

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/022329

発行日 平成20年5月8日(2008.5.8)

(43) 国際公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
FO2M 25/08 (2006.01)	FO2M 25/08 311D	3G044
BO1J 20/20 (2006.01)	BO1J 20/20 B	4D012
BO1D 53/02 (2006.01)	BO1D 53/02 Z	4G066
BO1D 53/04 (2006.01)	BO1D 53/04 D	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

出願番号 特願2006-547650 (P2006-547650)	(71) 出願人 390001177 クラレケミカル株式会社 岡山県備前市鶴海4342
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/015437	
(22) 国際出願日 平成17年8月25日(2005.8.25)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-246442 (P2004-246442)	(72) 発明者 阿部 進 岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株式会社内
(32) 優先日 平成16年8月26日(2004.8.26)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-25887 (P2005-25887)	(72) 発明者 石邨 静雄 岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株式会社内
(32) 優先日 平成17年2月2日(2005.2.2)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 北村 隆範 岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株式会社内
	(72) 発明者 江川 義史 岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒸散燃料ガス吸着材及び蒸散燃料ガス捕集装置、並びに活性炭及びその製造方法

(57) 【要約】

蒸散燃料ガスの吸脱着に伴って発生する熱による温度上昇及び温度降下を確実に防止して吸脱着性能を向上させることができ、装置の小型化が可能で製造が容易な蒸散燃料ガス吸着材とそれを用いた蒸散燃料ガス捕集装置を提供すること、及び機械的強度や耐磨耗性を有し、有機溶剤、特に蒸散燃料ガスの吸着に適した細孔を多く有し、かつ高い充填密度の活性炭及び工業的に有利な活性炭の製造方法を提供すること。相変化により熱の吸収及び放出を生じる物質を柔軟性を有するフィルムで構成された容器に封入した潜熱蓄熱材と吸着材からなる蒸散燃料ガスとそれを用いた蒸散燃料ガス捕集装置、及び液体窒素温度における窒素吸着量から求めた窒素吸着等温線において、BET法(多点法)で算出した比表面積が $1000 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ で、かつラマン分光分析における 1360 cm^{-1} 近傍のDバンドピークの半値幅が 120 cm^{-1} 以下で 1580 cm^{-1} 近傍のGバンドピークの半値幅が 100 cm^{-1} 以下の活性炭及びその製造方法により上記課題を達成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

相変化により熱の吸収及び放出を生じる物質を柔軟性を有するフィルムで構成された容器に封入した潜熱蓄熱材と吸着材からなる蒸散燃料ガス吸着材。

【請求項 2】

該相変化により熱の吸収及び放出を生じる物質が $-10 \sim 100$ で相変化する物質である請求項 1 記載の蒸散燃料ガス吸着材。

【請求項 3】

該相変化により熱の吸収及び放出を生じる物質の融解潜熱が 20 mJ/mg 以上である請求項 1 記載の蒸散燃料ガス吸着材。

10

【請求項 4】

該容器がアルミニウムフィルムを含むラミネート構造のフィルムから構成されている請求項 1 記載の蒸散燃料ガス吸着材。

【請求項 5】

該吸着材が、液体窒素温度における窒素吸着量から求めた窒素吸着等温線において BET 法（多点法）で算出した比表面積が $1000 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ で、かつラマン分光分析における 1360 cm^{-1} 近傍の D バンドピークの半値幅が 120 cm^{-1} 以下で 1580 cm^{-1} 近傍の G バンドピークの半値幅が 100 cm^{-1} 以下の活性炭である請求項 1 記載の蒸散燃料ガス吸着材。

【請求項 6】

該吸着材が、液体窒素温度における窒素吸着量から求めた窒素脱着等温線において、クラフトンインクレイ法で算出した細孔直径 $1.9 \text{ nm} \sim 4 \text{ nm}$ の範囲の細孔容積が 0.6 mL/g 以上、全細孔容積が 0.8 mL/g 以上で、かつ比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭である請求項 1 記載の蒸散燃料ガス吸着材。

20

【請求項 7】

該吸着材が、水銀圧入法で測定した細孔直径 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の細孔容積が 0.25 mL/g 以下の活性炭である請求項 1 記載の蒸散燃料ガス吸着材。

【請求項 8】

該吸着材が、少なくとも 50 重量% 以上が石炭系の炭素質材料を原料とする活性炭である請求項 1 記載の蒸散燃料ガス吸着材。

30

【請求項 9】

該吸着材が、固定炭素分 70 重量% 以上の非粘結性石炭又は無煙炭を原料とする活性炭である請求項 1 記載の蒸散燃料ガス吸着材。

【請求項 10】

請求項 1 記載の蒸散燃料ガス吸着材を有する蒸散燃料ガス捕集装置。

【請求項 11】

吸着材の充填高さを H 、蒸散燃料ガス供給口から潜熱蓄熱材の最下部までの距離を h_1 、パージ空気口側の分散板から潜熱蓄熱材の最上部までの距離を h_2 としたとき、該潜熱蓄熱材が $h_1 > h_2$ で、かつ $H/50 < h_1 < H/5$ 、 $0 < h_2 < H/10$ となるように配設された請求項 10 記載の蒸散燃料ガス捕集装置。

40

【請求項 12】

該潜熱蓄熱材が同じ高さで 3 段で使用され、それらの厚みが蒸散燃料ガス供給口から順に t_A 、 t_B 、 t_C としたとき、 $t_A < t_B < t_C$ である請求項 10 記載の蒸散燃料ガス捕集装置。

【請求項 13】

該潜熱蓄熱材の融点が蒸散燃料ガス供給口から順に M_A 、 M_B 、 M_C としたとき、 $M_A < M_B < M_C$ である請求項 10 記載の蒸散燃料ガス捕集装置。

【請求項 14】

液体窒素温度における窒素吸着量から求めた窒素吸着等温線において BET 法（多点法）で算出した比表面積が $1000 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ で、かつラマン分光分析における 13

50

60 cm⁻¹ 近傍の D バンドピークの半値幅が 120 cm⁻¹ 以下で 1580 cm⁻¹ 近傍の G バンドピークの半値幅が 100 cm⁻¹ 以下である活性炭。

【請求項 15】

液体窒素温度における窒素吸着量から求めた窒素脱着等温線において、クランストンインクレイ法で算出した細孔直径 1.9 nm ~ 4 nm の範囲の細孔容積が 0.6 mL / g 以上、全細孔容積が 0.8 mL / g 以上で、かつ比表面積が 1000 m² / g 以上である請求項 14 記載の活性炭。

【請求項 16】

水銀圧入法で測定した細孔直径 50 nm ~ 1 μm の範囲の細孔容積が 0.25 mL / g 以下である請求項 14 記載の活性炭。

10

【請求項 17】

該活性炭の充填密度が 0.3 g / mL 以上である請求項 14 記載の粒状活性炭。

【請求項 18】

該活性炭の少なくとも 50 重量% 以上が石炭系の炭素質材料を原料とする活性炭である請求項 14 記載の活性炭。

【請求項 19】

該活性炭が、固定炭素分 70 重量% 以上の非粘結性石炭又は無煙炭である請求項 14 記載の活性炭。

【請求項 20】

炭素質材料を炭化処理した灰分 4 重量% 以下の炭化物をガス賦活する活性炭の製造方法。

20

【請求項 21】

該活性炭の少なくとも 50 重量% 以上が石炭系の炭素質材料を原料とする活性炭である請求項 20 記載の活性炭の製造方法。

【請求項 22】

該炭素質材料の固定炭素分が 70 重量% 以上の非粘結性石炭又は無煙炭である請求項 20 記載の活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は蒸散燃料ガス吸着材及び蒸散燃料ガス捕集装置、並びに活性炭及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、相変化により熱の吸収及び放出を生じる物質を柔軟性を有するフィルムで構成された容器に封入した潜熱蓄熱材と吸着材からなる蒸散燃料ガス吸着材とそれを用いた蒸散燃料ガス捕集装置、並びに BET 法（多点法）で算出した比表面積が 1000 ~ 2500 m² / g で、かつラマン分光分析における 1360 cm⁻¹ 近傍の D バンドピークの半値幅が 120 cm⁻¹ 以下で 1580 cm⁻¹ 近傍の G バンドピークの半値幅が 100 cm⁻¹ 以下の、蒸散燃料ガス吸着材として好適な活性炭とその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

活性炭は吸着能に優れているため従来から悪臭の除去、液中の不純物除去、溶剤蒸気の回収、除去などの各種用途に広く使用されている。近年、自動車の排気ガス問題や燃費向上対策がクローズアップされており、地球環境保護の観点から車輛の運行に関しても各種の公害防止対策が運用されている。その一環として活性炭等の多孔質吸着材が蒸散燃料ガス吸着材として利用されており、具体的には一般の車輛には車輛の停止時及び走行中に燃料タンクや気化器のフロート室等の燃料貯留室から生じる蒸散燃料ガスを活性炭に吸着させ、車輛の走行時に吸入される外気によって、吸着された蒸散燃料ガスを脱着させエンジンの吸気管に送り込み燃焼処理するための蒸散燃料ガス処理装置が搭載されている。

