

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年5月30日 (30.05.2003)

PCT

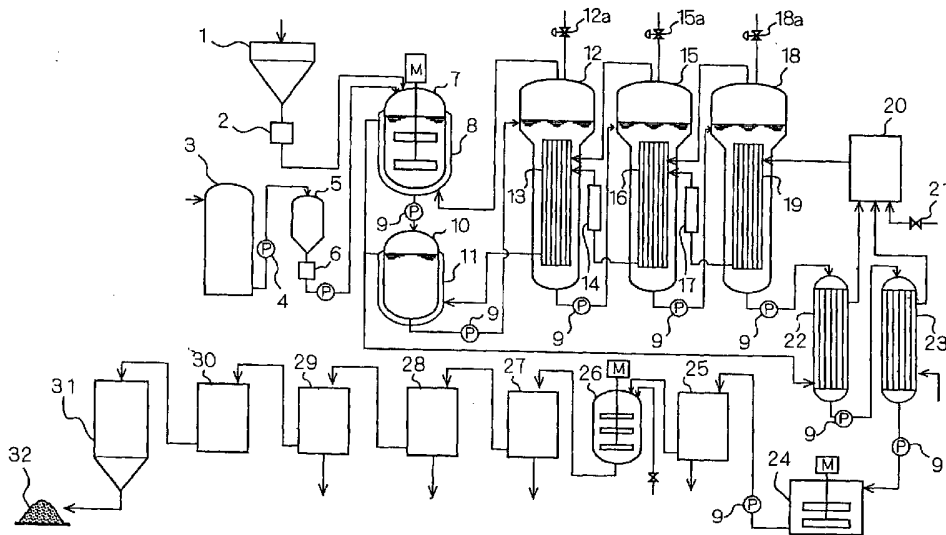
(10) 国際公開番号  
WO 03/043938 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 39/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12047
- (22) 国際出願日: 2002年11月19日 (19.11.2002)
- (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2001-352678  
2001年11月19日 (19.11.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本システムプロダクツ株式会社 (JAPAN SYSTEM PRODUCTS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目34番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青木 弘次
- (54) 代理人: 村田 幸雄 (MURATA, Yukio); 〒104-0028 東京都中央区八重洲2丁目6番5号八重洲5の5ビル3F 東知特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING ZEOLITE CONTINUOUSLY

(54) 発明の名称: ゼオライトを連続的に製造する方法及び装置



(57) Abstract: A method for producing zeolite continuously, which comprises admixing a solid containing aluminosilicate with an aqueous alkali solution, subjecting the resultant mixed fluid to continuous circulation, heating and evaporation by using multiple effect evaporators (12), (15), (18). It is preferred that the alkali concentration of the aqueous alkali solution is kept at a level of 3.6 N or more and the operation temperature is higher than 100°C and not higher than 200°C. The method allows the continuous production of zeolite without gradual reduction of the alkali concentration in the reaction system, and can be employed for producing zeolite continuously on a large scale with high efficiency and energy-saving.

[続葉有]



WO 03/043938 A1



特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類：  
— 国際調査報告書

---

(57) 要約:

ゼオライトの製造を省エネルギーで高効率、かつ大規模で連続的に実施する方法及び装置を提供する。

アルミノ珪酸塩を含む固形物をアルカリ水溶液と混合し、同混合物液を多重効用缶方式による循環加熱・蒸発缶（12）、（15）、（18）を用いて連続的に循環加熱・蒸発することにより、アルカリ濃度を低下させずにゼオライトを連続的に製造する。

アルカリ水溶液のアルカリ濃度を3.6規定以上に保ち、加熱温度は100℃を超え、かつ200℃以下の温度範囲で行なうことが好ましい。

## 明 細 書

## ゼオライトを連続的に製造する方法及び装置

## 発明の技術分野

本発明は、アルミノ珪酸塩を含む固形物からゼオライトを連続的に製造する方法及び装置に関する。

## 背景技術

従来、アルミノ珪酸塩を含む固形物からゼオライトを製造するには、前記固形物にアルカリ水溶液を加え加熱処理した後、生成したゼオライト混合物液から水溶液を分離し、洗浄及び乾燥処理してゼオライトを得ていた。また、加熱処理する反応工程はオートクレーブを用いていた。

