースト6	0	30	0	0.5	10	30	5	25	87.28
ペースト7	0	25	5	0.5	10	30	5	25	78.60
ペースト8	0	20	10	0.5	10	30	5	25	69.93
ペースト9	0	15	15	0.5	10	30	5	25	61.26
ペースト10	0	10	20	0.5	10	30	5	25	52.58
ペースト11	0	5	25	0.5	10	30	5	25	43.91
ペースト12	0	0	30	0.5	10	30	5	25	35.24
ペースト13	30	0	0	0.5	10	30	5	25	96.27

【００５９】

（集合体型ハニカム構造体の製作）

ハニカムユニットは以下の２種類の方法により作製した。

（１）炭化珪素製集合型ハニカム構造体の作製

（炭化珪素製ハニカムユニットの製作）

平均粒子径８．５μｍの炭化珪素粉末８０mass％と平均粒子径０．２μｍの炭化珪素粉末２０mass％とを混合し原料とした。

次に、この原料粉末１００質量部に対して、成形助剤としてメチルセルロース１０質量部を入れて混合した。また、有機溶媒および水からなる分散溶媒１８質量部を加えて全ての原料を混練した。最後に、目的のハニカム形状となるような金型をもちいて押出し成形し、多数の貫通孔（セル）を有するハニカム成形体とし、前記貫通孔のいずれか一方の端部を市松模様に封止したハニカム成型体を得た。この成形体を１５０℃で乾燥、５００℃で脱脂した後、不活性雰囲気下において２２００℃で焼成し、３４．３ｍｍ×３４．３ｍｍ×１５０ｍｍのハニカムユニットを得た。

なお、製作したハニカムユットの表面を、シール材の場合と同様の方法で明度（Ｌ*）を測定したところ、４０．２３であった。（表２にも示す）

【００６０】

（２）炭化珪素－珪素製ハニカム構造体の作製

（炭化珪素－珪素ハニカムユニットの製作）

平均粒子径８．５μｍの炭化珪素粉末８０mass％と平均粒子径０．２μｍの金属珪素粉末２０mass％とを混合し原料とした。

次に、この原料粉末１００質量部に対して、成形助剤としてメチルセルロース１０質量部を入れて混合した。また、有機溶媒および水からなる分散溶媒１８質量部を加えて全ての原料を混練した。最後に、目的のハニカム形状となるような金型を用いて成形し、多数の貫通孔を有するハニカム成形体とし、前記貫通孔のいずれか一方の端部を市松模様に封止したハニカム成型体を得た。この成形体を１５０℃で乾燥、５００℃で脱脂した後、不活性雰囲気下において１４００℃で焼成し、３４．３ｍｍ×３４．３ｍｍ×１５０ｍｍのハニカムユニットを得た。

なお、製作したハニカムユットの表面を、シール材の場合と同様の方法で、明度（Ｌ*）を測定したところ、４４．６７であった。（表３にも示す）

【００６１】

（集合型ハニカム構造体の製作）

次に、上記ハニカムユニットのサンプルを１６個ずつ用意し、各々同等な水準のサンプルどうしを、上述したシール材ペーストＮｏ．１～１３を用いて接合し、１５０℃×２ｈｒの乾燥、５００℃の焼成を行って組く合わせた後、ダイヤモンドカッターにより外周を切断して円柱状のセラミックブロックにした。

このとき、シール材層と、コーティング層（外周部）の厚みを表２、表３に示すＡ～Ｄのように変えた円柱状の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ（直径１４０ｍｍ前後、長さ１５０ｍｍ）を製作した。

【００６２】

（一体型ハニカム構造体の製作）

（コージェライト製一体型ハニカム構造体の製作）

平均粒子径１０μｍのタルク粉末４０質量部と、平均粒径９μｍのカオリン粉末１０質量部と、平均粒径９．５μｍのアルミナ粉末１７質量部と、平均粒径５μｍの水酸化アルミニウム粉末１６質量部と、平均粒径１０μｍのシリカ粉末１５質量部、平均粒径４０μｍのアクリル粒子を１０質量部、メチルセルロース５質量部、有機溶媒および水からなる分散溶媒１８質量部を加えて全ての原料を混練した。

