

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年12月27日 (27.12.2002)

PCT

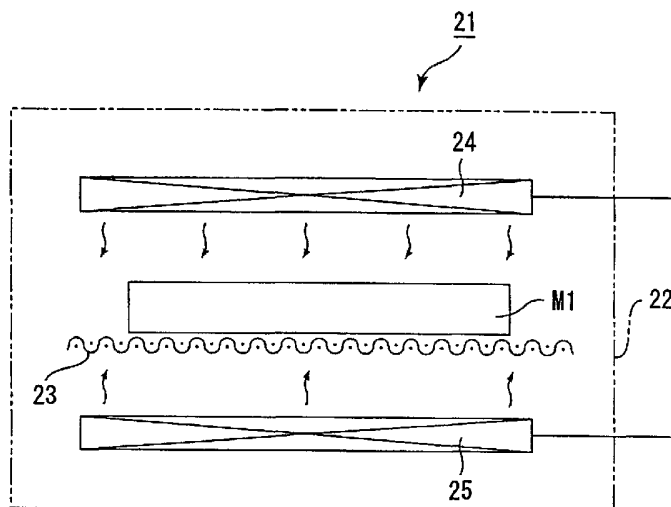
(10) 国際公開番号
WO 02/103171 A1

- (51) 国際特許分類: F01N 3/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05124
- (22) 国際出願日: 2002年5月27日 (27.05.2002)
- (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2001-157701 2001年5月25日 (25.05.2001) JP
 - 特願2001-157702 2001年5月25日 (25.05.2001) JP
 - 特願2001-157703 2001年5月25日 (25.05.2001) JP
 - 特願2001-157704 2001年5月25日 (25.05.2001) JP
 - 特願2001-157705 2001年5月25日 (25.05.2001) JP
 - 特願2001-164915 2001年5月31日 (31.05.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒503-0917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 棚橋一智 (TANAHASHI, Kazutomo) [JP/JP]; 〒503-0021 岐阜県大垣市河間町3丁目200番地 イビデン株式会社河間工場内 Gifu (JP). 堂下正景 (DOUSHITA, Masakage) [JP/JP]; 〒503-0021 岐阜県大垣市河間町3丁目200番地 イビデン株式会社河間工場内 Gifu (JP). 高橋秀智 (TAKAHASHI, Hidetomo) [JP/JP]; 〒503-0021 岐阜県大垣市河間町3丁目200番地 イビデン株式会社河間工場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: ALUMINA-SILICA-BASED FIBER, CERAMIC FIBER, CERAMIC FIBER COMPLEX, RETAINING SEAL MATERIAL, PRODUCTION METHOD THEREOF, AND ALUMINA FIBER COMPLEX PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: アルミナーシリカ系繊維、セラミック繊維、セラミック繊維集合体、保持シール材、及び、これらの製造方法、並びに、アルミナ繊維集合体の製造方法



(57) Abstract: A method for easily and securely obtaining alumina-silica-based fiber having an excellent mechanical strength. A precursor fiber is obtained from alumina-silica-based fiber forming concentrate solution for inorganic salt method as a material. Next, the precursor fiber is placed in an environment where oxidization of carbon component contained in the precursor fiber cannot proceed easily and the precursor fiber is heated. Thus, the precursor fiber is sintered and alumina-silica-based fiber is obtained.

[続葉有]

WO 02/103171 A1



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。

(57) 要約:

本発明の目的は、機械的強度に優れるアルミナーシリカ系繊維を簡単にかつ確実に得ることができる製造方法を提供することであり、本発明は、無機塩法用のアルミナーシリカ系繊維紡糸原液を材料として前駆体繊維を得る。次に、前駆体繊維中に含まれる炭素成分の酸化反応を進行させにくい環境下において、前駆体繊維を加熱する。これにより前駆体繊維を焼結させ、アルミナーシリカ系繊維を得る。

1

明細書

アルミナーシリカ系繊維、セラミック繊維、セラミック繊維集合体、保持シール材、及び、これらの製造方法、並びに、アルミナ繊維集合体の製造方法

5 技術分野

本発明は、アルミナーシリカ系繊維、セラミック繊維、セラミック繊維集合体、保持シール材、及び、これらの製造方法、並びに、アルミナ繊維集合体の製造方法に関するものである。

10 背景技術

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパーティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題になっている。

この排気ガスを多孔質セラミックを通過させることにより、排気ガス中のパーティキュレートを捕集して排気ガスを浄化するセラミックフィルタが種々提案されている。

このようなセラミックフィルタとして、例えば、図16に示したような多孔質セラミック部材40が接着層34を介して複数個結束されて円柱状のセラミックブロック35を構成し、その外周にシール材層33が形成されたハニカムフィルタ30が使用されている。また、この多孔質セラミック部材40は、図17に示したように、長手方向に多数の貫通孔42が並設され、貫通孔42同士を隔てる隔壁43がフィルタとして機能するようになっている。

即ち、多孔質セラミック部材40に形成された貫通孔42は、図17(b)に示したように、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材41により目封じされ、一の貫通孔42に流入した排気ガスは、必ず貫通孔42を隔てる隔壁43を通過した後、他の貫通孔42から流出するようになっており、排気ガスがこの隔壁43を通過する際、パーティキュレートが隔壁43部分で捕捉され、排気ガスが浄化される。

また、シール材層33は、外周部分に形成され、その一部が切断された多孔質

セラミック部材40の外部に露出した貫通孔42から排気ガスが漏れ出すことを防止するために形成されている。

このような多孔質セラミック部材40を構成する非酸化物系セラミック材料として、炭化珪素は、極めて耐熱性に優れ、再生処理等も容易であるため、種々の大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用されている。

また、上記排気ガス中には、上記パーティキュレートのほか、CO、NO_x及びHC等も含有されており、これらの物質を排気ガス中から除去するために、上述したハニカムフィルタ30と略同形状で、その内部に白金等の触媒を担持させた排気ガス浄化用触媒コンバータも提案されている。

さらに、最近では、石油を動力源としない次期のクリーンな動力源の研究が進められており、そのうち特に有望なものとして、例えば、燃料電池がある。

燃料電池とは、水素と酸素とが反応して水ができる際に得られる電気を、動力源として用いるものであるが、酸素は空気中から直に取り出される反面、水素についてはメタノール、ガソリン等を改質して用いており、このメタノール、ガソリン等の改質を行う際には、上述したハニカムフィルタ30と略同形状で、銅系の触媒が担持された燃料電池用触媒コンバータが使用されている。

このようなハニカムフィルタ30、排気ガス浄化用触媒コンバータ及び燃料電池用触媒コンバータ等は、通常、筒状の金属製のシェル内に配置して使用するのであるが、ハニカムフィルタ30、排気ガス浄化用触媒コンバータ及び燃料電池用触媒コンバータと、上記金属製シェルとの間には、ギャップが存在し、このギャップを埋めるために、図18に示したような保持シール材50が介装されている。

図18に示した通り、保持シール材50は、略矩形状の基材部51の一方の短辺に凸状合わせ部52が設けられ、他方の短辺に凹状合わせ部53が設けられている。

凸状合わせ部52と凹状合わせ部53とは、保持シール材50をハニカムフィルタ30等の外周に巻き付けた際、丁度嵌合するようになっており、これにより、保持シール材50にズレが発生しないようになっている。

従来、このような保持シール材は、例えば、以下に挙げるような第一～第四の

方法により作製されていた。

即ち、上記保持シール材を作製する第一の方法として、まず、アルミナ源及びシリカ源を含む出発材料を約2000℃に加熱して熔融させた状態で紡糸及び急冷を行い、アルミナ含有率及びシリカ含有率が同程度のセラミック繊維を得る。

- 5 この後、上記セラミック繊維をマット状に集合させてなる材料を作製する。この材料を金型で打ち抜くことによって保持シール材を作製していた。

- また、上記保持シール材を作製する第二の方法として、まず、アルミナ源及びシリカ源を含む紡糸原液を作製し、それをノズルから吐出させることにより、断面真円状の前駆体繊維を連続的に得る。次に、上記紡糸工程により得られた前駆体繊維の長繊維を焼成してアルミナ-シリカ系繊維とした後、そのアルミナ-シリカ系繊維をチョップして一定長さの短繊維を作製する。次に、得られた短繊維を成型型に入れ、マット状の繊維集合体を作製する。この繊維集合体を金型で打ち抜くことによって保持シール材を作製していた。

- また、上記保持シール材を作製する第三の方法として、あらかじめ作製された無機塩法用の紡糸原液を遠心ノズルに供給し、その遠心ノズルに働く遠心力により紡糸原液をノズル外部に吹き飛ばすことにより、前駆体繊維を形成する。次に、得られた前駆体繊維を集合させてマット状に集合させ、このマット状集合体を金型で打ち抜くことによって保持シール材を作製していた。

- さらに、上記保持シール材を作製する第四の方法として、まず、アルミナ繊維原液（アルミナ-シリカ繊維原液）を紡糸して連続長繊維前駆体を作製し、この連続長繊維前駆体を焼成することで、アルミナ長繊維を製造する。

次に、このアルミナ長繊維を切断してアルミナ短繊維とした後、このアルミナ短繊維を集綿、開繊及び積層した後、加圧することにより、マット状のアルミナ繊維集合体を作製する。

- 25 そして、このマット状の繊維集合体を所定形状に打ち抜くことによって保持シール材を作製していた。

このようにして製造した保持シール材を、上述したハニカムフィルタ、排気ガス浄化用触媒コンバータ及び燃料電池用触媒コンバータ等の外周面に巻き付けた後、金属製シェル内に收容するのであるが、このような收容状態において、保持

シール材は、厚さ方向に圧縮されるため、保持シール材にはその圧縮力に抗する反発力（面圧）が生じる。そして、この反発力が作用することにより、ハニカムフィルタ、排気ガス浄化用触媒コンバータ及び燃料電池用触媒コンバータ等が、上記金属製シェル内に保持されるようになっている。

- 5 上記金属製シェルは、ハニカムフィルタ、排気ガス浄化用触媒コンバータ及び燃料電池用触媒コンバータ等を圧入方式によりその内部に收容する場合、断面〇字状の金属製円筒部材が用いられ、キャニシング方式によりその内部に收容する場合、断面〇字状の金属製筒状部材を軸線方向に沿って複数片に分割したクラムシェルが用いられる。また、その他、断面C字状又はU字状の金属製筒状部材を用いて、溶接、接着、ボルト等で締め付ける方式の金属製シェルも用いられている。

しかしながら、上記第一の方法により作製した保持シール材は、使用時に振動や排気ガス等の高温に晒されることから、時間が経つにつれて次第に面圧が低下し、比較的早期のうちに触媒担持体の保持性やシール性が悪くなるという欠点があった。

