

(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
2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)

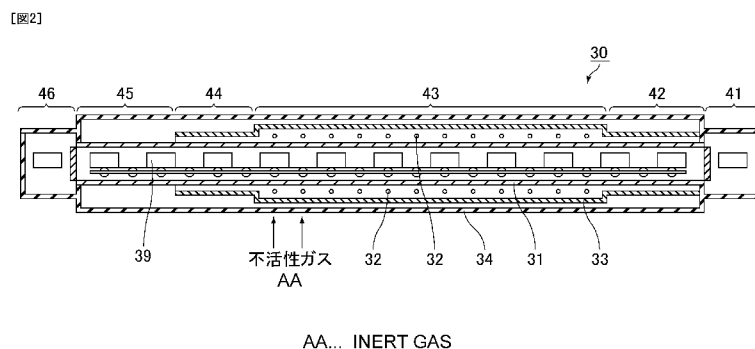


(10) 国際公開番号
WO 2016/052467 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 39/20 (2006.01) *C04B 38/06* (2006.01)
B01D 46/00 (2006.01) *F01N 3/022* (2006.01)
B28B 3/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/077439
- (22) 国際出願日: 2015 年 9 月 29 日(29.09.2015)
- (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 2014-198669 2014 年 9 月 29 日(29.09.2014) JP
- (71) 出願人: イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者: 長谷川 純 (HASEGAWA Jun); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 神山 達也 (KOYAMA Tatsuya); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 田島 晃成 (TAJIMA Kosei); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 吉川 恭平 (YOSHIKAWA Kyohei); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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 (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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HONEYCOMB FILTER

(54) 発明の名称: ハニカムフィルタの製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing a honeycomb filter, said method: making it possible, even when silicon carbide powder serving as a starting material is of low purity and a silicon compound is included, to promote the bonding of silicon carbide particles to each other by converting the silicon compound, which is an impurity, into another compound in a production step; and making it possible to produce a honeycomb filter having satisfactory properties as a filter. This method for producing a honeycomb filter is characterized by comprising: a molded article starting material preparation step in which a molded article starting material is prepared by mixing silicon carbide powder, which includes at least 3 wt% of impurities comprising a silicon compound, and an organic additive, which includes at least an organic binder; a molded article production step in which a honeycomb molded article is produced by extrusion molding the prepared molded article starting material; a degreasing step in which the produced honeycomb molded article is degreased in a perfect inert gas atmosphere; and a sintering step in which the degreased honeycomb molded article is sintered.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/052467 A1



原料となる炭化ケイ素粉末が低純度で、ケイ素化合物を含んでいても、製造工程中において、不純物であるケイ素化合物を他の化合物に変換することにより、炭化ケイ素粒子同士の結合を促進することができ、フィルタとして十分な特性を有するハニカムフィルタを製造することが可能なハニカムフィルタの製造方法を提供する。本発明のハニカムフィルタの製造方法は、ケイ素化合物からなる不純物を3重量%以上含む炭化ケイ素粉末、及び、少なくとも有機バインダを含む有機添加物を混合して成形体用原料を調製する成形体用原料調製工程と、調製した成形体用原料を押出成形することによりハニカム成形体を作製する成形体作製工程と、作製されたハニカム成形体を、完全不活性ガス雰囲気中において脱脂する脱脂工程と、脱脂されたハニカム成形体を焼成する焼成工程とからなることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：ハニカムフィルタの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハニカムフィルタの製造方法に関する。

背景技術

[0002] バス、トラック等の車両又は建設機械等の内燃機関から排出される排ガス中に含有されるスス等のパティキュレート（以下、PMという場合がある）及びその他の有害成分が環境及び人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

[0003] そこで、排ガスを浄化するハニカムフィルタとして、多数のセルが多孔質のセル隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカム焼成体が、複数個結束されたセラミックブロックからなるハニカムフィルタが提案されている。

[0004] 特許文献1には、このハニカムフィルタの製造方法が記載されており、炭化ケイ素粉末、有機バインダ等を含む原料組成物を混合して成形体用原料を調製した後、成形体用原料の押出形成を行い、ハニカム成形体を作製する。続いて、上記ハニカム成形体の脱脂、焼成を行って、ハニカム焼成体を得た後、複数のハニカム焼成体を接着してセラミックブロックを作製し、切削加工を施し、外周コート層を形成してハニカムフィルタを製造することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-230855号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] フィルタとしての特性に優れたハニカムフィルタを製造するために、従来は、原料として、高純度の炭化ケイ素粉末を主原料として使用していたが、高純度の炭化ケイ素粉末を得るためには、大きなエネルギーと精製工程とが必

要となるため、原料の価格が高価になってしまうという問題があった。

[0007] このため、レンガ等の炉材に用いられる耐火物用の低純度炭化ケイ素を使用することが検討されているが、従来の方法では、ハニカム成形体の焼成時に原料である炭化ケイ素粒子が結合する際、ケイ素化合物が炭化ケイ素粒子同士の接触を妨害する場合があります、機械的特性に優れた多孔質の炭化ケイ素焼結体が製造されにくいという問題があった。また、不純物として含まれるシリカ等のケイ素化合物は、焼成時にフィルタから離脱しやすく、焼成炉の炉壁に付着するため、焼成工程において、付着物が製造物の移動の障害となる等、種々の不都合が発生し易いという問題があった。

[0008] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、原料となる炭化ケイ素粉末が低純度で、ケイ素化合物を含んでいても、製造工程中において、不純物であるケイ素化合物を他の化合物に変換することにより、炭化ケイ素粒子同士の結合を促進することができ、フィルタとして十分な特性を有するハニカムフィルタを製造することが可能なハニカムフィルタ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

[0009] 上記目的を達成するために、本発明のハニカムフィルタの製造方法は、ケイ素化合物からなる不純物を3重量%以上含む炭化ケイ素粉末、及び、少なくとも有機バインダを含む有機添加物を混合して成形体用原料を調製する成形体用原料調製工程と、調製した成形体用原料を押出成形することによりハニカム成形体を作製する成形体作製工程と、作製されたハニカム成形体を、完全不活性ガス雰囲気中において脱脂する脱脂工程と、脱脂されたハニカム成形体を焼成する焼成工程とからなることを特徴とする。

[0010] 本発明のハニカムフィルタの製造方法では、脱脂工程は、完全不活性ガス雰囲気中で行われるので、有機バインダ等の有機添加物が酸化分解しにくく、主に熱分解することとなり、上記有機添加物は、炭素として残留し易い。本発明の場合、炭化ケイ素粉末は、ケイ素化合物からなる不純物を3重量%以上含んでおり、脱脂後のハニカム成形体中には、ケイ素化合物と炭素とが含

まれることとなる。このハニカム成形体を焼成すると、ケイ素化合物と炭素とが反応し、炭化物が合成されることとなる。その結果、炭化ケイ素粒子同士の結合を阻害するものは存在なくなり、炭化ケイ素粒子同士の結合を促進することができ、フィルタとして十分な特性を有するハニカムフィルタを製造することができる。

[0011] 本発明のハニカムフィルタの製造方法では、上記焼成工程は、完全不活性ガス雰囲気中で行われることが好ましい。

上記のように、本発明のハニカムフィルタの製造方法では、焼成工程を不活性ガス雰囲気で行うことができるので、脱脂工程及び焼成工程を雰囲気ガスの種類を変化させずに行うことができる。このため、脱脂工程及び焼成工程を1つの炉で行うことができ、必要とする熱量を大きく削減することができる、より安価にハニカムフィルタを製造することができる。また、脱脂体を脱脂炉から取り出し、一旦冷却した後、焼成炉に運び込む必要がなく、工程を簡略化できるとともに、運搬中に破損する可能性がなく、効率よく、ハニカムフィルタを製造することができる。