次に、目的のハニカム形状となるような金型を用いて押出し成形し、多数の貫通孔を有するハニカム成形体とし、前記貫通孔のいずれか一方の端部を市松模様に封止したハニカム成型体を得た。この成形体を１４０℃で乾燥、４００℃で脱脂した後、大気雰囲気下において１４００℃で焼成し、直径１４３．８ｍｍ×１５０ｍｍの一体型のハニカムモノリスを得た。

このサンプルの表面を、セル壁を平坦に加工した後、そのままシール材と同様の方法で明度を測定したところ、その結果は５８．６７であった。（表４にも示す）

そして、コーティング層（外周部）の厚みを表４に示すＡ～Ｄのように変えた円柱状の排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製作した。

【００６３】

【表２】

(℃)

	明度L*	A		B		C		D	
		シール材厚み	外周部厚み	シール材厚み	外周部厚み	シール材厚み	外周部厚み	シール材厚み	外周部厚み
		0.3mm	0.3mm	0.5mm	0.5mm	1.0mm	1.0mm	3.0mm	3.0mm
ペースト1	86.00	450		455		460		470	
ペースト2	75.93	460		465		470		480	
ペースト3	65.76	470		475		480		490	
ペースト4	55.58	520		525		530		540	
ペースト5	45.41	530		535		540		550	
ペースト6	87.28	443		448		453		463	
ペースト7	78.60	453		458		463		473	
ペースト8	69.93	465		470		475		485	
ペースト9	61.26	466		471		476		486	
ペースト10	52.58	530		535		540		550	
ペースト11	43.91	540		545		550		560	
ペースト12	35.24	553		558		563		573	
ペースト13	96.27	430		430		430		430	
SiCフィルタ	40.23								

【００６４】

【表３】

(℃)

	明度L*	A		B		C		D	
		シール材厚み	外周部厚み	シール材厚み	外周部厚み	シール材厚み	外周部厚み	シール材厚み	外周部厚み
		0.3mm	0.3mm	0.5mm	0.5mm	1.0mm	1.0mm	3.0mm	3.0mm
ペースト1	86.00	448		453		458		468	
ペースト2	75.93	458		463		468		478	
ペースト3	65.76	468		473		478		488	
ペースト4	55.58	518		523		528		538	
ペースト5	45.41	528		532		538		548	
ペースト6	87.28	440		445		450		460	
ペースト7	78.60	450		455		460		470	
ペースト8	69.93	463		468		473		482	
ペースト9	61.26	466		468		473		483	
ペースト10	52.58	527		532		538		548	
ペースト11	43.91	538		543		548		558	
ペースト12	35.24	550		555		560		570	
ペースト13	96.27	428		428		428		428	
SiSiCフィルタ	44.67								

【００６５】
【表４】

(℃)

	明度L*	A 外周部厚み 0.3mm	B 外周部厚み 0.5mm	C 外周部厚み 1.0mm	D 外周部厚み 3.0mm
ペースト1	86.00	450	455	460	470
ペースト2	75.93	460	465	470	480
ペースト3	65.76	470	475	480	490
ペースト4	55.58	520	525	530	540
ペースト5	45.41	530	535	540	550
ペースト6	87.28	443	448	453	463
ペースト7	78.60	453	458	463	473
ペースト8	69.93	465	470	475	485
ペースト9	61.26	466	471	476	486
ペースト10	52.58	530	535	540	550
ペースト11	43.91	540	545	550	560
ペースト12	35.24	553	558	563	573
ペースト13	96.27	440	440	440	440
コージェライトフィルタ	58.67				