- 15 また、上記第一の方法により作製した保持シール材は、ハニカムフィルタ、排気ガス浄化用触媒コンバータ及び燃料電池用触媒コンバータ等を長期にわたって確実に保持する性能が要求されているが、上記熔融法により作製された従来のセラミック繊維は、非結晶成分が多いことに加え、結晶化率（ムライト化率）が1重量%未満と、極めて低い。このため、同繊維が長期にわたって高温に晒されると、結晶化の進行によって熱収縮が生じ、繊維が脆弱化して折れやすくなる。ゆえに、同繊維を用いて作製された保持シール材の場合、充分高い初期面圧を期待できないばかりか、面圧の経時劣化の度合いも大きかった。

- そこで、セラミック繊維の結晶化率を10重量%程度に上げるという対策が考えられるが、この場合には繊維の硬質化に起因して保持シール材の弾力性や伸縮性が損なわれ、シール性の悪化を来してしまうという欠点もあった。

また、上記第二の方法により作製された保持シール材は、ハニカムフィルタ、排気ガス浄化用触媒コンバータ及び燃料電池用触媒コンバータ等を長期にわたって確実に保持する性能が要求されているが、上記第二の方法により作製された断面円形状のアルミナ-シリカ系繊維は、長期にわたって高温に晒されると、しな

やかさを失って脆弱化し、折れやすくなる。ゆえに、同繊維を用いて作製された保持シール材の場合、面圧の経時劣化の度合いが大きいという欠点があった。

また、上記第三の方法により作製された保持シール材は、吹き飛ばし法によるセラミック繊維の形成を行った場合、マット状集合体の坪量（単位面積あたりの重さ）の位置依存性が高くなる。

即ち、繊維の集積度合いが一定でないため、マット状集合体を打ち抜く位置が異なると、得られる保持シール材の面圧値も異なってしまふ。ゆえに、品質安定性に優れた保持シール材を得ることができなかった。

さらに、上記第四の方法により作製されたアルミナ繊維集合体は、アルミナ繊維集合体に用いられるアルミナ短繊維の機械的強度が十分に高いものではなく、また、そのばらつきも比較的大きかったため、上記アルミナ繊維集合体の初期面圧は充分なものとは言えず、さらに、上記アルミナ繊維集合体の面圧の経時劣化も比較的大きいことがあり、未だ改善の余地があった。

ここで、「初期面圧」とは、製造したばかりのアルミナ繊維集合体であって、負荷や熱を与えていない状態でのアルミナ繊維集合体の面圧を意味する。

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、第一群の本発明の目的は、初期面圧が高くして面圧の経時劣化を起こしにくい保持シール材を提供するとともに、機械的強度に優れるため、上記保持シール材を得るうえで好適なアルミナ-シリカ系繊維及びその製造方法を提供し、さらに、機械的強度に優れる上記アルミナ-シリカ系繊維を簡単にかつ確実に得ることができるアルミナ-シリカ系繊維の製造方法を提供することにある。

また、第二群の本発明の目的は、初期面圧が高くして面圧の経時劣化を起こしにくいことに加え、シール性にも優れた保持シール材、触媒コンバータを提供するとともに、上記の保持シール材を得るうえで好適な保持シール材の製造方法を提供することにある。

また、第三群の本発明の目的は、面圧の経時劣化が起こりにくい保持シール材を提供するとともに、上記保持シール材に用いられるアルミナ-シリカ系繊維の製造方法を提供することにある。

また、第四群の本発明の目的は、品質安定性に優れた保持シール材を提供する

とともに、上記保持シール材を得るのに好適な保持シール材の製造方法を提供することにある。

また、第五群の本発明の目的は、面圧の経時劣化が起こりにくい保持シール材を提供するとともに、上記保持シール材に好適な保持シール材の製造方法、セラミック繊維集合体、及び、セラミック繊維を提供することにある。

さらに、第六群の本発明の目的は、アルミナ短繊維の強度が高く、また、そのばらつきも小さいため、初期面圧が十分に高く、経時劣化を起しにくいアルミナ繊維集合体の製造方法を提供することにある。

10 発明の要約

上記第一群の本発明の課題を解決すべく本願発明者は鋭意研究を行い、数多くの試行錯誤を経たのちに、幸運にも機械的強度に優れたアルミナーシリカ系繊維を作出するに至った。このようにして作出されたアルミナーシリカ系繊維は概して黒色系の色を呈しており、通常よく知られている白色透明のアルミナーシリカ系繊維とは明らかに性状が異なるものであった。このように通常とは異なる色の発生原因を突き止めるべく、本願発明者はさらに鋭意研究を行った。その結果、繊維中の残留炭素量が多くなると繊維が黒色系の色に着色されること、及びかかる残留炭素の存在が機械的強度の向上に寄与しているであろうことを知見した。そこで、本願発明者は上記の知見をさらに発展させ、最終的に下記の第一群の本発明を想到するに至ったのである。

即ち、第一群の本発明に係る請求の範囲1に記載の発明では、黒色系の色を呈することを特徴とするアルミナーシリカ系繊維をその要旨とする。

第一群の本発明に係る請求の範囲2に記載の発明では、炭素成分に由来する黒色系の色を呈することを特徴とするアルミナーシリカ系繊維をその要旨とする。

第一群の本発明に係る請求の範囲3に記載の発明では、残留炭素量が1重量%以上であってその残留炭素成分に由来する黒色系の色を呈するとともに、繊維引張強度が1.2 GPa以上、繊維曲げ強度が1.0 GPa以上、破壊靱性が0.8 MN/m^{3/2}以上であることを特徴とするアルミナーシリカ系繊維をその要旨とする。

第一群の本発明に係る請求の範囲4に記載の発明では、無機塩法用のアルミナーシリカ系繊維紡糸原液を材料として前駆体繊維を得る紡糸工程と、上記前駆体繊維中に含まれる炭素成分の酸化反応を進行させにくい環境下において上記前駆体繊維を加熱することにより、上記前駆体繊維を焼結させる焼成工程とを含むことを特徴とするアルミナーシリカ系繊維の製造方法をその要旨とする。

第一群の本発明に係る請求の範囲5に記載の発明は、請求の範囲4に記載の発明において、上記前駆体繊維を窒素雰囲気下において1000～1300℃に加熱することとした。

第一群の本発明に係る請求の範囲6に記載の発明は、請求の範囲4または5に記載の発明において、上記前駆体繊維中に含まれる炭素成分は、上記アルミナーシリカ系繊維紡糸原液に対して曳糸性付与剤として添加された有機重合体に由来することとした。

第一群の本発明に係る請求の範囲7に記載の発明では、マット状に集合した請求の範囲1～3のいずれか1に記載のアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置されることを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

第一群の本発明に係る請求の範囲8に記載の発明は、請求の範囲7に記載の発明において、上記セラミック体は、触媒担持体からなり、上記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとした。

また、上記第二群の本発明の課題を解決するために、第二群の本発明に係る請求の範囲9に記載の発明では、マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維の繊維集合体を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

第1面側部位の結晶化率と第2面側部位の結晶化率とが異なることを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

第二群の本発明に係る請求の範囲10に記載の発明では、マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維の繊維集合体を構成要素とし、その内部に流体を流通さ

せることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

第1面側から第2面側に行くに従って結晶化率が大きくなっていることを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

- 5 第二群の本発明に係る請求の範囲11に記載の発明は、請求の範囲10に記載の発明において、1枚の繊維集合体からなり、その繊維集合体の第1面側から第2面側に行くに従って結晶化率が大きくなっていることとした。

- 10 第二群の本発明に係る請求の範囲12に記載の発明は、請求の範囲9～11に記載の発明のいずれか1において、第1面側部位の結晶化率と第2面側部位の結晶化率との差は3重量%以上であることとした。

第二群の本発明に係る請求の範囲13に記載の発明は、請求の範囲9～11に記載の発明のいずれか1において、第1面側部位の結晶化率は0～1重量%、第2面側部位の結晶化率は1～10重量%であることとした。

- 15 第二群の本発明に係る請求の範囲14に記載の発明は、請求の範囲9～13に記載の発明のいずれか1において、上記セラミック体は、触媒担持体からなり、上記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとした。

- 20 第二群の本発明に係る請求の範囲15に記載の発明では、マット状に集合したアルミナ-シリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

結晶化率が部位により異なることを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

第二群の本発明に係る請求の範囲16に記載の発明は、請求の範囲15に記載の発明において、上記セラミック体は、触媒担持体からなり、上記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとした。

- 25 第二群の本発明に係る請求の範囲17に記載の発明では、請求の範囲9～14のいずれか1に記載の保持シール材の製造方法であって、

セラミック繊維紡糸原液を材料として前駆体繊維を得る紡糸工程と、

上記前駆体繊維を積層してマット状繊維集合体とする積層工程と、

第1面側の焼成温度と第2面側の焼成温度との間で差を設けるようにして上記

繊維集合体を焼結させる焼成工程と

を含むことを特徴とする保持シール材の製造方法をその要旨とする。

第二群の本発明に係る請求の範囲 1 8 に記載の発明は、請求の範囲 1 7 に記載の発明において、上記焼成温度の差を 1 0 0 °C 以上に設定することとした。

- 5 第二群の本発明に係る請求の範囲 1 9 に記載の発明は、請求の範囲 1 7 に記載の発明において、第 1 面側の焼成温度を 8 0 0 ~ 1 1 0 0 °C に設定し、第 2 面側の焼成温度を 1 1 0 0 ~ 1 4 0 0 °C に設定することとした。

- 第二群の本発明に係る請求の範囲 2 0 に記載の発明では、触媒担持体と、その触媒担持体の外周を覆う筒状の金属製シェルと、それらのギャップ間に配置され、
10 マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とする保持シール材とを備える触媒コンバータであって、

- 上記保持シール材は、結晶化率が相対的に小さい第 1 面側を上記金属製シェルに接触させ、かつ、結晶化率が相対的に大きい第 2 面側を上記触媒担持体に接触させた状態で、上記ギャップ間に配置されていることを特徴とする触媒コンバー
15 タをその要旨とする。

- また、上記第三群の本発明の課題を解決するために、第三群の本発明に係る請求の範囲 2 1 に記載の発明では、マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材
20 であって、

上記アルミナーシリカ系繊維は非円形状の断面を有することを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

- 第三群の本発明に係る請求の範囲 2 2 に記載の発明では、マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップ
25 に配置される保持シール材であって、

上記アルミナーシリカ系繊維は異形断面繊維であることを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 3 に記載の発明では、マット状に集合した

アルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができ、セラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