[0012] 本発明のハニカムフィルタの製造方法では、ケイ素化合物は、シリカであることが好ましい。

ケイ素化合物としてシリカを用いることにより、焼成工程で炭化ケイ素を合成することができ、シリカや炭素が焼成体中に殆ど残留しない。従って、良好な特性を有する多孔質の炭化ケイ素焼成体を製造することができ、製造されたハニカムフィルタは、ハニカムフィルタとしての性能を充分に発揮することができる。

[0013] 本発明のハニカムフィルタの製造方法では、上記脱脂工程後のハニカム成形体中のシリカと炭素とのモル比（炭素／シリカ）は、1～3であることが好ましい。

脱脂工程後のハニカム成形体中のシリカと炭素とのモル比（炭素／シリカ）が、1～3であると、焼成工程中、ハニカム成形体中のシリカと残留炭素とが反応して炭化ケイ素となり、シリカや炭素が焼成体中に殆ど残留しない。

従って、良好な特性を有する多孔質の炭化ケイ素焼成体を製造することができ、製造されたハニカムフィルタは、ハニカムフィルタとしての性能を充分に発揮することができる。

[0014] 本発明のハニカムフィルタの製造方法では、上記脱脂工程及び上記焼成工程は、一のバッチ炉内にて行われることが好ましい。

上記のように、本発明のハニカムフィルタの製造方法では、脱脂工程及び焼成工程は、不活性ガス雰囲気で行うことができるので、一のバッチ炉で上記脱脂工程及び上記焼成工程を連続して行うことができ、ハニカムフィルタをより安価に、かつ、より効率よく製造することができる。

[0015] 本発明のハニカムフィルタの製造方法では、上記脱脂工程及び上記焼成工程は、一の連続炉内にて行われ、上記連続炉は、脱脂エリアと焼成エリアとを備えていることが好ましい。

上記のように、本発明のハニカムフィルタの製造方法では、脱脂工程及び焼成工程は、不活性ガス雰囲気で行うことができるので、上記脱脂工程及び上記焼成工程は、脱脂エリアと焼成エリアとを備えた一の連続炉内で行うことができ、ハニカム成形体を連続的に連続炉に供給、取り出ししながら、脱脂工程及び焼成工程を行うことができ、ハニカムフィルタをより安価に、かつ、より効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1 (a) は、セルの一端部が目封止されたハニカム成形体を模式的に示す斜視図であり、図1 (b) は、図1 (a) に示すハニカム成形体のA-A線断面図である。

[図2]図2 は、本発明に係る連続加熱炉を長手方向に沿って鉛直縦方向に切断した場合を模式的に示す縦断面図である。

[図3]図3 は、本発明に係る連続加熱炉を長手方向に垂直な断面で切断した場合を模式的に示す断面図である。

[図4]図4 は、本発明のハニカムフィルタの製造方法により製造されたハニカムフィルタを示す斜視図である。

[図5]図5 (a) は、図4 に示したハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体の斜視図であり、図5 (b) は、図5 (a) に示したハニカム焼成体のB-B線断面図である。

[0017] (発明の詳細な説明)

以下、本発明のハニカムフィルタの製造方法について説明する。

本発明のハニカムフィルタの製造方法は、ケイ素化合物からなる不純物を3重量%以上含む炭化ケイ素粉末、及び、少なくとも有機バインダを含む有機添加物を混合して成形体用原料を調製する成形体用原料調製工程と、調製した成形体用原料を押出成形することによりハニカム成形体を作製する成形体作製工程と、作製されたハニカム成形体を、完全不活性ガス雰囲気中において脱脂する脱脂工程と、脱脂されたハニカム成形体を焼成する焼成工程とからなることを特徴とする。

[0018] 本発明のハニカムフィルタの製造方法は、成形体用原料調製工程と成形体作製工程と脱脂工程と焼成工程とからなる。以下、上記工程を含むハニカムフィルタの製造方法について、工程ごとに説明していく。

[0019] (1) 成形体用原料調製工程

この成形体用原料調製工程では、ケイ素化合物からなる不純物を3重量%以上含む炭化ケイ素粉末、及び、少なくとも有機バインダを含む有機添加物を混合して成形体用原料を調製する。

[0020] 炭化ケイ素粉末の粒子径等は、特に限定されるものではないが、平均粒子径の異なる2種類の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。平均粒子径の異なる2種類の炭化ケイ素粉末としては、例えば、0.3～50 μm の平均粒子径を有する炭化ケイ素粉末と0.1～1.0 μm 程度の平均粒子径を有する炭化ケイ素との組み合わせが挙げられる。多孔質の炭化ケイ素焼成体を製造し易いからである。

[0021] 原料として使用することができる炭化ケイ素粉末は、種々の種類が存在するが、耐火物用の低純度炭化ケイ素は、不純物として、ケイ素化合物等を3重量%以上含む。なお、炭化ケイ素中のケイ素化合物の含有量は、中和滴定法

により測定することができる。

このような低純度の炭化ケイ素粉末を使用した場合であっても、本発明のハニカムフィルタの製造方法では、製造工程の途中で、ハニカム成形体中に炭素を残留させ、この炭素とケイ素化合物とを反応させることにより、原料段階でケイ素化合物を除去する高純度化処理等を行うことなく、ケイ素化合物の含有量の少なくハニカムフィルタを製造することができる。上記ケイ素化合物は特に限定されるものでないが、シリカが好ましい。

[0022] 上記有機添加物としては、有機バインダが挙げられるほか、分散媒液、可塑剤、潤滑剤等が挙げられる。これらの有機添加物を製造途中で熱分解させることにより炭素とする。

上記有機バインダとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのなかでは、メチルセルロースが好ましい。

[0023] 上記分散媒液としては、例えば、メタノール等のアルコール、ベンゼン等の有機溶媒が挙げられる。また、有機添加物以外の分散媒液として水を含んでいてもよい。

上記可塑剤としては特に限定されず、例えば、グリセリン等が挙げられる。

[0024] 上記潤滑剤としては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン系化合物等が挙げられる。上記潤滑剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンモノブチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0025] 他の有機添加物として、製造するハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体の気孔率を増加させるための有機造孔剤が挙げられる。上記有機造孔剤も、後述する脱脂工程で、その一部が炭素となり、ケイ素化合物と反応することにより、 SiC が生成する。また、炭素がシリカと反応すると一部が CO としてハニカム成形体から離脱するため、気孔が形成される。有機造孔剤と

しては、球状アクリル粒子、グラファイト等が挙げられる。

[0026] 上記成形体用原料を調製する際には、上記した低純度の炭化ケイ素粉末、有機バイнда、及び、分散媒液である水を湿式混合機を用いて混合することにより成形体用原料を調製する。その際、必要により、上記可塑剤、上記潤滑剤、上記有機造孔剤等を加えてもよい。

[0027] (2) 成形体作製工程

この成形体作製工程では、調製した成形体用原料を押出成形することによりハニカム成形体を作製する。

この工程では、得られた成形体用原料を押出成形機に投入して、押出成形を行い、角柱形状の連続体を作製した後、所定の長さに切断することにより、長手方向に多数の貫通孔が並設されたハニカム成形体を作製する。このハニカム成形体を乾燥機により乾燥させ、ハニカム成形体の乾燥体とする。

[0028] 次いで、ハニカム成形体の乾燥体を構成する貫通孔のいずれかの端部に、封止材ペーストを所定量充填し、セルを目封止する。セルを目封止する際には、例えば、ハニカム成形体の端面（すなわち両端を切断した後の切断面）にセル封止用のマスクを当てて、封止の必要なセルにのみ封止材ペーストを充填し、封止材ペーストを乾燥させる。このような工程を経て、セルの一端部が目封止されたハニカム成形体を作製する。