40

【0003】

このような蒸散燃料ガス処理装置はキャニスタと呼ばれており、キャニスタにおいて、燃料タンクから蒸散するガソリン蒸気は吸着材に吸着され、吸着されたガソリン蒸気は、

50

エンジンの作動時に吸入される外気によって脱着され、脱着されたガソリン蒸気は、吸気管であるエンジンインテークマニホールドに導入されてエンジンで燃焼される。

【0004】

しかしながら、従来のキャニスタにおいては次のような本質的な問題がある。すなわち、蒸散燃料ガスに対する吸着材の吸着能力は吸着材の温度が低くなるほど向上し、蒸散燃料ガスの吸着材からの脱着能力は吸着材の温度が高くなる程上昇する。ところが蒸散燃料ガスの吸着材への吸着は発熱反応であるので、蒸散燃料ガスの吸着に伴って吸着材の温度は上昇し吸着性能は低下傾向となる。一方、蒸散燃料ガスの吸着材からの脱着は吸熱反応であるため、蒸散燃料ガスの脱着に伴って吸着材の温度は低下し脱着性能は低下傾向となる。このように、吸着材をそのまま蒸散燃料ガスの吸着に使用すると、前述した吸脱着時の相反する挙動によって吸着材の吸脱着性能が充分発揮されず、非効率的である。

10

【0005】

これまでキャニスタの性能を上げるために種々の開発が試みられているが、大別すると液体燃料蒸気の吸脱着に優れる吸着材の面からの開発と、熱効率を考慮した装置面からの開発がある。吸着材としては、ヤシ殻炭、木質炭、石炭などの活性炭や、活性炭を成型した成型炭を使用するのが一般的であり、例えば、粒状活性炭に短繊維を加え、エマルジョンをバインダとして使用し成型した成型炭が知られている（特許文献1）。

【特許文献1】特公昭48-7194号公報

【0006】

また、酸化処理することによって改質した活性炭も知られており、該活性炭はとくにガソリンとアルコールの混合蒸気を使用した自動車のキャニスタ用として優れることが記載されている（特許文献2）。さらに、蒸発燃料の吸着に優れ、かつコスト的にも優れる活性炭として、平均充填密度の異なる2種類の活性炭を使用することが知られている（特許文献3）。

20

【特許文献2】特公平1-52324号公報

【特許文献3】実公平5-17411号公報

【0007】

さらに、機械的強度と耐磨耗性を向上させた成型炭も知られており、例えばリグノセルロースペースの粒状活性炭を粉砕し、ベントナイトクレーと混合し、ペレット化し、脱水、乾燥、熱処理して製造される成型活性炭（特許文献4）、及びリグノセルロースペースの粒状活性炭を粉砕し、有機バインダと混合し、ペレット化し、脱水、乾燥、熱処理して製造される成型活性炭が開示されており（特許文献5）、ブタンワーキングキャパシティー及び磨耗率で規定した造粒炭（特許文献6）が開示されている。

30

【特許文献4】特開平9-249409号公報

【特許文献5】特開平10-203811号公報

【特許文献6】特開2000-313611号公報

【0008】

近年はキャニスタの小型化、軽量化が求められており、この要望に応えるためには、吸着材の細孔を最適化し、体積当たりの性能を向上させることが必要である。かかる観点から従来の技術を見ると、上記特許文献1～3に記載された活性炭や成型炭ではこのような要望に対して充分対処することができない。

40

【0009】

特許文献4及び5はいずれも木質系活性炭を粉砕後、バインダを添加し造粒成型して焼成する成型活性炭に関する技術であり、かかる成型活性炭により機械的強度と耐磨耗性は向上させることができるが、バインダが細孔を閉塞し十分な性能を発揮させることは難しい。特許文献6に記載の造粒炭についても同様である。

【0010】

蒸散燃料を効率的に捕集するために活性炭の細孔径分布に着目して開発された活性炭も知られており、その例として、例えば特定の細孔分布を有する繊維状活性炭からなる燃料の蒸散防止材（特許文献7）、加熱処理における酸素濃度を調節して活性炭の細孔分布を

50

改善する方法（特許文献 8）、1.4 ~ 2.8 nm の細孔径の範囲に 50 重量% 以上の細孔を有し、かつ吸着剤 1 ミリリットル（mL）あたり 0.3 mL 以上の細孔容積をもつ構成とした粒状の燃料蒸気吸着剤（特許文献 9）が知られている。

【特許文献 7】特公昭 61 - 55611 号公報

【特許文献 8】特開平 6 - 127912 号公報

【特許文献 9】特開 2003 - 314387 公報

【0011】

特許文献 7 に開示された繊維状活性炭には無駄な細孔も少なく接触効率の面でも蒸散燃料防止に有効であると考えられるが、繊維状活性炭は重量あたりの性能は高いものの体積あたりでは必ずしも十分ではない。また、繊維状活性炭は高価であり、工業的实施に難点がある。

10

【0012】

特許文献 8 には、200 ~ 400 における焼成時の酸素濃度を 5 容量% 以上とし、400 を超える温度における焼成時の酸素濃度を 5 容量% 未満に調整して細孔分布を改善する方法が提案されているが、炭素と酸素との反応は発熱反応であるため、部分的に温度が暴走して燃焼反応を引き起こしやすく、一方低温では反応が進みにくい温度コントロールが難しく、安定に生産するのが難しい。

【0013】

特許文献 9 に開示された燃料蒸気吸着剤は長期間の使用に耐えることを目的に繊維状活性炭に代り得るものとして提案されている。しかしながら、ここに開示されている燃料蒸気吸着剤は具体的には高価な黒鉛粉の効果を利用して得られるものであり、賦活速度も充分でない等工業的实施という観点からは満足なものであるとは言い難い。また、石炭を使用した吸着材は良好とされているが、石炭としてどのような石炭が良好であるのか全く開示されていない。

20

【0014】

一方、このような問題を熱効率の面から解決する一つの方法として、外部から水等の媒体を流すことにより温度をコントロールする方法がある。しかしながら、外部に水等の媒体を流した場合、媒体の近傍は温度コントロールが容易であるが、吸着材の熱伝導率は低いため吸着材の内部まで温度をコントロールするには時間を要する。また、媒体を流すための設備及び運転のためのユーティリティーも必要である。

30

【0015】

また、活性炭内に活性炭よりも比熱の大きい固体蓄熱材を分散して混入させた蒸発燃料捕集装置が知られており、固体蓄熱材として金属材料や各種セラミック、ガラス、無機材料が使用されている（特許文献 10）。しかしながら、ここに記載の蒸発燃料捕集装置は顕熱を利用するものであるため、吸脱着を改善するために要する熱量に比べて熱的に不利となり、効果を上げるためには多量の固体蓄熱材を混入させる必要がある。その結果、相対的に活性炭の比率が低下し、吸脱着時の温度の問題は解決してもトータルとしての吸着量は改善されないという問題がある。

【特許文献 10】特開昭 64 - 36962 号公報

【0016】

また、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材と吸着材からなる潜熱蓄熱型吸着材も知られており、この吸着材をキャニスタに使用することが記載されている（特許文献 11）。この吸着材は吸脱着に伴う熱の出入りによる性能低下、すなわち吸着時の発熱による温度上昇及び脱着時の吸熱による温度降下を防止することができ、吸脱着に伴い熱の出入りを生じるキャニスタの性能向上に有用であることが想定される。

40

【特許文献 11】国際公開 WO 03 / 106833 A1 公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

50

特許文献 11 に記載されたマイクロカプセルを用いた吸着材は、温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質を蓄熱材として使用しているため少量の蓄熱材を混入させることにより効果を発現することが期待される。しかしながら、マイクロカプセルを分散させた液と吸着材とを均一に混合し乾燥させただけでは使用時に吸着材の細孔が閉塞され、吸着性能が減少したり、振動等により蓄熱材を封入したマイクロカプセルと吸着材が分離し本来の吸発熱能力を発揮できなくなるなど実用上の問題がある。

【0018】

特許文献 11 には粉末状の蓄熱材を封入したマイクロカプセルと吸着材を混合して圧縮成型する方法も提案されており、この方法によれば、蓄熱材と吸着材とは密着するので伝熱効率の観点からは有効であると思われる。しかしながら、圧縮成型するという煩雑な工程が必要であるうえ、圧縮成型時にマイクロカプセルが破壊され相変化物質が漏れ出す恐れがあり、そのためマイクロカプセルを破壊しないように成型するには成型圧力を低下させる必要があり、結果として吸脱着時の温度の問題は解決しても単位体積あたりの活性炭量が減少するためトータルとしての吸着量は依然として増加しない。

10

【0019】

したがって、本発明の第 1 の目的は、蒸散燃料ガスの吸脱着に伴って発生する熱による温度上昇及び温度降下を確実に防止して吸脱着性能を向上させることができ、装置の小型化が可能で製造が容易な蒸散燃料ガス吸着材を提供することであり、本発明の第 2 の目的は、このような蒸散燃料ガス吸着材を用いた蒸散燃料ガス捕集装置を提供することにある。また、本発明の第 3 の目的は、機械的強度や耐磨耗性に優れ、有機溶剤、特に蒸散燃料ガスの吸着に適した細孔を多く有し、かつ高い充填密度の活性炭を提供することであり、本発明の第 4 の目的は、このような活性炭を工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは上記目的を達成するため、相変化により熱の吸収及び放出を生じる物質（以下、潜熱蓄熱体と略記する）と活性炭とを接触効率が良好な状態で高密度で装置内へ充填することができれば、吸脱着熱の出入りによる吸着材上の温度変化を抑制することができるのではないかとこの観点から鋭意検討を重ねた結果、意外にも潜熱蓄熱体を柔軟性を有するフィルムで構成された容器に封入した潜熱蓄熱材を吸着材と併用するという簡単かつ安価な構成でかかる目的を達成することができることを見出し本発明に到達した。すなわち本発明は、潜熱蓄熱体を柔軟性を有するフィルムで構成された容器に封入した潜熱蓄熱材と吸着材からなる蒸散燃料ガス吸着材である。また、本発明のもう一つの発明は、このような吸着材を有する蒸散燃料ガス捕集装置である。