上記アルミナーシリカ系繊維は扁平な断面を有することを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 4 に記載の発明は、請求の範囲 2 1 ~ 2 3 に記載の発明のいずれか 1 において、上記アルミナーシリカ系繊維は略楕円形または略繭形の断面を有することとした。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 5 に記載の発明は、請求の範囲 2 1 または 2 2 において、上記アルミナーシリカ系繊維は中空繊維であることとした。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 6 に記載の発明は、請求の範囲 2 1 ~ 2 5 に記載の発明のいずれか 1 において、上記セラミック体は、触媒担持体からなり、上記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとした。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 7 に記載の発明では、アルミニウム塩水溶液、シリカゾル及び有機重合体を含む紡糸原液をノズルから吐出させることにより前駆体繊維を得る紡糸工程と、上記前駆体繊維を加熱して焼結させる焼成工程とを含む請求の範囲 2 1 ~ 2 6 に記載の保持シール材に用いるアルミナーシリカ系繊維の製造方法であって、

非円形状の断面を有する上記ノズルの吐出部から吐出された直後の上記前駆体繊維に対し、乾燥した熱風を吹き付けることを特徴とするアルミナーシリカ系繊維の製造方法をその要旨とする。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 8 に記載の発明は、請求の範囲 2 7 に記載の発明において、上記前駆体繊維の吐出方向に対して順方向となるように、上記乾燥した熱風を吹き付けることとした。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 9 に記載の発明は、請求の範囲 2 7 または 2 8 に記載の発明において、上記紡糸原液に水溶性の可塑剤を添加しておくこととした。

また、上記第四群の本発明の課題を解決するために、第四群の本発明に係る請求の範囲 3 0 に記載の発明では、マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を

構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

- 上記アルミナーシリカ系繊維の繊維径のバラツキが $\pm 3 \mu\text{m}$ 以内であることを
5 特徴とする保持シール材をその要旨とする。

第四群の本発明に係る請求の範囲 3 1 に記載の発明では、マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

- 10 上記アルミナーシリカ系繊維の繊維長のバラツキが $\pm 4 \text{mm}$ 以内であることを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

第四群の本発明に係る請求の範囲 3 2 に記載の発明では、マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップ
15 に配置される保持シール材であって、

上記アルミナーシリカ系繊維の繊維径のバラツキが $\pm 3 \mu\text{m}$ 以内であり、繊維長のバラツキが $\pm 4 \text{mm}$ 以内であることを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

- 第四群の本発明に係る請求の範囲 3 3 に記載の発明は、請求の範囲 3 0 ~ 3 2
20 に記載の発明のいずれか 1 において、ショット含有量が 3 重量%以下であることとした。

- 第四群の本発明に係る請求の範囲 3 4 に記載の発明では、マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップ
25 に配置される保持シール材であって、

上記アルミナーシリカ系繊維の平均繊維径が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、かつ、繊維径のバラツキが $\pm 3 \mu\text{m}$ 以内であり、平均繊維長が $5 \sim 20 \text{mm}$ 、かつ、繊維長のバラツキが $\pm 4 \text{mm}$ 以内であり、ショットを含有しないことを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

第四群の本発明に係る請求の範囲 3 5 に記載の発明は、請求の範囲 3 0 ~ 3 4 に記載の発明のいずれか 1 において、上記セラミック体は、触媒担持体からなり、上記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとした。

第四群の本発明に係る請求の範囲 3 6 に記載の発明では、請求の範囲 3 0 ~ 3 5 のいずれか 1 に記載の保持シール材を製造する方法であって、
アルミニウム塩水溶液、シリカゾル及び有機重合体を含む紡糸原液をノズルから連続的に吐出させることにより前駆体繊維の長繊維を得る紡糸工程と、
上記長繊維を所定長さにチョップして短繊維を得る切断工程と、
上記短繊維を三次元的に集合させてマット状繊維集合体にする成形工程と、
上記マット状繊維集合体を加熱して焼結させる焼成工程と
を含むことを特徴とする保持シール材の製造方法をその要旨とする。
また、上記第五群の本発明の課題を解決すべく本願発明者らは鋭意研究を行った。

その結果、繊維集合体を圧縮するような外部荷重を長時間加えた場合、繊維集合体を構成するセラミック繊維同士に滑り・ズレが生じ、それが繊維集合体の面圧の低下を引き起こすという知見を得た。そこで、本願発明者らは、繊維同士の滑り・ズレという問題を何らかの手段により解消すれば好結果が得られるであろうとの予測のもとに、繊維同士が近接して重なり合う部位について着目した。そして、かかる部位に改良を加えるべくさらに鋭意研究を行い、最終的に下記の第五群の本発明を想到するに至ったのである。

即ち、第五群の本発明に係る請求の範囲 3 7 に記載の発明では、マット状に集合したセラミック繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、
上記セラミック繊維同士がセラミック接着材で部分的に接着されていることを特徴とする保持シール材をその要旨とする。

第五群の本発明に係る請求の範囲 3 8 に記載の発明は、請求の範囲 3 7 に記載の発明において、上記セラミック接着材は上記セラミック繊維を構成している物質からなることとした。

第五群の本発明に係る請求の範囲 3 9 に記載の発明は、請求の範囲 3 7 に記載の発明において、上記セラミック繊維はアルミナ-シリカ系繊維であり、上記セラミック接着材はアルミナを主成分とすることとした。

第五群の本発明に係る請求の範囲 4 0 に記載の発明は、請求の範囲 3 7 ~ 3 9
5 に記載の発明のいずれか 1 において、上記セラミック接着材は 1 ~ 8 重量%含まれているとした。

第五群の本発明に係る請求の範囲 4 1 に記載の発明は、請求の範囲 3 7 ~ 4 0 に記載の発明のいずれか 1 において、上記セラミック体は、触媒担持体からなり、上記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとした。

10 第五群の本発明に係る請求の範囲 4 2 に記載の発明では、請求の範囲 3 7 ~ 4 1 のいずれか 1 に記載の保持シール材を製造する方法であって、

セラミック繊維紡糸原液を材料として前駆体繊維を得る紡糸工程と、

上記前駆体繊維を加熱して焼結させる焼成工程と、

15 得られたセラミック繊維を三次元的に集合させてマット状の集合体にする成形工程と、

上記集合体を構成するセラミック繊維同士をセラミック接着材で接着する接着工程と

を含むことを特徴とする保持シール材の製造方法をその要旨とする。

20 第五群の本発明に係る請求の範囲 4 3 に記載の発明は、請求の範囲 4 2 に記載の発明において、上記接着工程では、上記セラミック接着材の原料溶液を、上記集合体を構成するセラミック繊維間に供給した後、上記集合体を加熱することにより上記原料溶液中の特定成分を焼結させてセラミック化することを行うこととした。

25 第五群の本発明に係る請求の範囲 4 4 に記載の発明は、請求の範囲 4 2 に記載の発明において、上記接着工程では、上記原料溶液である低粘性の水溶性金属溶液を上記集合体に含浸させた後、上記集合体を乾燥させ、さらに同集合体を加熱することにより上記溶液中の金属成分を焼結させてセラミック化することを行うこととした。

第五群の本発明に係る請求の範囲 4 5 に記載の発明は、請求の範囲 4 4 に記載

の発明において、上記水溶性金属溶液は、上記集合体の1～10重量%供給されることとした。

第五群の本発明に係る請求の範囲46に記載の発明は、請求の範囲43～45に記載の発明のいずれか1において、上記セラミック繊維紡糸原液は、無機塩法により作製されたアルミナーシリカ系繊維紡糸原液であり、上記水溶性金属溶液は、アルミニウムイオンを含む水溶液であることとした。

第五群の本発明に係る請求の範囲47に記載の発明では、請求の範囲37～41に記載の発明のいずれか1に記載の保持シール材を製造する方法であって、セラミック繊維紡糸原液を材料として前駆体繊維を得る紡糸工程と、
10 上記前駆体繊維を三次元的に集合させてマット状の集合体にする成形工程と、
上記集合体を構成する前駆体繊維同士が近接して重なり合う部位に、後にセラミック接着材となりうる液状物質を付着させる液状物質供給工程と、
上記集合体を加熱して上記前駆体繊維及び上記液状物質を焼結させる焼成工程と
15 を含むことを特徴とする保持シール材の製造方法をその要旨とする。

第五群の本発明に係る請求の範囲48に記載の発明は、請求の範囲47に記載の発明において、上記液状物質供給工程では、アルミナーシリカ系繊維の前駆体繊維からなる集合体を、水分の多い高湿環境下に置くこととした。

第五群の本発明に係る請求の範囲49に記載の発明は、請求の範囲47に記載
20 の発明において、上記液状物質供給工程では、アルミナーシリカ系繊維の前駆体繊維からなる集合体に対し、上記アルミナーシリカ系繊維に含まれる無機元素を含む非水系液状物質を噴霧して供給することとした。

第五群の本発明に係る請求の範囲50に記載の発明は、請求の範囲47～49
25 に記載の発明のいずれか1において、上記紡糸工程と上記成形工程との間において、上記前駆体繊維の長繊維を所定長さにチョップして短繊維を得る切断工程を実施することとした。

第五群の本発明に係る請求の範囲51に記載の発明では、三次元的に集合したセラミック繊維同士がセラミック接着材で部分的に接着されていることを特徴とするセラミック繊維集合体をその要旨とする。

第五群の本発明に係る請求の範囲 5 2 に記載の発明では、分岐構造を有するセラミック繊維を含んで構成されていることを特徴とするセラミック繊維集合体をその要旨とする。

第五群の本発明に係る請求の範囲 5 3 に記載の発明では、分岐構造を有することを特徴とするセラミック繊維をその要旨とする。

また、上記第六群の本発明の課題を解決するために、第六群の本発明に係る請求の範囲 5 4 に記載の発明では、無機塩法に用いられるアルミナ繊維原液を材料として連続長繊維前駆体を得る紡糸工程と、

上記連続長繊維前駆体を短繊維前駆体となるように切断するチョップ工程と、
10 得られた上記短繊維前駆体を用いてマット状短繊維前駆体を作製するマット作製工程と、

上記マット状短繊維前駆体を焼成してアルミナ繊維集合体を製造する焼成工程と

を含むことを特徴とするアルミナ繊維集合体の製造方法をその要旨とする。

15 以下、第一群の本発明の「作用」について説明する。

第一群の本発明に係る請求の範囲 1、2 及び 3 に記載の発明によると、黒色系の色を呈するアルミナ-シリカ系繊維は概して機械的強度に優れるため、これを用いることにより、初期面圧が高く、面圧の経時劣化を起こしにくい保持シール材を実現することができる。