[0029] 図1（a）は、セルの一端部が目封止されたハニカム成形体を模式的に示す斜視図であり、図1（b）は、図1（a）に示すハニカム成形体のA-A線断面図である。

図1（a）及び（b）に示すように、作製されたハニカム成形体200には、一端部が封止材220により目封止された多数のセル210が長手方向に併設されており、これらのセル210の間には壁部230が形成されている。

[0030] (3) 脱脂工程

次に、脱脂工程として、作製されたハニカム成形体を、完全不活性ガス雰囲気中において脱脂する。

従来では、脱脂工程は、酸素含有雰囲気中、300～650℃に加熱することにより、有機物を酸化分解させて完全に除去していた。しかし、本発明のハニカムフィルタの製造方法では、ハニカム成形体200を、完全不活性ガス雰囲気中、例えば、300～650℃に加熱することにより脱脂を行う。

[0031] 上記完全不活性ガス雰囲気とは、全く酸素や水素等を含まない不活性ガス雰囲気をいい、例えば、アルゴン雰囲気、窒素雰囲気等が挙げられる。このような完全不活性ガス雰囲気中での加熱により、有機添加物を加熱分解させる。

このため、有機添加物が化合物中に水素や酸素を有する場合には、熱分解により炭化水素や酸化物の形でハニカム成形体200から離脱するが、有機添加物の一部は、炭素及び炭素化合物としてハニカム成形体200中に残留する。このように、完全不活性ガス雰囲気中での加熱では、有機添加物は、熱分解することとなるが、その一部は、脱脂されたハニカム成形体中に炭素として残留し易い。

[0032] (4) 焼成工程

上記脱脂工程の後、焼成工程では、脱脂されたハニカム成形体を、完全不活性ガス雰囲気中において焼成する。焼成工程は、通常、1400～2200℃で行われるが、完全不活性ガス雰囲気中で行われることが好ましい。

上記脱脂工程及び上記焼成工程は、完全不活性ガス雰囲気中で行われるので、一のバッチ炉を用いて行うことができる。また、上記脱脂工程及び上記焼成工程は、完全不活性ガス雰囲気中で行われるので、脱脂エリアと焼成エリアとを備えた一の連続炉内にて行うことができる。

[0033] そこで、上記脱脂工程及び上記焼成工程を、脱脂エリアと焼成エリアとを備えた一の連続炉内にて行う場合について説明する。

図2は、本発明に係る連続加熱炉を長手方向に沿って鉛直縦方向に切断した場合を模式的に示す縦断面図であり、図3は、本発明に係る連続加熱炉を長手方向に垂直な断面で切断した場合を模式的に示す断面図である。

[0034] 図2に示すように、本発明に係る連続加熱炉30には、入口方向から順次、

脱気エリア４１、脱脂エリア４２、焼成エリア４３、徐冷エリア４４、冷却エリア４５、脱気エリア４６が設けられている。

[0035] 脱気エリア４１は、搬入するハニカム成形体２００の内部や周囲の雰囲気を変えるために設けられており、ハニカム成形体２００を搬送部材３９等に載置して搬入した後、一旦、脱気エリア４１を真空にし、続いて不活性ガスを導入することにより、ハニカム成形体２００の内部や周囲の雰囲気を不活性ガス雰囲気とする。

[0036] 脱脂エリア４２では、加熱用ヒータを使用したり、焼成エリアの熱を利用したりしてハニカム成形体２００の温度を上昇させて３００～６５０℃とし、ハニカム成形体２００中の有機添加物の加熱分解を行う。脱脂エリア４２内での加熱工程は、脱脂工程に相当する。

[0037] 次に、焼成エリア４３でさらに６５０℃以上に温度を上昇させ、１４００～２２００℃で焼成を行なう。この焼成エリア内での加熱工程は、焼成工程に相当する。徐冷エリア４４では、焼成後のハニカム成形体２００を徐々に冷却し、さらに冷却エリア４５で室温に近い温度まで戻す。そして、脱気エリア４６にハニカム成形体２００を搬入した後、不活性ガスを抜いて空気を導入し、ハニカム成形体２００を搬出することにより、ハニカム成形体２００の脱脂、焼成処理を行う一連の流れが完了する。

[0038] 次に、上記連続加熱炉の構成の一例を説明する。

図２及び図３に示したように、連続加熱炉３０において、ハニカム成形体２００の脱脂及び焼成を行う脱脂エリア４２及び焼成エリア４３は、ハニカム成形体２００を収容する空間を確保するように形成された筒状のマッフル３１と、マッフル３１の上方及び下方に所定間隔で配設された加熱用ヒータ３２と、マッフル３１と加熱用ヒータ３２とをその内部に含むように設けられた断熱材３３と、断熱材３３の外側に配設された炉材３４とを備えており、炉材３４により周囲の雰囲気と隔離されている。

[0039] 図２に示すように、加熱用ヒータ３２は、焼成エリア４３、及び、必要に応じて脱脂エリア４２に配設されている。

[0040] マッフル 3 1 は、図示しない支持部材により床部分の全体が支持されており、ハニカム成形体 2 0 0 を移動させることができるように構成されている。マッフル 3 1 は、脱気エリア 4 1、4 6 を除いた全域に設けられている。マッフル 3 1 の内部にはコンベア等の輸送手段が設けられていてもよく、これにより、ハニカム成形体 2 0 0 の自動輸送が可能となる。

[0041] 脱脂エリア 4 2、焼成エリア 4 3 及び徐冷エリア 4 4 には、断熱材 3 3 が設置されており、焼成エリア 4 3 では、断熱材 3 3 は加熱用ヒータ 3 2 のさらに外側に設けられており、適宜固定部材により固定されている。そして、一番外側には、脱気エリア 4 1 を除いた全域にわたって炉材 3 4 が設けられている。この炉材 3 4 には、加熱炉内部の雰囲気の不活性ガス雰囲気で満たすためのガス導入管 3 7 と不活性ガスを排出するためのガス排気管 3 8 が設けられている。

[0042] 上記脱脂工程及び上記焼成工程は、一のバッチ炉を用いても行うことができる。

加熱炉がバッチ炉である場合の構成は、連続炉の構成とは大きく変わらず、例えば、加熱炉を箱型の加熱炉となるように炉材 3 4 を構成し、連続加熱炉の焼成エリア 4 3 として使用した部分のみを内部に設置して、出し入れ口として開閉可能な扉等を取付け、また、炉材 3 4 の内部を断熱材等により包囲する等することにより、バッチ炉を構成することができる。

[0043] そして、ハニカム成形体 2 0 0 をバッチ炉の内部に搬入した後、不活性ガスを炉内に導入し、次第に温度を上げて行って脱脂を行った後、さらに温度を上げて焼成を行えばよい。

上記脱脂工程及び上記焼成工程を、一のバッチ炉又は一の連続炉を用いて行う場合について説明したが、バッチ炉や連続炉は、上記した構成に限定されるものではなく、他の構成からなるバッチ炉や連続炉を用いてもよい。

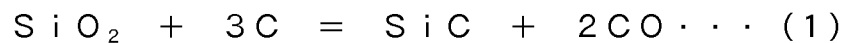
[0044] 有機物の全重量に対して、脱脂工程及びその後の焼成工程において、シリカ等と反応する前にハニカム成形体 2 0 0 中に残留した炭素の重量の割合（％）を残炭率ということとするが、有機物の種類により上記残炭率は異なる。

従って、有機添加物の種類や量を選ぶことにより、ハニカム成形体 200 中に残存する炭素の量を調整することができる。

[0045] 本発明のハニカムフィルタの製造方法では、脱脂工程後のハニカム成形体中に炭素が残留するとともに、炭化ケイ素粉末中に含まれていたケイ素化合物が残留している。実際には、ケイ素化合物の大部分は、シリカと考えられることから、以降では、ケイ素化合物は、シリカであるとして説明を進める。

