

(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
2014 年 3 月 13 日(13.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/038485 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/64 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073346
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 30 日(30.08.2013)
- (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 2012-195529 2012 年 9 月 5 日(05.09.2012) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 池下 淳(IKESHITA Atsushi); PL51317 ブロツワフ ウル ビエルトウスカ 8 7 住化セラミックスポーランド有限責任会社内 Wroclaw (PL).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番

1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

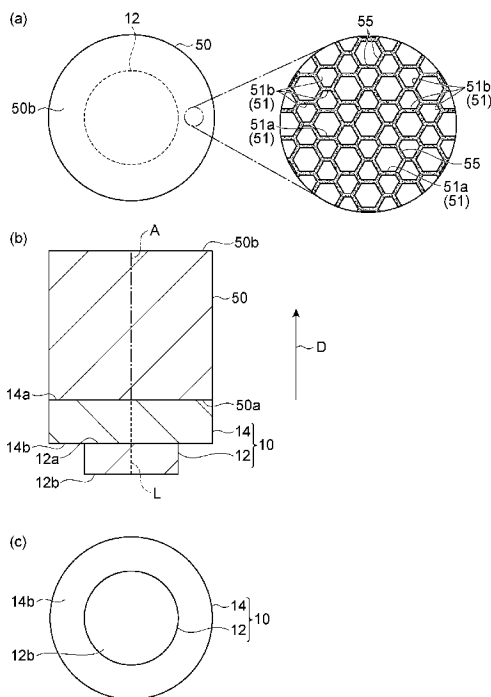
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ハニカム構造体の製造方法



(57) Abstract: This honeycomb structure production method is provided with a sintering step in which a honeycomb structure is obtained by sintering a green compact (50) having a plurality of flow paths (51) that are parallel to each other, said flow paths being partitioned by partitions (55). In the sintering step, the green compact (50) is positioned on a support member (10). The support member (10) has a support section 12 and a support section 14 that is laminated on the support section 12. The support section 14 supports one end surface (50a) of the green compact. In a direction which is perpendicular to the lamination direction (D) of the support section 12 and the support section 14, the diameter of the support section 12 is smaller than the diameter of the support section 14.

(57) 要約: 隔壁 55 により仕切られた互いに平行な複数の流路 51 を有するグリーン成形体 50 を焼成してハニカム構造体を得る焼成工程を備え、焼成工程においてグリーン成形体 50 が支持部材 10 上に配置されており、支持部材 10 が、支持部 12 と、支持部 12 上に積層された支持部 14 と、を有し、支持部 14 がグリーン成形体 50 の一端面 50a を支持しており、支持部 12 及び支持部 14 の積層方向 D に垂直な方向において支持部 12 の直径が支持部 14 の直径よりも小さい、ハニカム構造体の製造方法。

WO 2014/038485 A1

WO 2014/038485 A1



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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : ハニカム構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハニカム構造体の製造方法に関し、特に、グリーン成形体を焼成してハニカム構造体を製造するハニカム構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガスに含まれる微細粒子（カーボン粒子等）を捕集するためのセラミックスフィルタ（ディーゼルパティキュレートフィルタ等）として、多孔質のセラミックスからなるハニカム構造体が用いられている。セラミックスフィルタ等の用途においては、排管等の容器内にハニカム構造体を収容して使用する場合が多い。例えば、下記特許文献1には、ハニカム構造体の外周壁の外周面に凹凸部を設けることにより、ハニカム構造体を容器内に収容した場合にハニカム構造体が破損しにくく且つずれが生じないことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-125182号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ハニカム構造体を容器内に収容するに際しては、ハニカム構造体が優れた寸法精度を有していることが求められる。そのため、ハニカム構造体の製造方法に対しては、従来に比して、ハニカム構造体の寸法精度を向上させることが望まれている。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、ハニカム構造体の寸法精度を向上させることが可能なハニカム構造体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係るハニカム構造体の製造方法は、隔壁により仕切られた互いに平行な複数の流路を有するグリーン成形体を焼成してハニカム構造体を得る焼成工程を備え、焼成工程においてグリーン成形体が支持部材上に配置されており、支持部材が、第１の支持部と、当該第１の支持部上に積層された第２の支持部と、を有し、第２の支持部がグリーン成形体の一端面を支持しており、第１の支持部及び第２の支持部の積層方向に垂直な方向において第１の支持部の直径が第２の支持部の直径よりも小さい。

[0007] 本発明に係るハニカム構造体の製造方法によれば、ハニカム構造体の寸法精度を向上させることが可能であり、例えば、ハニカム構造体の端面の平面度を向上させることができる。本発明において上記効果が得られる原因は詳細には不明であるが、本発明者は以下のように推察している。但し、原因が以下の内容に限定されるものではない。

[0008] 本発明者は、従来のハニカム構造体の製造方法においてグリーン成形体を焼成してハニカム構造体を得る場合に、ハニカム構造体の端面の一部に隆起部又はくぼみ部が形成されることによりハニカム構造体の端面の平面度が充分でない場合があることを見出している。この現象の要因については、グリーン成形体を焼成するに際しグリーン成形体の内部に温度ムラが生じることにより、焼成後の冷却時の収縮の程度がグリーン成形体の内部の位置毎に異なることに起因するものと考えられる。

[0009] 一方、本発明に係るハニカム構造体の製造方法では、焼成工程においてグリーン成形体が支持部材上に配置されており、支持部材が、第１の支持部と、当該第１の支持部上に積層された第２の支持部と、を有し、第２の支持部がグリーン成形体の一端面を支持しており、第１の支持部及び第２の支持部の積層方向に垂直な方向において第１の支持部の直径が第２の支持部の直径よりも小さい。この場合、第２の支持部は、第１の支持部に積層された部分と、第１の支持部に積層されていない部分とを有することとなる。そして、グリーン成形体の一端面において、第１の支持部及び第２の支持部が重なった積層部分に支持された領域は支持部材側へ変形し難いのに対し、当該積層

部分に支持されていない領域は支持部材側へ変形しやすくなる。本発明に係るハニカム構造体の製造方法では、隆起部が形成されやすい領域を、第1の支持部及び第2の支持部が重なった積層部分によって支持することにより、当該領域に隆起部が形成されることを抑制することができる。また、本発明に係るハニカム構造体の製造方法では、くぼみ部が形成されやすい領域を、第1の支持部及び第2の支持部が重なった積層部分によって支持しないように第2の支持部を配置して当該領域を支持部材側へ変形させやすくすることにより、当該領域にくぼみ部が形成されることを抑制することができる。したがって、本発明に係るハニカム構造体の製造方法によれば、ハニカム構造体の一端面に隆起部及びくぼみ部が形成されることを抑制可能であり、ハニカム構造体の端面の平面度を向上させることができる。

[0010] 第2の支持部の直径に対する第1の支持部の直径の比率は、0.50～0.98であることが好ましい。この場合、ハニカム構造体の寸法精度を更に向上させることができる。

[0011] 第1の支持部と第2の支持部とは、別体であってもよく、一体的に構成されていてもよい。

[0012] グリーン成形体の隔壁は、アルミニウム源及びチタニウム源を含有していてもよい。

[0013] グリーン成形体の隔壁及び第2の支持部は、互いに同一の材料からなることが好ましい。

[0014] 本発明に係るハニカム構造体の製造方法は、複数の流路が、第1の流路と、当該第1の流路に隣接する第2の流路と、を有しており、第1の流路の両端部が開口しており、第2の流路の両端部が開口している態様を有していてもよい。また、本発明に係るハニカム構造体の製造方法は、複数の流路が、第1の流路と、当該第1の流路に隣接する第2の流路と、を有しており、第1の流路におけるグリーン成形体の一端側の端部が封口されており、第2の流路におけるグリーン成形体の他端側の端部が封口されている態様を有していてもよい。

発明の効果

[0015] 本発明に係るハニカム構造体の製造方法によれば、ハニカム構造体の寸法精度を向上させることが可能であり、例えば、ハニカム構造体の端面の平面度を向上させることができる（例えば、絶対値が1.0 mm以下である平面度を得ることができる）。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、ハニカム構造体の第1実施形態を模式的に示す図面である。
[図2]図2は、ハニカム構造体の第2実施形態を模式的に示す図面である。
[図3]図3は、ハニカム構造体の製造方法の一実施形態を説明するための図面である。
[図4]図4は、支持部材の形状を示す図面である。
[図5]図5は、ハニカム構造体の製造方法の他の実施形態を説明するための図面である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態について詳細に説明する。
但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0018] <ハニカム構造体>