20 なお、繊維引張強度、繊維曲げ強度及び破壊靱性が上記値以上であると、引っ張りや曲げに対して極めて強く、しなやかで破壊しにくいアルミナ-シリカ系繊維となる。よって、さらなる初期面圧の向上及び面圧の経時劣化の確実な防止を図ることができる。また、黒色系の色を呈するアルミナ-シリカ系繊維は、その繊維中に炭素分を含み、アルミナ-シリカ系繊維全体として結晶化が進むことか
25 ら、引っ張り強度等の機械的強度に優れるものと考えられる。

第一群の本発明に係る請求の範囲 4 に記載の発明によると、前駆体繊維中の炭素成分を酸化させずに前駆体繊維を焼結させることができる。このため、繊維中に多くの炭素成分を残留させることができ、機械的強度に優れた繊維を簡単にかつ確実に得ることができる。

ちなみに、前駆体繊維中の炭素成分は、通常、焼成温度に達するまでの過程で、殆ど焼失してしまうため、焼成工程を経て得られるアルミナーシリカ系繊維中には残りにくい。しかし、炭素成分の酸化反応を進行させにくい環境下において前駆体繊維を加熱した場合には、炭素が繊維中に残ってある程度セラミック骨格中に組み込まれるものと考えられる。

第一群の本発明に係る請求の範囲5に記載の発明によると、焼成工程を行う際の不活性な雰囲気として安価な窒素雰囲気をを用いているため、製造コストを低減することができる。また、焼成温度を上記好適範囲にて加熱しているため、高強度のアルミナーシリカ系繊維を安定的に得ることが可能となる。

10 前駆体繊維の加熱温度が1000℃未満であると、前駆体繊維の焼結が不完全になりやすく、たとえ残留炭素量が多くても、高強度のアルミナーシリカ系繊維を安定的に得ることが困難になる。逆に、前駆体繊維の加熱温度を1300℃を超えて設定したとしても、アルミナーシリカ系繊維の顕著な高強度化にはつながらず、かえって経済性が低下する。

15 第一群の本発明に係る請求の範囲6に記載の発明によると、上記有機重合体は、曳糸性付与剤としての役割を果たすばかりでなく、アルミナーシリカ系繊維に好適な強度を付与するために前駆体繊維に添加される炭素源としての役割も果たすことになる。従って、紡糸原液にわざわざ炭素源を別添する必要がなく、紡糸原液の組成の大幅な変更を伴わない。よって、原液組成のバランスが崩れるような心配もなく、アルミナーシリカ系繊維の基本的物性の悪化も未然に防止することができる。また、炭素源の別添を伴わないので、製造コストを低減することができる。しかも、上記有機重合体は紡糸原液に均一に分散されやすいため、前駆体繊維中に炭素源が均一に分散した状態となる。ゆえに、得られるアルミナーシリカ系繊維における残留炭素量も均一になり、機械的強度にムラができにくい。

25 ちなみに、この種の有機重合体は通常500～600℃程度の温度で焼失してしまうため、焼成工程を経て得られるアルミナーシリカ系繊維中には何ら残らない。しかし、炭素成分の酸化反応を進行させにくい環境下において前駆体繊維を加熱した場合には、有機重合体を構成する炭素が繊維中に残ってある程度セラミック骨格中に組み込まれるものと考えられる。

第一群の本発明に係る請求の範囲 7 に記載の発明によると、機械的強度に優れたアルミナーシリカ系繊維を構成要素としているため、初期面圧が高くて面圧の経時劣化を起こしにくい保持シール材を得ることができる。

第一群の本発明に係る請求の範囲 8 に記載の発明によると、機械的強度に優れたアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、セラミック体は、触媒担持体からなり、保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとしているため、初期面圧が高くて面圧の経時劣化を起こしにくい触媒コンバータ用保持シール材を得ることができる。

即ち、第一群の本発明に係る請求の範囲 8 に記載の発明によると、上記請求の範囲 7 に記載の保持シール材は、アルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、触媒担持体とその触媒担持体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される触媒コンバータ用保持シール材となる。

以下、第二群の本発明の「作用」について説明する。

第二群の本発明に係る請求の範囲 9 に記載の発明によると、第 1 面側部位の結晶化率と第 2 面側部位の結晶化率とが異なっている。このため、結晶化率が相対的に大きくて耐熱性に優れた面側を高温側に配置するとともに、結晶化率が相対的に小さくて弾力性や伸縮性に優れた面側を低温側に配置することができる。従って、高温側においては繊維が脆弱化しにくくなる一方、低温側においては他部材との間に隙間が生じにくくなる。よって、初期面圧が高くて面圧の経時劣化を
20 起こしにくいことに加え、シール性にも優れた保持シール材を実現することができる。

第二群の本発明に係る請求の範囲 10 に記載の発明によると、第 1 面側から第 2 面側に行くに従って結晶化率が大きくなっているため、耐熱性に優れた第 2 面側を高温側に配置するとともに、弾力性や伸縮性に優れた第 1 面側を低温側に配
25 置することができる。従って、高温側においては繊維が脆弱化しにくくなる一方、低温側においては他部材との間に隙間が生じにくくなる。よって、初期面圧が高くて面圧の経時劣化を起こしにくいことに加え、シール性にも優れた保持シール材を実現することができる。

第二群の本発明に係る請求の範囲 11 に記載の発明によると、例えば結晶化率

が異なる複数枚の繊維集合体により構成されたものとは異なり、繊維集合体同士を重ねて貼り合わせる等の作業が不要になり、製造時の工数が少なくなる。また、複数枚重ね構造のものに比べて肉薄にすることが可能なため、狭いギャップに比較的容易に配置することができる。さらに、複数枚重ね構造のものでは繊維集合体同士の界面を流体が通過する可能性があるのに対し、第二群の第三の本発明のような1枚構造であればそもそも界面がないため、流体の通過を心配する必要がなくなる。よって、シール性に優れたものとなる。

第二群の本発明に係る請求の範囲12に記載の発明によると、第1面側部位の結晶化率と第2面側部位の結晶化率との差を3重量%以上に設定したことにより、面圧特性及びシール性を確実に向上させることができる。

第1面側部位の結晶化率と第2面側部位の結晶化率との差が3重量%未満である場合、両者間の結晶化率の差が小さくなりすぎ、目的とする性質が得られなくなるおそれがある。

第二群の本発明に係る請求の範囲13に記載の発明によると、第1面側部位の結晶化率及び第2面側部位の結晶化率をそれぞれ上記好適範囲内に設定したことにより、面圧特性及びシール性を確実に向上させることができる。第1面側部位の結晶化率が1重量%を超えた場合や、第2面側部位の結晶化率が1重量%未満となった場合には、両者間の結晶化率差が小さくなりすぎ、目的とする性質が得られなくなってしまう。第2面側部位の結晶化率が10重量%を超えた場合には、かえって当該部位の耐熱性が低下するおそれがある。

第二群の本発明に係る請求の範囲14に記載の発明によると、セラミック体は、触媒担持体からなり、保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとしているため、初期面圧が高くして面圧の経時劣化を起こしにくいことに加え、シール性にも優れた触媒コンバータ用保持シール材を得ることができる。即ち、第二群の本発明に係る請求の範囲14に記載の発明によると、上記請求の範囲9～13に記載の保持シール材は、アルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、触媒担持体とその触媒担持体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される触媒コンバータ用保持シール材となる。

第二群の本発明に係る請求の範囲15に記載の発明によると、結晶化率が均一

ではなく部位により異なっている。このため、結晶化率が相対的に大きくて耐熱性に優れた部位を高温側に配置するとともに、結晶化率が相対的に小さくて弾力性や伸縮性に優れた部位を低温側に配置することができる。従って、高温側においては繊維が脆弱化しにくくなる一方、低温側においては他部材との間に隙間が生じにくくなる。よって、初期面圧が高くして面圧の経時劣化を起しにくいことに加え、シール性にも優れた保持シール材を実現することができる。

第二群の本発明に係る請求の範囲 16 に記載の発明によると、セラミック体は、触媒担持体からなり、保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとしているため、初期面圧が高くして面圧の経時劣化を起しにくいことに加え、シール性にも優れた触媒コンバータ用保持シール材を得ることができる。

即ち、第二群の本発明に係る請求の範囲 16 に記載の発明によると、上記請求の範囲 15 に記載の保持シール材は、アルミナ-シリカ系繊維を構成要素とし、触媒担持体とその触媒担持体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される触媒コンバータ用保持シール材となる。

第二群の本発明に係る請求の範囲 17 に記載の発明によると、第 1 面側の焼成温度と第 2 面側の焼成温度との間で差を設けるようにしてマット状繊維集合体を焼結させることにより、両面の結晶化率の異なる保持シール材を比較的簡単にかつ確実に製造することができる。また、このような製造方法は、1 枚の繊維集合体において第 1 面側から第 2 面側に行くに従って結晶化率が大きくなっている保持シール材の製造にも適している。しかも、この製造方法であれば、特殊な焼成用装置を用いるまでもなく既存の焼成用装置を流用することが可能である。よって、設備コストの増大を回避することができる。

第二群の本発明に係る請求の範囲 18 に記載の発明によると、焼成温度の差を 100℃以上に設定することにより、第 1 面側と第 2 面側とで焼結しやすさに差異ができ、結晶化率に差を持たせることが可能となる。よって、両面の結晶化率の異なる保持シール材をより確実に製造することができる。

第二群の本発明に係る請求の範囲 19 に記載の発明によると、第 1 面側の焼成温度のほうが第 2 面側の焼成温度よりも低く設定されているため、焼成を行うと、第 1 面側から第 2 面側に行くに従って結晶化率が大きくなっている保持シール材

を得ることができる。

第1面側の焼成温度が800℃未満であると、そもそも焼結反応が充分に進まず、必要とされる機械的強度を得ることができなくなる。第1面側の焼成温度が1100℃を超えたり、第2面側の焼成温度が1100℃未満の場合、両者間の結晶化率差が小さくなりすぎ、目的とする性質が得られなくなってしまう。第2面側の焼成温度が1400℃を超えると、結晶化が進行しすぎてかえって機械的強度、耐熱性の低下につながってしまうおそれがある。

第二群の本発明に係る請求の範囲20に記載の発明の作用は以下のとおりである。通常、触媒コンバータの使用時には、高温の流体に直接晒される触媒担持体のほうが高温になる一方、金属製シェルは触媒担持体ほど高温にはならない。よって、触媒担持体に接する面側において特に高温耐久性が要求される。上記発明ではこの事実を鑑みて、結晶化率が相対的に大きい第2面側、即ち耐熱性に優れた面側を触媒担持体に接触させている。一方、結晶化率が相対的に小さい第1面側、即ち耐熱性には劣るが弾力性や伸縮性に優れた面側を金属製シェルに接触させている。それゆえ、触媒担持体に接している部位の繊維が脆弱化しにくくなり、結果として初期面圧が高く、面圧の経時劣化を起しにくい保持シール材となる。また、金属製シェルに接している部位には弾性力が作用することから、金属製シェルとの間に隙間が生じにくくなり、結果としてシール性に優れた保持シール材となる。

