(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4 月24 日 (24.04.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/047558 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 39/20 (2006.01) *F01N 3/02* (2006.01)
B01D 46/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/068874

(22) 国際出願日: 2007 年9 月27 日 (27.09.2007)

(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2006-265107 2006 年9 月28 日 (28.09.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社 **(HITACHI METALS, LTD.)** [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦１丁目２－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 諏訪部 博久 **(SUWABE, Hirohisa)** [JP/JP]; 〒3214367 栃木県真岡市鬼怒ケ丘１１番地 日立金属株式会社素材研究所内 Tochigi (JP). 大坪 靖彦 **(OHTSUBO, Yasuhiko)** [JP/JP]; 〒8000393 福岡県京都郡苅田町長浜町３５番地 日立金属株式会社九州工場内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 高石 橘馬 **(TAKAISHI, Kitsuma)**; 〒1620825 東京都新宿区神楽坂６丁目６７ 神楽坂ＦＮビル５階 Tokyo (JP).

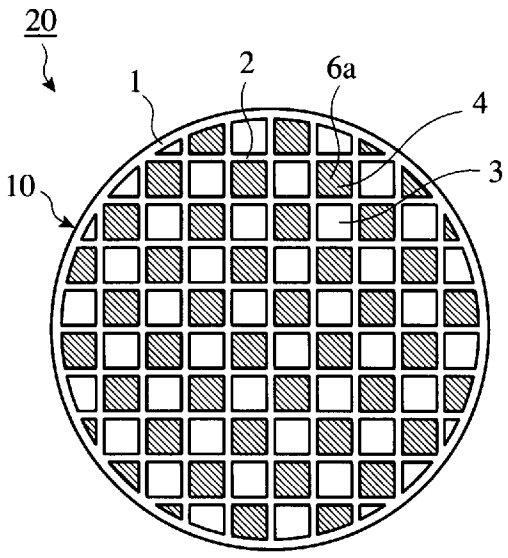
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,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

(54) Title: CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE AND PROCESS FOR PRODUCING CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: セラミックハニカム構造体及びセラミックハニカム構造体の製造方法



(57) Abstract: A ceramic honeycomb structure having many channels surrounded by porous partition walls, characterized in that the partition walls have a porosity of 55-70%, an average pore diameter of 10-40 μm, an areal proportion of recessed parts (CR) [proportion of the area of recessed parts projected on an average plane determined from the recesses and protrusions of the partition wall surface by the least squares method, the recessed parts being parts depressed from the average plane] of 0.32-0.6, and an average depth of the recessed parts (H_{recess}) [average depth of the recessed parts based on the average plane] of 0.02-0.1 mm.

(57) 要約: 多孔質隔壁により囲まれた多数の流路を有するセラミックハニカム構造体であって、前記隔壁が55～70%の気孔率及び10～40μmの平均細孔径を有し、凹部面積割合CR［隔壁表面の凹凸から最小二乗法で求めた平均面よりも凹部分の平均面への投影面積の割合］が0.32～0.6であり、凹部平均深さH凹［前記平均面に対する凹部の深さの平均値］が0.02～0.1 mmであることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

WO 2008/047558 A1

明 細 書

セラミックハニカム構造体及びセラミックハニカム構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、主に、ディーゼル機関から排出される排気ガス中の粒子状物質を捕集、浄化するセラミックハニカムフィルタとして好適に用いることができるセラミックハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジンの排気ガス中には、炭素(煤等)及び高沸点炭化水素を主成分とする微粒子(Particulate Matter)が含まれており、これが大気中に放出されると人体や環境に悪影響を与えるおそれがある。このため、ディーゼルエンジンの排気管の途中に、微粒子を除去し排気ガスを浄化するためのセラミックハニカムフィルタ(以下「ハニカムフィルタ」ともいう)を装着することが従来から行われている。図1(a)及び図1(b)に示すように、ハニカムフィルタ20は、多数の流路3,4を形成する多孔質隔壁2と外周壁1とからなるセラミックハニカム構造体10(以下「ハニカム構造体」ともいう)と、流路3,4の両端面8, 9を市松模様に交互に封止する封止部6a, 6bとからなる。排気ガスは点線矢印で示すように流出側封止流路3より流入し、隔壁2を通過し、流入側封止流路4より排出される。排気ガスが隔壁表面及び内部に設けられた細孔を通過する際に、微粒子状物質が隔壁表面及び細孔中に捕らえられる。

[0003] 隔壁2に微粒子が捕集され続けると隔壁の細孔が目詰まりし、圧力損失を増加させる。堆積した微粒子をバーナーやヒータ等により燃焼させることで、ハニカムフィルタを再生することができる。又は、逆洗エアにより粒子状物質を吹き落とした後に燃焼して、ハニカムフィルタの再生が行われる。近年ハニカムフィルタ20の隔壁2や隔壁2に形成した細孔(図示せず)に白金属金属触媒と活性アルミナなどの高比表面積材料等からなる触媒物質を担持させることにより、捕集した粒子状物質を連続的に燃焼させる方法、又はハニカムフィルタの上流側にて排気ガス中に未燃燃料を噴射、燃焼させ、捕集した粒子状物質を燃焼させる方法などが採用されるようになってきた。

[0004] 上記ハニカムフィルタ20には、粒子状物質の捕集効率が高いことと、捕集時間が長

いこと、圧力損失が低いことが要求され、中でも、捕集時間(一定圧力損失以下で粒子状物質を捕集できる時間)はできるだけ長い方が好ましい。捕集時間が短いと捕集した粒子状物質を電気ヒータやバーナーによる加熱、又は燃料の噴射等の方法で、頻雑に燃焼除去する必要があり、加熱のためのエネルギーを多く使用し、ディーゼル機関の燃費効率が悪くなる。

[0005] 特開平7-163823号は、セル壁が45～60%の気孔率を有し、その表面から内部に向かって開口及び貫通する全細孔の比表面積M(m^2/g)と、そのフィルタ表面における表面粗さN(μm)との関係が1000M＋85N≧530である多孔質セラミックハニカムフィルタを開示しており、このような形状を有することにより、捕集時間が長くなり再生回数を少なくできると記載している。特開平7-163823号は、粒度の細かいなタルクと粒度の荒いシリカを組み合わせて用いることにより、表面に位置する粗いシリカが表面粗さ(N)を増加し、細かいタルクが全体的に小孔を増加させ細孔比表面積(M)を増加させると記載している。しかしながら、捕集時間が短くなるという問題に対しては未だ不十分であり、特に近年、排気ガス中の粒子状物質は、ディーゼルエンジンの改良(高圧燃料噴射)により、粒子状物質が小径化・均一化しているため、実際に粒子状物質が堆積すると圧力損失の上昇の割合が大きく、捕集時間が短くなるという問題の発生することがあった。