[0046] このハニカム成形体中のシリカと炭素とのモル比（炭素／シリカ）は、1～3であることが好ましい。

下記する反応式（1）で示されるように、1モルのシリカと3モルの炭素とは反応し、1モルのSiCが合成されるとともに、2モルのCOガスが発生する。



従って、製造されたハニカムフィルタ中に、炭素やシリカが残留しないためには、上記反応式（1）に示すように、理想的に両者が反応するとすると、36gの炭素に対し、60gのシリカが存在することが好ましい。実際には、シリカと炭素とが反応して、一旦、比較的融点の低いSiOが生成し、このSiOが炭素と反応してSiCが生成することを考慮すると、シリカと炭素とのモル比（炭素／シリカ）は、1～3であることが好ましい。

炭化ケイ素中の炭素の含有量は、JIS R 1616の全炭素量分析法に基づいて行うことができる。

[0047] 上記脱脂工程及び焼成工程を経ることにより、多孔質のハニカム焼成体を製造することができる。ハニカム焼成体の構造は、基本的に、図1に示したハニカム成形体200と同様である。

[0048] 得られたハニカム焼成体を用いてハニカムフィルタを製造する際には、上記ハニカム焼成体の側面に、シール材ペーストを塗布してシール材ペースト層を形成し、このシール材ペースト層を介して順次他のハニカム焼成体を積層する。この手順を繰り返して所定数のハニカム焼成体が結束されたハニカム焼成体の集合体を作製する。なお、シール材ペーストとしては、例えば、無

機バインダと有機バインダと無機繊維及び／又は無機粒子とからなるものを使用することができる。

[0049] 次に、このハニカム焼成体の集合体を加熱してシール材ペースト層を乾燥、固化させてシール材層（接着材層）とする。その後、ダイヤモンドカッター等を用いてハニカム焼成体の集合体に切削加工を施してセラミックブロックとし、セラミックブロックの外周面にシール材ペーストを塗布して乾燥固化させることによりコート層を形成することにより、ハニカムフィルタを製造することができる。

[0050] 図４は、本発明のハニカムフィルタの製造方法により製造されたハニカムフィルタを示す斜視図である。図５（ａ）は、図４に示した本発明のハニカムフィルタを構成するハニカム焼成体の斜視図であり、図５（ｂ）は、図５（ａ）に示したハニカム焼成体のＢ－Ｂ線断面図である。

[0051] 図４に示すように、本発明のハニカムフィルタ１０は、炭化ケイ素からなる多孔質のハニカム焼成体２０が、接着材層１１を介して複数個組み合わされて円柱状のセラミックブロック１５を構成し、このセラミックブロック１５の周囲にコート層１２が形成されている。

[0052] 図４に示したハニカムフィルタ１０では、セラミックブロックの形状は円柱状であるが、本発明において、セラミックブロックは、柱状であれば円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のものであってもよい。

[0053] ハニカム焼成体２０は、図１（ａ）及び（ｂ）に示したハニカム成形体２００が脱脂、焼成されることにより製造されたものであり、長手方向に多数のセル２１が並設され、セル２１のいずれかの端部が目封止されているため、セル２１同士を隔てるセル隔壁２３がフィルタとして機能するようになっている。即ち、ハニカム焼成体２０に形成されたセル２１は、図５（ｂ）に示したように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材２２により目封じされ、一のセル２１に流入した排気ガスは、必ずセル２１を隔てるセル隔壁２３を通過した後、他のセル２１から流出するようになっている。

。

[0054] このように構成されたハニカムフィルタでは、内燃機関から排出される排ガス中に含有されるスス等のPMを捕集することにより、排ガスを浄化することができる。

また、完全不活性ガス雰囲気中で脱脂処理することにより残留した炭素は、焼成工程において、シリカと反応することにより、炭化ケイ素に変換されており、合成された炭化ケイ素は、炭化ケイ素の粒子同士を結合するネック部に集まり易く、製造されたハニカム焼成体の機械的特性を改善する役割を果たす。

[0055] 以上のように、本発明のハニカムフィルタの製造方法においては、脱脂工程及び焼成工程は、完全不活性ガス雰囲気中で行われるので、一の加熱炉で行うことができ、有機バインダ等の有機添加物が酸化分解しにくく、主に熱分解することとなり、上記有機添加物は、炭素として残留し易い。本発明の場合、炭化ケイ素粉末は、ケイ素化合物からなる不純物を3重量%以上含んでおり、脱脂後のハニカム成形体中には、ケイ素化合物と炭素とが含まれることとなる。このハニカム成形体を焼成すると、ケイ素化合物と炭素とが反応し、炭化物が合成されることとなる。その結果、炭化ケイ素粒子同士の結合を阻害するものは存在しなくなり、炭化ケイ素粒子同士の結合を促進することができ、フィルタとして十分な特性を有するハニカムフィルタを製造することができる。

[0056] 本発明のハニカムフィルタの製造方法では、一のバッチ炉を用い、成形体をバッチ炉に搬入した後、逐次温度を上げていくことにより、脱脂工程と焼成工程とを連続して行うことができるので、短時間で脱脂、焼成を行うことができ、ハニカム成形体の破損のおそれがなく、エネルギーロスが少なく、効率よく、かつ、安価にハニカムフィルタを製造することができる。

[0057] 本発明のハニカムフィルタの製造方法では、脱脂エリアと焼成エリアを備えた連続炉で、ハニカム成形体を移動させながら、脱脂と焼成とを連続的に行うことができ、短時間で脱脂、焼成を行うことができ、ハニカム成形体の破

損のおそれがなく、エネルギーロスが少なく、効率よく、かつ、安価にハニカムフィルタを製造することができる。なお、連続炉では、連続的にハニカム成形体の搬入、搬出が行われるため、炉を休ませることなく、使用することができ、より効率よく、かつ、安価にハニカムフィルタを製造することができる。

[0058] (実施例)

以下、本発明の実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0059] (実施例 1)

(1) ハニカム焼成体の製造

まず、成形体用原料調製工程として、平均粒子径 $22\ \mu\text{m}$ を有する炭化ケイ素の粗粉末 54.5 重量%と、平均粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ の炭化ケイ素の微粉末 23.4 重量%とを混合し、得られた混合物に対して、有機バインダ（メチルセルロース）4.3 重量%、潤滑剤（日油社製 ユニループ）2.6 重量%、グリセリン 1.2 重量%、及び、水 14.0 重量%を加えて混練して成形体用原料を得た。なお、本実施例で用いた炭化ケイ素粗粉末は、屋久島電工株式会社製の RM325F の純度 95% 品（SiC 純度：92.56 重量%、シリカ含有量：3.48 重量%）であり、炭化ケイ素微粉末は、屋久島電工株式会社製の GC-15（SiC 純度：95.25 重量%、シリカ含有量：3.59 重量%）であった。両者の混合物のシリカ含有量は、3.51 重量%となる。なお、実施例 1、2 及び比較例 1、2 において、炭化ケイ素中のシリカの含有量は、中和滴定法により測定した。

[0060] この後、成形体作製工程として、得られた成形体用原料を用いて押出成形を行い、生のハニカム成形体を得た。次いで、マイクロ波乾燥機を用いて上記生のハニカム成形体を乾燥させることにより、ハニカム成形体の乾燥体を作製した。

[0061] その後、ハニカム成形体の乾燥体の所定のセルに封止材ペーストを充填してセルの封止を行い、図 1（a）及び（b）に示す目封止されたハニカム成形

体を得た。なお、上記湿潤混合物を封止材ペーストとして使用した。セルの封止を行った後、封止材ペーストを充填したハニカム成形体の乾燥体を再び乾燥機を用いて乾燥させた。