20 以上のことから、触媒担持体の保持性に優れるとともに、流体が漏れにくくて処理効率のよい触媒コンバータを実現することができる。

以下、第三群の本発明の「作用」について説明する。

第三群の本発明に係る請求の範囲21に記載の発明によると、非円形状の断面を有する繊維は、円形状の断面を有する繊維に比べて、しなやかなものとなる。25 即ち、上記繊維は非円形状であるがゆえ、特定の方向に対しては比較的容易に屈曲するという性質を持つ。

そして、この性質があることにより繊維が折れにくくなり、長期にわたり反発力を失わないものとなる。なお、本明細書において「繊維の断面」とは、繊維の延びる方向に対して垂直に切断したときの断面を指す。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 2 に記載の発明によると、異形断面繊維は、円形状の断面を有する繊維に比べて、しなやかなものとなる。即ち、上記繊維は異形であるがゆえ、特定の方向に対しては比較的容易に屈曲しうるという性質を持つ。そして、この性質があることにより繊維が折れにくくなり、長期にわたり反発力を失わないものとなる。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 3 に記載の発明によると、扁平な断面を有する繊維は、円形状の断面を有する繊維に比べて、しなやかなものとなる。上記繊維は扁平であるがゆえ、特定の方向に対しては比較的容易に屈曲しうるという性質を持つ。そして、この性質があることにより繊維が折れにくくなり、長期にわたり反発力を失わないものとなる。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 4 に記載の発明によると、略楕円形または略繖形の断面を有する繊維を用いた保持シール材の場合、繊維同士が引っ掛かりやすくなり、繊維同士の滑り・ズレが生じにくくなる。従って、面圧の低下を引き起こしにくくなる。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 5 に記載の発明によると、内部に空間を有する中空繊維は、内部に空間を有さない繊維に比べて断熱性に優れている。従って、これを用いた保持シール材の場合、セラミック体から金属製シェルに逃げた熱の量が減り、効率のよい触媒反応を行わせることができる。しかも、中空繊維においては繊維内部の空間によって音や振動が吸収・減衰される。従って、これを用いた保持シール材の場合、防音性・防振性に優れたものとなる。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 6 に記載の発明によると、セラミック体は、触媒担持体からなり、保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとしているため、長期にわたり反発力を失わない触媒コンバータ用保持シール材を得ることができる。

即ち、第三群の本発明に係る請求の範囲 2 6 に記載の発明によると、第三群に記載の本発明の保持シール材は、アルミナ-シリカ系繊維を構成要素とし、触媒担持体とその触媒担持体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される触媒コンバータ用保持シール材となる。

第三群の本発明に係る請求の範囲 2 7 に記載の発明によると、非円形状の断面

を有するノズルの吐出部から紡糸原液が吐出される。ノズルの吐出部から吐出された直後の前駆体繊維は、吐出部の断面形状をある程度反映したものとなっている。しかし、吐出されてから時間が経つほど、前駆体繊維に働く表面張力の影響を受けて断面形状が鈍ってしまい（言い換えるとバラス効果が働き）、前駆体繊維の断面が円形化する。ゆえに、吐出直後の段階でただちに乾燥した熱風を吹き付けて、前駆体繊維中の水分を除去することにより、前駆体繊維を乾燥・固化させる。その結果、ノズルの吐出部によって付与された好適な断面形状が維持され、非円形状の断面を有する繊維を比較的簡単に得ることができる。

第三群の本発明に係る請求の範囲 28 に記載の発明によると、前駆体繊維の吐出方向に対して順方向となるように乾燥した熱風を吹き付けることにより、繊維の乾燥・固化と延伸とが同時に達成される。また、このように延伸を行えば、繊維径や形状を比較的容易に制御することも可能となる。

第三群の本発明に係る請求の範囲 29 に記載の発明によると、紡糸原液に水溶性の可塑剤を添加しておくことにより、紡糸原液の弾性率が小さくなる結果、バラス効果が低減される。従って、紡糸時に紡糸原液の吐出挙動が安定化する。ゆえに、強い張力で延伸を行っても繊維に糸切れが起こりにくくなるとともに、弾性変形による繊維断面形状の鈍化が起こりにくくなる。また、上記可塑剤は水溶性であるため、紡糸原液中に均一に分散させることができる。よって、バラス比をほぼ一定値に低減することができ、目的とする繊維径及び断面形状の繊維を比較的容易に得ることができる。

以下、第四群の本発明の「作用」について説明する。

第四群の本発明に係る請求の範囲 30 に記載の発明によると、繊維径のバラツキが $\pm 3 \mu\text{m}$ 以内のアルミナーシリカ系繊維を用いて構成された保持シール材の場合、繊維が均一に集積しやすくなり、坪量の位置依存性が低くなる。ゆえに、面圧値のバラツキが小さくなり、品質的に安定したものとなる。

第四群の本発明に係る請求の範囲 31 に記載の発明によると、繊維長のバラツキが $\pm 4 \text{mm}$ 以内のアルミナーシリカ系繊維を用いて構成された保持シール材の場合、繊維が均一に集積しやすくなり、坪量の位置依存性が低くなる。ゆえに、面圧値のバラツキが小さくなり、品質的に安定したものとなる。

第四群の本発明に係る請求の範囲 3 2 に記載の発明によると、繊維径バラツキ及び繊維長バラツキの両方を小さくしたことによる相乗効果によって、坪量の位置依存性がさらに低くなり、面圧値のバラツキがよりいっそう小さくなる。

5 第四群の本発明に係る請求の範囲 3 3 に記載の発明によると、保持シール材におけるショット（非繊維質）の含有量が 3 重量%以下であることから、坪量の位置依存性がさらに低くなり、面圧値のバラツキがよりいっそう小さくなる。

第四群の本発明に係る請求の範囲 3 4 に記載の発明によると、坪量の位置依存性が極めて低くなり、面圧値のバラツキがよりいっそう小さくなることに加え、面圧及びシール性の向上を図ることができる。

10 平均繊維径が 5 μ m 未満であると、繊維自体の強度が低くなり十分な面圧を得ることが困難になるばかりでなく、繊維が呼吸器系に吸い込まれやすくなるという不都合が生じる。平均繊維径が 15 μ m を超える場合、マット状繊維集合体にしたときに通気抵抗が小さくなり、シール性が悪くなる。それに加え、破壊強度の低下につながるおそれがある。これは、繊維表面積の増加に伴う小傷の増加に
15 起因するものと考えられる。

平均繊維長が 5 mm 未満であると、繊維が呼吸器系に吸い込まれやすくなるという不都合が生じる。また、もはや繊維としての特徴を実質上示さなくなり、マット状繊維集合体にしたときに繊維同士に好適な絡み合いが起こらず、十分な面
20 圧を得ることが困難になる。平均繊維長が 20 mm を超える場合、繊維同士の絡み合いが強くなりすぎるため、マット状繊維集合体としたときに繊維が不均一に集積しやすくなる。即ち、坪量の位置依存性が高くなり、面圧値のバラツキの低減を阻害する要因になる。

ショットを含有している場合、坪量の位置依存性が高くなり、面圧値のバラツキの低減を阻害する要因になる。

25 第四群の本発明に係る請求の範囲 3 5 に記載の発明によると、セラミック体は、触媒担持体からなり、保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いていることとしているため、面圧値のバラツキが小さくなり、品質的に安定した触媒コンバータ用保持シール材を得ることができる。

即ち、第四群の本発明に係る請求の範囲 3 5 に記載の発明によると、第四群の

本発明の保持シール材は、アルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、触媒担持体とその触媒担持体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される触媒コンバータ用保持シール材となる。

5 第四群の本発明に係る請求の範囲 36 に記載の発明によると、無機塩法による紡糸を行っているため、吐出部の形状・大きさを適宜設定することにより、繊維径を狭い範囲に制御することができる。よって、繊維径のバラツキを小さくすることができる。また、長繊維をチョップして短繊維を得る方法であるため、吹き飛ばしにより繊維を得る方法とは異なり、繊維長を狭い範囲に制御することができる。よって、繊維長のバラツキを小さくすることができる。これに加えて、ショットの発生も回避することができる。従って、この製造方法によれば、上記の保持シール材を簡単にかつ確実に得ることができる。

以下、第五群の本発明の「作用」について説明する。

15 第五群の本発明に係る請求の範囲 37 に記載の発明によると、セラミック繊維同士が近接して重なり合う部位にいわば架け橋が設けられた状態となるため、繊維同士の滑り・ズレが生じにくくなる。従って、保持シール材を圧縮するような外部荷重を長時間加えた場合であっても、面圧の低下を引き起こしにくくなる。また、上記本発明の保持シール材では、繊維同士を部分的に接着しているため、保持シール材内の空隙が全部埋められることにはならず、保持シール材に本来要求される物性（弾力性や断熱性等）が保たれる。しかも、耐熱性に優れるセラミック接着材を用いているので、保持シール材が使用時に高温に遭遇したとしても、接着部分の強度が低下しにくい。

第五群本発明に係る請求の範囲 38 に記載の発明によると、セラミック接着材はセラミック繊維を構成している物質からなるため、繊維との親和性が高く、接着部分の強度が高くなる。

25 ゆえに、面圧の経時劣化を確実に防止することができる。

第五群の本発明に係る請求の範囲 39 に記載の発明によると、非晶質成分の少ないアルミナーシリカ系繊維を用いているため、繊維自体の耐熱性が向上し、高温での面圧の経時劣化を少なくすることができる。また、アルミナを主成分とするセラミック接着材はアルミナーシリカ系繊維に対する親和性が極めて高いため、

接着部分のさらなる高強度化を図ることができる。

第五群の本発明に係る請求の範囲40に記載の発明によると、セラミック接着材の含有量を上記好適範囲内に設定することにより、保持シール材の好適な物性を維持しつつ接着部分の高強度化を図ることができる。

- 5 上記含有量が1重量%未満であると、繊維同士を強固に接着することができない場合がある。逆に、上記含有量が8重量%を超えると、接着強度に関する問題は解消される反面、保持シール材内の空隙が埋まりやすくなり、保持シール材の好適な物性が損なわれるおそれがある。