図1は、ハニカム構造体の第1実施形態を模式的に示す図面である。ハニカム構造体100は、図1に示すように、互いに略平行に配置された複数の流路110を有する円柱体である。複数の流路110は、ハニカム構造体100の中心軸に略平行に伸びる隔壁120により仕切られている。複数の流路110は、複数の流路110aと、流路110aに隣接する複数の流路110bとを有している。流路110a及び流路110bは、ハニカム構造体100の両端面に略垂直に伸びている。

[0019] 流路110のうちの一部を構成する流路110aの一端は、ハニカム構造体100の一端面100aにおいて封口部130により封口されており、流路110aの他端は、ハニカム構造体100の他端面100bにおいて開口している。一方、流路110のうちの残部を構成する流路110bの一端は

、一端面100aにおいて開口しており、流路110bの他端は、他端面100bにおいて封口部130により封口されている。ハニカム構造体100において、例えば、流路110bにおける一端面100a側の端部はガス流入口として開口しており、流路110aにおける他端面100b側の端部はガス流出口として開口している。

[0020] 流路110a及び流路110bの軸方向（長手方向）に略垂直な断面は、六角形状である。流路110aの断面は、当該断面を形成する辺140の長さが互いに略等しい正六角形状が好ましいが、扁平六角形状であってもよい。流路110bの断面は、例えば扁平六角形状であるが、正六角形状であってもよい。流路110bの断面において互いに対向する辺の長さは、互いに略等しい。流路110bの断面は、当該断面を形成する辺150として、互いに長さの略等しい二つ（一对）の長辺（第1の辺）150aと、互いに長さの略等しい四つ（二対）の短辺（第2の辺）150bと、を有している。短辺150bは、長辺150aの両側にそれぞれ配置されている。長辺150a同士は、互いに略平行に対向しており、短辺150b同士は、互いに略平行に対向している。

[0021] 流路110aは、隣接する流路110aの間に一つの流路110bが配置されることにより、流路110aの配列方向（辺140に略直交する方向）において流路110bと交互に配置されている。流路110aの辺140のそれぞれは、複数の流路110bのいずれか一つの流路の長辺150aと略平行に対向している。すなわち、流路110は、1つの流路110aと、当該流路110aを囲む6つの流路110bとを含む構成単位を有しており、当該構成単位において、流路110aの辺140の全てが流路110bの長辺150aと対向している。流路110bの短辺150bのそれぞれは、隣接する流路110bの短辺150bと略平行に対向している。

[0022] 流路110a、110bの軸方向におけるハニカム構造体100の長さは、例えば50～300mmである。ハニカム構造体100の外径は、例えば100～250mmである。流路110a、110bの密度（セル密度）は

、例えば50～400 c p s i (cell per square inch) である。なお、「c p s i」は、1平方インチ当たりの流路（セル）の数を表す。流路110a、110bの軸方向に略垂直なハニカム構造体100の断面において、ガス流入側流路の合計面積はガス流出側流路の合計面積よりも大きいことが好ましく、すなわち、流路110bの合計面積は、流路110aの合計面積よりも大きいことが好ましい。

[0023] 辺140の長さは例えば0.2～2.0mmであり、長辺150aの長さは例えば0.4～2.0mmであり、短辺150bの長さは例えば0.3～2.0mmである。隔壁120の厚み（セル壁厚）は、例えば0.1～0.8mmである。隔壁120の気孔率は、例えば20～60体積%である。隔壁120の気孔径は、例えば5～30 μ mである。

[0024] 図2は、ハニカム構造体の第2実施形態を模式的に示す図面である。ハニカム構造体200は、図2に示すように、互いに略平行に配置された複数の流路210を有する円柱体である。複数の流路210は、ハニカム構造体200の中心軸に略平行に伸びる隔壁220により仕切られている。複数の流路210は、複数の流路210aと、流路210aに隣接する複数の流路210bとを有している。流路210a及び流路210bは、ハニカム構造体200の両端面に略垂直に伸びている。

[0025] 流路210のうちの一部を構成する流路210aの一端は、ハニカム構造体200の一端面200aにおいて封口部230により封口されており、流路210aの他端は、ハニカム構造体200の他端面200bにおいて開口している。一方、流路210のうちの残部を構成する流路210bの一端は、一端面200aにおいて開口しており、流路210bの他端は、他端面200bにおいて封口部230により封口されている。ハニカム構造体200において、例えば、流路210bにおける一端面200a側の端部はガス流入口として開口しており、流路210aにおける他端面200b側の端部はガス流出口として開口している。

[0026] 流路210a及び流路210bの軸方向（長手方向）に略垂直な断面は、

六角形状である。流路210aの断面は、当該断面を形成する辺240の長さが互いに略等しい正六角形状が好ましいが、扁平六角形状であってもよい。流路210bの断面は、例えば扁平六角形状であるが、正六角形状であってもよい。流路210bの断面において互いに対向する辺の長さは、互いに異なっている。流路210bの断面は、当該断面を形成する辺250として、互いに長さの略等しい三つの長辺（第1の辺）250aと、互いに長さの略等しい三つの短辺（第2の辺）250bと、を有している。長辺250a及び短辺250bは、互いに略平行に対向しており、短辺250bは、長辺250aの両側にそれぞれ配置されている。

[0027] 隣接する流路210aの間には、当該流路210aの配列方向に略直交する方向に隣接する二つの流路210bが配置されており、当該隣接する二つの流路210bは、隣接する流路210aの断面の中心同士を結ぶ線を挟んで対称に配置されている。流路210aの辺240のそれぞれは、複数の流路210bのいずれか一つの流路の長辺250aと略平行に対向している。すなわち、流路210は、1つの流路210aと、当該流路210aを囲む6つの流路210bとを含む構成単位を有しており、当該構成単位において、流路210aの辺240の全てが流路210bの長辺250aと対向している。流路210bの短辺250bのそれぞれは、隣接する流路210bの短辺250bと略平行に対向している。

[0028] 流路210a、210bの軸方向におけるハニカム構造体200の長さは、例えば50～300mmである。ハニカム構造体200の外径は、例えば100～250mmである。流路210a、210bの密度（セル密度）は、例えば50～400cpsである。流路210a、210bの軸方向に略垂直なハニカム構造体200の断面において、ガス流入側流路の合計面積はガス流出側流路の合計面積よりも大きいことが好ましく、すなわち、流路210bの合計面積は、流路210aの合計面積よりも大きいことが好ましい。

[0029] 辺240の長さは例えば0.2～2.0mmであり、長辺250aの長さ

は例えば0.4～2.0 mmであり、短辺250 bの長さは例えば0.3～2.0 mmである。隔壁220の厚み（セル壁厚）は、例えば0.1～0.8 mmである。隔壁220の気孔率は、例えば20～60体積%である。隔壁220の気孔径は、例えば5～30 μm である。

[0030] ハニカム構造体100の隔壁120、及び、ハニカム構造体200の隔壁220は、多孔質であり、例えば多孔質セラミックス（多孔質セラミックス焼成体）を含んでいる。隔壁120、220は、流体（例えば、カーボン粒子等の微細粒子を含む排ガス）が透過できるような構造を有している。具体的には、流体が通過し得る多数の連通孔が隔壁120、220内に形成されている。

[0031] 隔壁120、220の構成材料は、例えば、アルミナ、シリカ、ムライト、コーディエライト、ガラス、チタン酸アルミニウム系セラミックス等の酸化物；シリコンカーバイド；窒化珪素が挙げられる。これらの中でも、隔壁120、220の構成材料は、チタン酸アルミニウム系セラミックスが好ましく、チタン酸アルミニウム又はチタン酸アルミニウムマグネシウムがより好ましい。隔壁120、220は、ガラス相を含んでいてもよい。