[0006] 特開平8-931号は、40～55%の気孔率及び5～50μmの平均細孔径を有し、表面のValley Level(表面粗さ測定による平均面より低い部分の表面細孔面積率の値)が20%以下であるハニカムフィルタを開示しており、このフィルタは表面に捕集された微粒子の剥離性が良いため、逆洗エアによる再生効率が良く、長時間の使用によっても圧力損失の上昇が少ないと記載している。特開平8-931号に記載のハニカムフィルタは、微粒子が優先的に捕集される表面粗さ測定による平均面よりも低い部分が小さくなるため、逆洗時に捕集微粒子の剥離性は良くなるものの、そもそも微粒子が捕集される部分が小さいため、粒子状物質が堆積すると、圧力損失の急激な上昇を招くことがあった。特に近年、排気ガス中の粒子状物質は、ディーゼルエンジンの改良(高圧燃料噴射)により、粒子状物質が小径化・均一化しているため、ハニカムフィルタへ堆積した粒子状物質による圧力損失上昇が、より起こりやすくなってきており、捕集時

間が短くなるという問題の解決に対しては不十分であった。

[0007] WO01/15877号は、隔壁厚さ0.3 mm及びセル密度200 cpsiのコージェライトハニカム構造体からなる微粒子除去フィルタにおいて、気孔率を大きくすることで前記Valley Levelを15%から30%にしたところ、通常の平面壁ハニカム構造体の場合には約5%、波壁ハニカム構造体の場合は約10%の捕集率の向上が見られたと記載している。しかしながら30%程度のValley Levelでは、捕集時間を長くするという課題に対しては未だ不十分であり、更に気孔率を大きくすると、ハニカム構造体の強度の低下を招くため、捕集時間を長くしつつ、高強度を有し、圧力損失が低いハニカムフィルタを得ることは困難である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って本発明の目的は、粒子状物質を捕集した際のハニカムフィルタの圧力損失上昇を軽減することにより、捕集時間を確実に長くすることができ、かつ高強度を有するハニカムフィルタに好適なセラミックハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、セラミックハニカム構造体の隔壁の気孔率、平均細孔径及び表面形状を特定の範囲に規定することにより、ハニカムフィルタの圧力損失上昇を軽減でき、捕集時間を長くすることができることを見出し、本発明に想到した。

[0010] すなわち、本発明のセラミックハニカム構造体は、多孔質隔壁により囲まれた多数の流路を有するセラミックハニカム構造体であって、前記隔壁が55～70%の気孔率及び10～40μmの平均細孔径を有し、凹部面積割合CR[隔壁表面の凹凸から最小二乗法で求めた平均面よりも凹部分の平均面への投影面積の割合]が0.32～0.6であり、凹部平均深さH凹[前記平均面に対する凹部の深さの平均値]が0.02～0.1 mmであることを特徴とする。

[0011] 前記CRは0.4～0.5であるのが好ましい。前記H凹は0.03～0.06 mmであるのが好ましい。

[0012] 前記隔壁は1～8×10^{-12} m^2の通気度を有するのが好ましい。前記隔壁は60～70%の気孔率及び15～30μmの平均細孔径を有するのが好ましい。前記隔壁の流路方向の40～800℃の間における熱膨張係数は4～15×10^{-7}/℃であるのが好ましい。

[0013] セラミックハニカム構造体を製造する本発明の方法は、コーディエライト化原料粉末に造孔材を混合、混練して坏土を得、前記坏土を成形後、乾燥、焼成するセラミックハニカム構造体の製造方法であって、前記コーディエライト原料粉末がBET比表面積1～3 m^2/g、アスペクト比1.2～5であるシリカ粉末を5～20質量%含有し、前記造孔材が平均粒径40～80μmの発泡済み発泡樹脂であり、前記コーディエライト化原料粉末100質量部に対して前記発泡済み発泡樹脂を6～15質量部添加することを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁表面に凹凸が形成されており、かつ凹部の割合及び凹部の深さが適切な範囲になっているため、粒子状物質を捕集した際のハニカムフィルタの圧力損失上昇が軽減でき、もってハニカムフィルタの捕集時間の延長を可能にするとともに、ハニカムフィルタの強度を向上する。

図面の簡単な説明

[0015] [図1(a)]本発明のセラミックハニカムフィルタの一例を流路に垂直に示す模式断面図である。

[図1(b)]本発明のセラミックハニカムフィルタの一例を流路に平行に示す模式断面図である。

[図2]実施例3のセラミックハニカム構造体の表面の凹凸を測定した結果を示す図である。

[図3]従来のセラミックハニカム構造体の隔壁に形成された気孔の断面を示す模式図である。

[図4]本発明のセラミックハニカム構造体の隔壁に形成された気孔の断面を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0016] [1] セラミックハニカム構造体

本発明のセラミックハニカム構造体は、多孔質隔壁により囲まれた多数の流路を有するセラミックハニカム構造体であって、前記隔壁が55～70%の気孔率及び10～40μmの平均細孔径を有し、凹部面積割合CR[隔壁表面の凹凸から最小二乗法で求めた平均面よりも凹部分の平均面への投影面積の割合]が0.32～0.6であるとともに、凹部平均深さH凹[前記平均面に対する凹部の深さの平均値]が0.02～0.1 mmである。このような形状を有することにより、粒子状物質を捕集した際の圧力損失の上昇を軽減することができ、かつ高強度のハニカム構造体を得ることができる。