- 第五群の本発明に係る請求の範囲41に記載の発明によると、セラミック体は、
10 触媒担持体からなり、保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いることとしているため、外部荷重を長時間加えた場合であっても、面圧の経時劣化を引き起こしにくくなり、高温に遭遇したとしても、接着部分の強度が低下しにくい触媒コンバータ用保持シール材を得ることができる。

- 即ち、第五群の本発明に係る請求の範囲41に記載の発明によると、第五群の
15 保持シール材は、アルミナ-シリカ系繊維を構成要素とし、触媒担持体とその触媒担持体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される触媒コンバータ用保持シール材となる。

- 第五群の本発明に係る請求の範囲42に記載の発明によると、前駆体繊維の焼成工程と接着工程とを別個に行っているため、これを同時に行う場合に比べて、
20 形状のよいセラミック繊維を確実に得ることができ、かつ上記好適形状の繊維同士を確実に接着することができる。従って、面圧の経時劣化が起こりにくい保持シール材を簡単にかつ確実に製造することができる。

- 第五群の本発明に係る請求の範囲43に記載の発明によると、液状のセラミック接着材の原料溶液には表面張力が働くことから、これを集合体に供給した場合、
25 当該原料溶液は繊維同士が近接して重なり合う部位に確実に付着する。この状態で加熱を行うことにより、当該部位に付着した原料溶液中の特定成分がセラミック化し、繊維同士の間に架け橋が形成される。

第五群の本発明に係る請求の範囲44に記載の発明によると、低粘性の水溶性金属溶液には表面張力が働くことから、これを集合体に含浸した場合、当該溶液

は繊維同士が近接して重なり合う部位に確実に付着する。なお、含浸によれば、溶液を集合体の内部にまで確実にかつ均一に入り込ませることができる。この状態でまず集合体を乾燥させてある程度水分を除去した後、加熱を行うことにより、当該部位に付着した溶液中の金属成分が酸化してセラミックとなり、繊維同士の間に架け橋が形成される。

第五群の本発明に係る請求の範囲 4 5 に記載の発明によると、水溶性金属溶液の供給量を上記好適範囲内に設定することにより、保持シール材の好適な物性を維持しつつ接着部分の高強度化を図ることができる。

上記供給量が 1 重量%未満であると、繊維同士が近接して重なり合う部位に付着する溶液量が不足し、繊維同士を強固に接着することができない場合がある。

逆に、上記供給量が 1 0 重量%を超えると、過剰に存在する溶液によって保持シール材内の空隙が埋まりやすくなり、保持シール材の好適な物性が損なわれるおそれがある。

第五群の本発明に係る請求の範囲 4 6 に記載の発明によると、アルミナーシリカ系繊維の繊維同士の間、同繊維との親和性の高いアルミナからなる架け橋を形成することができる。よって、接着部分の強度が高くなり、面圧の経時劣化を確実に防止することができる。しかも、無機塩法により得られる繊維は結晶体であるため、熔融法により得られる非結晶質の繊維に比べて、高温における強度が高くなるという利点がある。

よって、高温での面圧の経時劣化が少ない保持シール材を得ることができる。

第五群の本発明に係る請求の範囲 4 7 に記載の発明によると、焼成工程を経ることにより、前駆体繊維がセラミック化してアルミナーシリカ系繊維になる。このとき、当該繊維同士が近接して重なり合う部位は、セラミック化した液状物質（即ちセラミック接着材）を介して接着される。このように第五群の第十一の本発明では前駆体繊維の焼成工程と接着工程とを同時に行っているため、これを別個に行う場合に比べて加熱回数が少なく済む。よって、製造コストの低減を図ることができる。従って、面圧の経時劣化が起こりにくい保持シール材を効率よく低コストで製造することができる。

第五群の本発明に係る請求の範囲 4 8 に記載の発明によると、集合体を水分の

多い高温環境下に置いた場合、水蒸気は集合体の内部にまで確実に入り込んだ後、凝結して水分になる。また、当該水分は、表面張力の働きによって、繊維同士の近接重合部位に選択的に付着する。アルミナーシリカ系繊維の前駆体繊維は水溶性であるため、水分の付着に起因して上記近接重合部位が幾分か溶解される。そして、このような溶解によって発生した液状物質はアルミナーシリカ系繊維とほぼ同組成であることから、実質上、後にセラミック接着材となりうる。即ち、上記本発明によると、後にセラミック接着材となりうる液状物質を近接重合部位に確実に付着させることができる。しかも、上記液状物質は基本的にアルミナーシリカ系繊維とほぼ同組成であることから、前駆体繊維との親和性が高く、繊維同士を高い強度で確実に接着することができる。ゆえに、面圧の経時劣化を確実に防止することができる。

第五群の本発明に係る請求の範囲49に記載の発明によると、非水系液状物質を噴霧して供給することにより、当該液状物質は集合体の内部にまで確実に入り込むとともに、表面張力の働きによって繊維同士の近接重合部位に選択的に付着する。即ち、上記本発明によると、後にセラミック接着材となりうる液状物質を近接重合部位に確実に付着させることができる。また、上記液状物質は非水系であるため、水溶性を示すアルミナーシリカ系繊維の前駆体繊維に付着したとしても、繊維を溶解するようなことがない。よって、前駆体繊維が溶解しすぎて繊維自体の強度低下につながるという心配がなく、過溶解防止のために綿密な条件を設定する必要も特にない。ゆえに、比較的簡単に保持シール材を製造することができる。しかも、上記液状物質はアルミナーシリカ系繊維に含まれる無機元素を含んでいるため、前駆体繊維との親和性が高く、繊維同士を高い強度で確実に接着することができる。ゆえに、面圧の経時劣化を確実に防止することができる。

第五群の本発明に係る請求の範囲50に記載の発明によると、次のような作用を奏する。即ち、前駆体繊維は未焼結であって比較的軟質であるため、切断時に衝撃を受けたとしても切断部位にヒビ等が入りにくい。従って、これを焼成して得たアルミナーシリカ系繊維は、端部形状が安定していて機械的強度に優れたものとなる。ゆえに、初期面圧の向上を図ることができる。それに対し、前駆体繊維を焼結させた後に切断工程を実施した場合には、切断時の衝撃によってアルミ

ナーシリカ系繊維の切断部位にヒビが入りやすくなる。一般に前駆体繊維を焼結させてセラミック化すると、硬質になる反面、脆くなるからである。よって、アルミナーシリカ系繊維の端部形状が不安定になるばかりでなく、繊維自体の機械的強度の低下につながってしまう。

- 5 第五群の本発明に係る請求の範囲 5 1 に記載の発明によると、三次元的に集合したセラミック繊維同士がセラミック接着材で部分的に接着されているため、繊維同士の滑り・ズレが生じにくく、面圧の低下を引き起こしにくい。また、上記セラミック繊維集合体では、繊維同士を部分的に接着しているため、内部の空隙が全部埋められることにはならず、弾力性や断熱性等を保持している。しかも、
- 10 耐熱性に優れたセラミック接着材を用いているので、高温に遭遇したとしても接着部分の強度が低下しにくい。

- 第五群の本発明に係る請求の範囲 5 2 に記載の発明によると、分岐構造を有するセラミック繊維を含んで構成されているため、分岐構造を有するセラミック繊維を含んでいないものに比べて繊維同士の滑り・ズレが生じにくく、面圧の低下
- 15 を引き起こしにくい。

- 第五群の本発明に係る請求の範囲 5 3 に記載の発明によると、分岐構造を有するセラミック繊維と分岐構造を有するセラミック繊維を含んでいないものとを比較した場合、三次元的に集合させたときに、前者のほうが後者に比べて繊維同士の滑り・ズレが生じにくい。このため、面圧の低下を引き起こしにくい繊維集合
- 20 体を得ることができる。

以下、第六群の本発明の「作用」について説明する。

- 第六群の本発明は、紡糸工程、チョップ工程及びマット作製工程を経た後に焼成工程を行うこととしているため、短繊維前駆体の切断面に欠け、ばり、マイクロクラックが発生することはない。その後、焼成工程を経ることで、機械的強度
- 25 に優れたアルミナ短繊維を製造することができ、十分に高い初期面圧を有するとともに、面圧の経時劣化も小さなアルミナ繊維集合体を製造することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明を具体化した実施形態の保持シール材の斜視図である。

図 2 は、上記実施形態の触媒コンバータの製造工程を説明するための斜視図である。

図 3 は、上記実施形態の触媒コンバータの断面図である。

図 4 は、他の実施形態の触媒コンバータの断面図である。

5 図 5 は、第二群の本発明に係る実施形態においてマット状繊維集合体の焼成工程を説明するための概略図である。

図 6 は、第二群の本発明に係る実施例及び比較例における面圧の経時劣化を示すグラフである。

図 7 は、第二群の本発明に係る別例の触媒コンバータの断面図である。

10 図 8 は、第三群の本発明に係る実施形態の紡糸装置の概略図である。

図 9 は、第三群の本発明に係る実施例及び比較例におけるノズル口金形状とそれによって得られる繊維の断面を示した概略図である。

図 10 は、第三群の本発明に係る実施例 5 のアルミナシリカ系繊維 6 の断面を示す SEM 写真である。

15 図 11 は、第三群の本発明に係る実施例 7 のアルミナシリカ系繊維 6 の断面を示す SEM 写真である。

図 12 は、第五群の本発明に係る実施形態のセラミック繊維の要部拡大断面図である。

20 図 13 は、第五群の本発明に係る実施例及び比較例についての比較試験の結果を示すグラフである。

図 14 は、第五群の本発明に係る保持シール材を構成するセラミック繊維の SEM 写真である。

25 図 15 (a) は、第六群の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法により製造したアルミナ繊維集合体に用いられているアルミナ短繊維の切断面の SEM 写真であり、(b) は、従来の方法により製造したアルミナ繊維集合体に用いられているアルミナ短繊維の切断面の SEM 写真である。

図 16 は、ハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜視図である。

図 17 (a) は、図 16 に示したハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b) は、その A-A 線断面図で

ある。

図18は、保持シール材の一例を模式的に示した平面図である。

符号の説明

- 5 1 触媒コンバータ
- 2 触媒担持体
- 3 金属製シェル
- 4 保持シール材
- 6 アルミナーシリカ系繊維
- 10 6 A 前駆体繊維
- 7 セラミック接着材
- 1 7 流路
- 1 8 紡糸原液
- 1 9 ノズル
- 15 1 9 a ノズルの吐出部としての口金
- 2 0 触媒担持体
- 3 0 ハニカムフィルタ
- 3 3 シール材層
- 3 4 接着層
- 20 3 5 セラミックブロック
- 4 0 多孔質セラミック部材
- 4 1 充填材
- 4 2 貫通孔
- 4 3 隔壁
- 25 5 0 保持シール材
- 5 1 基材部
- 5 2 凸状合わせ部
- 5 3 凹状合わせ部
- A 1 延伸方向