一方、反応面からみると、アルカリ水溶液のアルカリ濃度は、装置構成材料の耐食面から3.5規定以下で操業されており、反応速度が十分速くはない。さらに反応の進行と共に、反応系のアルカリ濃度が低下して行くため反応速度が小さくなる。

実機プラントとして可動している代表的製造プラントは、アルカリ濃度2規定、加熱温度80℃である。パイロットプラントでは、計画中のプラントも含めてアルカリ濃度3.5規定以下、加熱温度350℃以下の範囲である。

現在、パイロットプラントの主流方式であるオートクレーブ方式は本来バッチ方式であり、連続生産には向かない。また、その構造上、大量生産用大型化が難しい。そこで、連続式で製造装置の大型化が容易なシステムが必要とされる。

従来のゼオライト合成においては、反応の進行と共に、反応系のアルカリ濃度が低下して反応速度が小さくなるので、生産効率上アルカリ濃度が低下しないように保つ対策が必要である。

そして、大量の混合物液を100℃以上の高温に保つため、加熱蒸気等の多くのエネルギーを必要とする。そこで、蒸気の利用効率を高めるシステムに構築しない

と製造コストが高む。

また、生産効率を高めるため、反応系のアルカリ濃度と反応温度を高めると、高温アルカリによるSUS304やSUS316Lといったオーステナイト系ステンレス鋼による装置構成材料の応力腐食割れの発生や、腐食速度の増大が生じる。これは、装置寿命やメンテナンスコストにとって重要な課題である。

#### 発明の開示

そこで、本発明者らは鋭意研究の結果、大量生産用の連続式で製造装置の大型化が容易なシステムとして、多重効用缶方式による循環加熱・蒸発缶を反応装置として使用し、加熱効率の向上、蒸気原単位の低減、生産効率の向上を図ることに成功し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、下記構成のゼオライトを連続的に製造する方法及び装置である。

- (1) アルミノ珪酸塩を含む固形物をアルカリ水溶液と混合し、同混合物液を多重効用缶を用いて連続的に循環加熱・蒸発することにより、アルカリ濃度を低下させずにゼオライトを連続的に製造する方法。
- (2) アルカリ水溶液のアルカリ濃度を3.6規定以上に保って製造することを特徴とする前項(1)のゼオライトを連続的に製造する方法。
- (3) 加熱を100℃を超え、かつ200℃以下の温度範囲で行なうことを特徴とする前項(1)又は(2)記載のゼオライトを連続的に製造する方法。
- (4) アルミノ珪酸塩を含む固形物をアルカリ水溶液と混合する際に、多重効用缶から排出する加熱蒸気を循環利用して加熱することを特徴とする前項(1)又は(2)のいずれか1項に記載のゼオライトを連続的に製造する方法。
- (5) 多重効用缶内の前記混合物液面に超音波を付与することを特徴とする前項(1)～(4)のいずれか1項に記載のゼオライトを連続的に製造する方法。
- (6) アルミノ珪酸塩を含む固形物とアルカリ水溶液との混合物液を収容した多重

効用缶と、同多重効用缶の前記混合物を循環加熱し水分を蒸発させる手段とよくなる、ゼオライトを連続的に製造する装置。

(7) 前項(6)において、多重効用缶として自然対流式蒸発缶を用いることを特徴とするゼオライトを連続的に製造する装置。

(8) 前項(6)又は(7)の装置構成材料が、クロム含有量26~32%、モリブデン1~3%、残り鉄からなる高純度フェライト合金であることを特徴とするゼオライトを連続的に製造する装置。

(9) 前項(5)~(8)のいずれか1項において、多重効用缶内の混合物蒸発面に超音波を付与するための超音波付与手段を備えたことを特徴とするゼオライトを連続的に製造する装置。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明のゼオライト連続製造システムの一例のフロー図、  
図2は本発明の半バッチ連続式ゼオライト合成装置の一例の説明図を示す。