[0017] (1)凹部面積割合、凹部平均深さ及び凸部平均高さ

凹部面積割合及び凹部平均深さの測定方法について以下に説明する。3次元表面粗さ測定機により、隔壁表面の任意の0.8 mm×0.8 mmの領域に対し、先端R2μm及び先端角度60° の触針を走査し、x、y方向ともに2μmごとに合計16万箇所の表面の凹凸データを測定する。これらのデータから最小二乗法により平均面を求め、この平均面よりも凹部分の平均面への投影面積の合計を測定面積(0.8^2mm^2)で除した値を凹部面積割合CR(Concave Ratio)とする。すなわちCR＝[隔壁表面の凹凸から最小二乗法で求めた平均面よりも凹部分の平均面への投影面積の割合]である。例えばCRが0.3とは、特開平8-931号及びWO01/15877号に記載のValley Levelが30%にほぼ相当する。また凹部平均深さH凹とは、前記測定面積(0.8 mm×0.8 mm)内での、前記平均面からの凹部の深さの平均値である。

[0018] 隔壁表面の凹部面積割合CRを0.32～0.6、凹部平均深さH凹を0.02～0.1 mmの範囲にすることにより、隔壁表面に粒子状物質を捕集するのに適した凹部が形成され、粒子状物質を捕集した際の圧力損失の上昇を軽減することができる。

[0019] CRが0.32未満である(前記平均面からの凹部の面積割合が小さくなる)と、粒子状物質を捕集した際に凹部に粒子状物質が詰まりやすくなり、圧力損失の上昇を軽減する効果が得られない。CRが0.6を越える(前記平均面からの凹部の面積割合が増える)と凹部の開口寸法が大きくなるため、ハニカム構造体の強度が低下して、実質的にハニカムフィルタとして使用できなくなる。より好ましいCRの範囲は0.35～0.5であり、最も好ましくは0.4～0.5である。

[0020] CRが大きいということは、単に細孔による隔壁表面の開口面積率が大きいこととは

異なる。図3及び図4に細孔の断面形状を模式的に示す。平均面23は、凸部21及び凹部22の各測定点の自乗和が最小になる面である。CRは平均面上に投影した凹部22の占める面積率(a1、a2・・・の和)である。一方隔壁表面の開口面積率は、表面24における開口部の面積率(b1、b2・・・の和)である。例えば図3に示すように、隔壁表面の開口面積率が大きくてもCRが小さい場合には、粒子状物質は細孔内部に侵入しやすいものの、CRが小さいために細孔の深い部分で粒子状物質が詰まりやすく、圧力損失が早期に上昇する。これに対して本発明のセラミックハニカム構造体は、図4に示すように、CRを大きくしたため、細孔内部で粒子状物質が詰まりにくくなり、圧力損失の上昇を軽減する効果を有する。

[0021] 本発明の最も特徴となる点は、従来CRを0.3以上にするためには80%程度の高い気孔率を有する隔壁を形成する必要があったが、70%以下の比較的低い気孔率を有する隔壁であるにもかかわらず0.3以上のCRが得られた点である。これによりセラミックハニカム構造体の強度を低下させないで圧力損失の上昇を軽減することができる。このようなハニカム構造体を得るためには、セラミック原料のうち焼成過程の比較的低温度で溶融するセラミック原料(例えばコーディエライトの場合はシリカ粉末)として、BET比表面積が1～3 m^2/gと大きく、アスペクト比が1.2～5と大きいものを選択し、造孔材として平均粒径が40～80 μ mの発泡済み発泡樹脂を選択することで達成できる。

[0022] H凹が0.02 mm未満であると凹部が浅すぎるため、粒子状物質を捕集した際の圧力損失の上昇を軽減する効果が得られない。H凹が0.1 mmを越えると隔壁表面の凹部が深すぎるため、凹部の先端を起点として強度が低下する。より好ましいH凹の範囲は0.03～0.06 mmである。

[0023] セラミックハニカム構造体において、凸部平均高さH凸[前記平均面に対する凸部の高さの平均値]は、排気ガスが流路内を進入する際の抵抗を低く押さえる観点から、0.1 mm以下であるのが好ましい。

[0024] (2)気孔率及び平均細孔径

本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁が55～70%の気孔率及び10～40 μ mの平均細孔径を有することにより、粒子状物質を捕集する前の初期状態でのハニカ

ムフィルタの圧力損失を低くすることができる。隔壁の気孔率が55%未満であると初期状態でのハニカムフィルタの圧力損失が高くなり、70%を越えるとハニカム構造体の強度が低下する。より好ましい気孔率の範囲は60～70%である。また平均細孔径が10μm未満になると初期状態でのハニカムフィルタの圧力損失が高くなり、40μmを越えるとセラミックハニカム構造体の強度が低下する。より好ましい平均細孔径の範囲は15～30μmである。

[0025] (3)通気度

セラミックハニカム構造体において、隔壁は1～8×10^{-12} m^2の通気度を有するのが好ましい。隔壁がこの範囲の通気度を有すると、初期状態でのハニカムフィルタの圧力損失をより低くでき、更に粒子状物質を捕集した際の圧力損失の上昇を軽減することができる。通気度は3～7×10^{-12} m^2であることがより好ましい。本発明において通気度は、式(1)に基づいて求めた値である。

$k=(\eta QT)/(\Delta PA)$ ・・・式(1)

ここでkは通気度(m^2)、ηは室温における空気の粘度(MPa秒)、Tは試料厚さ(m)、Qは試料通過する空気流量(m^3)、Aは試料面積(m^2)、及びΔPは試料の厚さ方向圧力差(MPa)である。通気度kは、セラミックハニカムフィルタから切り出した隔壁試料をホルダーにセットして、試料の両面間に空気圧差を加え、隔壁を通過する空気流量を計測して求めることができる。

[0026] (4)熱膨張係数

セラミックハニカム構造体において、隔壁の流路方向の40～800℃間における熱膨張係数は4～15×10^{-7}/℃であるのが好ましい。このような熱膨張係数を有するセラミックハニカム構造体はきわめて優れた耐熱衝撃性を示し、急激な温度変化に対しても破損するおそれがほとんどない。更に好ましい隔壁の流路方向の40～800℃間における熱膨張係数は5～12×10^{-7}/℃である。

[0027] (5)隔壁厚さ及びピッチ

セラミックハニカム構造体の隔壁厚さは0.1～0.5 mmが好ましい。隔壁厚さが0.1 mm未満では、隔壁が気孔率55～70%の多孔質体であることから、ハニカム構造体の強度が低下する。一方、隔壁厚さが0.5 mmを超えると、たとえ隔壁の気孔率が55～70