M 1 繊維集合体

S 1 第 1 面側

S 2 第 2 面側

5 発明の詳細な開示

まず、第一群の本発明に係る実施の形態について説明する。

以下、第一群の本発明を具体化した一実施形態の自動車排気ガス浄化装置用触媒コンバータを図 1～図 3 に基づき詳細に説明する。

図 3 に示される第一群の本発明に係る実施形態の触媒コンバータ 1 は、自動車
10 の車体において、エンジンの排気管の途中に設けられる。エンジンから触媒コンバータ 1 までの距離は比較的短いため、触媒コンバータ 1 には約 700～900℃の高温の排気ガスが供給されるようになっている。エンジンがリーンバーンエンジンである場合には、触媒コンバータ 1 には約 900～1000℃という、さらに高温の排気ガスが供給されるようになっている。

15 図 3 に示されるように、第一群の本発明に係る実施形態の触媒コンバータ 1 は、基本的に、触媒担持体 2 と、触媒担持体 2 の外周を覆う金属製シェル 3 と、両者 2、3 間のギャップに配置される保持シール材 4 とによって構成されている。

触媒担持体 2 は、コーージェライト等に代表されるセラミック材料を用いて作製されている。この触媒担持体 2 は断面円形状をした柱状部材となっている。

20 また、触媒担持体 2 の断面形状は真円状に限定されることはなく、例えば楕円状または長円状等であってもよい。この場合、金属製シェル 3 の断面形状も、それに合わせて楕円状または長円状等に変更してもよい。

また、触媒担持体 2 は、軸線方向に沿って延びる多数のセル 5 を有するハニカム構造体であることが好ましい。セル壁には排気ガス成分を浄化する白金やロ
25 ジウム等の貴金属系触媒が担持されている。なお、触媒担持体 2 として、上記のコーージェライト担体のほかにも、例えば炭化珪素、窒化珪素等のハニカム多孔質焼結体等を用いてもよい。

また、触媒担持体 2 としては、実施形態のようなハニカム状に成形したコーージェライト担体を用いられるほか、例えば炭化珪素、窒化珪素等のハニカム多孔質

焼結体などが用いられてもよい。

さらに、図3では、触媒担持体2は、セル5の入り口側又は出口側のいずれか一方が封止材で封止されたものであるが、例えば、図4に示すように、セル5の入り口側又は出口側が封止材で封止されていない触媒担持体20でもよい。

5 なお、以下においては、図3に示される触媒コンバータ1を用いて説明する。

金属製シェル3としては、例えば組み付けに際して圧入方式を採用する場合には、断面O字状の金属製円筒部材が用いられる。なお、円筒部材を形成するための金属材料としては、耐熱性や耐衝撃性に優れた金属（例えばステンレス等のような鋼材等）が選択されることがよい。圧入方式に代えていわゆるキャニング方式を採用する場合には、上記断面O字状の金属製円筒部材を軸線方向に沿って複数片に分割したもの（即ちクラムシェル）が用いられる。

そのほか、組み付けに際して巻き締め方式を採用する場合には、例えば断面C字状ないしU字状の金属製円筒部材、言い換えるといわば軸線方向に沿って延びるスリット（開口部）を1箇所のみ有する金属製円筒部材が用いられる。この場合、触媒担持体2の組み付けに際し、触媒担持体2に保持シール材4を固定したものを金属製シェル3内に収め、その状態で金属製シェル3を巻き締めた後に開口端が接合（溶接、接着、ボルト締め等）される。溶接、接着、ボルト締め等といった接合作業は、キャニング方式を採用したときにも同様に行われる。

図1に示されるように、保持シール材4は長尺状のマット状物であって、その一端には凸状合わせ部11が設けられ、他端には凹状合わせ部12が設けられている。図2に示されるように、触媒担持体2への巻き付け時には、凸状合わせ部11が凹状合わせ部12にちょうど係合するようになっている。

また、保持シール材4の形状は任意に変更することが可能である。例えば、凹凸状の位置合わせ部11、12を省略して、より単純な形状にしてもよい。

25 第一群の本発明に係る実施形態の保持シール材4は、マット状に集合したセラミック繊維（即ち繊維集合体）を主要な要素として構成されたものである。上記セラミック繊維として、第一群の本発明に係る実施形態ではアルミナーシリカ系繊維6が用いられている。この場合、ムライト結晶含有量が0重量%以上、かつ、10重量%以下のアルミナーシリカ系繊維6を用いることがより好ましい。この

ような化学組成であると、非晶質成分が少なくなることから耐熱性に優れたものとなり、かつ、圧縮荷重印加時の反発力が高いものとなるからである。従って、ギャップに配置された状態で高温に遭遇したときであっても、発生する面圧の低下が比較的起こりにくくなる。

- 5 アルミナーシリカ系繊維6におけるアルミナ量は40～100重量%であることがよく、シリカ量は0～60重量%であることがよい。

また、アルミナーシリカ系繊維6の平均繊維径の下限は3 μ m、上限は25 μ m程度であることがよく、さらには、その下限は5 μ m、上限は15 μ m程度であることがなおよい。平均繊維径を小さくしすぎると、呼吸器系に吸い込まれやすくなるという不都合が生じるからである。

- 10 アルミナーシリカ系繊維6の平均繊維長の下限は0.1mm、上限は100mm程度であることがよく、さらには、その下限は2mm、上限は50mm程度であることがなおよい。

第一群の本発明に係る実施形態のアルミナーシリカ系繊維6は、白色透明である通常のアルミナーシリカ系繊維とは異なり、黒色系の色を呈しているということ

- 15 特徴的である。

「黒色系の色」のアルミナーシリカ系繊維6とは、黒色（真黒）のものを指すばかりでなく、黒灰色であるものも含む。

なお、アルミナーシリカ系繊維6は、明度がJIS Z 8721の規定に基づく値でN8以下のものであることが望ましい。

- 20 ここで、明度のNは、理想的な黒の明度を0とし、理想的な白の明度を10とし、これらの黒の明度と白の明度との間で、その色の明るさの知覚が等歩度となるように各色を10分割し、N0～N10の記号で表示したものである。

そして、実際の測定は、N0～N10に対応する色票と比較して行う。この場合の小数点1位は0または5とする。

- 25 アルミナーシリカ系繊維6を着色している黒色系の色は、紡糸原液中に含まれていた炭素成分に由来するものである。

アルミナーシリカ系繊維6において残留した炭素成分の量の下限は1重量%以上であることがよく、好ましくはその下限が1重量%、上限が20重量%であり、より好ましくはその下限が5重量%、上限が10重量%である。残留炭素量が1

重量%未満であると、十分に機械的強度を向上させることができなくなるおそれがある。逆に、残留炭素量が多すぎると、アルミナーシリカ系繊維6の基本的物性（例えば耐熱性等）の悪化を伴うおそれがある。

このような炭素量は、製造過程で基準サンプルに対して算出することも可能であるが、レーザーラマン分光装置、X線の強度比等から、その炭素量を算出することもできる。

アルミナーシリカ系繊維6の繊維引張強度は1.2 GPa以上、特には1.5 GPa以上であることがよい。繊維曲げ強度は1.0 GPa以上、特には1.5 GPa以上であることがよい。破壊靱性は0.8 MN/m^{3/2}以上、特には1.3 MN/m^{3/2}以上であることがよい。その理由は、繊維引張強度、繊維曲げ強度及び破壊靱性が大きくなると、引っ張りや曲げに対して極めて強く、しなやかで破壊しにくいアルミナーシリカ系繊維6となるからである。

なお、第一群の本発明に係る実施形態のアルミナーシリカ系繊維6は、繊維中に炭素分を含むことで、アルミナーシリカ系繊維6全体として結晶化が進み、引っ張り強度が高くなるものと考えられる。

アルミナーシリカ系繊維6の断面形状は、真円形状でもよいほか、異形断面形状（例えば楕円形状、長円形状、略三角形等）でも構わない。

組み付け前の状態における保持シール材4の厚さの下限は、触媒担持体2と金属製シェル3とがなすギャップの1.1倍程度、さらには1.5倍程度であることが望ましい。また、保持シール材4の厚さの上限は、触媒担持体2と金属製シェル3とがなすギャップの4.0倍程度、さらには3.0倍程度であることが望ましい。上記厚さが1.1倍未満であると、高い担持体保持性を得ることができず、触媒担持体2が金属製シェル3に対してズレたりガタついたりするおそれがある。勿論、この場合には高いシール性も得られなくなるため、ギャップ部分からの排気ガスのリークが起りやすくなり、高度な低公害性を実現できなくなってしまう。また、上記厚さが4.0倍を超えると、特に圧入方式を採用した場合には、触媒担持体2の金属製シェル3への配置が困難になってしまう。よって、組み付け性の向上を達成できなくなるおそれがある。

また、組み付け後における保持シール材4のGBD（嵩密度）の下限は0.1

0 g/cm³であり、上限は0.30 g/cm³となるように設定されていることが望ましく、さらには上記GBDの下限は0.10 g/cm³であり、上限は0.25 g/cm³となるように設定されることが好ましい。GBDの値が極端に小さいと、十分に高い初期面圧を実現することが困難になる場合がある。一方、

5 GBDが大きすぎると、材料として使用すべきアルミナ-シリカ系繊維6の量が増え、コスト高を招きやすくなる。

組み付け状態における保持シール材4の初期面圧は50 kPa以上、さらには70 kPa以上であることが好ましい。初期面圧の値が高ければ、面圧の経時劣化が起こったとしても、触媒担持体2の好適な保持性を維持することができるからである。

10

なお、保持シール材4に対し必要に応じて、ニードルパンチ処理や樹脂含浸処理等を施してもよい。これらの処理を施すことにより、保持シール材4を厚さ方向に圧縮して肉薄化することが可能となるからである。

次に、第一群の本発明に係る触媒コンバータ1を製造する手順を説明する。

15 まず、アルミニウム塩水溶液、シリカゾル及び有機重合体を混合し、紡糸原液を作製する。言い換えると、無機塩法により紡糸原液を作製する。アルミナ源であるアルミニウム塩水溶液は、紡糸原液に粘性を付与するための成分でもある。

なお、このような水溶液として、塩基性アルミニウム塩の水溶液を選択することがよい。シリカ源であるシリカゾルは、繊維に高い強度を付与するための成分でもある。有機重合体は紡糸原液に曳糸性付与剤としての役割を果たす成分であって、第一群の本発明に係る実施形態においてはアルミナ-シリカ系繊維6に好適な機械的強度を付与する炭素源としての役割も果たす成分でもある。有機重合体としては、PVA（ポリビニルアルコール）等のように炭素を含む直鎖状高分子を用いることができる。なお、炭素源としての役割を果たすものとしては、直