30

【0021】

さらに、本発明者らは活性炭の比表面積と特定の細孔直径における細孔容積並びにラマン分光分析における特定波長の D バンド及び G バンドピークの半値幅に着目して詳細に検討を重ねた結果、蒸散燃料ガスの吸着に好適な活性炭を見出した。すなわち本発明のもう一つの発明は、液体窒素温度における窒素吸着量から求めた窒素吸着等温線において、BET 法（多点法）で算出した比表面積が $1000 \sim 2500 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、かつラマン分光分析における 1360 cm^{-1} 近傍の D バンドピークの半値幅が 120 cm^{-1} 以下で 1580 cm^{-1} 近傍の G バンドピークの半値幅が 100 cm^{-1} 以下であることを特徴とする活性炭である。また、本発明のさらにもう一つの発明は、炭素質材料を炭化处理した灰分 4 重量% 以下の炭化物をガス賦活する活性炭の製造方法である。

40

【発明の効果】

【0022】

本発明の蒸散燃料ガス吸着材によれば、潜熱蓄熱体が柔軟性を有するフィルムから構成された容器に封入して使用されるので容器全体が塑性変形可能であり、蒸散燃料ガスの吸脱着に関与する吸着材と効率的に接触することができるので吸脱着に関わる熱の制御を有効に実施することができる。また、潜熱蓄熱体は容器中に固体または液体の状態で高密度

50

に充填できるので、限られた容積を有効に活用することができ装置の小型化が可能となる。さらに本発明の活性炭によれば、有機溶剤蒸気、特に蒸散燃料ガスの吸着性能に優れ、かつ高い充填密度と高い機械的強度も併せ持つので、このような活性炭は溶剤回収装置やキャニスタなどに好ましく使用される。そして本発明の活性炭の製造方法によれば、このような活性炭を工業的に有利に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明の蒸散燃料ガス吸着材は、潜熱蓄熱体を容器に封入した潜熱蓄熱材と吸着材から構成される。このような潜熱蓄熱体としてはエネルギー効率の点から - 10 ~ 100、より好ましくは 20 ~ 70 で相変化する有機化合物又は無機化合物、すなわちこのような融点を有する有機化合物又は無機化合物を使用するのが好ましい。

10

【0024】

このような有機化合物としては、デカン、ドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、パラフィンなどの炭化水素化合物、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコサノール、セリルアルコール、ミリシルアルコールなどの高級アルコール、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸などの高級脂肪酸やこのグリセリド、プロピオンアミドなどのアミド類、ポリエチレングリコール (PEG) 400、PEG 600、PEG 1000、PEG 2000、PEG 4000、PEG 6000などのポリエチレングリコール、フェノール、クレゾールなどのフェノール類；エチレンジアミンなどのアミン類などの有機化合物を挙げることができる。

20

【0025】

無機化合物としては、塩化カルシウム、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの無機塩及びその水和物、カルボン酸塩などの塩、これらの混合物などを挙げることができる。

【0026】

潜熱蓄熱体としては、キャニスタにおける温度、熱安定性、熱容量などを考慮すると、炭化水素化合物、高級アルコール及び高級脂肪酸が特に好ましい。炭化水素化合物としては、ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、パラフィンなどを、高級アルコールとしてはラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどを、また高級脂肪酸としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などを例示することができる。潜熱蓄熱体は、実用上十分な熱量を吸収、放出する必要があるので、融解潜熱として 20 mJ / mg 以上を有するものが好ましく、50 mJ / mg 以上を有するものがさらに好ましい。

30

【0027】

潜熱蓄熱体の過冷却現象を防止するため、その蓄熱体の融点よりも高い融点を有する化合物を蓄熱体に含有させてもよい。このような高融点化合物の含有割合は、相変化する蓄熱体に対して 0.5 ~ 30 重量%とするのが好ましく、1 ~ 15 重量%とするのがさらに好ましい。高融点化合物としては、例えば脂肪族炭化水素化合物、芳香族化合物、エステル類、カルボン酸類、アルコール類、アミド類などを挙げることができる。

40

【0028】

潜熱蓄熱体と高融点化合物との組み合わせの具体例を示すと、例えば潜熱蓄熱体としてオクタデカンを用いた場合、組み合わせるのに適当な高融点化合物としてはパルミチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコサノール、ミリスチン酸、ベヘン酸、ステアリル酸アミド、エチレンビスオレイン酸を挙げることができる。これらの高融点化合物は2種類以上組み合わせ使用しても構わない。

【0029】

潜熱蓄熱体の過冷却現象を防止するために加えてもよい上記以外の物質としては、タルク、シリカ、二酸化チタン、珪酸カルシウム、三酸化アンチモン等の無機化合物の微粒子、ステアリン酸マグネシウムや安息香酸ナトリウム等の有機酸塩の微粒子等を例示するこ

50

とができる。

【0030】

本発明の蒸散燃料ガス吸着材における最大の特徴は、潜熱蓄熱体を柔軟性を有するフィルムで構成された容器に封入した潜熱蓄熱材を使用することにある。本発明でいう柔軟性を有するフィルムとは、弱い外力でも容易に塑性変形を起こすフィルムであり、例えば紙類、有機高分子材料、金属材料、高分子材料/金属材料の複合材などを素材とするフィルムである。強度の点で有機高分子材料、金属材料、高分子材料/金属材料の複合材が好ましい。

【0031】

有機高分子材料の例としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-12などのポリアミド、PET、PBTなどのポリエステル、ビニロン、エパ-ルなどのポリビニルアルコール、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリ塩化ビニル(PVC)などを挙げることができる。金属材料の例としては、アルミニウム、銅、鉄、ステンレス鋼、鉛、マグネシウムなどを挙げることができる。

【0032】

高分子材料/金属材料の複合材の例としては、上記した有機高分子材料と金属材料との複合材を挙げることができるが、なかでも、柔軟性、熱伝導性、耐熱性、ガスバリア性、耐候性、耐寒性、さらには工業的生産性の観点からアルミニウムフィルム(Al)を含むラミネート構造のフィルムが好ましい。このようなフィルムの具体例としてはAlを最内層とし、中間層をPE、最外層をPETとした5層構造ラミネートフィルム、またアルミニウムを蒸着したPET層、PE層、ナイロン層から成るラミネートフィルム等を例示することができる。これらは封止性にも優れている。

【0033】

本発明において、潜熱蓄熱体を封入する容器はこのようなフィルムで袋状、直方体状、螺旋状など各種形状に構成されるが、封入容器の表面積を大きくできる点で扁平な板状又は表面に凹凸を設けたフィン状に構成するのが好ましい。従来、潜熱蓄熱体を袋に充填したものとして、アルミニウム等の金属箔や、塩化ビニリデン、セロハン、ポリカーボネート、ナイロン、無可塑塩化ビニルなどのガスバリア性を有する樹脂から成るフィルム内に潜熱蓄熱体を封入して蓄熱床暖房装置に適用することが知られているが、ここで使用される袋状物は減圧密閉して形成されたものであるため剛直で柔軟性がない。すなわち、この袋状物は本発明のように蒸散燃料防止用吸着材の性能向上を目的として活性炭などの吸着材との密着性を考慮してなされたものではないから本発明のポイントである容器の柔軟性については全く考慮されていない。

【0034】

潜熱蓄熱体を封入した容器、すなわち潜熱蓄熱材は、柔軟性の向上、吸着材との密着性の増大、熱伝導性の向上という観点から厚みは薄くする方が好ましく、10mm以下とするのが好ましい。5mm以下とするのがさらに好ましい。

【0035】

熱伝導性を向上させ蒸散燃料ガスの吸脱着時の熱移動を効果的に実施するためには潜熱蓄熱材間の間隔も重要な要因である。潜熱蓄熱材間の間隔は、用いる吸着材の粒径等の形状にもよるが、活性炭を充填できる限り極力低減することが好ましく、本発明においては、潜熱蓄熱材間の距離を25mm以下とするのが好ましい。20mm以下とするのがより好ましく、10mm以下とするのがさらに好ましい。

【0036】

潜熱蓄熱体を容器に封入する際、あまり容量を小さくすると容器の製作が煩雑となり、また容量があまり大きいと潜熱蓄熱体の溶融状態での対流による熱効率の低下を招くので、潜熱蓄熱体は0.1~200mLの単位で容器に封入するのが好ましい。0.3~50mLがより好ましく、0.5~30mLがさらに好ましい。潜熱蓄熱体は上記の単位でカプセルとして吸着材に混在させて使用してもよい。容器に封入された潜熱蓄熱体は使用条

10

20

30

40

50

件下で溶融と凝固を繰り返し熱の吸収及び放出を行うが、溶融状態での容器への充填率は95容量%以下とするのが好ましい。

【0037】

本発明で使用する吸着材は蒸散燃料を吸脱着できるものであればとくに制限されるものではなく、例えば活性炭、アルミナ、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、シリカアルミナ、シリカなどを使用することができる。これらは混合して使用してもよい。なかでも吸脱着性能に優れる点で活性炭、活性アルミナが好ましく、とくに活性炭が好ましい。