%の高気孔率であっても、排気ガスに対する隔壁の通気抵抗が大きくなるため、ハニカムフィルタの圧力損失が大きくなる。より好ましい隔壁厚さは、0.2～0.4 mmである。

[0028] 隔壁のピッチは1～3 mmであるのが好ましい。隔壁のピッチが1 mm未満であるとハニカム構造体の入口の開口面積が小さくなるため、ハニカムフィルタ入口の圧力損失が大きくなり、3 mmを越えるとフィルタの面積が小さくなって、粒子状物質の捕集量が減少する。

[0029] (6)流路の形状

セラミックハニカム構造体の隔壁で区画された流路の形状には特に制限はないが、製作上の観点から三角形、四角形、六角形、及び円形のうちいずれかの形状が好ましい。ハニカム構造体の強度及びフィルタ面積の観点から、四角形の流路が好ましい。隔壁が湾曲していると排気ガスが流路内を通過する際の流路抵抗が大きくなるため、隔壁は平面であるのが好ましい。流路に垂直な断面において、1つの流路を構成する複数の隔壁が交差する点を直線で結んだ線と、形成された隔壁の中心線との差の最大値(最大振幅)が、隔壁厚さに対して100%未満であるのが好ましい。最大振幅は隔壁厚さに対して50%未満であるのがより好ましく、30%未満であるのが更に好ましい。

[0030] (7)材料

セラミックハニカムフィルタの隔壁及び封止部を構成する材料としては、本発明が主にディーゼルエンジンの排気ガス中の微粒子物質を除去する目的で使用されるため、耐熱性に優れた材料を使用することが好ましい。具体的には、コーディエライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、サイアロン、炭化珪素、チタン酸アルミニウム、窒化アルミニウム及びLASからなる群から選ばれた少なくとも1種を主結晶とするセラミック材料を用いることが好ましい。コージェライト又はチタン酸アルミニウムを主結晶とする材料は、安価で耐熱性、耐食性に優れ、また低熱膨張であることから特に好ましく、中でもコージェライトが最も好ましい。隔壁と封止部を構成する材料は異なっていても構わないが、隔壁と封止部の熱膨張係数の違いによって発生する応力を低減させるためには同一であるのが好ましい。

[0031] [2]製造方法

本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法の一例について説明するが、本発明はこれに限定されるわけではない。まず、焼成することによって、コーディエライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、サイアロン、炭化珪素、チタン酸アルミニウム、窒化アルミニウム及びLAS等の材質となる坏土を作成する。この坏土は例えばコーディエライト化原料粉末等に、水、バインダー及び造孔材を加えて混練して形成する。得られた坏土を公知のハニカム構造成形用口金を用いて押出し成形後、乾燥しハニカム構造の乾燥体を製造する。

[0032] 得られたハニカム構造の乾燥体は、周縁部を加工除去した後、焼成を行い、セラミックハニカム構造体を得る。周縁部の加工除去により、ハニカム構造体の外周部には、外部に開口してほぼ軸方向に延びる凹溝を有する。セラミックハニカム構造体の両端部の所望の流路に目封止材スラリーを充填して焼成し、目封止部と隔壁を一体化する。ここで隔壁と目封止部との焼成は同時に行ってもよい。更に、セラミックハニカム構造体の外周部に有する凹溝に、例えば隔壁と同材質のセラミック骨材と無機バインダーからなる外周壁用コート材を充填及び塗布し外周壁部を形成し、必要に応じて焼成操作を行い、隔壁と外周壁部を一体化させることによりセラミックハニカムフィルタを得る。

[0033] 周縁部の加工除去は、ハニカム構造の乾燥体を焼成した後で、円筒研削盤を用いて行うこともできる。このように、押出し成形時に変形しやすい周縁部を加工除去した後に、セラミック骨材と無機バインダーからなる外周壁部を形成することにより、高い強度を有するセラミックハニカムフィルタが得られ、ディーゼル機関に搭載された場合でも高い耐久性が確保できる。

[0034] 55～70%の気孔率及び10～40μmの平均細孔径を有し、表面の凹部面積割合CRが0.32～0.6であり、凹部平均深さH凹が0.02～0.1 mmである隔壁を有するセラミックハニカム構造体は、特定の形状を有するセラミック原料粉末、例えばハニカム構造体がコーディエライト質の場合は、特定の形状を有するシリカ粉末と、造孔材として平均粒径が40～80μmの発泡済み発泡樹脂を使用することにより得られる。シリカ粉末は焼成時に比較的低温域で溶融するため、粉末の形状に応じた細孔が形成する。BET比表面積が1～3 m^2/g、アスペクト比が1.2～5の形状を有するシリカ粒子を、前記コ

ーディエライト原料粉末に対して5～20重量％添加することにより、隔壁表面に粒子状物質の捕集に有効な凹部が形成される。シリカ粉末としては石英、クリストバライト、溶融シリカ等が使用できるが、凹部を有効に形成する観点からは、溶融シリカが好ましい。

[0035] 発泡済み発泡樹脂は平均粒径40～80μmのものをセラミック原料100質量部に対して6～15質量部添加する。この発泡済み発泡樹脂をシリカ粉末と組み合わせて用いることで、70％以下の比較的低い気孔率と0.3以上の大きいCRを同時に達成できる。

[0036] セラミックハニカム構造体がコーディエライトを主結晶とする場合は、5～25μmの平均粒径を有するシリカ、8～15μmの平均粒径を有するタルク、及び4～20μmの平均粒径を有するアルミナを用いると好適である。特にアルミナ粉末は、0.5～10μmの粒径域と10～80μmの粒径域とにそれぞれ、粒径分布（体積基準）のピーク(極大値)を1つ以上有するのが好ましい。

[0037] このような構成のセラミック原料を用いることにより、隔壁表面に凹凸を有し、かつ凹部の割合が適切なセラミックハニカム構造体が得られる。

[0038] 本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0039] 実施例1

コーディエライト化原料粉末として、表1及び表2に示すカオリン、タルク、シリカA(溶融シリカ)、アルミナ及び水酸化アルミニウム粉末を表3に示す配合Aで秤量した。これらのコーディエライト化原料粉末100質量部に対して、造孔材として平均粒径60μmの発泡済み発泡樹脂を6質量部加え、更にバインダーとしてメチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロースを加えて、乾式で十分混合した後、水を添加して混練し可塑化したセラミック杯土を作製した。ここで粉末の比表面積はBET法、平均粒径はレーザ回折法で測定した。アスペクト比はSEM写真から任意の粉末10個の長径と短径を測定し、長径/短径の平均値として算出した。この坏土を押出し成形、切断及び乾燥して、ハニカム構造を有する乾燥体を得た。この乾燥体の周縁部を加工除去し、最外周部にほぼ軸方向に延びる凹溝を有するハニカム構造の乾燥体を得た後、バッチ炉で1400℃で焼成してセラミックハニカム構造体を得た。このセラミックハ