【００６６】

（評価）

表２～４に示すハニカム構造体Ａ～Ｄを、排気量２Ｌのディーゼルエンジンの排ガス浄化装置の排気通路内に、図４に示したように配置し、３０００rpm、５０Ｎｍで運転した。そして、排気管３７内のフィルタの直前、排気管３７内のフィルタの直後１０ｃｍのところに、熱電対（Ａ、Ｂ）を設置し、温度を測定した。運転開始から、１０分程経過した後、フィルタ入側（測定位置：Ａ）の排気温度が４３０℃で一定になったところで、フィルタ出側（測定位置：Ｂ）での排気温度を測定した。その温度とペーストの関係を、ＳｉＣ集合型フィルタについて表２、Ｓｉ－ＳｉＣ集合型フィルタについて表３、コージェラ

イト一体型フィルタについて表４に示した。

【００６７】

表２～４に示す結果からわかるように、各フィルタに形成したシール材層は、０．３ｍｍ以上の厚みにした場合において、着色してＬ*を小さくしたものでは、フィルタの温度はいずれも向上した。例えば、表２に示すＳｉＣ集合型フィルタに、シール材として、Ｌ*８６．００のペースト１を用いて、厚み０．３ｍｍとしたサンプルＡのフィルタ出側の温度は４５０℃、厚み３．０ｍｍとしたサンプルＤの出側の温度は４７０℃であるが、これは、同水準のペースト６（Ｌ*８７．２８）の出側温度４４３℃、４６３℃とほぼ同じ結果を示した。しかし、Ｌ*＝３５．２４の暗色の強いペースト１２の場合は、それぞれの地点での温度は５５３℃、５７３℃とフィルタ出側の温度は高くなり、フィルタの保温効果が向上することが明らかとなった。

【００６８】

とくに、明度指数Ｌ*が８６．０以下、より好ましくは６０．００以下になると（ペースト４、５、１０～１２）、フィルタを着色しないものに比べると、平均して９０℃以上も、フィルタ出側の温度が高くなった。

【産業上の利用可能性】

【００６９】

本発明は、内燃機関の排気ガス浄化装置の他、ボイラ、加熱炉、ガスタービン、あるいは各種工業プロセスなどから排出される排気ガス浄化装置やフィルタとして使用されるものである。とくに、車両の排気ガス浄化用の触媒担体や、排気ガス中の粒状物質（ＰＭ）をろ過し燃焼浄化する機能を持つディーゼル・パティキュレート・フィルタ（ＤＰＦ）として使用することができる。勿論、触媒成分を担持することなく使用する用途（例えば、気体成分や液体成分を吸着させる吸着材など）などとしても利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【００７０】

【図１】集合型ハニカム構造体の斜視図である。

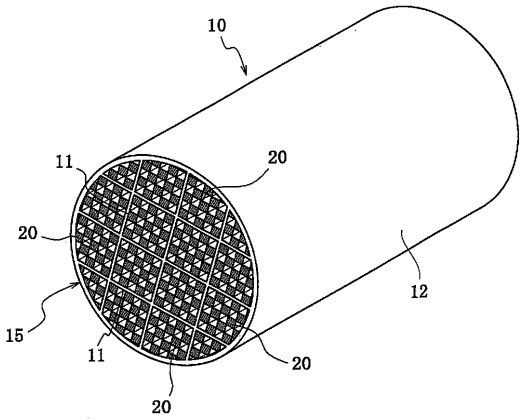
【図２】（ａ）は、ハニカムユニットの斜視図、（ｂ）は、ハニカムユニットの断面図である。