[0032] ハニカム構造体100、200は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガスに含まれる微細粒子（カーボン粒子等）を捕集するためのディーゼルパティキュレートフィルタとして適する。例えば、ハニカム構造体100は、内燃機関の排気通路に配置される。ハニカム構造体100では、図1（b）に示すように、一端面100 aから流路110 bに供給されたガスGが隔壁120内の連通孔を通過して隣の流路110 aに到達し、他端面100 bから排出される。このとき、ガスG中の被捕集物が隔壁120の表面又は連通孔内に捕集されてガスGから除去されることにより、ハニカム構造体100はフィルタとして機能する。ハニカム構造体200についても同様である。

[0033] なお、ハニカム構造体100、200の用途はディーゼルパティキュレートフィルタに限定されるものではない。ハニカム構造体100、200は、

ビール等の飲食物の濾過に用いる濾過フィルタ；石油精製時に生じるガス成分（例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、酸素）を選択的に透過させるための選択透過フィルタ；触媒担体などに用いられる。

[0034] ハニカム構造体の形状は、上記のハニカム構造体 100, 200 のように、第 1 の流路（流路 110 a, 210 a）の軸方向に略垂直な第 1 の流路の断面が、第 1 の辺（長辺 150 a, 250 a）と、当該第 1 の辺の両側にそれぞれ配置された第 2 の辺（短辺 150 b, 250 b）とを有しており、第 2 の流路（流路 110 b, 210 b）の軸方向に略垂直な第 2 の流路の断面を形成する辺（辺 140, 240）のそれぞれが、第 1 の流路の第 1 の辺と対向しており、第 1 の流路の第 2 の辺のそれぞれが、隣接する第 1 の流路の第 2 の辺と対向している形態であってもよいが、上述した形状に限定されるものではない。例えば、流路の配置は特に限定されるものではなく、流路の中心軸の配置は、正三角形の頂点に配置される正三角形配置、千鳥配置等であってもよい。

[0035] また、ハニカム構造体における流路の軸方向に略垂直な当該流路の断面は、六角形状であることに限定されず、三角形状、矩形状、八角形状、円形状、楕円形状等であってもよい。流路には、径の異なるものが混在していてもよく、断面形状の異なるものが混在していてもよい。ハニカム構造体は円柱体であることに限られず、楕円柱、三角柱、四角柱、六角柱、八角柱等であってもよい。ハニカム構造体の流路は封口されていなくてもよい。

[0036] <ハニカム構造体の製造方法>

ハニカム構造体の製造方法は、例えば、無機化合物粉末及び添加剤を含む原料混合物を調製する原料調製工程と、原料混合物を成形してハニカム形状のグリーン成形体を得る成形工程と、グリーン成形体を焼成してハニカム構造体を得る焼成工程と、を備える。ハニカム構造体の製造方法は、成形工程と焼成工程の間、又は、焼成工程の後に、流路の一端を封口する封口工程を更に備えていてもよい。以下、ハニカム構造体の隔壁がチタン酸アルミニウム系セラミックスを含む場合を一例として、ハニカム構造体の製造方法を説

明する。

[0037] [原料調製工程]

原料調製工程では、無機化合物粉末と添加剤とを混合した後に混練して原料混合物を調製する。無機化合物粉末は、例えば、 α -アルミナ粉末等のアルミニウム源、及び、アナターゼ型又はルチル型のチタニア粉末等のチタニウム源（チタン源）を含む。無機化合物粉末は、必要に応じて、マグネシア粉末又はマグネシアスピネル粉末等のマグネシウム源、及び／又は、酸化ケイ素粉末又はガラスフリット等のケイ素源を更に含むことができる。各原料は、1種又は2種以上のいずれでもよい。

[0038] 各原料について、レーザ回折法により測定される体積基準の累積百分率50%相当粒径（中心粒径、D50）は下記の範囲が好ましい。アルミニウム源のD50は、例えば20～60 μm である。チタニウム源のD50は、例えば0.1～25 μm である。マグネシウム源のD50は、例えば0.5～30 μm である。ケイ素源のD50は、例えば0.5～30 μm である。

[0039] 原料混合物には、チタン酸アルミニウム又はチタン酸アルミニウムマグネシウムが含まれていてもよい。例えば、原料混合物の構成成分としてチタン酸アルミニウムマグネシウムを使用する場合、チタン酸アルミニウムマグネシウムは、アルミニウム源、チタニウム源及びマグネシウム源を兼ね備えた原料混合物に相当する。

[0040] 添加剤としては、例えば、造孔剤（孔形成剤）、バインダ、可塑剤、分散剤、溶媒が挙げられる。

[0041] 造孔剤としては、焼成工程において成形体を脱脂・焼成する温度以下で消失する素材によって形成されたものを使用することができる。脱脂又は焼成において、造孔剤を含有する成形体が加熱されると、造孔剤は燃焼等によって消滅する。これにより、造孔剤が存在していた箇所に空間ができると共に、この空間同士の間位置する無機化合物粉末が焼成の際に収縮することにより、流体を流すことができる連通孔を隔壁内に形成することができる。

[0042] 造孔剤は、例えば、トウモロコシ澱粉、大麦澱粉、小麦澱粉、タピオカ澱

粉、豆澱粉、米澱粉、エンドウ澱粉、サンゴヤシ澱粉、カンナ澱粉、ポテト澱粉（馬鈴薯澱粉）である。造孔剤において、レーザ回折法により測定される体積基準の累積百分率50%相当粒径（D50）は、例えば5～50 μ mである。原料混合物が造孔剤を含有する場合、造孔剤の含有量は、例えば、無機化合物粉末100質量部に対して1～25質量部である。

[0043] バインダは、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ナトリウムカルボキシルメチルセルロース等のセルロース類；ポリビニルアルコール等のアルコール類；リグニンスルホン酸塩等の塩；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等のワックスである。原料混合物におけるバインダの含有量は、例えば、無機化合物粉末100質量部に対して20質量部以下である。

[0044] 可塑剤は、例えば、グリセリン等のアルコール類；カプリル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、アラギン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸アルミニウム等のステアリン酸金属塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（例えばポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルエーテル）である。原料混合物における可塑剤の含有量は、例えば、無機化合物粉末100質量部に対して10質量部以下である。

[0045] 分散剤は、例えば、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸；シュウ酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、乳酸等の有機酸；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；ポリカルボン酸アンモニウムである。原料混合物における分散剤の含有量は、例えば、無機化合物粉末100質量部に対して20質量部以下である。

[0046] 溶媒は、例えば水であり、不純物が少ない点で、イオン交換水が好ましい。原料混合物が溶媒を含有する場合、溶媒の含有量は、例えば、無機化合物粉末100質量部に対して10～100質量部である。

[0047] [成形工程]

成形工程では、ハニカム形状のグリーン成形体を得る。グリーン成形体は、上述したハニカム構造体と同様の構造、又は、封口部を有していない点を

除きハニカム構造体と同様の構造を有している。成形工程では、例えば、一軸押出機により原料混合物を混練しながらダイから押出す、いわゆる押出成形法を採用することができる。

[0048] [焼成工程]

焼成工程では、成形工程において得られたグリーン成形体を焼成してハニカム構造体を得る。図3は、本実施形態に係るハニカム構造体の製造方法を説明するための図面であり、支持部材10と、支持部材10上に配置されたグリーン成形体50とを有する積層体を示す図面である。図3において、(a)は積層体の平面図であり、(b)は積層体の断面図であり、(c)は積層体の底面図である。グリーン成形体50は、例えば、封口部230を有していない点でハニカム構造体200と同様の構造を有しており、隔壁55により仕切られた互いに略平行な複数の流路51を有している。ハニカム構造体200の隔壁220がチタン酸アルミニウム系セラミックスを含む場合には、隔壁55は、アルミニウム源及びチタニウム源を少なくとも含有している。焼成工程では、グリーン成形体50が支持部材10上に配置された状態でグリーン成形体50を焼成する。

[0049] 支持部材10は、支持部(第1の支持部)12と、支持部12上に積層された支持部(第2の支持部)14と、を有している。支持部12と支持部14とは別体を構成している。本実施形態では、支持部12が支持部14に当接しており、支持部14がグリーン成形体50に当接している。本実施形態では、支持部12、支持部14及びグリーン成形体50が鉛直方向に積層されている。支持部14は、グリーン成形体50の一端面50aを支持している。一端面50aは、流路51の中心軸に略直交する面であり、グリーン成形体50の他端面50bと略平行に対向している。本実施形態では、流路51の軸方向が支持部12及び支持部14の積層方向Dと略平行となるようにグリーン成形体50が配置されている。