ニカム構造体は、外部に開口してほぼ軸方向に延びる凹溝を有し、外径は265 mm、全長は304 mm、隔壁厚さ0.3 mm、及び隔壁ピッチは1.5 mmであった。

[0040] [表1]

セラミック材料	比表面積 (m^2/g)	平均粒径 (μm)
カオリン	15	3
タルク	6	13
アルミナ(1)	4	8
水酸化アルミニウム	5	2.7

注(1):粒度分布におけるピーク位置は5 μ m及び20 μ mであった。

[0041] [表2]

シリカ	比表面積 (m^2/g)	アスペクト比	平均粒径 (μm)
シリカA	2.2	3.5	20
シリカB	4.5	4.2	6
シリカC	0.6	1.1	46

[0042] [表3]

セラミック材料	配合比(質量%)				
	配合A	配合B	配合C	配合D	配合E
カオリン	7.6	18.9	10.4	7.6	7.6
タルク	41.0	40.8	41.0	41.0	41.0
アルミナ	22.8	19.2	22.0	22.8	22.8
水酸化アルミニウム	11.1	9.3	10.6	11.1	11.1
シリカA	17.5	11.8	16	—	—
シリカB	—	—	—	17.5	—
シリカC	—	—	—	—	17.5

[0043] 得られたセラミックハニカム構造体の両端部の所望の流路にコーディエライト化原料からなる目封止材スラリーを充填して1400℃で目封止部の焼成を行い、目封止部と隔壁を一体化した。更に、セラミックハニカム構造体の外周部に形成された凹溝に、平均粒径15μmのコーディエライト骨材とコロイダルシリカからなる外周壁用コート材を充填及び塗布して外周壁部を形成した後、乾燥して、隔壁と外周壁部を一体化させることにより外径267 mm及び全長304 mm(フィルタ容積17 L)のセラミックハニカムフィルタを得た。

[0044] 実施例2～5

造孔材として平均粒径60μmの発泡済み発泡樹脂をそれぞれ8質量部、10質量部、12質量部及び14質量部使用した以外は実施例1と同様にして、実施例2、3、4及び5のセラミックハニカムフィルタを得た。

[0045] 実施例6及び7

セラミックス原料粉末の配合比を、表3に示す配合B及び配合Cとした以外は実施例3と同様にして実施例6及び7のセラミックハニカムフィルタを得た。

[0046] 比較例1及び2

造孔材として平均粒径60μmの発泡済み発泡樹脂をそれぞれ5質量部及び16質量部使用した以外は実施例1と同様にして、比較例1及び2のセラミックハニカムフィルタを得た。

比較例3及び4

シリカA粉末に代えて、それぞれシリカB粉末及びシリカC粉末を用いた以外は実施例2と同様にして比較例3及び4のセラミックハニカムフィルタを得た。

[0047] 比較例5及び6

平均粒径60μmの発泡済み発泡樹脂に代えて、比較例5では平均粒径20μmのグラファイト粉末を40質量部、比較例6では平均粒径86μmの発泡済み発泡樹脂を8質量部使用した以外は実施例2と同様にしてセラミックハニカムフィルタを得た。

[0048] 比較例7

特開平8-931号に記載の実施例13を模して、42～56重量%のSiO_2、30～45重量%のAl_2O_3及び12～16重量%のMgOのコーディエライト組成となるように、平均粒径10μ

mのタルク、平均粒径40μmのシリカ、平均粒径3μmのカオリン、平均粒径1.8μmのアルミナ、及びその他のコーディエライト化原料を調合し、この混合物にグラファイトを20重量%加え、更にメチルセルロース、界面活性剤、水を加えて混合及び混練し、押出し成形した後乾燥して、ハニカム構造の乾燥体を得た。その後は、実施例1と同様にして、乾燥体の周縁部を加工除去し、1400℃で焼成した後、目封止部及び外周壁部を形成して外径は267 mm、全長は304 mm(フィルタ容積17 L)、隔壁厚さ0.3 mm及び隔壁ピッチ1.5 mmの比較例7のセラミックハニカムフィルタを得た。

[0049] 実施例1～7及び比較例1～7のセラミックハニカムフィルタに対して圧力損失の評価を行った。圧力損失は、圧力テストスタンドで、流入側と流出側の差圧を測定し、以下の基準で評価した。

実用的に許容される値より遥かに低い場合(合格)・・・◎

実用的に許容される値以下である場合(合格)・・・○

実用的に許容される圧力損失を超える場合(不合格)・・・×

[0050] 更に、空気流量10 Nm^3/minで、粒径0.042μmのカーボン粉を3g/hの速度で投入し、カーボン粉投入前に対して、17g(フィルタ容積1Lあたりカーボン粉1g)投入した後の圧力損失の上昇率を次式により算出した。

圧力損失上昇率(%)＝100×{(カーボン1g/L投入後の圧力損失)-(カーボン投入前の圧力損失)}/(カーボン投入前の圧力損失)

捕集圧力損失の評価は、圧力損失上昇率によって以下の基準により行った。

15%以下の場合・・・◎

20%以下の場合(合格)・・・○

20%を越える場合(不合格)・・・×

[0051] セラミックハニカムフィルタから試験片を切り出し、気孔率、平均細孔径、凹部面積割合CR[隔壁表面の凹凸から最小二乗法で求めた平均面よりも凹部分の平均面への投影面積の割合]、凹部平均深さH凹[前記平均面に対する凹部の深さの平均値]、凸部平均高さH凸[前記平均面に対する凸部の高さの平均値]、隔壁の通気度、隔壁の流路方向の40～800℃の間における熱膨張係数及びA軸圧縮強度を測定した。