[0062] 続いて、乾燥させた複数のハニカム成形体を搬送部材の上に載置し、バッチ炉に搬入した後、窒素を導入し、常圧の窒素雰囲気中、400℃まで昇温させた後、加熱を停止することにより脱脂処理を行った。この後、脱脂処理の終わったハニカム成形体を移動させることなく、同じバッチ炉にアルゴンを導入して窒素ガスをアルゴンガスで置換した後、常圧のアルゴン雰囲気中、2200℃、3時間の条件で焼成処理を行い、ハニカム焼成体を製造した。

[0063] 得られたハニカム焼成体は、多孔質の炭化ケイ素焼結体からなり、気孔率が42%、平均気孔径が9μm、大きさが34.3mm×34.3mm×150mm、セルの数（セル密度）が31個/cm²（200個/inch²）、セル隔壁の厚さが0.1016mm、外周壁の厚さが0.3mmであった。得られたハニカム焼成体中にシリカは、検出されなかった。

[0064] （2）ハニカムフィルタの作製

上記工程により得られたハニカム焼成体を用いて、ハニカム構造体を作製した。

ハニカム焼成体の所定の側面に接着材ペーストを塗布し、この接着材ペーストを介して36個（縦6個×横6個）のハニカム焼成体を接着させることにより、ハニカム焼成体の集合体を作製した。

さらに、ハニカム焼成体の集合体を180℃、20分で接着材ペーストを乾燥固化させることにより、接着材層の厚さが1mmの角柱状のセラミックブロックを作製した。

[0065] その後、ダイヤモンドカッターを用いて、角柱状のセラミックブロックの外周を研削することにより、直径198mmの円柱状のセラミックブロックを作製した。

[0066] 次に、円柱状のセラミックブロックの外周部に外周コート材ペーストを塗布し、外周コート材ペーストを120℃で加熱固化することにより、セラミッ

クブロックの外周部に厚さ 1.0 mm の外周コート層を形成した。なお、上記接着材ペーストを外周コート材ペーストとして使用した。

以上の工程によって、直径 200 mm × 長さ 150 mm のハニカムフィルタを作製した。

[0067] (実施例 2)

用いた炭化ケイ素粗粉末を、RM325F の純度 90% 品 (SiC の純度 : 87.1 重量%、シリカ含有量 : 5.88 重量%) に変えたほかは、実施例 1 と同様にして、ハニカム焼成体を製造し、これを用いてハニカムフィルタを製造した。なお、粗粉末と微粉末の混合物のシリカ含有量は、5.19 重量%となる。

しかし、焼成工程を終了したハニカム焼成体のシリカ濃度を測定したところ、シリカは検出されなかった。

[0068] (比較例 1)

(1) ハニカム焼成体の製造

まず、平均粒子径 22 μm を有する炭化ケイ素の粗粉末 54.5 重量%と、平均粒子径 0.5 μm の炭化ケイ素の微粉末 23.4 重量%とを混合し、得られた混合物に対して、有機バインダ (メチルセルロース) 4.3 重量%、潤滑剤 (日油社製 ユニループ) 2.6 重量%、グリセリン 1.2 重量%、及び、水 14.0 重量%を加えて混練して成形体用原料を得た。なお、本実施例では、実施例 1 と同じ炭化ケイ素粗粉末及び炭化ケイ素微粉末を用いた。

[0069] この後、得られた成形体用原料を用いて押出成形を行い、生のハニカム成形体を得た。次いで、マイクロ波乾燥機を用いて上記生のハニカム成形体を乾燥させることにより、ハニカム成形体の乾燥体を作製した。その後、ハニカム成形体の乾燥体の所定のセルに封止材ペーストを充填してセルの封止を行い、図 1 (a) 及び (b) に示す目封止されたハニカム成形体を得た。なお、上記湿潤混合物を封止材ペーストとして使用した。セルの封止を行った後、封止材ペーストを充填したハニカム成形体の乾燥体を再び乾燥機を用いて

乾燥させた。

[0070] 次に、ハニカム成形体を搬送部材の上に載置して脱脂炉に搬入し、空气中、 500°C で脱脂する脱脂処理を行った。脱脂炉中で、脱脂処理を行ったハニカム成形体を冷却した後、脱脂炉より搬出し、焼成炉に搬入した後、常圧のアルゴン雰囲気中、 2200°C 、3時間の条件で焼成処理を行い、これにより、ハニカム焼成体を製造した。

得られたハニカム焼成体のシリカ含有量を測定したところ、シリカ含有量は、 1.22 重量%であった。

[0071] また、得られたハニカム焼成体は、多孔質の炭化ケイ素焼結体からなり、大きさが $34.3\text{ mm} \times 34.3\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 、セルの数（セル密度）が $31\text{ 個}/\text{cm}^2$ （ $200\text{ 個}/\text{inch}^2$ ）、セル隔壁の厚さが 0.1015 mm 、外周壁の厚さが 0.3 mm であった。

[0072] （2）ハニカムフィルタの作製

上記工程により得られたハニカム焼成体を用い、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを作製した。

[0073] （比較例2）

実施例2と同じ炭化ケイ素粗粉末及び炭化ケイ素微粉末を用いたほかは、比較例1と同様にして、ハニカム焼成体を製造し、得られたハニカム焼成体を用いてハニカムフィルタを製造した。

また、得られたハニカム焼成体は、多孔質の炭化ケイ素焼結体からなり、大きさが $34.3\text{ mm} \times 34.3\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 、セルの数（セル密度）が $31\text{ 個}/\text{cm}^2$ （ $200\text{ 個}/\text{inch}^2$ ）、セル隔壁の厚さが 0.1015 mm 、外周壁の厚さが 0.3 mm であった。

焼成工程を終了したハニカム焼成体のシリカ含有量を測定したところ、シリカ含有量は、 1.50 重量%であった。

[0074] （評価）

比較例1及び比較例2を実施した脱脂炉では、炉内壁面に有機分解物等が付着して黒く汚れていたが、実施例1および実施例2を実施したバッチ炉では

炉内壁面の汚れが軽微であった。これにより、実施例 1 および実施例 2 を実施したバッチ炉におけるメンテナンス頻度は、比較例 1 及び比較例 2 に比べて 40% 程度に低減された。

符号の説明

- [0075] 10 ハニカムフィルタ
- 11 接着材層
- 12 コート層
- 15 セラミックブロック
- 20 ハニカム焼成体
- 21 セル
- 22 封止材
- 23 セル隔壁
- 30 連続加熱炉
- 31 マッフル
- 32 加熱用ヒータ
- 33 断熱材
- 34 炉材
- 37 ガス導入管
- 38 ガス排気管
- 39 搬送部材
- 41、46 脱気エリア
- 42 脱脂エリア
- 43 焼成エリア
- 44 徐冷エリア
- 45 冷却エリア
- 200 ハニカム成形体
- 210 セル
- 220 封止材