#### 符号の説明

- 1：原料ホッパー、
- 2：原料秤量機、
- 3：アルカリ水溶液原料タンク、
- 4：アルカリ水溶液原料ポンプ
- 5：アルカリ水溶液原料サービスタンク
- 6：アルカリ水溶液原料秤量機
- 7：混合槽
- 8：混合槽加熱ジャケット
- 9：スラリーポンプ
- 10：混合物液バッファータンク
- 11：バッファータンク加熱ジャケット
- 12：第1加熱蒸発缶、

- 12 a : 第1 蒸気抜きバルブ、
- 13 : 第1 加熱蒸発缶加熱器
- 14 : 蒸気加熱器
- 15 : 第2 加熱蒸発缶、
- 15 a : 第2 蒸気抜きバルブ、
- 16 : 第2 加熱蒸発缶加熱器
- 17 : 蒸気加熱器
- 18 : 第3 加熱蒸発缶
- 18 a : 第3 蒸気抜きバルブ、
- 19 : 第3 加熱蒸発缶加熱器
- 20 : 蒸気発生機
- 21 : 用水バルブ
- 22 : スラリー1 次冷却器
- 23 : スラリー2 次冷却器
- 24 : バッファータンク
- 25 : 脱液装置
- 26 : 陽イオン交換槽、
- 27 : 脱液機、
- 28 : 水洗槽、
- 29 : 脱水機、
- 30 : 乾燥機、
- 31 : 製品貯槽
- 32 : 製品のゼオライト粉末、
- 40 (40 a, 40 b, 40 c) : 熱交換器、
- 41 (41 a, 41 b, 41 c) : 加熱蒸気、
- 42 (42 a, 42 b, 42 c) : 冷却水、
  
- 43 (43 a, 43 b, 43 c) : 蒸気ドレン、
- 44 (44 a, 44 b, 44 c) : 冷却水排出、

- 50 a : 第1段合成缶、
- 50 b : 第2段合成缶、
- 50 c : 第3段合成缶、
- 51 (51 a, 51 b, 51 c) : 蒸気抜きバルブ、
- 60 : 冷却用熱交換器、
- 62 : 冷却水、
- 63 : 冷却水ドレン、
- 100 : 原料混合物液 (スラリー)
- 110 : ゼオライト混合物液 (スラリー)

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態及び実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

まず、上記本発明においては、

- ①. 反応の進行と共に、混合物液のアルカリ濃度が低下して反応速度が小さくなる問題は、複数個の蒸発缶を連結してなる多重効用缶式の各蒸発缶により、順次反応を進めながら、また同時に各蒸発缶の混合物液から水分を蒸発させて抜き取ることで対処する。
- ②. 多重効用缶では、例えば第3缶で使用した高温蒸気と混合物液から蒸発した蒸気を、前工程の第2缶の加熱蒸気として戻して使用し、さらに第2缶で使用した蒸気と混合物液から蒸発した蒸気を第1缶に戻して循環使用する。最終的には混合槽と混合物液バッファータンクで蒸気の熱を回収することで蒸気利用効率を高める。
- ③. SUS304やSUS316Lといったオーステナイト系ステンレス鋼の装置構成材料は、反応系のアルカリ濃度と反応温度を高めると、高温アルカリによる腐食割れの発生や腐食速度の増大が生じる。

そこで、それらに換えて、ニッケルを含有しない、クロム含有量26~32%、

モリブデン1～3%、残り鉄からなる高純度フェライトステンレス鋼を使用することが好ましい。

④. さらに、反応系の反応温度を高めると、発生蒸気量が増大し、反応容器の耐圧力を強化する必要が生じるので、加熱は200℃以下で、また、低すぎるとは反応速度が遅くなるので、100℃以上の温度範囲で行なうことが好ましい。

⑤. また、蒸発缶における混合物液表面に超音波を付与して水分蒸発を促進して、蒸発効率を高める方法をとることが好ましい。

⑥. 循環加熱・蒸発装置内における混合液の循環を省エネルギーで行なうため、自然対流式蒸発缶を用いることが好ましい。加熱器で昇温された混合液が対流によって加熱器管内を蒸発面まで上昇し、水分を蒸発させた後に対流によって加熱器外側を加熱器下部入口に下降する自然対流式である。