[0052] 気孔率及び平均細孔径は、水銀圧入法によりMicromeritics社製オートポアIIIを使

用して行った。セラミックハニカムフィルタから切り出した小片を試験片として測定セル内に収納し、セル内を減圧した後、水銀を導入して加圧し、このときの圧力と試料内に存在する細孔中に押し込まれた水銀の体積との関係から、細孔径と累積細孔容積の関係を求めた。水銀を導入する圧力は0.5 psi(0.35×10^{-3} kg/mm^2)であり、接触角＝130° 及び表面張力484 dyne/cmを用いて細孔径を算出した。気孔率は、全細孔容積の測定値から、コージェライトの真比重を2.52 g/cm^{3}として、計算によって求めた。

[0053] 凹部面積割合CR、凹部平均深さH凹及び凸部平均高さH凸は以下の方法で測定した。ミツトヨ製3次元表面粗さ測定機により、隔壁表面の任意0.8 mm×0.8 mmの領域に対し、先端R2μm及び先端角度60° の触針を触針荷重85mgfで走査し、x、y方向ともに2μmごとに合計16万箇所の表面の凹凸データを測定した。この凹凸データから最小二乗法により平均面を求め、この平均面よりも凹部分の平均面への投影面積を測定面積(0.8 mm×0.8 mm)で除した値をCR(ConcaveRatio)とした。H凹は前記測定面積(0.8 mm×0.8 mmの領域)内での、前記平均面からの凹部の深さの平均値であり、H凸は、前記測定面積(0.8 mm×0.8 mmの領域)内での、前記平均面からの凸部の高さの平均値である。図2に、実施例3で得られた隔壁表面の平均面で切断したときの凸部21と凹部22とを示す。

[0054] 隔壁の通気度は、Porous Materials社製パームポロメーターを用いて測定した。通気度kは、セラミックハニカムフィルタから切り出した隔壁試料をホルダーにセットして、試料の両面間に空気圧差を加え、隔壁を通過する空気流量を計測して求めた。

[0055] 熱膨張係数の測定は、4.8 mm×4.8 mm×50 mmの寸法で長手方向がセラミックハニカム構造体の流路に沿った試験片を熱機械分析装置に設置して行った。熱膨張係数は、40℃と800℃の間の平均値として求めた。

[0056] A軸圧縮強度の測定は、社団法人自動車技術会が定める規格M505-87「自動車排気ガス浄化触媒用セラミックモノリス担体の試験方法」に従って行った。

[0057] 細孔比表面積M(m^2/g)は、上記Micromeritics社製オートポアIIIにより、気孔率及び平均細孔径とともに求めた。一方の隔壁表面における表面粗さは、表面粗さ計により求めた。

[0058] 隔壁最大振幅は、流路に垂直な断面において、1つの流路を構成する複数の隔壁が交差する点を直線で結んだ線と、形成された隔壁の中心線との差の最大値(最大振幅)を1流路当たり4ケ所×5流路について測定し、全部で20ケの測定データを平均して求めた。

これらの結果を表4に示す。

[0059] [表4]

例番号	セラミックス配合	造孔材	
		種類	添加量(質量部)
実施例1	配合A	60μmの発泡樹脂(1)	6
実施例2	配合A	60μmの発泡樹脂(1)	8
実施例3	配合A	60μmの発泡樹脂(1)	10
実施例4	配合A	60μmの発泡樹脂(1)	12
実施例5	配合A	60μmの発泡樹脂(1)	14
実施例6	配合B	60μmの発泡樹脂(1)	10
実施例7	配合C	60μmの発泡樹脂(1)	10
比較例1	配合A	60μmの発泡樹脂(1)	5
比較例2	配合A	60μmの発泡樹脂(1)	16
比較例3	配合D	60μmの発泡樹脂(1)	8
比較例4	配合E	60μmの発泡樹脂(1)	8
比較例5	配合A	グラファイト粉末	40
比較例6	配合A	86μmの発泡樹脂(2)	8
比較例7	特開平8-931号に記載の配合	グラファイト粉末	20

注(1):平均粒径60μmの発砲済み発泡樹脂

(2):平均粒径86μmの発砲済み発泡樹脂

[0060] 表4(続き)

例番号	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	CR	H凹(mm)	通気度 (10^{-12} m^2)
実施例1	55	13	0.32	0.023	2.8
実施例2	60	19	0.35	0.052	3.3
実施例3	63	24	0.49	0.039	3.5
実施例4	66	28	0.51	0.057	3.7
実施例5	70	38	0.53	0.098	7.2
実施例6	62	21	0.40	0.033	2.9
実施例7	63	23	0.50	0.046	3.1
比較例1	53	9	0.30	0.023	2.1
比較例2	72	42	0.56	0.085	8.1
比較例3	60	16	0.24	0.029	9.6
比較例4	60	30	0.63	0.087	5.5
比較例5	58	14	0.38	0.015	7.0
比較例6	60	42	0.53	0.110	8.2
比較例7	55	18	0.26	0.015	2.4

[0061] 表4(続き)

例番号	熱膨張係数 (10^{-7}/℃)	圧力損失	圧力損失上昇率	A軸圧縮強度(MPa)	隔壁最大振幅(%)
実施例1	7	○	○	4.3	2
実施例2	8	◎	○	4.2	5
実施例3	8	◎	◎	3.9	8
実施例4	8	◎	◎	3.6	15
実施例5	7	◎	◎	3.0	23
実施例6	6	○	◎	4.0	15
実施例7	6	○	◎	4.1	12
比較例1	7	×	○	4.6	3
比較例2	7	◎	◎	1.8	31
比較例3	7	○	×	4.5	18
比較例4	9	◎	◎	2.0	8
比較例5	7	○	×	4.1	4
比較例6	11	◎	○	1.9	11
比較例7	3	×	×	4.7	3

[0062] 表4に示すように、本発明のセラミックハニカム構造体から形成された実施例1～7のセラミックハニカムフィルタは、隔壁の気孔率が55～70%、平均細孔径が10～40μmであって、凹部面積割合CRが0.32～0.6、及びH凹が0.02～0.1 mmであることから、カーボン捕集圧損が低く、粒子状物質を捕集した際の圧力損失の上昇を軽減することができるとともに、3 MPa以上のA軸圧縮強度が得られた。これに対して比較例1のセラミックハニカムフィルタは気孔率が55%未満であるため圧力損失の評価結果が不合格(×)であり、比較例2のセラミックハニカムフィルタは気孔率が70%を越えたためA軸圧縮強度が低かった。比較例3及び7のセラミックハニカムフィルタはCRが0.32未満であるためカーボン捕集圧損が高く粒子状物質を捕集した際の圧力損失の上昇が大きかった。比較例4のセラミックハニカムフィルタはCRが0.6を越えたためA軸圧