【図３】（ａ）は、一体型ハニカム構造体の斜視図、（ｂ）は、このハニカム構造体の断面図である。

【図４】ハニカム構造体を装着した車両用排気ガス浄化装置の断面図である。

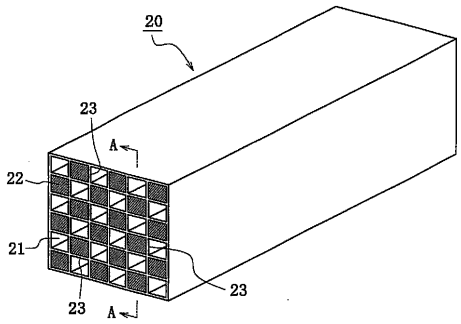
【図１】

Fig. 1



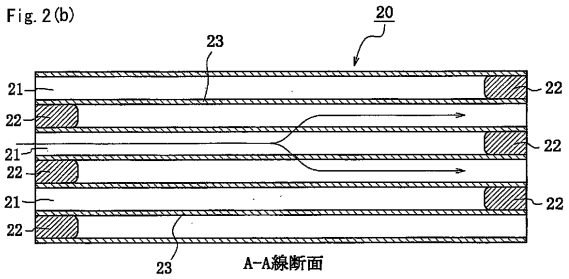
【図２（ａ）】

Fig. 2(a)



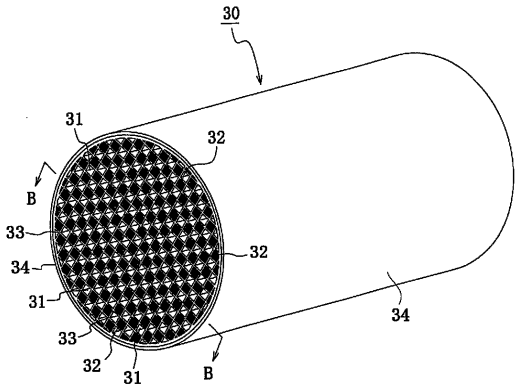
【図２（ｂ）】

Fig. 2(b)



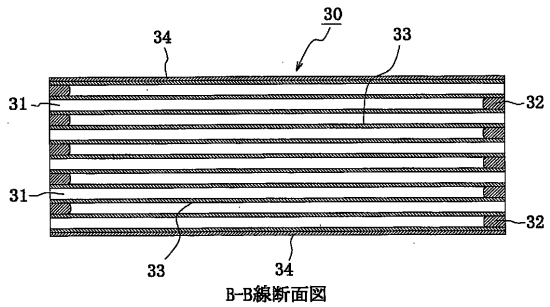
【図３（ａ）】

Fig. 3(a)



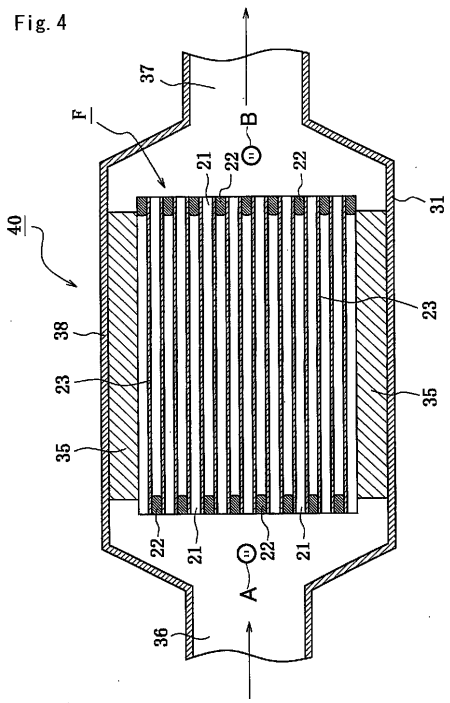
【図３（ｂ）】

Fig. 3(b)



【図４】

Fig. 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
B01D	***53/94***	***(2006.01)***	B01D	39/20	D
B01J	***35/04***	***(2006.01)***	B01D	53/36	C
B01D	***46/00***	***(2006.01)***	B01D	53/36	103C
			B01J	35/04	301J
			B01J	35/04	301E
			B01D	46/00	302

(56)参考文献 特開平08－028246（JP，A）
特開2003－214156（JP，A）
国際公開第2004／076027（WO，A1）
特開2004－188278（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)

F01N 3/00- 3/38
F01N 9/00
B01D 39/14
B01D 39/20
B01D 46/00
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 35/04