[0050] 支持部12の材質としては、焼成工程における焼成温度において十分な耐熱性を有していればよく、例えば、チタン酸アルミニウム系セラミックス(

チタン酸アルミニウム、チタン酸アルミニウムマグネシウム等)、 $MgAl_2O_4$ 、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、ムライトが挙げられる。支持部12は、ハニカム形状又は中実形状のいずれを有していてもよい。支持部12の厚さは、支持部14の下に空間部を確保し易くなる観点から、0.5mm以上が好ましく、1.0mm以上がより好ましい。支持部12の厚さは、安定性に優れる観点から、30mm以下が好ましく、15mm以下がより好ましい。

[0051] 支持部12は、例えば、支持部14を支持する主面12aを有している。支持部12は、例えば、焼成炉内の棚板等に当接する面として、主面12aに対向する主面12bを有している。主面12a、12bの形状としては、例えば、円形、楕円形、矩形（長方形、図4（a）の正方形等）、六角形（正六角形等）、八角形（図4（b）の正八角形等）、オーバル型が挙げられる。支持部12は、互いに略平行に対向する主面を有する平板状であってもよく、互いに対向する主面の少なくとも一方の主面が曲面である形状を有していてもよい。

[0052] 支持部14は、グリーン成形体50の隔壁55と同様の構成材料、及び、隔壁55とは異なる構成材料のいずれを含有していてもよい。支持部14が隔壁55の構成材料と同様の材料を含有している場合には、支持部14と隔壁55の焼成中の収縮率が近いため、ハニカム構造体の寸法精度を更に向上させることができる。同様の観点から、隔壁55及び支持部14は、互いに同一の材料からなることが好ましい。支持部14は、グリーン成形体50と同様のハニカム形状を有していてもよく、中実形状を有していてもよい。支持部14がグリーン成形体50と同様のハニカム形状を有している場合には、ハニカム構造体の寸法精度を更に向上させることができる。支持部14の厚さは、例えば25～50mmである。

[0053] 支持部14は、例えば、グリーン成形体50の一端面50aを支持する主面14aを有している。支持部14は、例えば、支持部12の主面12aに支持される面として、主面14aに対向する主面14bを有している。支持

部 1 4 は、互いに略平行に対向する主面を有する平板状であってもよく、互いに対向する主面の少なくとも一方の主面が曲面である形状（例えば主面 1 4 b が凹面である形状）を有していてもよい。

[0054] 支持部 1 2 及び支持部 1 4 の積層方向 D に略垂直な方向において支持部 1 2 の直径は、支持部 1 4 の直径よりも小さい。すなわち、支持部 1 2 は、積層方向 D に略垂直な方向において、支持部 1 4 の直径よりも小さい直径を有している。なお、積層方向 D に略垂直な平面において支持部 1 2 又は支持部 1 4 が多角形状を有している場合、当該平面における「直径」は、支持部 1 2 又は支持部 1 4 の中心と 2 つの頂点とを通過する直線における当該頂点間の長さであるものとする。

[0055] 支持部 1 2 の直径は、ハニカム構造体の端面（例えば底面）の平面度を更に向上させることができる（例えば、絶対値が 0.0 ~ 1.0 mm である平面度が得られ易くなる）観点から、80 mm 以上が好ましく、90 mm 以上がより好ましく、95 mm 以上が更に好ましい。支持部 1 2 の直径は、支持部 1 4 の下に空間部を確保し易くなる観点から、144 mm 以下が好ましく、120 mm 以下がより好ましく、110 mm 以下が更に好ましい。

[0056] 積層方向 D に略垂直な方向において支持部 1 4 の直径は、例えば、グリーン成形体 5 0 の直径と同等又はグリーン成形体 5 0 の直径よりも大きい。すなわち、支持部 1 4 は、積層方向 D に略垂直な方向において、グリーン成形体 5 0 の直径と同等又はグリーン成形体 5 0 の直径よりも大きい直径を有している。支持部 1 4 の直径は、例えば 100 ~ 250 mm である。ハニカム構造体の寸法精度を更に向上させることができると共に焼成中に割れが生じにくくなる観点から、主面 1 4 a の直径及びグリーン成形体 5 0 の一端面 5 0 a の直径が同等であることが好ましく、主面 1 4 a 及び一端面 5 0 a の形状が同一であり且つ主面 1 4 a の直径及び一端面 5 0 a の直径が同等であることがより好ましい。

[0057] 積層方向 D に略垂直な方向において支持部 1 4 の直径に対する支持部 1 2 の直径の比率は、ハニカム構造体の寸法精度を更に向上させることができる

観点から、0.50以上が好ましく、0.55以上がより好ましく、0.60以上が更に好ましく、0.65以上が特に好ましい。支持部14の直径に対する支持部12の直径の比率は、ハニカム構造体の寸法精度を更に向上させることができる観点から、0.98以下が好ましく、0.84以下がより好ましく、0.76以下が更に好ましい。

[0058] 支持部12及び支持部14は、例えば、グリーン成形体50の中心軸Aの延長線Lが支持部12（例えば主面12a）及び支持部14（例えば主面14a）と交差するように配置されている。支持部12は、例えば、支持部14の主面14bの中心（例えば重心）を主面12aが覆うように配置されている。支持部14は、例えば、グリーン成形体50の一端面50aの中心（例えば重心）を主面14aが覆うように配置されており、例えば図3に示すように、一端面50aの全面を主面14aが覆うように配置されている。支持部14は、主面14bの外周部の少なくとも一部が支持部12から露出するように配置されており、例えば図3に示すように、主面14bの外周部の全てが支持部12から露出するように配置されている。支持部12及び支持部14は、例えば、主面12aの中心（例えば重心）と主面14bの中心（例えば重心）とが対向するように配置されている。支持部14及びグリーン成形体50は、例えば、主面14aの中心（例えば重心）と一端面50aの中心（例えば重心）とが対向するように配置されている。図3では、グリーン成形体50の一端面50a、支持部12の主面12a、12b及び支持部14の主面14a、14bのそれぞれの中心（例えば重心）が鉛直方向の直線上に配列されるようにグリーン成形体50、支持部12及び支持部14が配置されている。なお、グリーン成形体50、支持部12及び支持部14の上記それぞれの中心が直線上に配置されていなくてもよく、対向する面の中心同士が対向していなくてもよい。

[0059] 焼成工程においてグリーン成形体50の流路51は、封口されていてもよく、封口されていなくてもよい。すなわち、グリーン成形体50は、図3に示すように、複数の流路51が、第1の流路51aと、第1の流路51aに

隣接する第2の流路51bと、を有しており、第1の流路51aの両端部が開口しており、第2の流路51bの両端部が開口している態様であってもよい。また、グリーン成形体50は、複数の流路51が、第1の流路51aと、第1の流路51aに隣接する第2の流路51bと、を有しており、第1の流路51aにおけるグリーン成形体50の一端側の端部が封口されており、第2の流路51bにおけるグリーン成形体50の他端側の端部が封口されている態様であってもよい。

[0060] 焼成工程における焼成温度は、通常1300℃以上であり、好ましくは1400℃以上である。焼成温度は、通常1650℃以下であり、好ましくは1550℃以下である。昇温速度は特に限定されるものではないが、通常1～500℃/時間である。焼成時間は、無機化合物粉末がチタン酸アルミニウム系結晶に遷移するのに十分な時間であればよく、原料の量、焼成炉の形式、焼成温度、焼成雰囲気等により異なるが、通常は10分～24時間である。

[0061] 焼成は、通常、大気中で行われるが、原料粉末（例えばアルミニウム源、チタニウム源、マグネシウム源及びケイ素源）の種類又は使用量比によっては、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス中で焼成してもよく、一酸化炭素ガス、水素ガス等の還元性ガス中で焼成してもよい。また、水蒸気分圧を低くした雰囲気中で焼成してもよい。

[0062] 焼成は、通常、管状電気炉、箱型電気炉、トンネル炉、遠赤外線炉、マイクロ波加熱炉、シャフト炉、反射炉、ロータリー炉、ローラーハース炉等の焼成炉を用いて行われる。焼成は、回分式で行ってもよく、連続式で行ってもよい。また、焼成は、静置式で行ってもよく、流動式で行ってもよい。