縮強度が低かった。比較例5のセラミックハニカムフィルタはCRが0.32～0.6の範囲内であるもののH凹が0.02 mm以下であるため、カーボン捕集圧損が高く粒子状物質を捕集した際の圧力損失の上昇が大きかった。比較例6のセラミックハニカムフィルタはCRが0.32～0.6の範囲内であるもののH凹が0.1 mm以上であるためA軸圧縮強度が低かった。特開平8-931号に記載のセラミックハニカムフィルタは捕集圧損が高く粒子状物質を捕集した際の圧力損失の上昇が大きかった。

請求の範囲

[1] 多孔質隔壁により囲まれた多数の流路を有するセラミックハニカム構造体であって、前記隔壁が55～70%の気孔率及び10～40μmの平均細孔径を有し、凹部面積割合CR[隔壁表面の凹凸から最小二乗法で求めた平均面よりも凹部分の平均面への投影面積の割合]が0.32～0.6であり、凹部平均深さH凹[前記平均面に対する凹部の深さの平均値]が0.02～0.1 mmであることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

[2] 請求項1に記載のセラミックハニカム構造体において、前記CRが0.4～0.5であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

[3] 請求項1又は2に記載のセラミックハニカム構造体において、前記H凹が0.03～0.06 mmであることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

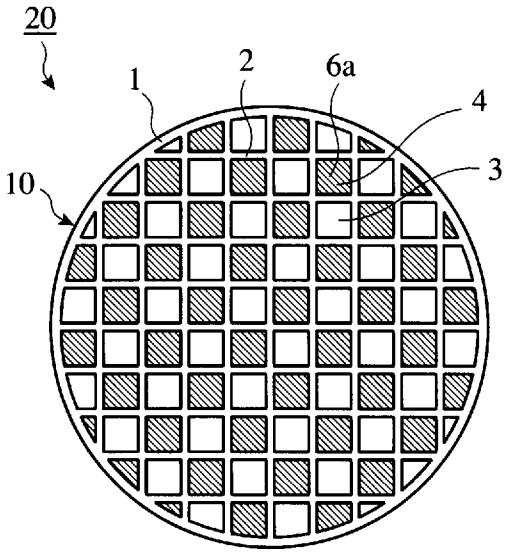
[4] 請求項1～3のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、前記隔壁が1～$8\times10^{-12}m^2$の通気度を有すること特徴とするセラミックハニカム構造体。

[5] 請求項1～4のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、前記隔壁が60～70%の気孔率及び15～30μmの平均細孔径を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。

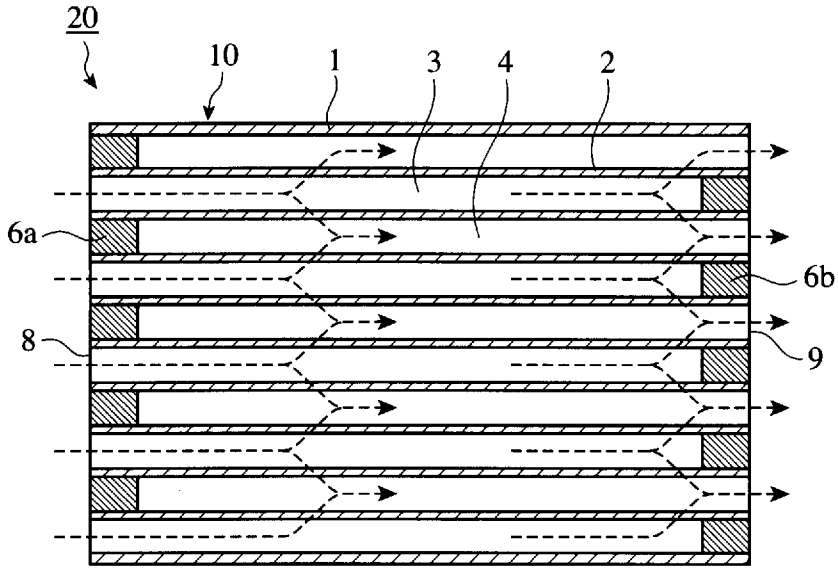
[6] 請求項1～5のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、前記隔壁の流路方向の40～800℃の間における熱膨張係数が4～15×10^{-7}/℃であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

[7] コーディエライト化原料粉末に造孔材を混合、混練して坏土を得、前記坏土を成形後、乾燥、焼成するセラミックハニカム構造体の製造方法であって、前記コーディエライト化原料粉末が、BET比表面積が1～3 m^2/g及びアスペクト比が1.2～5であるシリカ粉末を5～20重量%含有し、前記造孔材が平均粒径40～80μmの発泡済み発泡樹脂であり、前記コーディエライト化原料粉末100質量部に対して前記発泡済み発泡樹脂を6～15質量部添加することを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