次に、図1に示す本発明のゼオライト連続製造システムのフロー図に基づいて本発明の製造工程を説明する。

図1において、1は原料ホッパー、2は原料秤量機、3はアルカリ水溶液原料タンク、4はアルカリ水溶液原料ポンプ、5はアルカリ水溶液原料サービスタンク、6はアルカリ水溶液原料秤量機、7は混合槽、8は混合槽加熱ジャケット、9はスラリーポンプ、10は混合液バッファータンク、11はバッファータンク加熱ジャケット、12は第1加熱蒸発缶、12aは第1蒸気抜きバルブ、13は第1加熱蒸発缶加熱器、14は蒸気加熱器、15は第2加熱蒸発缶、15aは第2蒸気抜きバルブ、16は第2加熱蒸発缶加熱器、17は蒸気加熱器、18は第3加熱蒸発缶、18aは第3蒸気抜きバルブ、19は第3加熱蒸発缶加熱器、20は蒸気発生機、21は用水バルブ、22はスラリー1次冷却器、23はスラリー2次冷却器、24はバッファータンク、25は脱液装置、26は陽イオン交換槽、27は脱液機、28は水洗槽、29は脱水機、30は乾燥機、31は製品貯槽、32は製品のゼオライト粉末である。



原料としてのアルミノ珪酸塩を含む固形物には、石炭灰、火山灰、汚濁水処理の汚泥等が使用できる。好ましくはフライアッシュである。アルカリ水溶液としては、苛性ソーダ水溶液、又は苛性カリ水溶液が好適に使用できる。

上記原料の混合物液を加熱ジャケット（８）付き混合槽（７）にて、加熱攪拌して混合した後、混合物液バッファータンク（１０）に貯蔵しながら、循環加熱・蒸発装置である第１加熱蒸発缶（１２）、第２加熱蒸発缶（１５）、第３加熱蒸発缶（１８）へと、順次連続的に送液する。

多重効用缶の特徴である高い蒸気効率を得るために、混合物液の加熱温度は第１加熱蒸発缶から第３加熱蒸発缶へと次第に高温となる。そのため蒸気発生器（２０）から供給される高温蒸気は、先ず第３加熱蒸発缶加熱器（１９）に入る。加熱器から出た蒸気は、第２加熱蒸発缶の蒸気加熱器（１７）によって、必要に応じて再加熱され、第２加熱蒸発缶加熱器（１６）に入る。さらに蒸気は蒸気加熱器（１４）により加熱され、第１加熱蒸発缶加熱器（１３）へ入る。

多重効用缶の第１加熱蒸発缶１２内の混合物液中の苛性ソーダ濃度が反応により消費されて低くなると、第１蒸気抜きバルブ１２aを開いて必要量の蒸気を放出することで、苛性ソーダ濃度の低下を阻止する。同様に第２加熱蒸発缶１５内の混合物液中の苛性ソーダ濃度が反応により消費されて低くなると、第２蒸気抜きバルブ１５aを開いて必要量の蒸気を放出することで、苛性ソーダ濃度の低下を阻止し、さらに第３加熱蒸発缶１８内の混合物液中の苛性ソーダ濃度が反応により消費されて低くなると、第３蒸気抜きバルブ１８aを開いて必要量の蒸気を放出することで、苛性ソーダ濃度の低下を阻止して、一定濃度を維持しながら多重効用缶のすべての加熱蒸発缶（１２，１５，１８）において、一定の苛性ソーダ濃度を保持しつつ、ゼオライト合成反応を行うことができる。

加熱反応を終了した混合物液（スラリー）は、冷却のためスラリー１次冷却器（２２）に送り込まれ、混合槽加熱器及び混合物液バッファータンク加熱器（１１）から回収された低温蒸気によって冷却され、次いでスラリー２次冷却器（２３）で、低温冷却水によって冷却される。

次いで、冷却された混合物液は、バッファータンク（24）に貯蔵された後、脱液機（25）で、生成したゼオライト粉末から過剰のアルカリ水溶液を分離する。その後、陽イオン交換槽（26）、脱液機（27）、水洗槽（28）、脱水機29、乾燥機30、製品貯槽31を経て、製品のゼオライト粉末32となる。