【0038】

活性炭の原料となる炭素質材料としては、賦活することによって活性炭を形成するものであればとくに制限はなく、植物系、鉱物系、天然素材及び合成素材などから広く選択することができる。具体的には、植物系の炭素質材料として、木材、木炭、ヤシ殻などの果実殻、鉱物系の炭素質材料として、石炭、石油系及び/又は石炭系ピッチ、コークス、天然素材として、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維、合成素材として、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール系、アクリルなどのポリアクリロニトリル系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール系樹脂、塩化ビニル系樹脂などを例示することができる。これらはブレンドして使用してもよい。

10

【0039】

炭素質材料の形状はとくに限定されるものではなく、粒状、粉状、繊維状、シート状など種々の形状のものを使用することができるが取扱いの点で粒状が好ましい。繊維状又はシート状の炭素質材料としては、木綿などの天然セルロース繊維、ビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨンなどの再生セルロース繊維、パルプ繊維、ポリビニルアルコール繊維、エチレンビニルアルコール繊維、フェノール繊維などの合成繊維などの織布又は不織布、フィルム、フェルト、シート状物を例示することができる。

20

【0040】

炭素質材料は炭化、賦活されて活性炭となるが、炭化条件としては、例えば回分式ロータリーキルンに少量の不活性ガスを流しながら300以上で処理するなどの条件を採用することができる。賦活方法としては、ガス賦活、薬剤賦活など如何なる賦活方法を使用しても構わないが、高機械的強度、高充填密度の粒状活性炭を得るという観点からガス賦活が好ましく採用される。ガス賦活において使用されるガスとしては、水蒸気、炭酸ガス、酸素、LPG燃焼排ガス、又はこれらの混合ガスなどを挙げることができるが、安全性、反応性を考慮して、水蒸気を好ましくは10~50容量%含有するガスで賦活するのが好ましい。

30

【0041】

賦活温度は700~1100で実施されるが、高い賦活収率を保って細孔を発達させるためにはできるだけ緩やかに、昇温速度3~50/時間で賦活することが好ましい。好ましくは800~1000まで緩やかに昇温しながら数十時間かけて賦活する方法あるいは800付近で数十時間賦活した後1000付近でさらに長時間賦活する方法などを挙げることができる。賦活時間については一律に規定することはできないが、所望とする比表面積や細孔分布に応じて適宜実施される。

40

【0042】

本発明の吸着材として好適な活性炭は、液体窒素温度における窒素吸着量から求めた窒素吸着等温線において、BET法(多点法)で算出した比表面積が1000~2500m²/g、好ましくは1100~2000m²/gの活性炭であり、キャニスタ用途に好ましく使用される。

【0043】

また、このような活性炭としては、ラマン分光分析における1360cm⁻¹近傍のDバンドピークの半値幅が120cm⁻¹以下で1580cm⁻¹近傍のGバンドピークの半値幅が100cm⁻¹以下であることが好ましい。1360cm⁻¹近傍のDバンドピ

50

ークの半値幅が 1200 cm^{-1} を超え、かつ 1580 cm^{-1} 近傍の G バンドピークの半値幅が 1000 cm^{-1} 未満であると機械的強度が低く振動により割れが発生し通気抵抗が上昇する傾向を示す。D バンドピークの半値幅は 1000 cm^{-1} 以下、G バンドピークの半値幅は 900 cm^{-1} 以下であるのがさらに好ましい。

【0044】

一般的に、吸着等温線と脱着等温線は一致せずヒステリシスループを描く。この原因としては諸説あるが吸着側のメニスカスの形成と脱着側のメニスカスの形成では機構が異なり、吸着時より低い相対圧まで細孔内の液相は除かれれないと言われている。キャニスタに適用される活性炭は吸脱着が繰り返し行われるものであり、吸着能力だけでなく脱着能力も重要である。よって、脱着時等温線から算出された細孔容積が大きく、適切な細孔径分布を有することが好ましい。

10

【0045】

かかる観点から、活性炭の細孔は、あまり小さいと蒸散燃料ガス吸着や有機溶剤吸着能力は高いが、高沸点成分の脱離能力が低くなる傾向があり、またあまり大きいと吸着能力が低下するので、液体窒素温度における窒素吸着量から求めた窒素脱着等温線において、クランストンインクレイ法 (C I 法) で算出した細孔直径 $1.9\text{ nm} \sim 4\text{ nm}$ の範囲の細孔容積が 0.6 mL 以上、全細孔容積が 0.8 mL/g 以上、かつ比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるのが好ましい。

【0046】

また、 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の細孔は吸着には殆んど関与せず、充填密度を低下させるため、できるだけ少ないことが望まれる。したがって、本発明の粒状活性炭において、水銀圧入法により測定した細孔直径 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の細孔容積が 0.25 mL/g 以下であることが好ましい。木質系の炭素質材料は植物組織由来の $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔を有しているので、できるだけこのような大きな細孔の少ない炭素質材料を使用するのがよい。

20

【0047】

本発明の活性炭はキャニスタや溶剤回収装置などの蒸散燃料ガス捕集装置に充填して使用されるので、充填密度が高いものが好ましい。一般的に比表面積が増加すると吸着能力は高くなる。しかしながら、比表面積の増加と共に充填密度が減少し、実用上十分な性能を発現しなくなる傾向がある。したがって、本発明の活性炭の充填密度は 0.3 g/mL 以上であるのが好ましい。

30

【0048】

前述したように、木質系の炭素質材料は植物組織由来の $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔を有しているので、木質系の炭素質材料を使用する場合はできるだけこのような細孔の少ないものを使用するのがよいが、ピッチやタールなどのバインダを兼ねた炭素質材料によりかかる細孔を埋めてもよい。

【0049】

本発明の活性炭の原料となる炭素質材料としては、マクロ孔を原料段階で多く有する植物系の炭素質材料よりも鉱物系や合成素材を使用する方が好ましく、炭素質材料の $50\text{ 重量}\%$ 以上を鉱物系、なかでも石炭で構成するのが好ましい。石炭としては、粘結性石炭、非粘結性石炭、半無煙炭、無煙炭などいずれの石炭でも使用可能であるが、固定炭素分が $70\text{ 重量}\%$ 以上の非粘結性石炭又は無煙炭を使用するのが好ましい。

40

【0050】

活性炭の形状はとくに限定されず、破碎状やペレット状、球状など何れの形状でも構わない。形状の異なるものをブレンドして使用しても構わないが、充填密度が高くなる点を考慮すると円柱状、ペレット状、球状などの粒状が好ましい。粒径はあまり小さいと、充填密度は増加するが通気抵抗が高くなるため実用上問題が生じることがあり、またあまり大きいと、充填密度の低下を招きやすく、粒子間の隙間も空きやすくなりガスがショートパスし易くなるので、 $0.5\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$ 程度とするのが好ましい。

【0051】

活性炭は、炭素質材料を炭化処理した灰分 $4\text{ 重量}\%$ 以下の炭化物をガス賦活することに

50

よって好ましく製造することができる。炭化処理の温度はあまり高いと結晶化が進行し過ぎ、賦活処理がし難くなることがあり、またあまり低いと炭化処理が不十分で揮発分が高く、高温での賦活反応時に一気に揮発し、吸着に寄与しない気孔や割れの発生に繋がることがあるので、500～1100 で実施するのが好ましい。

【0052】

前述したように、炭素質材料は少なくとも50重量%以上、好ましくは80重量%以上が鉱物系、なかでも石炭を炭素質材料とするのが好ましく、石炭としては、固定炭素分が70重量%以上の非粘結性石炭又は無煙炭を使用するのが好ましい。石炭原料中の固定炭素分及び灰分はJIS M 8812 石炭類及びコークス類 - 工業分析法に準拠して測定することによって確認することができる。また、非粘結性の石炭を選択するには、JIS M 8808 6のるつぼ膨張試験方法に準拠し、試料を所定のるつぼに入れて所定の条件で加熱し、生成した残渣を標準輪郭と比較して表わすボタン指数を測定し、該ボタン指数が1以下好ましくは0の石炭を選択すればよい。

10

【0053】

活性炭の灰分はできるだけ少ない方が好ましく、灰分を少なくすることによって灰分の触媒性によって吸着された有機溶剤や蒸散燃料ガスの分解や重合による回収効率が低下する現象を抑制することができ、また過度な賦活反応が抑制され微細孔が成長しやすく吸着に寄与しないマクロ孔の増加を抑制させることもでき、耐久性の改善に繋がるので、本発明において炭素質材料を炭化処理した後の炭化物の灰分は4重量%以下とするのが好ましい。灰分が多い炭素質材料を使用する場合は脱灰して使用しても構わないし、炭化後に脱灰し、灰分を4重量%以下にしてもよい。

20

【0054】

本発明の蒸散燃料ガス吸着材は、前述した潜熱蓄熱体を各種形状の容器に封入した潜熱蓄熱材を活性炭などの吸着材中に配設することによって得ることができる。潜熱蓄熱材は柔軟性を有するので、活性炭などの吸着材との密着性が向上し蒸散燃料ガスの吸着性能を大幅に向上させることができる。蒸散燃料ガス吸着材に占める潜熱蓄熱材の割合は、あまり少ないと蓄熱能力が充分でなく、またあまり多いと相対的に吸着材が少なくなって吸脱着効果が低減するので、2重量%～40重量%で実施するのが好ましい。5重量%～30重量%がさらに好ましい。