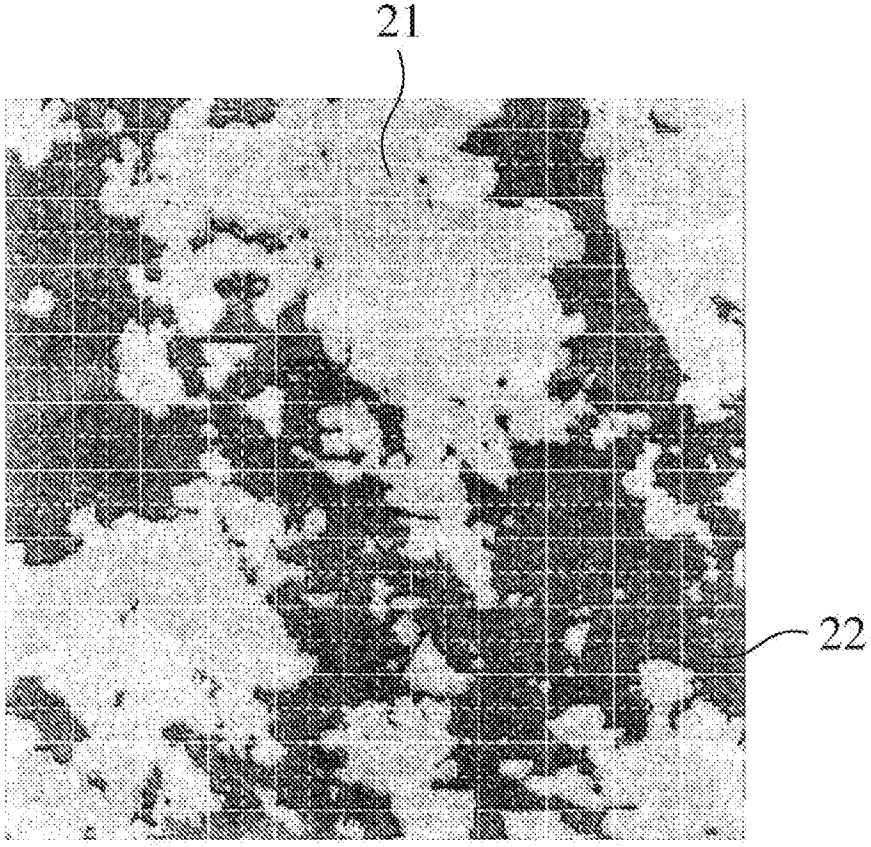
[図1(a)]



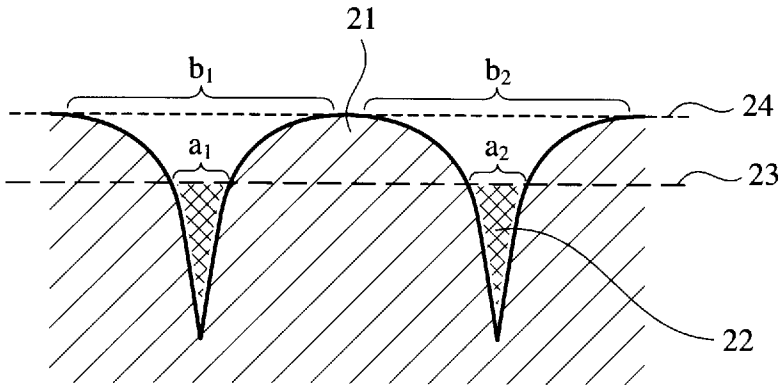
[図1(b)]



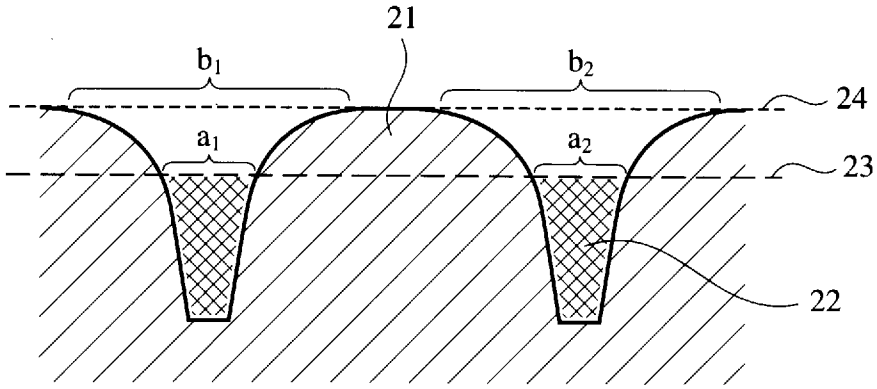
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/068874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D39/20(2006.01)i, *B01D46/00*(2006.01)i, *F01N3/02*(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)
B01D39/20, B01D46/00, F01N3/02, B01J21/00

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 1996-2007
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2001/015877 A1 (Nippon Glass Co., Ltd.), 08 March, 2001 (08.03.01), Claims; column 8, lines 5 to 14 & EP 1125704 A1 & CA 2347376 A	1-7
Y	JP 2003-40687 A (Nippon Glass Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims; Par. No. [0017] & EP 1298112 A1 & US 6818580 B2 & CN 1447781 A	1-7
Y	JP 2000-279729 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims (Family: none)	1-7

☒ 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
19 December, 2007 (19.12.07)	08 January, 2008 (08.01.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/068874

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 9-77573 A (Denso Corp.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; Par. Nos. [0010], [0011] & EP 753490 A1 & DE 69618862 T2	1-7
Y	JP 2002-326879 A (Nippon Glass Co., Ltd.), 12 November, 2002 (12.11.02), Claims; Par. Nos. [0016], [0027] to [0031]; table 1 & WO 2002/070434 A1 & US 6808663 B2 & EP 1277717 A1 & CN 1462262 A & PL 357045 A1	1-7
Y	JP 2001-340718 A (Nippon Glass Co., Ltd.), 11 December, 2001 (11.12.01), Claims (Family: none)	7
Y	JP 2002-119871 A (Kaneka Corp.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claims (Family: none)	7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６８８７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D39/20(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D39/20, B01D46/00, F01N3/02, B01J 21/00

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	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）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	WO 2001/015877 A1（日本硝子株式会社）2001.03.08, 特許請求の範囲, 第８欄第5-14行 & EP 1125704 A1 & CA 2347376 A	1-7
Y	JP 2003-40687 A（日本硝子株式会社）2003.02.13, 特許請求の範囲, 【0017】 & EP 1298112 A1 & US 6818580 B2 & CN 1447781 A	1-7
Y	JP 2000-279729 A（イビデン株式会社）2000.10.10, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-7

☑　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 １９．１２．２００７	国際調査報告の発送日 ０８．０１．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｑ　９６３２ 本間　友孝 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

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 9-77573 A (株式会社デンソー) 1997.03.25, 特許請求の範囲, 【0010】, 【0011】 & EP 753490 A1 & DE 69618862 T2	1-7
Y	JP 2002-326879 A (日本硝子株式会社) 2002.11.12, 特許請求の範囲, 【0016】, 【0027】-【0031】, 表１ & WO 2002/070434 A1 & US 6808663 B2 & EP 1277717 A1 & CN 1462262 A & PL 357045 A1	1-7
Y	JP 2001-340718 A (日本硝子株式会社) 2001.12.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2002-119871 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.04.23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7