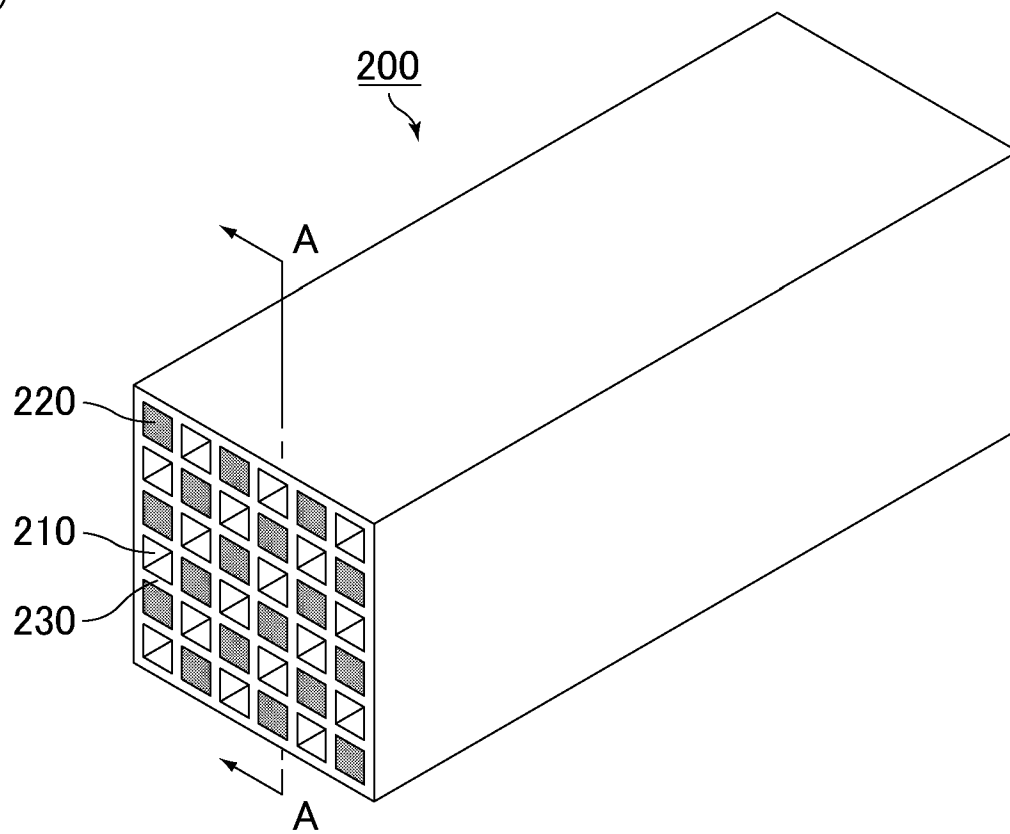
2 3 0 壁部

請求の範囲

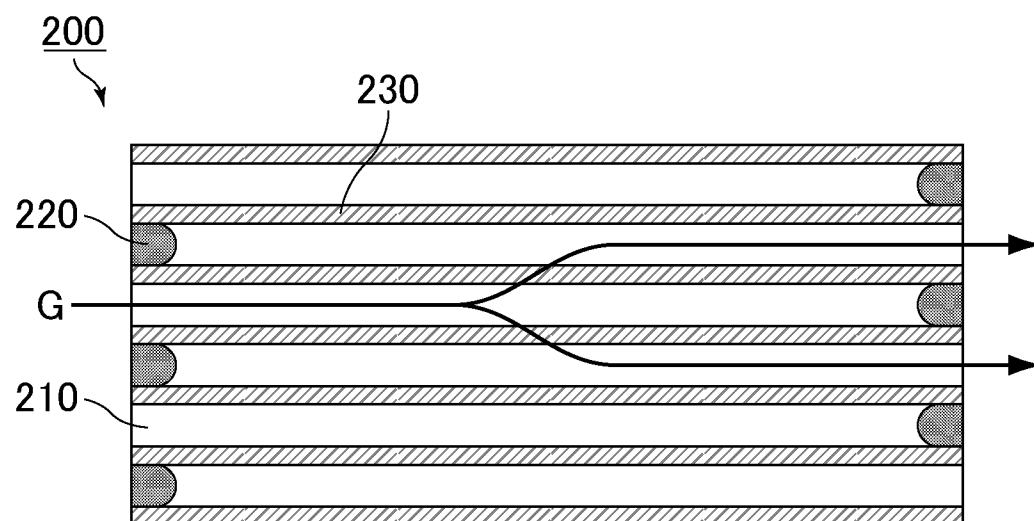
- [請求項1] ケイ素化合物からなる不純物を3重量%以上含む炭化ケイ素粉末、及び、少なくとも有機バインダを含む有機添加物を混合して成形体用原料を調製する成形体用原料調製工程と、
調製した成形体用原料を押出成形することによりハニカム成形体を作製する成形体作製工程と、
作製されたハニカム成形体を、完全不活性ガス雰囲気中において脱脂する脱脂工程と、
脱脂されたハニカム成形体を焼成する焼成工程とからなることを特徴とするハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項2] 前記焼成工程は、完全不活性ガス雰囲気中で行われる請求項1に記載のハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項3] ケイ素化合物は、シリカである請求項1又は2に記載のハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項4] 前記脱脂工程後のハニカム成形体中のシリカと炭素とのモル比（炭素／シリカ）は、1～3である請求項3に記載のハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項5] 前記脱脂工程及び前記焼成工程は、一のバッチ炉内にて行われる請求項1～4のいずれかに記載のハニカムフィルタの製造方法。
- [請求項6] 前記脱脂工程及び前記焼成工程は、一の連続炉内にて行われ、前記連続炉は、脱脂エリアと焼成エリアとを備えている請求項1～4のいずれかに記載のハニカムフィルタの製造方法。

[図1]

(a)

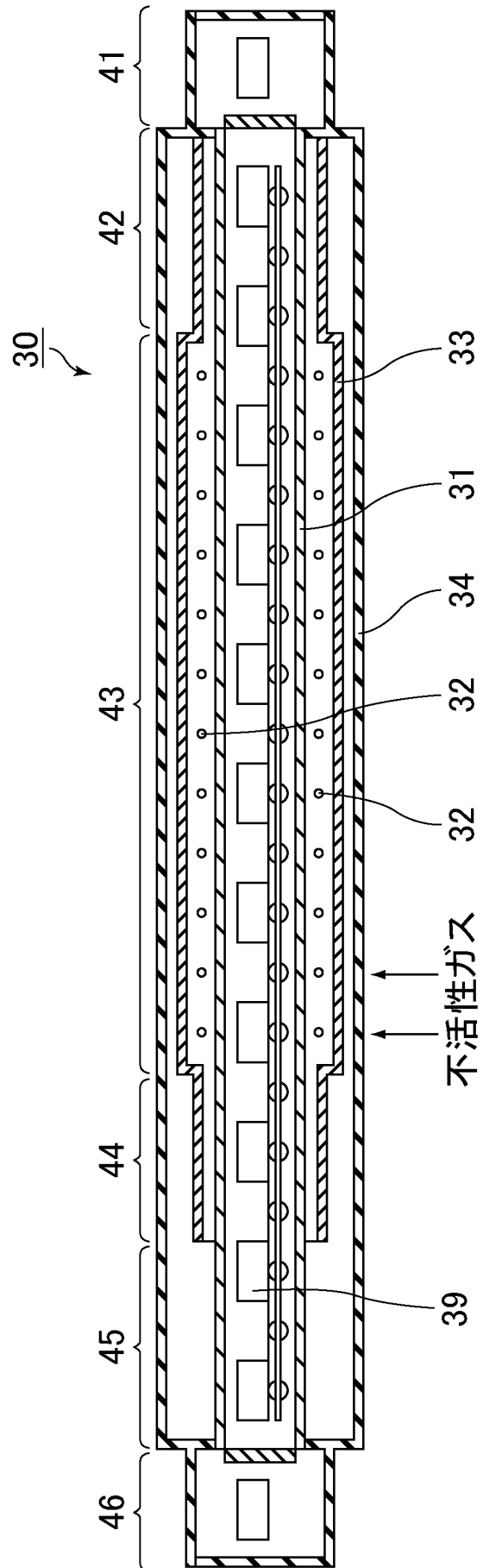


(b)