【0055】

各種形状の容器を適用して蒸散燃料ガス捕集装置とした例を図1及び図2に示す。図1は扁平な板状に形成した潜熱蓄熱材と吸着材とを組み合わせた蒸散燃料ガス捕集装置の模式図(正面立面図)であり、図2は側面図である。図1及び図2において、1は本発明の燃料蒸散ガス吸着材を使用した蒸散燃料ガス捕集装置、2はパージ用空気口、3は分散板、4は潜熱蓄熱材、5は吸着材、6はBWCを測定するために使用したn-ボタン供給口である。

30

【0056】

図3は渦巻き状に形成した潜熱蓄熱材と吸着材とを組み合わせた蒸散燃料ガス捕集装置の模式図(パージ用空気口側から見た平面図)であり、7は本発明の燃料蒸散ガス吸着材を使用した蒸散燃料ガス捕集装置、8は潜熱蓄熱材、9は吸着材である。

40

【0057】

図4は内側に3枚の潜熱蓄熱材を1段に配し、外側に2枚の潜熱蓄熱材を3段で合計9枚の潜熱蓄熱材を使用した別の蒸散燃料ガス捕集装置の模式図(正面立面図)であり、図5は側面図である。図4及び図5において、10は本発明の燃料蒸散ガス吸着材を使用した蒸散燃料ガス捕集装置、11はパージ用空気口、12は分散板、13及び14は潜熱蓄熱材、15は吸着材、16はBWCを測定するために使用したn-ボタン供給口である。図1～図5は潜熱蓄熱材を扁平な板状及び渦巻き状に構成した例であるがこの他にも種々な形状に構成可能なことは本発明の趣旨から明らかである。

【0058】

本発明の潜熱蓄熱材は、縦(L)/横(D)の比が1～5程度の円柱状、又は底面が正

50

方形、長方形などの多角形状の内容積300mL～5L程度の容器に配設されてキャニスタなどの蒸散燃料ガス捕集装置として使用されるが、潜熱蓄熱材は伝熱効率が最適になるように配設するのが好ましく、また自動車の走行中に潜熱蓄熱材が移動しないように設置するのが望ましい。なお、容器の底面が円形でない場合は相当直径、即ち動水半径の4倍をもってDとする。一例を図6に示すが、17は潜熱蓄熱材を固定するための支持体であり、耐食性の材料で作製される。図6及び図7は、厚さの異なる潜熱蓄熱材A～Cを3段に積層して配設した例である。

【0059】

図7の蒸散燃料ガス捕集装置に示すように、n-ボタン供給口側からパージ空気口側までの活性炭充填層の高さをH、n-ボタン供給口側の分散板から潜熱蓄熱材Aの最下部までの距離を h_1 、パージ空気口側の分散板から潜熱蓄熱材Cの最上部までの距離を h_2 とすると、蒸散燃料ガス捕集装置内に発生する熱を効率的に除去し、かつ蒸散燃料が蒸散燃料ガス捕集装置内を均等に流れるようにするには、潜熱蓄熱材A～Cを、 $h_1 > h_2$ で、かつ $H/50 < h_1 < H/5$ 、 $0 < h_2 < H/10$ を満足するように配設することが好ましい。蒸散燃料ガス捕集装置内の温度の局部的な上昇を抑止する観点からは、 $h_1 > h_2$ で、かつ $H/30 < h_1 < H/8$ 、 $0 < h_2 < H/15$ を満足するように配設することがさらに好ましい。

10

【0060】

蒸散燃料ガス捕集装置内に発生する熱を効率的に除去するために蒸散燃料ガス捕集装置内に配設される潜熱蓄熱材の段数は、蒸散燃料ガス捕集装置の構造にもよるが、1～5段で積層して構成することが実用的であり好ましい。2～3段で積層して構成することがさらに好ましく、キャニスタの実容量を勘案すると3段で構成するのがより好ましい。図6及び図7は3段で構成した例である。潜熱蓄熱材の高さは特に限定されるものではないが、製作時の煩雑さ等を考慮し、同じ高さの潜熱蓄熱材を積層して構成してもよい。

20

【0061】

蒸散燃料ガス捕集装置において、図6及び図7に示すように、潜熱蓄熱材をn-ボタン供給口側から順にA、B、Cとなるように3段に同じ高さで積層し、各々の潜熱蓄熱材の厚みを t_A 、 t_B 、 t_C とした場合、蒸散燃料ガス捕集装置内に発生する熱を効率的に除去するためには、 $t_A < t_B < t_C$ を満足することが好ましい。前述したように、 t_C は10mm以下とするのが好ましい。

30

【0062】

また、潜熱蓄熱材Aと潜熱蓄熱材A、潜熱蓄熱材Bと潜熱蓄熱材B、又は潜熱蓄熱材Cと潜熱蓄熱材C間の距離を T_1 、潜熱蓄熱材A又はB又はCと蒸散燃料ガス捕集装置内壁までの距離を T_2 とすると、吸着材の充填を良好にして蒸散燃料ガス捕集装置内に発生する熱を効率的に除去するためには、 $T_2 < T_1$ であることが好ましい。蒸散燃料ガス捕集装置における放熱を考慮すると、 $0.7 T_1 < T_2 < T_1$ であることがさらに好ましい。前述したように、 T_1 は25mmを上限とするのが好ましい。

【0063】

蒸散燃料ガス捕集装置内に配設される潜熱蓄熱材A、B、C内の潜熱蓄熱体の融点をそれぞれ M_A 、 M_B 、 M_C とすると、蒸散燃料ガス捕集装置内に発生する熱を効率的に除去するためには、蒸散燃料ガス捕集装置における吸着時の温度分布を考慮して、潜熱蓄熱体の融点は、 $M_A < M_B < M_C$ となるように潜熱蓄熱材を配列すると蒸散燃料ガス捕集装置内に発生する熱を効率的に除去することができ好ましい。 $M_A < M_B < M_C$ となるように配列してもよい。前述したように、潜熱蓄熱体の融点は、 $-10 \sim 100$ 、好ましくは $20 \sim 70$ であるので、例えば、 $25 < M_A < 35$ 、 $35 < M_B < 45$ 、 $35 < M_C < 55$ のような条件が採用される。以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において粒状活性炭の物性は次のようにして測定した。

40

【0064】

液体窒素温度での窒素吸着等温線：日本ベル株式会社製ベルソープ28を使用して測定

50

した。

【0065】

BET法（多点法）による比表面積及びCI法による細孔容積：日本ベル株式会社製ソフトウエア version 4.0.13を用いて測定した。

【0066】

活性炭の50nm～1μmの細孔容積：株式会社島津製作所製細孔径分布測定装置（AUTOPORE IV）を使用し、水銀圧1.35psia～3万psiaの範囲で測定した。

【0067】

ラマンスペクトルの測定：カイザー製ラマン分光光度計HoloProbe 532を用いて行い（励起光：532nmのNd³⁺：YAGレーザー、検出器：charge coupled device、レーザーパワー：4mW～10mW）、1360cm⁻¹近傍のDバンドピーク及び1580cm⁻¹近傍のGバンドピークの半値幅を求めた。

【0068】

燃料蒸散ガス吸着性能を表すブタンワーキングキャパシティ（BWC）：ASTM-D5228に準拠して測定した（以下、BWC/ASTMと略記する）。BWCとしては10g/dL以上がキャニスタ用として実用的であり、13g/dL以上がより好ましい。

【0069】

実施例1

水洗して灰分を2.5重量%とした無煙炭（ボタン指数0、固定炭素分85重量%）粉末100重量部に対しピッチ10重量部、コークタル25重量部の配合で混合した混合物を上田鉄鋼株式会社製のリング型ペレットを使用して直径3mm、長さ3～10mmの円柱状に成型し活性炭の原料とした。この原料を750℃まで3時間かけて昇温することにより炭化処理した。

【0070】

次いで、水蒸気を20容量%含有する窒素70容量%、二酸化炭素10容量%の混合ガス雰囲気下で5時間かけて800℃まで昇温し、そのまま20時間賦活処理を継続した。その後、さらに980℃まで昇温し、そのまま24時間賦活処理を継続し活性炭を得た（試料1）。

【0071】

試料1についてラマン分光分析、BET法（多点法）による比表面積、CI法による細孔直径、細孔容積、充填密度を測定した結果を表1に示す。また、試料1のBWC/ASTMは17.0であった。

【0072】

実施例2

実施例1と同様に成型、炭化したものを実施例1と同じ混合ガス雰囲気下800℃で20時間賦活した後、さらに980℃まで昇温し、さらに18時間賦活処理を継続し、粒状活性炭を得た（試料2）。試料2の物性を表1に示す。また、試料2のBWC/ASTMは15.0であった。

【0073】

実施例3

実施例1と同様に成型、炭化したものを実施例1と同じ混合ガス雰囲気下800℃で20時間賦活した後、さらに980℃まで昇温し、さらに12時間賦活処理して粒状活性炭を得た（試料3）。試料3の物性を表1に示す。BWC/ASTMは13.0であった。

【0074】

比較例1

リン酸賦活された木質系粒状活性炭であるウエストベーカー社製木質系活性炭BAX1100（試料4）のBWC/ASTMは11.2であった。試料4の物性を表1に示す。

【0075】

比較例2

10

20

30

40

50

リン酸賦活された木質系粒状活性炭であるウエストベーカー社製木質系活性炭 B A X 1 5 0 0 (試料 5) の B W C / A S T M は 1 5 . 1 であった。試料 5 の物性を表 1 に示す。