[0063] 焼成工程では、成形体の焼成前に、成形体（原料混合物）中に含まれるバインダ等の有機添加物を除去するための仮焼（脱脂）が行われてもよい。仮焼は、焼成工程の初期段階、すなわちグリーン成形体が焼成温度に至るまでの昇温段階（例えば、100～900℃の温度範囲）に行われる。仮焼においては、昇温速度を極力抑え且つ酸素濃度を極力抑えることが好ましい。

[0064] なお、グリーン成形体の仮焼と焼成は、個別に行ってもよく、連続して行ってもよい。仮焼では、バインダ等の有機添加物の熱分解温度以上であり且つ無機化合物粉末の焼成温度よりも低い温度でグリーン成形体を加熱すればよい。焼成工程では、仮焼後のグリーン成形体を無機化合物粉末の焼成温度以上の温度で加熱すればよい。

[0065] [封口工程]

成形工程と焼成工程の間に封口工程を行う場合、成形工程において得られた未焼成のグリーン成形体の各流路の一方の端部を封口材で封口した後、焼成工程においてグリーン成形体と共に封口材を焼成することにより、流路の一方の端部を封口する封口部を備えるハニカム構造体を得られる。焼成工程の後に封口工程を行う場合、焼成工程において得られたハニカム焼成体の各流路の一方の端部を封口材で封口した後、ハニカム焼成体と共に封口材を焼成することにより、流路の一方の端部を封口する封口部を備えるハニカム構造体を得られる。封口材としては、上記グリーン成形体を得るための原料混合物と同様の混合物を用いることができる。

[0066] 以上により、ハニカム構造体を得ることができる。

[0067] 本発明者は、1層の支持部からなる支持部材（例えば、支持部14のみからなる支持部材）上にグリーン成形体50を配置してグリーン成形体50を焼成する場合には、ハニカム構造体の一端面に隆起部及びくぼみ部が形成されることを十分に抑制し難く、ハニカム構造体の端面の平面度を向上させることが難しいことを見出している。

[0068] これに対し、本実施形態に係るハニカム構造体の製造方法では、焼成工程においてグリーン成形体50が支持部材10上に配置されており、支持部材10が、支持部12と、支持部12上に積層された支持部14と、を有し、支持部14がグリーン成形体50の一端面50aを支持しており、支持部12及び支持部14の積層方向Dに略垂直な方向において支持部12の直径が支持部14の直径よりも小さい。この場合、支持部14は、支持部12に積層された部分と、支持部12に積層されていない部分とを有することとなる。

。そして、グリーン成形体 50 の一端面 50 a において、支持部 12 及び支持部 14 が重なった積層部分に支持された領域は支持部材 10 側へ変形し難いのに対し、当該積層部分に支持されていない領域は支持部材 10 側へ変形しやすくなる。本実施形態に係るハニカム構造体の製造方法では、隆起部が形成されやすい領域を、支持部 12 及び支持部 14 が重なった積層部分によって支持することにより、当該領域に隆起部が形成されることを抑制することができる。また、本実施形態に係るハニカム構造体の製造方法では、くぼみ部が形成されやすい領域を、支持部 12 及び支持部 14 が重なった積層部分によって支持しないように支持部 12 を配置して重力等により当該領域を支持部材 10 側へ変形させやすくすることにより、当該領域にくぼみ部が形成されることを抑制することができる。したがって、本実施形態に係るハニカム構造体の製造方法によれば、ハニカム構造体の一端面に隆起部及びくぼみ部が形成されることを抑制可能であり、ハニカム構造体の端面の平面度を向上させることができる。

[0069] 例えば、本発明者は、グリーン成形体を焼成してハニカム構造体を得るに際して、ハニカム構造体の端面の中央部が外縁部に比して相対的に隆起する場合があることを見出している。この現象の要因については、グリーン成形体を焼成するに際しグリーン成形体の側部の温度が内部の温度に比して高くなる傾向があることから、焼成後の冷却時の収縮がグリーン成形体の内部に比して側部において大きくなることに起因するものと考えられる。

[0070] このような場合において、本実施形態に係るハニカム構造体の製造方法では、例えば、グリーン成形体 50 の中心軸 A の延長線 L が支持部 12 及び支持部 14 と交差するように支持部 12 及び支持部 14 を配置する（例えば図 3 参照）。この場合、グリーン成形体 50 の一端面 50 a の中央部は、支持部 12 及び支持部 14 が重なった積層部分に遮蔽されることにより支持部材 10 側（図 3 における鉛直方向下方）へ隆起し難い。また、グリーン成形体 50 の一端面 50 a の外縁部は、支持部 12 及び支持部 14 が重なった積層部分に遮蔽されていないことにより支持部材 10 側へ変形しやすく、支持部

材 10 から離れる方向（図 3 における鉛直方向上方）へくぼむことが抑制されている。これらにより、グリーン成形体 50 の一端面 50 a の中央部が隆起すること、及び、一端面 50 a の外縁部がくぼむことを抑制可能であり、ハニカム構造体の端面の平面度を向上させることができる。

[0071] なお、ハニカム構造体の製造方法は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば、支持部材の構成は上記に限られるものではない。図 5 に示す支持部材 20 は、支持部（第 1 の支持部）22 と、支持部 22 上に積層された支持部（第 2 の支持部）24 と、を有しており、支持部 22 と支持部 24 とは一体的に構成されている。支持部材 20 は、支持部材 10 における支持部 12 及び支持部 14 が一体化した構成を有している点を除き支持部材 10 と同様である。支持部 22 は、例えば、焼成炉内の棚板等に当接する面として主面 22 a を有している。支持部 24 は、グリーン成形体 50 の一端面 50 a を支持する主面 24 a を有しており、主面 24 a に対向し且つ支持部 22 から露出する面として面 24 b を有している。

実施例

[0072] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0073] チタン酸アルミニウムマグネシウムの原料粉末（ Al_2O_3 粉末、 TiO_2 粉末、 MgO 粉末）、アルミノシリケートガラス粉末、チタン酸アルミニウムマグネシウムとアルミナとアルミノシリケートガラスとの複合相をもつセラミックス粉末（仕込み時の組成式： $41.4\text{Al}_2\text{O}_3 - 49.9\text{TiO}_2 - 5.4\text{MgO} - 3.3\text{SiO}_2$ 、式中の数値はモル比を表す。）、有機バインダ、潤滑剤、造孔剤、可塑剤、分散剤及び水（溶媒）を含む原料混合物を調製した。原料混合物中の主な成分の含有量は下記の値に調整した。

[0074] [原料混合物の成分]

Al_2O_3 粉末：37.3 質量部

TiO_2 粉末：37.0 質量部

MgO 粉末：1.9 質量部

アルミノシリケートガラス粉末：3.0質量部

セラミックス粉末：8.8質量部

造孔剤（馬鈴薯澱粉、D50：25 μ m）：12.0質量部

有機バインダ1（メチルセルロース、三星精密化学社製、MC-40H）
：5.5質量部

有機バインダ2（ヒドロキシプロピルメチルセルロース、三星精密化学社製、PMB-40H）：2.4質量部

[0075] 上記の原料混合物を混練して押出成形及び乾燥、並びに封口処理することにより、ハニカム構造体200（図2）と同様の構成を有するグリーン成形体を作製した。続いて、焼成工程において用いる支持具として、表1に示す支持具1及び支持具2を準備した。支持具1はグリーン成形体の隔壁と同様の材質からなる円板状のハニカム体であり、一方の主面はわずかに湾曲した凹面であった。支持具1の厚さは33mmであった。支持具2として、実施例1～5では、厚さが2.5～15mmの範囲内の複数の支持具を準備し、実施例6では、厚さが2.5mmの支持具（一辺の長さが100mmである正形状）を準備した。実施例1～6では、支持具1、支持具2及びグリーン成形体を順に積層した配置構成（図3の配置構成において支持具1の凹面を下向きにした構成）でグリーン成形体を焼成してハニカム構造体を得た。比較例1では、支持具1及びグリーン成形体を順に積層した配置構成でグリーン成形体を焼成してハニカム構造体を得た。焼成温度は1490℃であった。