次に、本発明のゼオライト合成を半バッチ連続式製造装置で行った例について、図2の半バッチ連続式ゼオライト合成装置に基づいて説明する。

図中、40（40a、40b、40c）は熱交換器、41（41a、41b、41c）は加熱蒸気、42（42a、42b、42c）、62は冷却水、43（43a、43b、43c）は蒸気ドレン、44（44a、44b、44c）は冷却水排出、50aは第1段合成缶（蒸発缶）、50bは第2段合成缶（蒸発缶）、50cは第3段合成缶（蒸発缶）、51（51a、51b、51c）は蒸気抜き用バルブ、60は冷却用熱交換器、100は原料混合物液（スラリー）、110はゼオライト混合物液（スラリー）を各々示す。

まず、フライアッシュ30kgと濃度35%の苛性ソーダ70kgを混合したスラリー状原料混合物液100を、容量110リットルの第1段合成缶50aに投入した後、直ちにシェルアンドチューブ型熱交換器40aによる蒸気加熱にて、混合液を60分間をかけて130℃に昇温し、その温度に60分間保持した（第1加熱段階）。

次いで、得られた混合液を第2段合成缶50bに移送し、熱交換器40bに冷却水を通して混合液を120℃に降温し、その温度に40分間保持した（第2加熱段階）。

その後さらに、同混合液を第3段合成缶50cに移送し、その温度を熱交換器40cにて110℃に降温して40分間保持した（第3加熱段階）。

なお、前記各段の合成缶50a～50cにおいては、ゼオライトと苛性ソーダが反応して苛性ソーダ濃度が低下する分を、蒸気抜きバルブ（51a、51b、51c）を適度にかけて蒸気を放出させて、各蒸発缶内の混合液濃度を一定に保

持した。

前述の第1～3加熱段階に分けた加熱操作は、第1段合成缶50a内の第1加熱段階の熱処理が済んだ混合液の全てを、第2段合成缶50bに移送し、かつその際第1段合成缶は空にし、次いで第2合成缶内の第2加熱段階の熱処理が済んだ混合液の全てを第3合成缶50cへ移送し、かつその際第2合成缶内は空にし、その後第3合成缶内の第2加熱段階の熱処理が済んだ混合液の全てを取り出して冷却する方式のいわば半バッチ連続式で行った。

なお、上記半バッチ連続式のゼオライト合成を採用したのは、原料、ゼオライト製品等の数量や熱処理温度・時間等のデータを得る目的で試験的に行ったためであり、実際にはスラリー状原料混合液100を連続的に第1合成缶50aに供給し、また得られた混合液を第2合成缶50bへ連続的に移送し、さらに第3段合成缶50cへ移送することで完全連続式としてゼオライト合成を実施することができる。

以上の合計130分間の加熱操作時間終了後に、混合液の温度を40℃に降温し、94kgの最終混合物液を冷却用熱交換器60合成缶から取出した。

その最終混合物液110を、脱液機で苛性ソーダ液と固形物に分離した後、固形物に付着した苛性ソーダを、塩酸を加えて中和した。これに塩化カルシウム溶液を加えて攪拌保持して、Na型ゼオライトからCa型ゼオライトに転換するための陽イオン交換を行った。さらに、脱液、水洗、脱水を行い、乾燥してCa型ゼオライト製品を取得した。取得したゼオライト製品の重量は27.3kgであり、X線回折による半定量分析の結果、その内のCa型ゼオライトは50%、その他残部は未反応物であった。

上記半バッチ連続式ゼオライト合成装置で使用したアルミノ珪酸塩を含む固形物からなる原料の成分組成を表1に示す。また、取得したCa型ゼオライト製品の成分組成を表2に示す。

表 1

| 項目   | フライアッシュ                        |            |
|------|--------------------------------|------------|
| 化学組成 | SiO <sub>2</sub>               | 59.5 (wt%) |
|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 27.8       |
|      | CaO                            | 1.3        |
|      | MgO                            | 1.1        |
|      | Na <sub>2</sub> O              | 0.8        |
|      | K <sub>2</sub> O               | 0.7        |
|      | TotalFe                        | 3.5        |