【 0 0 7 6 】

比較例 3

リン酸賦活されたピカ社製の木質系活性炭 F X 1 1 3 5 (試料 6) の B W C / A S T M は 1 0 . 8 であった。試料 6 の物性を表 1 に示す。

【 0 0 7 7 】

実施例 4

水洗操作により灰分を 2 . 7 重量 % とした非粘結性石炭 (ボタン指数 0 、 固定炭素分 7 5 重量 %) 粉末を調製し、同様に水洗して灰分を 0 . 9 重量 % としたヤシ殻炭素質材料粉末と 8 0 : 2 0 重量部の割合で混合した。本炭素質材料混合物を実施例 1 と同様に成型、炭化、賦活することにより粒状活性炭を得た (試料 7) 。試料 7 の物性を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

表 1 に示す結果から、本発明の活性炭は吸着性能と機械的強度に優れ、かつ高い充填密度を有することは明らかである。

【 0 0 7 9 】

【 表 1 】

	実施例 1 試料 1	実施例 2 試料 2	実施例 3 試料 3	比較例 1 試料 4	比較例 2 試料 5	比較例 3 試料 6	実施例 4 試料 7
BET 比表面積(m ² /g)	1470	1340	1120	1150	1830	1730	1530
比表面積(CI法)脱着側(m ² /g)	1700	1240	1140	760	1400	1190	1500
細孔容積(CI法)脱着側(mL/g)	1.18	0.84	0.81	0.71	1.20	1.13	1.19
1.9~4nm までの脱着側細孔容積(CI法)(mL/g)	1.08	0.76	0.69	0.38	0.76	0.56	1.05
Dバンド半値幅(cm ⁻¹)	95.1	88.5	85.2	223	236	216	102
Gバンド半値幅(cm ⁻¹)	85.2	68.9	54.5	110	125	105	91.5
50nm~1μm の細孔容積 (mL/g)	0.237	0.227	0.152	0.208	0.347	0.556	0.218
充填密度(mL/g)	0.32	0.35	0.37	0.36	0.30	0.23	0.31
BWC/ASTM(g/dL)	17.0	15.0	13.0	11.2	15.1	10.8	16.8

10

20

30

40

【 0 0 8 0 】

実施例 5

PET/PE/Al/PE/PETからなる5層構造で厚さ80μmのラミネート構造のフィルムを用いて構成した厚さ2.6mm×縦45mm×横60mmの袋状の容器7.1

50

m L に花王株式会社製のミリスチルアルコール（融点 38、融解潜熱 210 mJ/mg）を溶融状態で 6.4 mL 注入してヒートシールした後平板上に放置し、厚みが均等になるように凝固させた。このようにして得た潜熱蓄熱材を図 1 に示すような 63 mm 角、高さ 300 mm（有効充填高さ 252 mm）、充填容積 1000 mL の塩化ビニル製キャニスタの底面に垂直に 10 mm の等間隔で 5 枚配置し、周囲に吸着材としてクラレケミカル株式会社製クラレコール 3GX を容器と同じ高さまで充填した。この操作を順次繰り返し合計 5 段に積層し総充填容積を 1000 mL とした。蒸散燃料ガス吸着材に占める潜熱蓄熱材の割合は 30.1 重量%であった。

【0081】

キャニスタを 25 のインキュベータに入れ内部温度が安定するまで放置し初期重量（1a）を測定した。次に純度 99% 以上の n-ブタンを 1 L / 分の流量で上向きに流し n-ブタンを吸着させ、出口濃度が 3000 ppm に達した時点で n-ブタンの供給を止めてキャニスタの重量（W）を測定し初期重量（1a）からの増量（W - 1a）を吸着量とした。

10

【0082】

キャニスタを再度 25 のインキュベータに入れ 5 分間放置後下向流で空気を 15 L / 分で 20 分間、合計 300 L を流して n-ブタンをバージした。バージ後の重量（1b）を測定し吸着後の重量（W）との差を脱着量（W - 1b）とした。この吸着・バージの操作を 6 回繰り返し最後の 5、6 回の吸着量と脱着量の平均値を n-ブタンワーキングキャパシティー（BWC）として次式により BWC を求めたところ 79 g / L であった。なお、活性炭 3GX のみを充填したキャニスタによる BWC は 56.5 g / L であり、これと比較して 40% 向上していることがわかる。

20

$$BWC = \{ (W - 5a) + (W - 5b) + (W - 6a) + (W - 6b) \} / 4$$

【0083】

実施例 6 ~ 11 及び比較例 4 ~ 5

実施例 5 において、容器を構成するフィルムの厚さを 80 μm とし、潜熱蓄熱体、容器素材、容器間隔及び潜熱蓄熱材の配置を表 2 に示す条件で実施した。パラフィン片山化学工業株式会社製のパラフィン（融点 40 ~ 42、融解潜熱 143 mJ/mg）を使用し、パルミチルアルコールは花王株式会社製のパルミチルアルコール（融点 48 ~ 51、融解潜熱 264 mJ/mg）を使用した。潜熱蓄熱体の溶融状態での充填率は全て 90 容量%とした。蒸散燃料ガス吸着材に占める潜熱蓄熱材の割合はいずれも 30.1 重量%であった。結果を表 2 に示す。

30

【0084】

比較例 6

柔軟性のない PP 製の肉厚 1.5 mm、外径 19.0 mm、高さ 45 mm、内容積 8.4 mL の円柱状容器に実施例 5 と同じ溶融状態のミリスチルアルコール 7.6 mL を注入し、冷却後 PP 製の蓋をして接着剤で密閉した。このようにして作製した潜熱蓄熱体に入った円柱状容器 4 本を実施例 5 と同様のキャニスタに 12.5 mm の等間隔で垂直に立てて配置し周囲に実施例 5 と同じ活性炭を充填した。実施例 5 と同様の方法により BWC を測定したところ 62.0 g / L であった。

40

【0085】

比較例 7

柔軟性のない PVC 製の肉厚 1.5 mm、厚さ 11.0 mm、幅 60 mm、高さ 45 mm、内容積 19.2 mL の直方体容器に溶融状態の融点 40 ~ 42 のパラフィン 17.3 mL を注入し、冷却後 PVC 製の蓋をして接着剤で密閉した。このようにして作製した潜熱蓄熱体に入った直方体状容器 2 本を実施例 5 と同様のキャニスタに 20.5 mm の等間隔で垂直に立てて配置し周囲に実施例 5 と同じ活性炭を充填した。実施例 5 と同様の方法により BWC を測定したところ 59.2 g / L であった。

【0086】

実施例 12

50

厚さ80 μ mのPEフィルムを用いて構成した厚さ3.3mm \times 縦75mm \times 横50mmの袋状の容器12.3mLに花王株式会社製パルミチルアルコールを溶融状態で11.1mL注入してヒートシールした後平板上に放置し、厚みが均等になるように凝固させた(図4及び図5における13)。これと同様の方法で厚さ3.3mm \times 縦(高さ)240mm \times 横30mmの袋状の容器23.8mLに同じパルミチルアルコールを溶融状態で21.4mL注入し同様に厚みが均等になるように凝固させた(図4及び図5における14)。このようにして得た潜熱蓄熱材を実施例5と同様の充填容積1000mLのキャニスタに図4及び図5に示すように、潜熱蓄熱材13と14の間隔が6mm、14同士の間隔が15mmとなるように配設し、周囲に吸着材としてクラレケミカル株式会社製クラレコール3GXを潜熱蓄熱材が埋没するように充填した。蒸散燃料ガス吸着材に占める潜熱蓄熱材の割合は25.4重量%であった。実施例5と同様の方法により測定したBWCを表12に示す。

【0087】

【表2】

	蓄熱体	容器素材	フィルム 厚さ(mm)	容器間隔 (mm)	容器配置	BWC (g/L)
実施例5	ミリスチルアルコール	Alラミネート	2.6	10.0	5枚 \times 5段 (計25枚)	79.0
実施例6	ミリスチルアルコール	Alラミネート	4.2	16.8	3枚 \times 5段 (計15枚)	75.5
実施例7	ミリスチルアルコール	Alラミネート	2.1	10.5	5枚 \times 5段 (計25枚)	75.7
実施例8	ミリスチルアルコール	Alラミネート	3.0	17.8	3枚 \times 5段 (計15枚)	73.4
実施例9	ミリスチルアルコール	PP	3.0	12.0	渦巻き状 1個	76.5
実施例10	パラフィン	PE	2.1	10.5	5枚 \times 5段 (計25枚)	70.7
実施例11	パルミチルアルコール	PP	4.2	16.8	3枚 \times 5段 (計15枚)	69.6
実施例12	パルミチルアルコール	PE	3.3	6.0 15.0	2枚 \times 3段 +3枚 \times 1段 (計9枚)	71.5
比較例4	ミリスチルアルコール	Alラミネート	20.2	42.8	渦巻き状 1個	53.5
比較例5	ミリスチルアルコール	Alラミネート	2.1	29.4	3枚 \times 5段 (計15枚)	61.5
比較例6	ミリスチルアルコール	PP	19.0	12.5	円柱4本 \times 5段 (計20本)	62.0
比較例7	パラフィン	PVC	11.0	20.5	2枚 \times 5段 (計10枚)	59.2