[0076] 実施例1～6及び比較例1のハニカム構造体について、支持具に接触させていた端面（底面）の平面度をASME規格に準拠して測定した。測定結果を表1に示す。

[0077]

[表1]

	支持具1	支持具2				B / A	平面度 (mm)
	直径 A (mm)	形状	直径 B (mm)	厚さ (mm)	材質		
実施例1	144	正八角形、ハニカム体	100	2.5~15	チタン酸アルミニウム	0.69	0.2~1.0
実施例2	144	円形、ハニカム体	80	2.5~15	MgAl ₂ O ₄	0.56	-1.0~-0.9
実施例3	144	円形、ハニカム体	90	2.5~15	チタン酸アルミニウム	0.63	-0.3~-0.4
実施例4	144	円形、ハニカム体	100	2.5~15	チタン酸アルミニウム	0.69	0.2~0.5
実施例5	144	円形、ハニカム体	110	2.5~15	チタン酸アルミニウム	0.76	0.7
実施例6	144	正方形、中実体	141	2.5	アルミナ	0.98	0.3~0.7
比較例1	144	無				-	1.2~1.7

[0078] 表1に示すように、実施例1～6では、平面度の絶対値が1.0 mm以下であり、優れた寸法精度が得られていることが確認された。一方、比較例1では、平面度の絶対値が1.0 mmを超えることが確認された。

符号の説明

[0079] 10, 20…支持部材、12, 22…支持部（第1の支持部）、14, 24…支持部（第2の支持部）、50…グリーン成形体、50a…一端面、51…流路、51a…流路（第1の流路）、51b…流路（第2の流路）、55…隔壁、100, 200…ハニカム構造体、D…積層方向。

請求の範囲

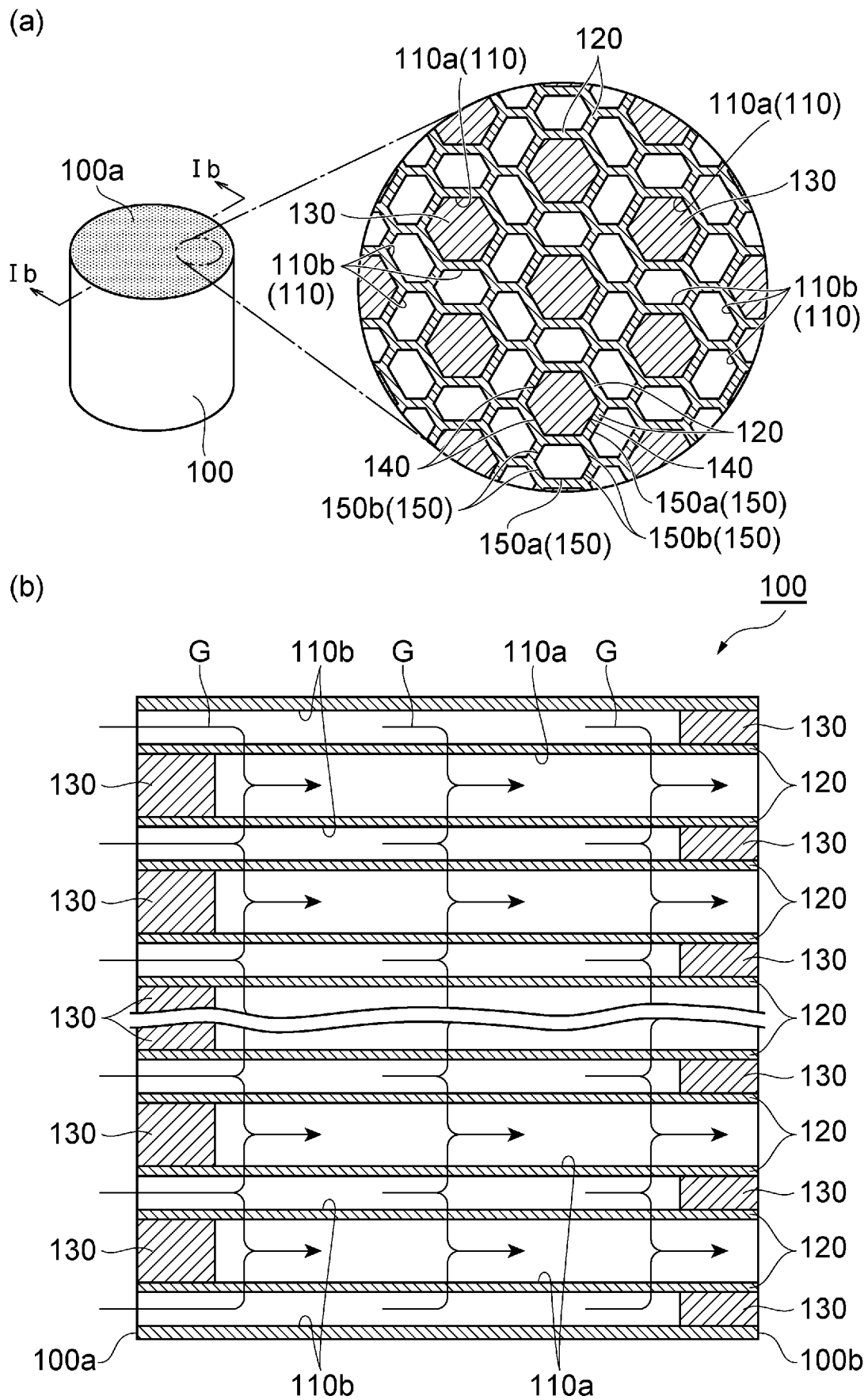
- [請求項1] 隔壁により仕切られた互いに平行な複数の流路を有するグリーン成形体を焼成してハニカム構造体を得る焼成工程を備え、
前記焼成工程において前記グリーン成形体が支持部材上に配置されており、
前記支持部材が、第1の支持部と、当該第1の支持部上に積層された第2の支持部と、を有し、
前記第2の支持部が前記グリーン成形体の一端面を支持しており、
前記第1の支持部及び前記第2の支持部の積層方向に垂直な方向において前記第1の支持部の直径が前記第2の支持部の直径よりも小さい、ハニカム構造体の製造方法。
- [請求項2] 前記第2の支持部の前記直径に対する前記第1の支持部の前記直径の比率が0.50～0.98である、請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項3] 前記第1の支持部と前記第2の支持部とが別体である、請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項4] 前記第1の支持部と前記第2の支持部とが一体的に構成されている、請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項5] 前記隔壁がアルミニウム源及びチタニウム源を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項6] 前記隔壁及び前記第2の支持部が互いに同一の材料からなる、請求項1～5のいずれか一項に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項7] 前記複数の流路が、第1の流路と、当該第1の流路に隣接する第2の流路と、を有しており、
前記第1の流路の両端部が開口しており、
前記第2の流路の両端部が開口している、請求項1～6のいずれか一項に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項8] 前記複数の流路が、第1の流路と、当該第1の流路に隣接する第2