表 2

| 項目   | 製品ゼオライト                        |            |
|------|--------------------------------|------------|
| 化学組成 | SiO <sub>2</sub>               | 55.3 (wt%) |
|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 24.6       |
|      | CaO                            | 5.4        |
|      | MgO                            | 1.0        |
|      | Na <sub>2</sub> O              | 1.1        |
|      | K <sub>2</sub> O               | 0.6        |
|      | TotalFe                        | 2.9        |
|      | 水分                             | 7.2        |

なお、上記実施例では加熱操作を、第1加熱段階で130℃の高温とし、その後の第2加熱段階において120℃、第3加熱段階においては110℃と、順に降温して行うことにより、加熱蒸気の使用熱効率を良くしているが、これとは反対に例えば第1加熱段階で110℃とし、その後の第2加熱段階において120℃、第3加熱段階においては130℃と、順に昇温して行ってもよい。

#### 産業上の利用可能性

上記のごとく、本発明のゼオライトを連続的に製造する方法及び装置によれば、ゼオライトの製造を省エネルギーで高効率、かつ大規模で実施することが可能となる。混合物液のアルカリ濃度を高めて、さらに反応が進行してもアルカリ濃度が低下することなく濃度を保つことで反応速度を落とさないことにより反応速度、すなわち生産効率を高めることができる。

また、装置構成材料として高純度フェライト、ステンレス鋼を用いることにより、アルカリ濃度が3.5規定を越える範囲においても、装置構成材料の腐食トラブルを心配することなく、プラントの長期間運転と安定操業が可能となる。

## 請 求 の 範 囲

(1) アルミノ珪酸塩を含む固形物をアルカリ水溶液と混合し、同混合物液を多重効用缶を用いて連続的に循環加熱・蒸発することにより、アルカリ濃度を低下させずにゼオライトを連続的に製造する方法。

(2) アルカリ水溶液のアルカリ濃度を3.6規定以上に保って製造することを特徴とする請求項1記載のゼオライトを連続的に製造する方法。

(3) 加熱を100℃を超え、かつ200℃以下の温度範囲で行なうことを特徴とする請求項1又は2記載のゼオライトを連続的に製造する方法。

(4) アルミノ珪酸塩を含む固形物をアルカリ水溶液と混合する際に、多重効用缶から排出する加熱蒸気を循環利用して加熱することを特徴とする請求項1又は2のいずれか1項に記載のゼオライトを連続的に製造する方法。

(5) 多重効用缶内の前記混合物液面に超音波を付与することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のゼオライトを連続的に製造する方法。

(6) アルミノ珪酸塩を含む固形物とアルカリ水溶液との混合物液を収容した多重効用缶と、同多重効用缶の前記混合物を循環加熱し水分を蒸発させる手段とよりなる、ゼオライトを連続的に製造する装置。

(7) 請求項6において、多重効用缶として自然対流式蒸発缶を用いることを特徴とするゼオライトを連続的に製造する装置。

(8) 請求項6、又は7の装置構成材料が、クロム含有量26～32%、モリブデン1～3%、残り鉄からなる高純度フェライト合金であることを特徴とするゼオライトを連続的に製造する装置。

(9) 請求項6～8のいずれか1項において、多重効用缶内の混合物蒸発面に超音波を付与するための超音波付与手段を備えたことを特徴とするゼオライトを連続的に製造する装置。