【0088】

実施例13

PET/PE/Al/PE/PETからなる5層構造で厚さ80 μ mのラミネート構造のフィルムを用いて構成した厚さ1.3mm \times 縦(高さ)72mm \times 横60mmの袋状の容器5.6mLに東京化成工業株式会社製のn-オクタデカン(融点28.2)を溶融状態で5.1mL注入してヒートシールした後平板上に放置し、厚みが均等になるように凝固させ潜熱蓄熱材Aとした。これと同様の方法で厚さ2.6mm \times 縦(高さ)72mm \times 横

10

20

30

40

50

60 mmの袋状の容器11.3 mLを10個準備し、花王株式会社製ミリスチルアルコールを溶融状態で各々10.2 mL注入し、同様にして潜熱蓄熱材B及びCを作製した。

【0089】

これらの容器を実施例5と同様の充填容積1000 mLの潜熱蓄熱材A間の距離が10.1 mm、潜熱蓄熱材B間の距離及び潜熱蓄熱材C間の距離が各々8.9 mmとなるように配設し、潜熱蓄熱材Aと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が8.1 mm、潜熱蓄熱材Bと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離及び潜熱蓄熱材Cと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が7.1 mmになるように配設し、さらにh1を25 mm、h2を10 mmとして、周囲に吸着材としてクラレケミカル株式会社製クラレコール3GXを潜熱蓄熱材A～C全体が埋没されるように高さHまで充填した。蒸散燃料ガス吸着材に占める潜熱蓄熱材の割合は24.9重量%であった。実施例5と同様の方法により測定したBWCを表3に示す。

10

【0090】

実施例14

PET/PE/Al/PE/PETからなる5層構造で厚さ80 µmのラミネート構造のフィルムを用いて構成した厚さ1.3 mm×縦(高さ)72 mm×横60 mmの袋状の容器5.6 mLに花王株式会社製ミリスチルアルコールを溶融状態で5.1 mL注入してヒートシールした後平板上に放置し、厚みが均等になるように凝固させ潜熱蓄熱材Aとした。これと同様の方法で厚さ2.0 mm×縦(高さ)72 mm×横60 mmの袋状の容器8.7 mLに同じミリスチルアルコールを溶融状態で7.8 mL注入し、同様にして潜熱蓄熱材を作製した。また、厚さ2.6 mm×縦(高さ)72 mm×横60 mmの袋状の容器11.2 mLに同じミリスチルアルコールを溶融状態で10.2 mL注入し、同様にして潜熱蓄熱材Cを作製した。

20

【0091】

これらの潜熱蓄熱材を実施例5と同様の充填容積1000 mLのキャニスタに、潜熱蓄熱材A間の距離が10.1 mm、潜熱蓄熱材B間の距離が9.5 mm、潜熱蓄熱材C間の距離が8.9 mmとなるように配設し、潜熱蓄熱材Aと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が8.1 mm、潜熱蓄熱材Bと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が7.6 mm、潜熱蓄熱材Cと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が7.1 mmになるように配設し、さらにh1を25 mm、h2を10 mmとして、周囲に吸着材としてクラレケミカル株式会社製クラレコール3GXを潜熱蓄熱材A～C全体が埋没されるように高さHまで充填した。蒸散燃料ガス吸着材に占める潜熱蓄熱材の割合は22.8重量%であった。実施例5と同様の方法により測定したBWCを表3に示す。

30

【0092】

実施例15

PET/PE/Al/PE/PETからなる5層構造で厚さ80 µmのラミネート構造のフィルムを用いて構成した厚さ1.3 mm×縦(高さ)72 mm×横60 mmの袋状の容器5.6 mLに花王株式会社製ミリスチルアルコールを溶融状態で5.1 mL注入してヒートシールした後平板上に放置し、厚みが均等になるように凝固させ潜熱蓄熱材Aとした。これと同様の方法で厚さ2.6 mm×縦(高さ)72 mm×横60 mmの袋状の容器11.2 mLを10個準備し、同じミリスチルアルコールを溶融状態で各々10.2 mL注入し、同様にして潜熱蓄熱材B及びCを作製した。

40

【0093】

これらの潜熱蓄熱材を実施例5と同様の充填容積1000 mLのキャニスタに、潜熱蓄熱材A間の距離及び潜熱蓄熱材Aと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が各々9.4 mm、潜熱蓄熱材B及びC間の距離並びに潜熱蓄熱材B及びCと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が各々8.3 mmとなるように配設し、さらにh1を30 mm、h2を5 mmとして、周囲に吸着材としてクラレケミカル株式会社製クラレコール3GXを潜熱蓄熱材A～C全体が埋没されるように高さHまで充填した。蒸散燃料ガス吸着材に占める潜熱蓄熱材の割合は24.9重量%であった。実施例5と同様の方法により測定したBWCを表3に

50

示す。

【0094】

実施例16

PET/PE/Al/PE/PETからなる5層構造で厚さ80 μ mのラミネート構造のフィルムを用いて構成した厚さ1.3mm \times 縦(高さ)72mm \times 横60mmの袋状の容器5.6mLに東京化成工業株式会社製のn-オクタデカン(融点28.2、融解潜熱243mJ/mg)を溶融状態で5.1mL注入してヒートシールした後平板上に放置し、厚みが均等になるように凝固させ潜熱蓄熱材Aとした。これと同様の方法で厚さ2.4mm \times 縦(高さ)72mm \times 横60mmの袋状の容器10.4mLに花王株式会社製のミリスチルアルコール9.5mLを溶融状態で注入し、潜熱蓄熱材Bを作製した。また、同様の方法で厚さ2.6mm \times 縦(高さ)72mm \times 横60mmの袋状の容器11.2mLに花王株式会社製のパルミチルアルコール10.2mLを溶融状態で注入し、潜熱蓄熱材Cを作製した。

10

【0095】

これらの潜熱蓄熱材を実施例5と同様の充填容積1000mLのキャニスタに、潜熱蓄熱材A間の距離が10.1mm、潜熱蓄熱材B間の距離が9.1mm、潜熱蓄熱材C間の距離が8.9mmとなるように、また、潜熱蓄熱材Aと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が8.1mm、潜熱蓄熱材Bと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が7.3mm、潜熱蓄熱材Cと蒸散燃料ガス捕集装置内壁との距離が7.1mmになるように配設し、さらにh1を25mm、h2を10mmとして、周囲に吸着材としてクラレケミカル株式会社製クラレコール3GXを潜熱蓄熱材A~C全体が埋没されるように高さHまで充填した。蒸散燃料ガス吸着材に占める潜熱蓄熱材の割合は24.3重量%であった。実施例5と同様の方法により測定したBWCを表3に示す。

20

【0096】

【表3】

	蓄熱体	容器素材	容器厚み (mm)	容器位置(mm)				容器配置	BWC (g/L)
				T1	T2	h1	h2		
実施例 13	A n-オクタデカン	Alラミネート	tA 1.3	10.1	8.1	25	10	5枚 \times 3段 (計15枚)	80.2
	B ミリスチルアルコール	Alラミネート	tB 2.6	8.9	7.1				
	C ミリスチルアルコール	Alラミネート	tC 2.6	8.9	7.1				
実施例 14	A ミリスチルアルコール	Alラミネート	tA 1.3	10.1	8.1	25	10	5枚 \times 3段 (計15枚)	79.7
	B ミリスチルアルコール	Alラミネート	tB 2.0	9.5	7.6				
	C ミリスチルアルコール	Alラミネート	tC 2.6	8.9	7.1				
実施例 15	A ミリスチルアルコール	Alラミネート	tA 1.3	9.4	9.4	30	5	5枚 \times 3段 (計15枚)	79.4
	B ミリスチルアルコール	Alラミネート	tB 2.6	8.3	8.3				
	C ミリスチルアルコール	Alラミネート	tC 2.6	8.3	8.3				
実施例 16	A n-オクタデカン	Alラミネート	tA 1.3	10.1	8.1	25	10	5枚 \times 3段 (計15枚)	80.5
	B ミリスチルアルコール	Alラミネート	tB 2.4	9.1	7.3				
	C パルミチルアルコール	Alラミネート	tC 2.6	8.9	7.1				

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明の蒸散燃料ガス吸着材によれば、潜熱蓄熱体が柔軟性を有するフィルムから構成された容器に封入して潜熱蓄熱材として使用されるので潜熱蓄熱材全体が塑性変形可能であり、蒸散燃料ガスの吸脱着に關与する吸着材と効率的に接触することができるので吸脱着に關わる熱の制御を有効に実施することができ、小型化も可能であるのでキャニスタなどの蒸散燃料捕集装置として好ましく使用することができる。また、本発明の活性炭は有機溶剤蒸気、特に蒸散燃料ガスの吸着性能が高く、かつ高い充填密度と高い機械的強度も併せ持っているので、溶剤回収装置やキャニスタなどの蒸散燃料ガス捕集装置に好ましく使用される。また、本発明の活性炭の製造方法によれば、このような活性炭を工業的に有利に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】扁平な板状に形成した潜熱蓄熱材と吸着材とを組み合わせた蒸散燃料ガス捕集装