の流路と、を有しており、

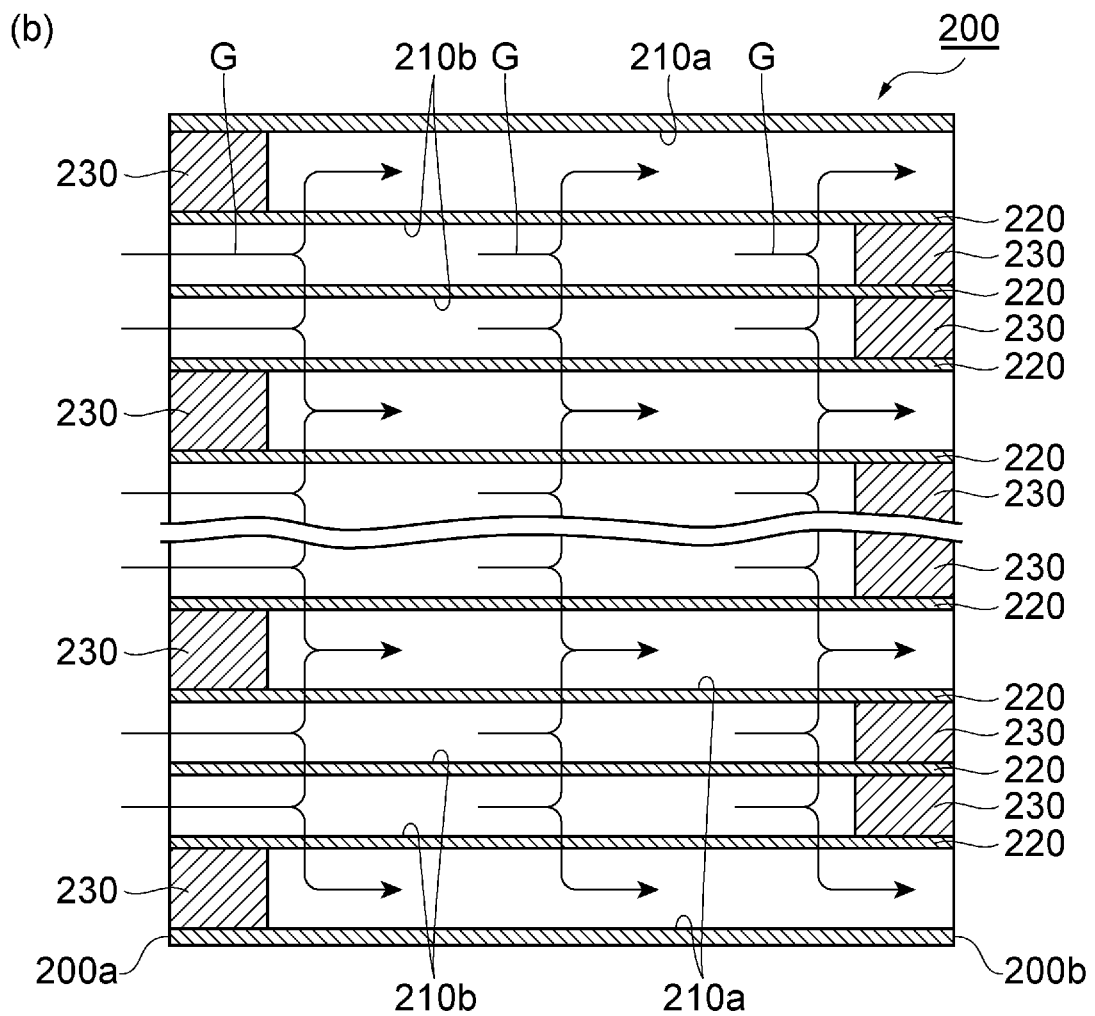
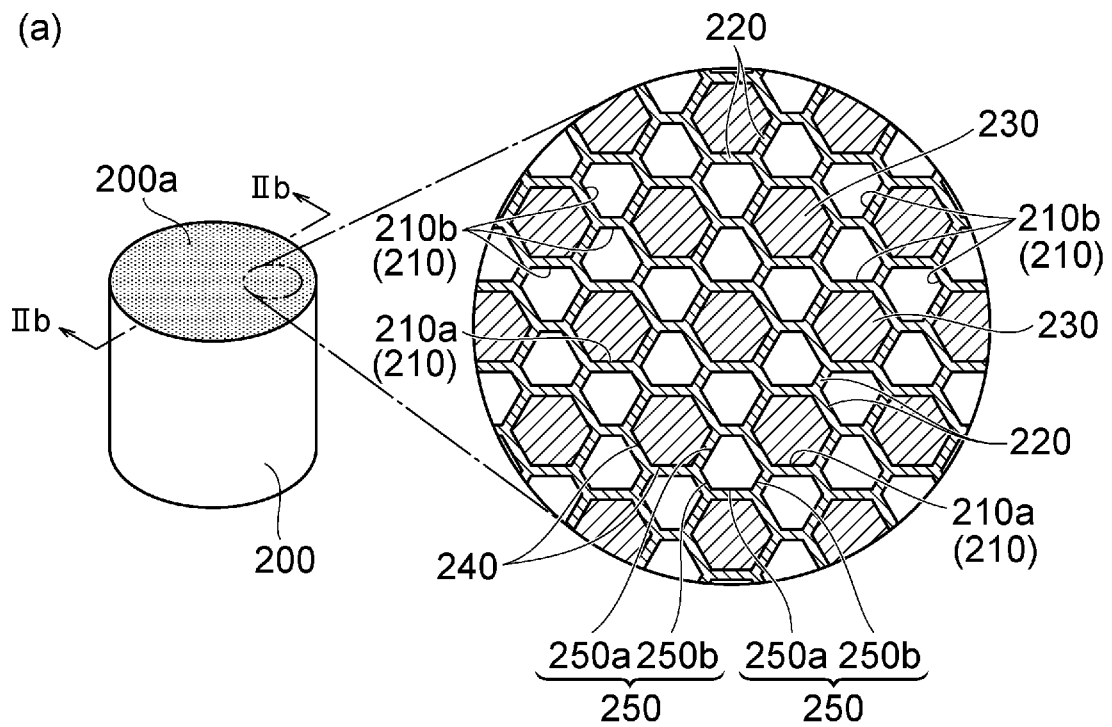
前記第 1 の流路における前記グリーン成形体の一端側の端部が封口されており、

前記第 2 の流路における前記グリーン成形体の他端側の端部が封口されている、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のハニカム構造体の製造方法。

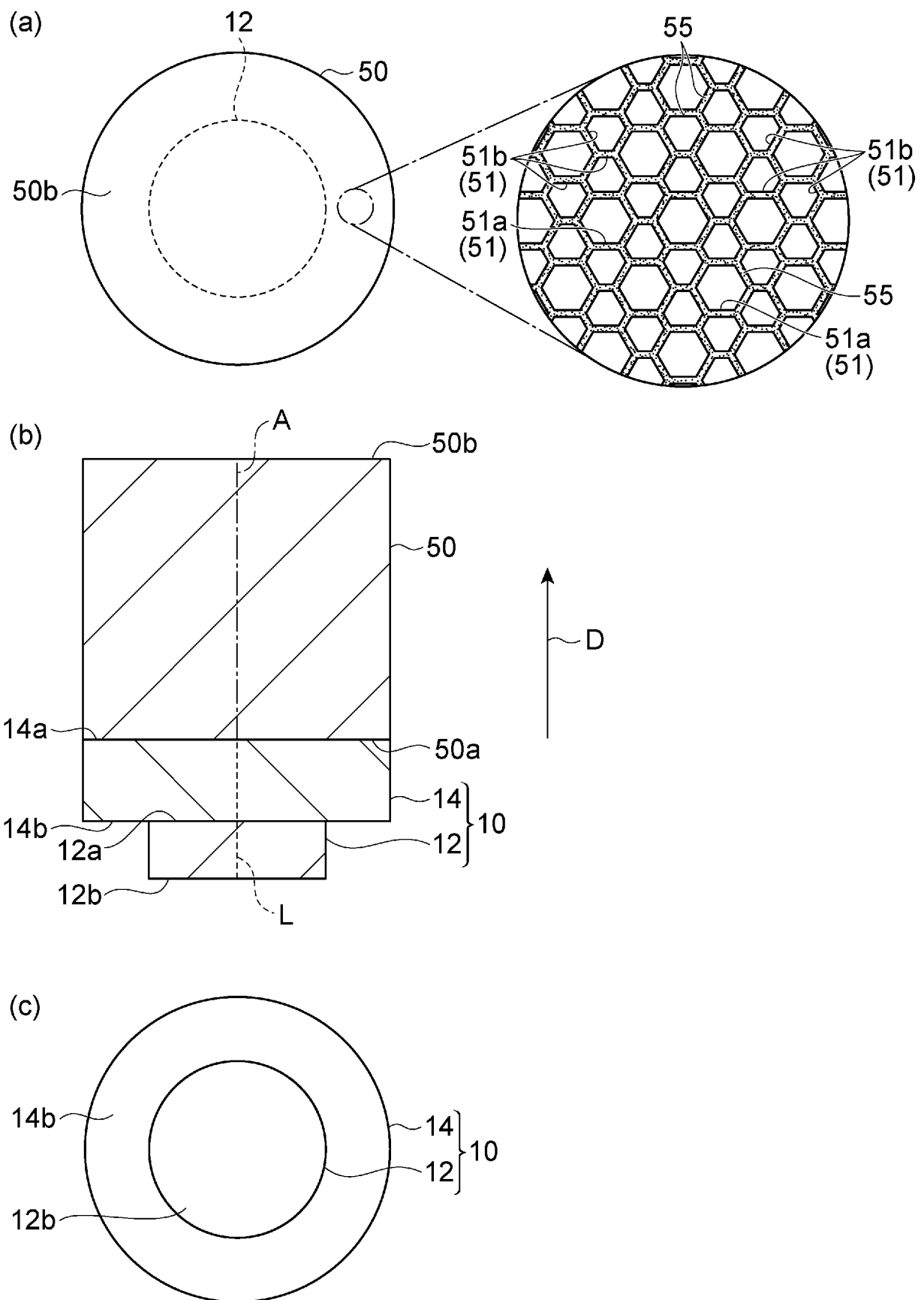
[図1]