FIG. 1

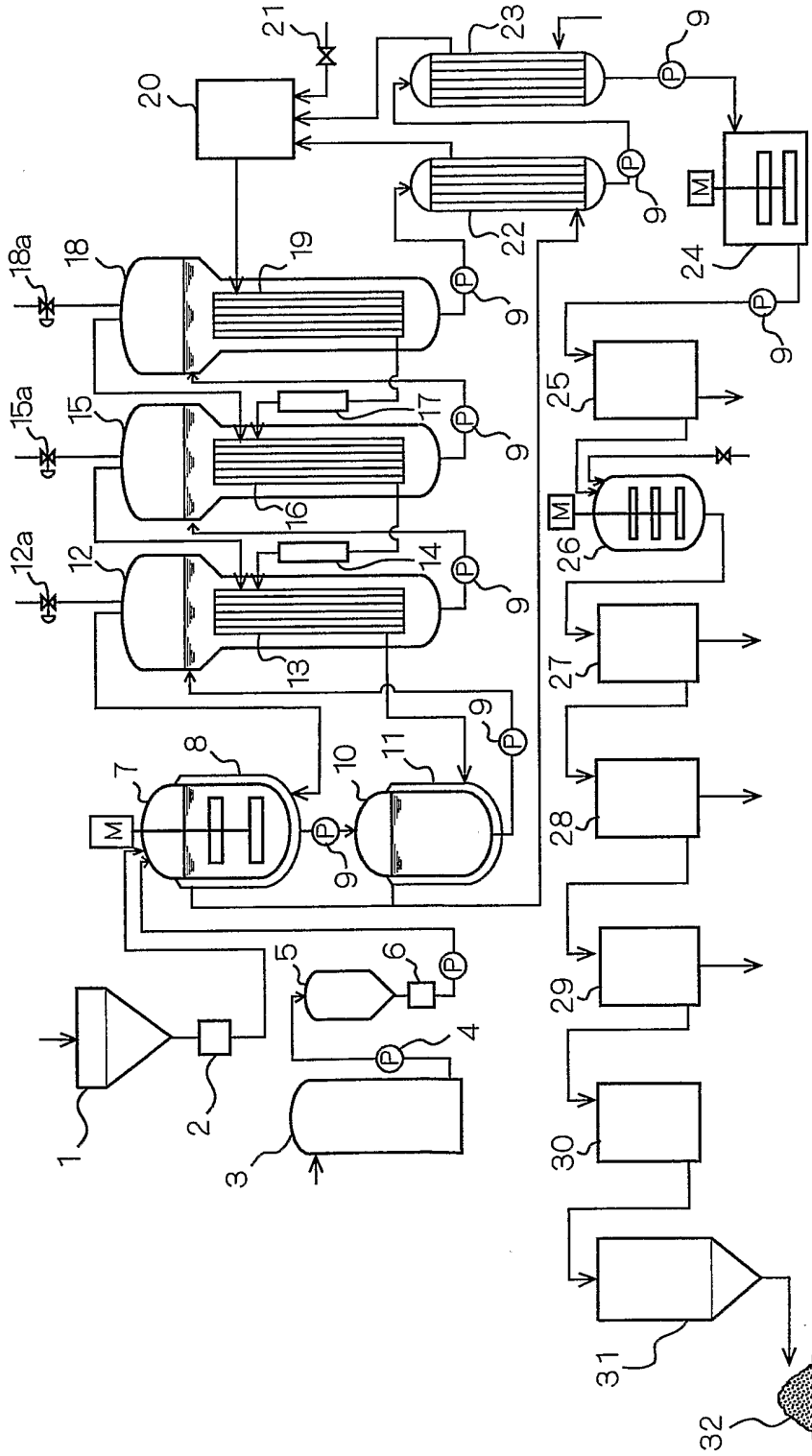
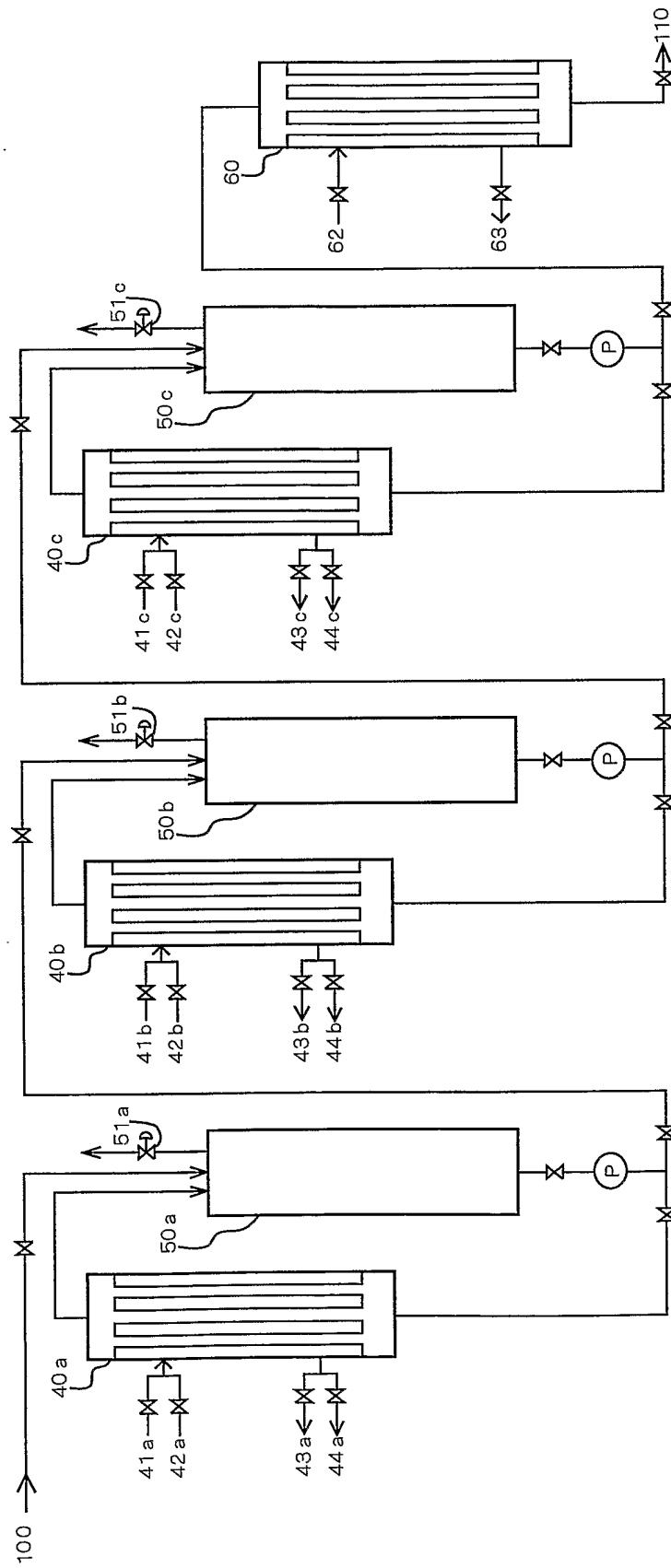