置の模式図（正面立面図）である。

【図2】図1の蒸散燃料ガス捕集装置の模式図（側面図）である。

【図3】渦巻き状に形成した潜熱蓄熱材と吸着材とを組み合わせた蒸散燃料ガス捕集装置をパージ用空気口側から見た場合の模式図（平面図）である。

【図4】別の蒸散燃料ガス捕集装置の模式図（正面立面図）である。

【図5】図4の蒸散燃料ガス捕集装置の模式図（側面図）である。

【図6】別の蒸散燃料ガス捕集装置の模式図（正面立面図）である。

【図7】図6の蒸散燃料ガス捕集装置の模式図（側面図）である。

【符号の説明】

【0099】

10

1 蒸散燃料ガス捕集装置

2 パージ空気口

3 分散板

4 潜熱蓄熱材

5 吸着材

6 n - ブタン供給口

7 蒸散燃料ガス捕集装置

8 潜熱蓄熱材

9 吸着材

10 蒸散燃料ガス捕集装置

20

11 パージ空気口

12 分散板

13 潜熱蓄熱材

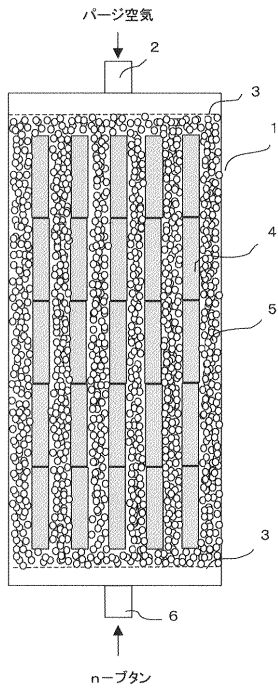
14 潜熱蓄熱材

15 吸着材

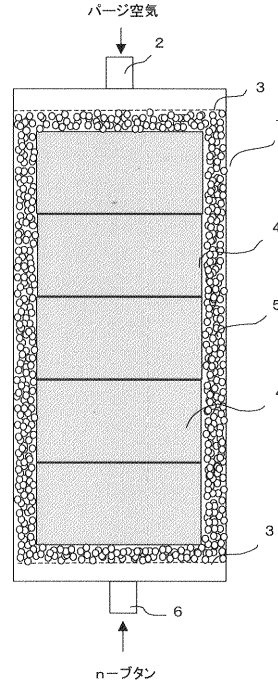
16 n - ブタン供給口

17 潜熱蓄熱材支持体

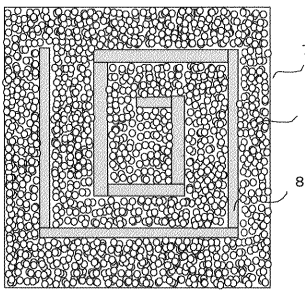
【 図 1 】



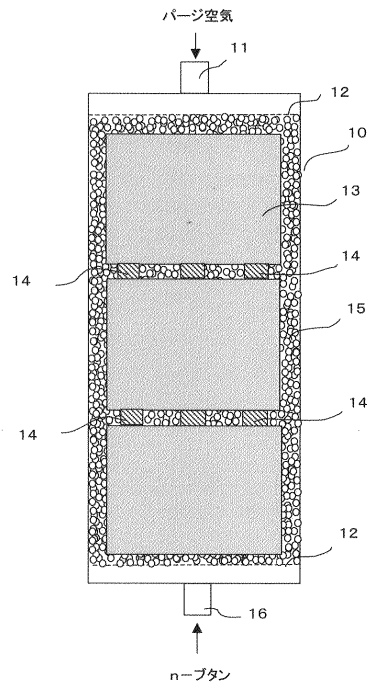
【 図 2 】



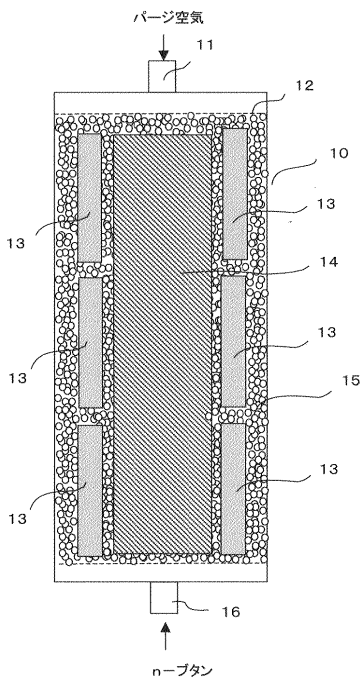
【 図 3 】



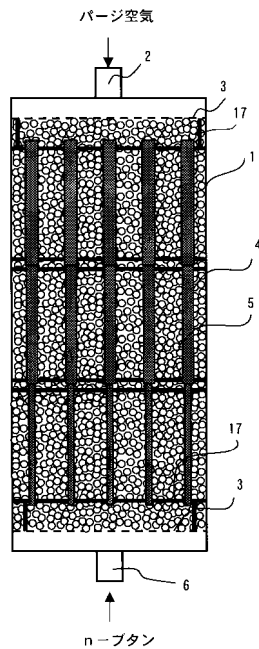
【 図 4 】



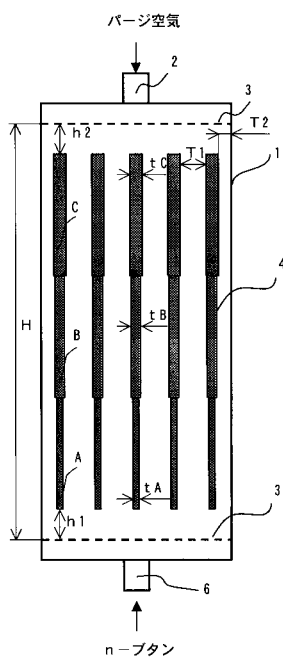
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/015437
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER F02M25/08 (2006.01), C01B31/10 (2006.01), B01D53/04 (2006.01), C01J20/20 (2006.01) 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) F02M25/08 (2006.01), C01B31/10 (2006.01), B01D53/04 (2006.01), C01J20/20 (2006.01) 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 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 Y A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 148924/1986 (Laid-open No. 57351/1988) (Nissan Motor Co., Ltd.), 16 April, 1988 (16.04.88), Full text; all drawings (Family: none)	1 2-11, 13 12
Y A	WO 2003/106833 A1 (Osaka Gas Co., Ltd.), 24 December, 2003 (24.12.03), Full text; all drawings & EP 1536128 A1 & CA 2489318 A1	2-11, 13 12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 21 November, 2005 (21.11.05)		Date of mailing of the international search report 06 December, 2005 (06.12.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015437

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 8-333110 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 December, 1996 (17.12.96), Full text; all drawings & EP 747321 A2	5-10, 14-22
Y	WO 2002/093666 A1 (FDK Kabushiki Kaisha), 21 November, 2002 (21.11.02), Full text; all drawings & EP 1403944 A1 & US 2004-131940 A & CN 1526178 A	5-10, 14-22
X Y	JP 2003-147369 A (Kuraray Chemical Kabushiki Kaisha), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text; all drawings & CN 1406863 A	20 21, 22
X Y	JP 2002-53314 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 February, 2002 (19.02.02), Full text; all drawings (Family: none)	20 21, 22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015437

Box No. II	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)
<p>This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <p>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</p> <p>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:</p> <p>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</p>	
Box No. III	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <p>Claims 1-13 relate to an evaporated fuel gas adsorbent and an evaporated fuel gas trapping apparatus. Claims 14-19 relate to an active carbon. Claims 20-22 relate to a process for producing an active carbon.</p> <p>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</p> <p>2. <input checked="" type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</p> <p>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</p> <p>Remark on Protest</p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee..</p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.</p> <p><input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.</p>	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2005/015437									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. F02M25/08 (2006.01), C01B31/10 (2006.01), B01D53/04 (2006.01), B01J20/20 (2006.01)											
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. F02M25/08 (2006.01), C01B31/10 (2006.01), B01D53/04 (2006.01), B01J20/20 (2006.01)											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用了電子データベース (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									
X Y A	日本国実用新案登録出願61-148924号(日本国実用新案登録出願公開63-57351号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(日産自動車株式会社)1988.04.16, 全文、全図(ファミリーなし)	1 2-11, 13 12									
Y A	WO 2003/106833 A1 (大阪瓦斯株式会社) 2003.12.24, 全文、全図 & EP 1536128 A1 & CA 2489318 A1	2-11, 13 12									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 21.11.2005		国際調査報告の発送日 06.12.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 佐藤 正浩 電話番号 03-3581-1101 内線 3395									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 1 5 4 3 7

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 8-333110 A (三菱化学株式会社) 1996. 12. 17, 全文、全図 & EP 747321 A2	5-10, 14-22
Y	WO 2002/093666 A1 (FDK株式会社) 2002. 11. 21, 全文、全図 & EP 1403944 A1 & US 2004-131940 A & CN 1526178 A	5-10, 14-22
X	JP 2003-147369 A (クラレケミカル株式会社) 2003. 05. 21, 全文、 全図 & CN 1406863 A	20
Y		21, 22
X	JP 2002-53314 A (松下電器産業株式会社) 2002. 02. 19, 全文、全図 (ファミリーなし)	20
Y		21, 22

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 1 5 4 3 7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1-13 は蒸散燃料ガス吸着剤及び蒸散燃料ガス捕集装置に関するものである。

請求の範囲 14-19 は活性炭に関するものである。

請求の範囲 20-22 は活性炭の製造方法に関するものである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2005年4月)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 三宅 彰
大阪市北区梅田 1 - 1 2 - 3 9 クラレケミカル株式会社内

(72)発明者 山田 隆之
岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内

(72)発明者 花本 哲也
岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内

Fターム(参考) 3G044 BA20 BA32 BA39 GA12 GA30
4D012 BA03 CA08 CB09 CE03 CF04 CG05 CK10
4G066 AA04A AA05B AB01D AB06D BA23 BA25 BA26 BA38 FA18 FA22
FA26 FA37

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。