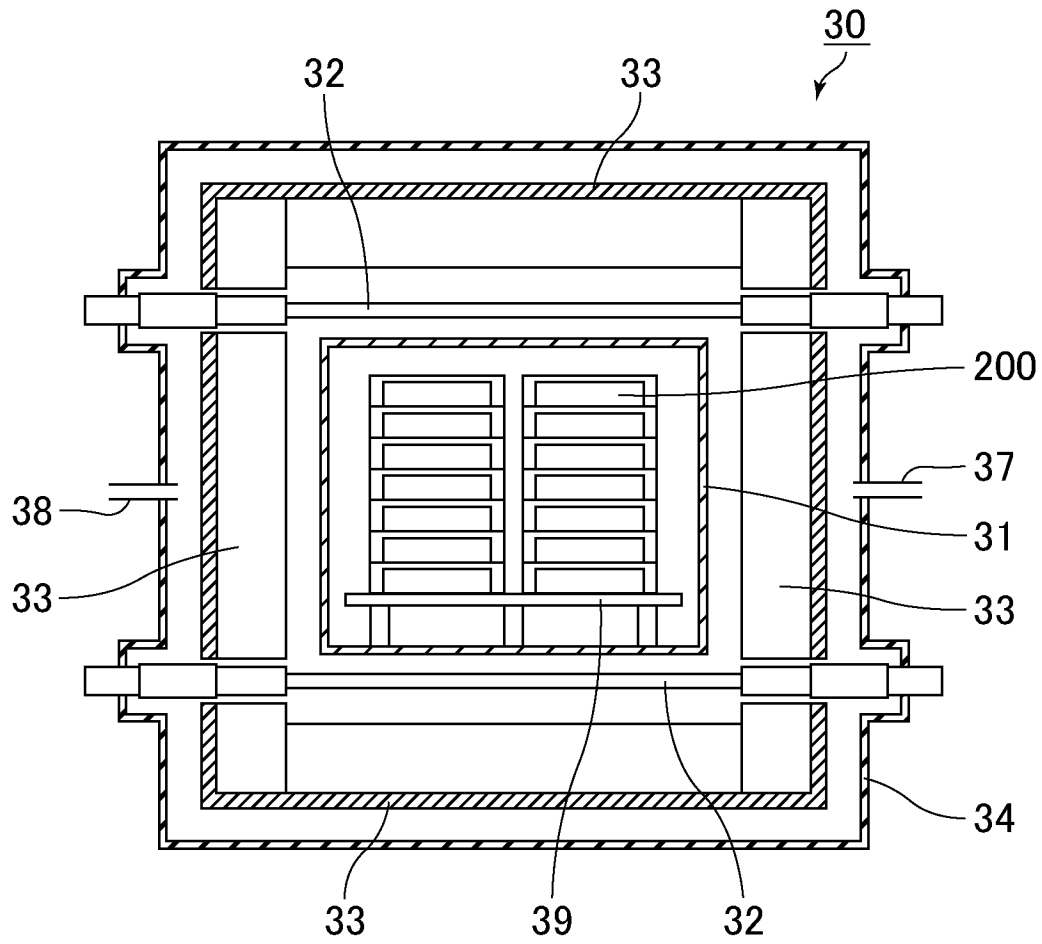


A-A線断面図

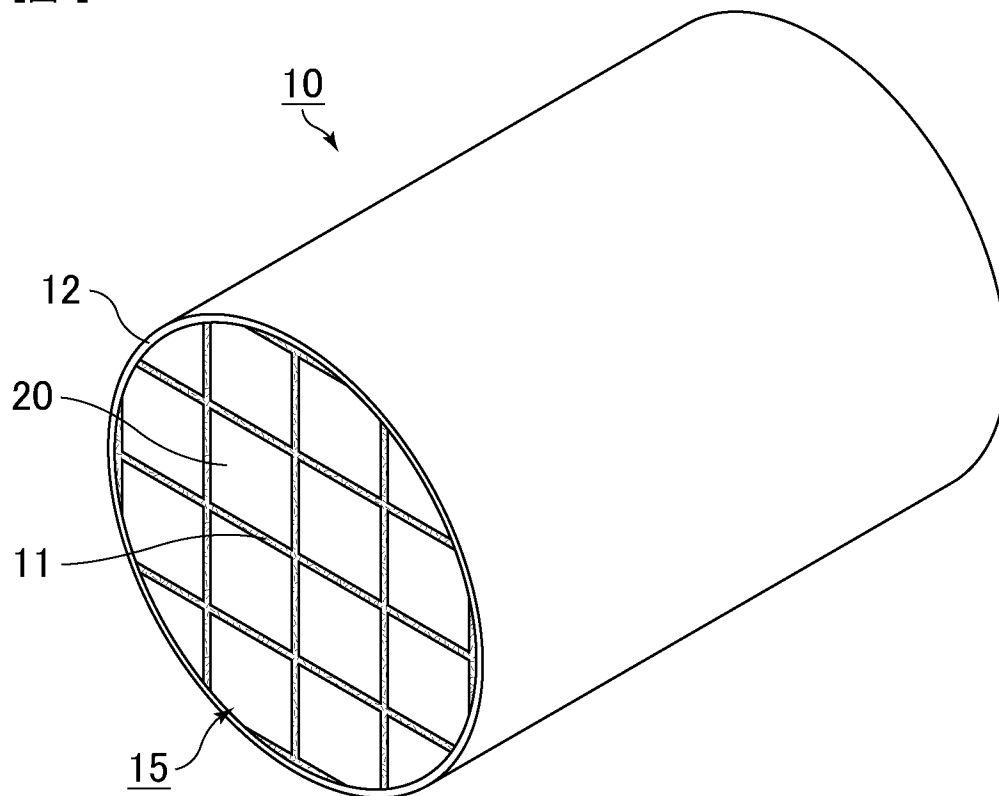
[図2]



[図3]

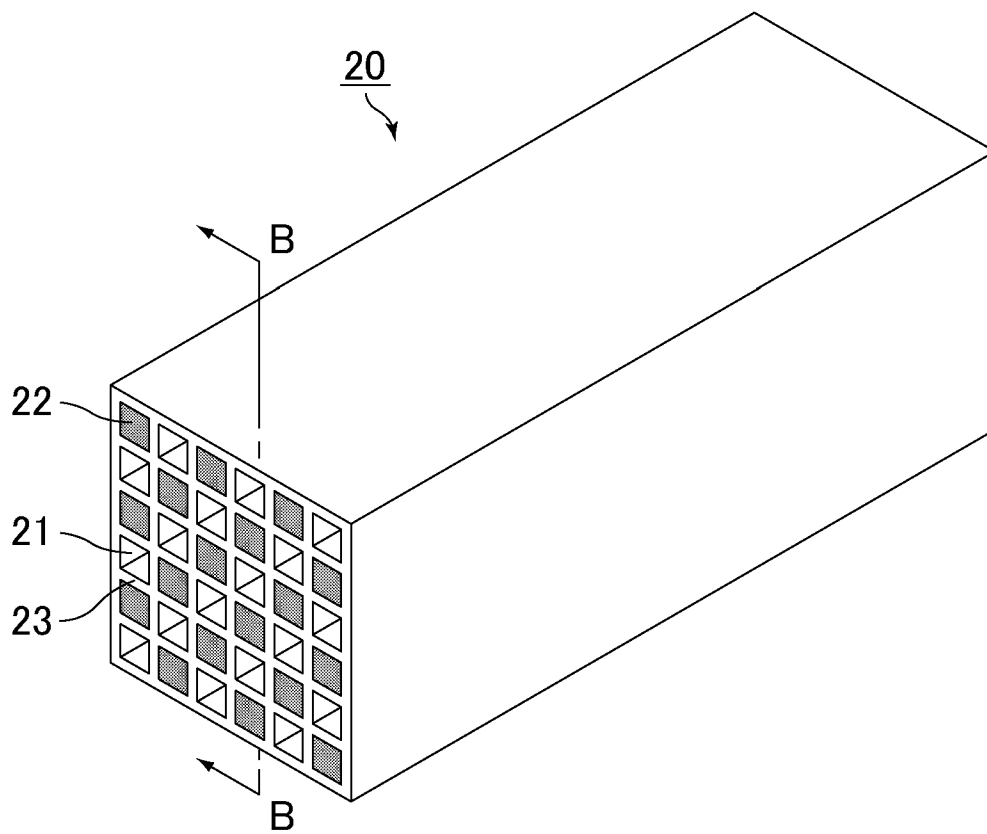


[図4]