FIG. 2





**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP02/12047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B39/02

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)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B39/00-39/54, B01D1/00

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

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. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 11-236212 A (Yugen Kaisha KEM),<br>31 August, 1999 (31.08.99),<br>Claims<br>(Family: none)                                  | 1-9                   |
| A         | JP 2001-316308 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.),<br>13 November, 2001 (13.11.01),<br>Claims<br>& US 2002/0010378 A1               | 1-9                   |
| A         | US 4591491 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF<br>AKTIEN),<br>27 May, 1986 (27.05.86),<br>Claims<br>& JP 58-140315 A<br>Claims | 1-9                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "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  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "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   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family  |
| "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  |  |

Date of the actual completion of the international search  
05 February, 2003 (05.02.03)

Date of mailing of the international search report  
18 February, 2003 (18.02.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP02/12047

## 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 4-97908 A (Lion Corp.),<br>30 March, 1992 (30.03.92),<br>Claims<br>(Family: none) | 1-9.                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B39/02

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.<sup>7</sup> C01B39/00-39/54, B01D1/00

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 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 11-236212 A (有限会社ケー・イー・エム)1999.08.31, 特許請求の範囲参照 (ファミリーなし)  | 1-9              |
| A               | JP 2001-316308 A (株式会社日本触媒)2001.11.13, 特許請求の範囲参照 & US 2002/0010378 A1                               | 1-9              |
| A               | US 4591491 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN)1986.05.27, claims & JP 58-140315 A 特許請求の範囲参照 | 1-9              |

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。

|   |   |
|---|---|
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> | <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p> |
|---|---|

国際調査を完了した日 05.02.03

国際調査報告の発送日 11.02.03

|  |  |                |
|--|--|----------------|
| <p>国際調査機関の名称及びびあて先<br/>                 日本国特許庁 (ISA/JP)<br/>                 郵便番号100-8915<br/>                 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>特許庁審査官 (権限のある職員)<br/>                 増山 淳子</p> | <p>4G 9830</p> |
| <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>   |  |                |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 4-97908 A (ライオン株式会社)1992. 03. 30, 特許請求の範囲参照<br>(ファミリーなし) | 1-9              |