[図2]

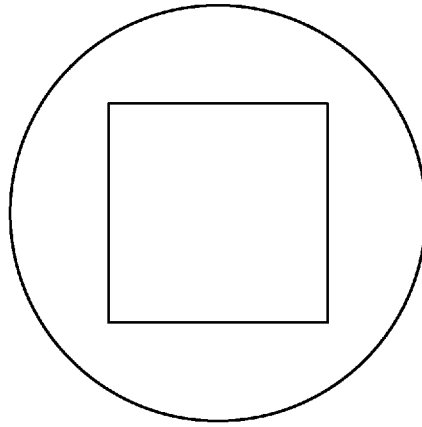


[図3]

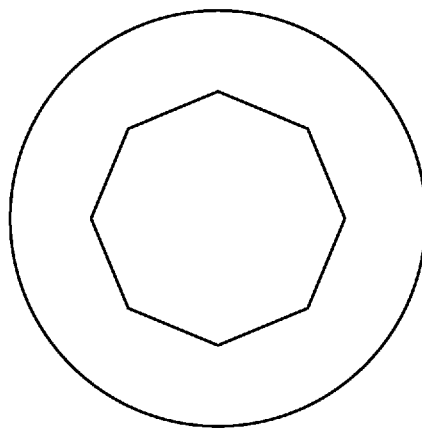


[図4]

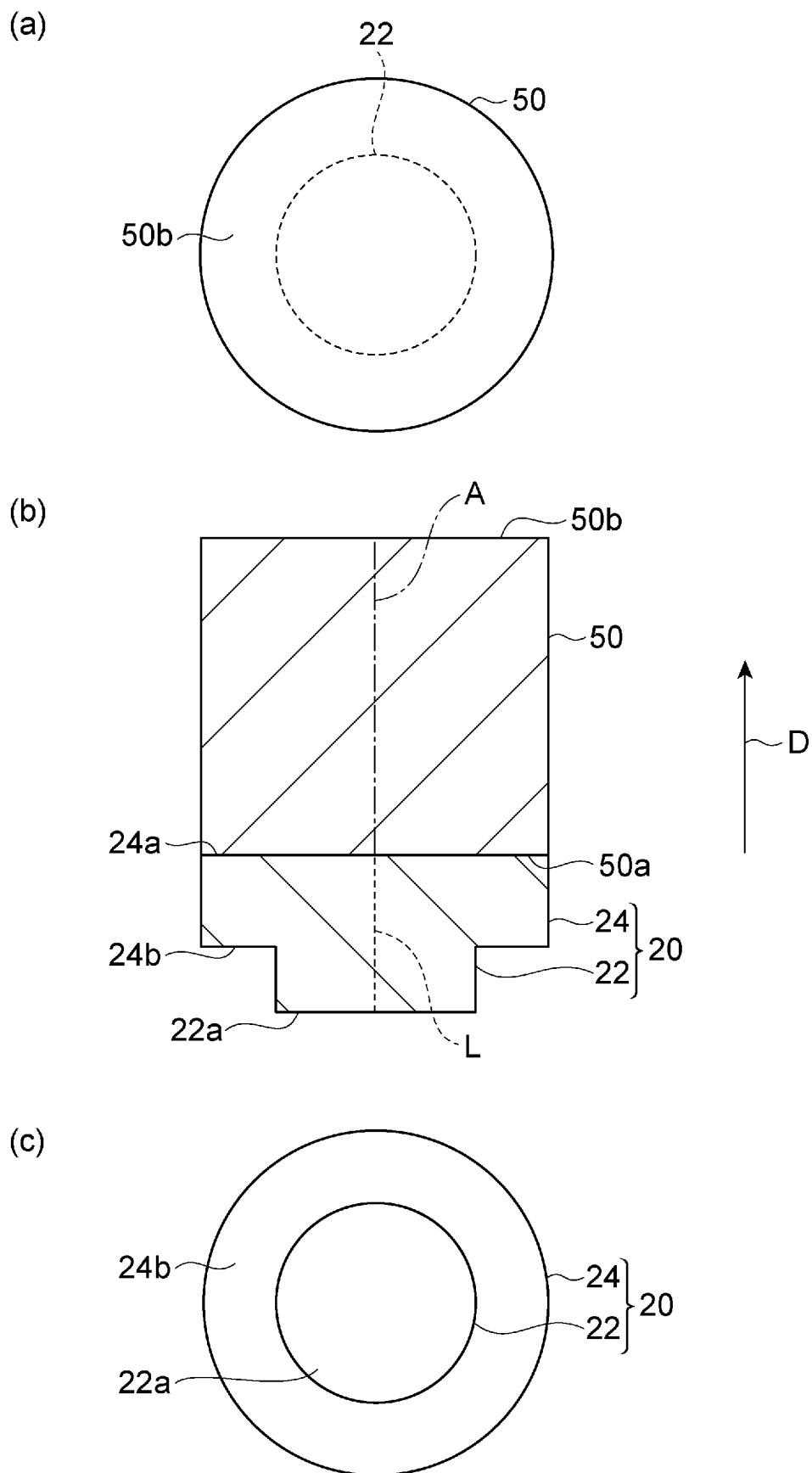
(a)



(b)



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/64(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C04B38/00(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)

C04B35/64, B01D39/20, B01J35/04, C04B38/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X	WO 2010/109120 A1 (SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN), 30 September 2010 (30.09.2010), claims 1, 10, 13; page 1, lines 6 to 15; page 3, lines 1 to 3; page 14, lines 9 to 12; page 14, line 32 to page 16, line 31; page 26, lines 6 to 19; fig. 4 & US 2012/0013052 A1 & EP 2411348 A & KR 10-2012-0012781 A & CN 102448909 A	1-8
A	JP 2011-068517 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), claim 1; paragraph [0024]; fig. 1 & US 2012/0282562 A1 & EP 2481718 A1 & CN 102510847 A & KR 10-2012-0088651 A	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
13 November, 2013 (13.11.13)

Date of mailing of the international search report
26 November, 2013 (26.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073346

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 2012-051791 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), claim 1; paragraph [0034]; fig. 2 & US 2013/0049269 A1 & EP 2573061 A1 & WO 2011/145445 A1 & CN 102884020 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/64(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C04B38/00(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. C04B35/64, B01D39/20, B01J35/04, C04B38/00

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 請求項の番号
X	WO 2010/109120 A1 (SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN) 2010.09.30, 請求項 1, 1 0, 1 3, 第 1 頁第 6 行 - 第 1 5 行, 第 3 頁第 1 行 - 第 3 行, 第 1 4 頁第 9 行 - 第 1 2 行, 第 1 4 頁第 3 2 行 - 第 1 6 頁第 3 1 行, 第 2 6 頁第 6 行 - 第 1 9 行, 図 4 & US 2012/0013052 A1 & EP 2411348 A & KR 10-2012-0012781 A & CN 102448909 A	1 - 8
A	JP 2011-068517 A (住友化学株式会社) 2011.04.07, 請求項 1, 【 0 2 4 】, 図 1 & US 2012/0282562 A1 & EP 2481718 A1 & CN 102510847	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

1 3 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 1 . 2 0 1 3

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）

押見 幸雄

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

4 T

4 1 3 9

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	A & KR 10-2012-0088651 A JP 2012-051791 A (住友化学株式会社) 2012.03.15, 請求項 1, 【0 0 3 4】, 図 2 & US 2013/0049269 A1 & EP 2573061 A1 & WO 2011/145445 A1 & CN 102884020 A	1 - 8