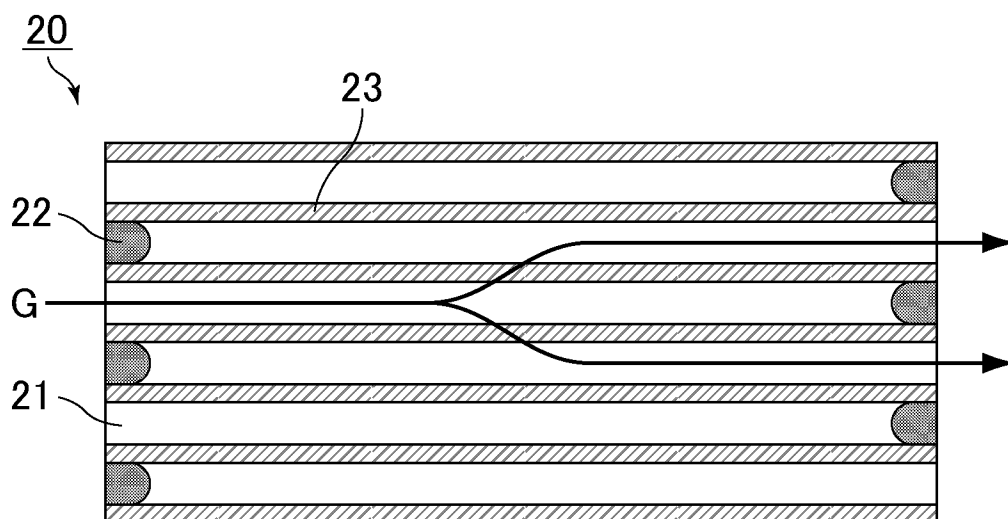


[図5]

(a)



(b)



B-B線断面図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D39/20(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, B28B3/20(2006.01)i, C04B38/06(2006.01)i, F01N3/022(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, B28B3/20, C04B38/06, F01N3/022

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 2003-262118 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 September 2003 (19.09.2003), claims 1 to 6; paragraphs [0006], [0015] to [0018], [0024], [0025], [0028], [0030], [0032] to [0044], [0054] & US 2005/0095395 A1 paragraphs [0037] to [0050] & WO 2003/076774 A1 & EP 1489278 A1 & DE 60308158 D & DE 60308158 T & PL 373725 A & KR 10-2004-0097150 A & AU 2003211833 A	1-6

☒ 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
21 December 2015 (21.12.15)

Date of mailing of the international search report
12 January 2016 (12.01.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077439

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 2002-265270 A (Ibiden Co., Ltd.), 18 September 2002 (18.09.2002), claim 1; paragraphs [0001], [0019] to [0023], [0026], [0029], [0032] to [0049], [0054], [0055]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 2009-256175 A (Ibiden Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 1 to 4, 9; paragraphs [0001], [0002], [0007] to [0013], [0018], [0022] to [0030], [0034] to [0039], [0042] to [0048], [0055], [0056], [0059], [0060], [0064], [0065], [0069]; fig. 1, 2 (Family: none)	4-6
A	JP 2001-199777 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 July 2001 (24.07.2001), claims 1, 3, 4, 12, 13, 16; paragraphs [0001], [0011] to [0013], [0015], [0020] to [0042], [0049] & US 2002/0180117 A1 paragraphs [0020] to [0044] & WO 2001/053233 A1 & EP 1170270 A1 & AU 2548301 A & BR 104047 A & CA 2362763 A & ID 30264 A & CN 1358161 A	1-6
A	JP 2003-292388 A (NGK Insulators, Ltd.), 15 October 2003 (15.10.2003), claim 5; paragraphs [0001], [0013], [0018], [0019], [0025] to [0047], [0059] & US 2005/0143255 A1 paragraphs [0025] to [0048] & US 2009/0065982 A1 & WO 2003/082771 A1 & EP 1493724 A1 & PL 375154 A & KR 10-2004-0105800 A & AU 2003220814 A	1-6
A	JP 2003-275521 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 September 2003 (30.09.2003), claims 1, 5; paragraphs [0001], [0009], [0011], [0022], [0027], [0030]; fig. 1, 9 & US 2005/0126140 A1 paragraphs [0039] to [0041] & WO 2003/078027 A1 & EP 1486243 A1 & DE 60328875 D & PL 373810 A & KR 10-2004-0099338 A & AU 2003227185 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D39/20(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, B28B3/20(2006.01)i, C04B38/06(2006.01)i, F01N3/022(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. B01D39/20, B01D46/00, B28B3/20, C04B38/06, F01N3/022

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	JP 2003-262118 A（日本碍子株式会社）2003.09.19, [請求項1] ~ [請求項6]、[0006]、[0015] ~ [0018]、[0024]、[0025]、[0028]、[0030]、[0032] ~ [0044]、[0054] & US 2005/0095395 A1, [0037]-[0050] & WO 2003/076774 A1 & EP 1489278 A1 & DE 60308158 D & DE 60308158 T & PL 373725 A & KR 10-2004-0097150 A & AU 2003211833 A	1 - 6

☒ 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

2 1 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 1 . 2 0 1 6

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）

増田 健司

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4 Q

4 1 5 6

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
Y	JP 2002-265270 A (イビデン株式会社) 2002. 09. 18, [請求項 1]、 [0001]、[0019]～[0023]、[0026]、[0029]、 [0032]～[0049]、[0054]、[0055]、[図1]、[図 2] (ファミリーなし)	1－6
Y	JP 2009-256175 A (イビデン株式会社) 2009. 11. 05, 請求項 1]～ [請求項 4]、[請求項 9]、[0001]、[0002]、[0007] ～[0013]、[0018]、[0022]～[0030]、[003 4]～[0039]、[0042]～[0048]、[0055]、[0 056]、[0059]、[0060]、[0064]、[0065]、[0 069]、[図1]、[図2] (ファミリーなし)	4－6
A	JP 2001-199777 A (日本碍子株式会社) 2001. 07. 24, [請求項 1]、 [請求項 3]、[請求項 4]、[請求項 12]、[請求項 13]、[請求項 16]、[0001]、[0011]～[0013]、[0015]、[0 020]～[0042]、[0049] & US 2002/0180117 A1, [0020]–[0044] & WO 2001/053233 A1 & EP 1170270 A1 & AU 2548301 A & BR 104047 A & CA 2362763 A & ID 30264 A & CN 1358161 A	1－6
A	JP 2003-292388 A (日本碍子株式会社) 2003. 10. 15, [請求項 5]、 [0001]、[0013]、[0018]、[0019]、[0025] ～[0047]、[0059] & US 2005/0143255 A1, [0025]–[0048] & US 2009/0065982 A1 & WO 2003/082771 A1 & EP 1493724 A1 & PL 375154 A & KR 10-2004-0105800 A & AU 2003220814 A	1－6
A	JP 2003-275521 A (日本碍子株式会社) 2003. 09. 30, [請求項 1]、 [請求項 5]、[0001]、[0009]、[0011]、[0022]、 [0027]、[0030]、[図1]、[図9] & US 2005/0126140 A1, [0039]–[0041] & WO 2003/078027 A1 & EP 1486243 A1 & DE 60328875 D & PL 373810 A & KR 10-2004-0099338 A & AU 2003227185 A	1－6