20 鎖状高分子のみに限定されることはなく、炭素を含む化合物であれば、鎖状構造を有しない比較的低分子のもの（重合体でないもの）を選択することも可能である。

次いで、得られた紡糸原液を減圧濃縮することにより、紡糸に適した濃度・温度・粘度等に調製した紡糸原液とする。ここでは、20重量%程度であった紡糸

原液を濃縮して30～40重量%程度にすることがよい。また、粘度を10～2000ポアズに設定することがよい。

さらに、調製後の紡糸原液を紡糸装置のノズルから空気中に吐出すると、ノズルの開口形状に相似の断面形状を有する前駆体繊維が連続的に得られる。このようにして紡出された前駆体繊維を延伸しながら順次巻き取るようにする。この場合、例えば乾式圧力紡糸法などが採用されることが好ましい。

また、このようにして得られる前駆体繊維中に含まれる炭素成分は、上述した曳糸性付与剤として添加された有機重合体に由来しなくてもよく、別に添加される炭素源に由来するものでもよい。この場合、有機重合体のような有機物のみに限定されず、例えばカーボン等の無機物を採用してもよい。

次に、焼成工程を行って前駆体繊維を焼結してセラミック化（結晶化）することにより、前駆体繊維を硬化させ、アルミナーシリカ系繊維6を得る。

焼成工程においては、前駆体繊維中に含まれる炭素成分（即ち、上記有機重合体）の酸化反応を進行させにくい環境下において、前駆体繊維を加熱する必要がある。第一群の本発明に係る実施形態において具体的には、代表的な不活性雰囲気である窒素雰囲気の下において加熱を行うこととしている。

なお、炭素成分の酸化反応を進行させにくい環境とは、必ずしも不活性雰囲気のみ限定されるわけではなく、例えば減圧状態の大気も含む。減圧大気下にて焼成を行えば、常圧大気下にて焼成を行った場合に比べて酸化反応の進行が抑制されるからである。

また、窒素以外の不活性雰囲気、例えばアルゴン中において焼成を行うようにしてもよく、さらには減圧不活性雰囲気下において焼成を行うようにしてもよい。

窒素雰囲気下において加熱する際、温度の下限は1000℃、好ましくは、1050℃に設定されていることがよく、温度の上限は1300℃、好ましくは1250℃に設定されることがよい。

加熱温度が1000℃未満であると、前駆体繊維の焼結が不完全になりやすく、たとえ残留炭素量が多くても、高強度のアルミナーシリカ系繊維6を安定的に得ることが困難になる。逆に、加熱温度を1300℃を超えて設定したとしても、アルミナーシリカ系繊維6の顕著な高強度化にはつながらず、かえって経済性が

低下する。

即ち、第一群の本発明のアルミナーシリカ系繊維の製造方法においては、焼成工程で、不活性雰囲気下及び／又は減圧下において前駆体繊維の加熱を行うこととしてもよい。このような第一群の本発明のアルミナーシリカ系繊維の製造方法
5 によれば、機械的強度に優れたアルミナーシリカ系繊維を安定的に得ることができ

る。続いて、上記の各工程を経て得られたアルミナーシリカ系繊維6の長繊維を所定長さにチョップしてある程度短繊維化する。この後、短繊維を集綿、解繊及び積層することにより、あるいは、短繊維を水に分散させて得た繊維分散液を成形
10 型内に流し込んで加圧・乾燥することにより、マット状の繊維集合体を得る。さらに、この繊維集合体を所定形状に打ち抜き、黒系色の保持シール材4とする。

この後、必要に応じて保持シール材4に対する有機バインダの含浸を行った後、さらに保持シール材4を厚さ方向に圧縮成形してもよい。この場合の有機バインダとしては、アクリルゴムやニトリルゴム等のようなラテックス等のほか、ポリ
15 ビニルアルコール、アクリル樹脂等が挙げられる。

そして、保持シール材4を触媒担持体2の外周面に巻き付けて有機テープ13を固定する。その後、圧入、キャニングまたは巻き締めを行えば、所望の触媒コンバータ1が完成する。

従って、第一群の本発明に係る実施形態によれば以下のような効果を得ることが
20 ができる。

この保持シール材4に用いられているアルミナーシリカ系繊維6は、炭素成分に由来する黒色系の色を呈しており、繊維引張強度、繊維曲げ強度、破壊靱性等といった機械的強度に非常に優れている。よって、これを用いることにより、初期面圧が高くても面圧の経時劣化を起こしにくい保持シール材4を実現することができる。
25 従って、触媒担持体2の保持性やシール性に優れた触媒コンバータ1を得ることができる。

黒色のアルミナーシリカ系繊維6を用いて触媒コンバータ1を構成した場合、保持シール材4にスス等の黒色系物質が付着したとしても、保持シール材4の見
た目には変化が現れにくい。つまり、そもそも黒色の保持シール材4であること

から、使用前後で色に大きな変化が生じない。ゆえに、「劣化した」あるいは「汚れた」という印象をユーザに与えることがない、という点で有利である。

第一群の本発明に係る実施形態の製造方法では、前駆体繊維中に含まれる炭素成分の酸化反応を進行させにくい環境下において加熱することにより、前駆体繊維を焼結させる焼成工程を行っている。従って、アルミナーシリカ系繊維6中に
5 多くの炭素成分を残留させることができ、機械的強度に優れたアルミナーシリカ系繊維6を簡単にかつ確実に得ることができる。

第一群の本発明に係る実施形態の製造方法では、焼成工程を行う際の不活性な雰囲気として安価な窒素雰囲気をを用いている。このため、保持シール材4の製造
10 コストを低減することができる。また、焼成温度を上記好適範囲にて加熱しているため、高強度のアルミナーシリカ系繊維6を安定的に得ることが可能となる。

第一群の本発明に係る実施形態の製造方法の場合、前駆体繊維中に含まれる炭素成分は、紡糸原液に対して皂系性付与剤として添加された有機重合体に由来する。従って、紡糸原液にわざわざ炭素源を別添する必要がなく、紡糸原液の組成
15 の大幅な変更を伴わない。よって、原液組成のバランスが崩れるような心配もなく、アルミナーシリカ系繊維6の基本的物性の悪化も未然に防止することができる。また、炭素源の別添を伴わないので、保持シール材4の製造コストを低減することができる。しかも、上記有機重合体は紡糸原液に均一に分散されやすいため、前駆体繊維中に炭素源が均一に分散した状態となる。ゆえに、得られるアル
20 ミナーシリカ系繊維6における残留炭素量も均一になり、機械的強度にムラがで
きにくい。

また、第一群の本発明に係る実施形態では、第一群の本発明の保持シール材4を排気ガス浄化装置用触媒コンバータ1に使用した例を示したが、勿論、第一群の本発明の保持シール材4は、排気ガス浄化装置用触媒コンバータ1以外のもの、
25 例えばディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF)や、燃料電池改質器用触媒コンバータ等に使用することも許容される。

次に、第二群の本発明に係る実施の形態について説明する。

以下、第二群の本発明を具体化した一実施形態の自動車排気ガス浄化装置用触媒コンバータを図1～図6に基づき詳細に説明する。

図3に示される第二群の本発明に係る実施形態の触媒コンバータ1は、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータと略同様であり、触媒担持体2、触媒担持体2の外周を覆う金属製シェル3、及び、両者2、3間のギャップに配置される保持シール材4とによって構成されている。

- 5 さらに、図7に示される別例の触媒コンバータ1のように、保持シール材4を結晶化率が異なる複数枚（ここでは2枚）の繊維集合体M1により構成し、これら繊維集合体M1同士を重ねて貼り合わせてもよい。この場合、結晶化率の小さい繊維集合体M1を金属製シェル3に接触させ、かつ結晶化率が大きい繊維集合体M1を触媒担持体2に接触させるようにする必要がある。
- 10 なお、触媒担持体2、金属製シェル3については、上記第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明したものと同様のものを挙げるができるため、ここでは、その説明を省略する。

また、触媒担持体2の断面形状は真円状に限定されることはなく、例えば楕円状または長円状等であってもよい。この場合、金属製シェル3の断面形状も、それ

15 れに合わせて楕円状または長円状等に変更してもよい。

また、触媒担持体2としては、実施形態のようなハニカム状に成形したコージエライト担体が用いられるほか、例えば炭化珪素、窒化珪素等のハニカム多孔質焼結体などが用いられてもよい。

さらに、図4にした触媒担持体20のように、封止材が無いものでもよい。

- 20 図1に示されるように、保持シール材4は長尺状のマット状物であって、その一端には凸状合わせ部11が設けられ、他端には凹状合わせ部12が設けられている。図2に示されるように、触媒担持体2への巻き付け時には、凸状合わせ部11が凹状合わせ部12にちょうど係合するようになっている。

また、保持シール材4の形状は任意に変更することが可能である。例えば、凹

25 凸状の位置合わせ部11、12を省略して、より単純な形状にしてもよい。

第二群の本発明に係る実施形態の保持シール材4は、マット状に集合したセラミック繊維（即ち繊維集合体M1）を主要な要素として構成されたものである。上記セラミック繊維として、第二群の本発明に係る実施形態ではアルミナーシカ系繊維6が用いられている。

第二群の本発明に係る実施形態の保持シール材4では、ムライト結晶化率が均一ではなく部位により異なっている。即ち、1枚の繊維集合体M1における第1面側S1部位の結晶化率と第2面側S2部位の結晶化率とが異なり、具体的には第1面側S1から第2面側S2に行くに従って結晶化率が大きくなっている。

- 5 なお、保持シール材4における第1面側S1は、相対的に低温で焼成された面側であって、耐熱性がそれほど要求されていない金属製シェル3側に接触するようにして配置されている。ゆえに、第1面側S1は、低温焼成面またはシェル側接触面と把握することもできる。一方、第2面側S2は、相対的に高温で焼成された面側であって、耐熱性が要求されている触媒担持体2側に接触するようにして配置されている。ゆえに、第2面側S2は、高温焼成面または担持体側接触面として把握することもできる。

- 15 ここで、第1面側S1の表層部位の結晶化率と、第2面側S2の表層部位の結晶化率との差は、3重量%以上であることが好ましい。より具体的には、第1面側S1の表層部位の結晶化率は0～1重量%、第2面側S2の表層部位の結晶化率は1～10重量%であることが好ましい。

- 20 第1面側S1の表層部位の結晶化率が1重量%を超えた場合や、第2面側S2の表層部位の結晶化率が1重量%未満となった場合には、両者間の結晶化率差が小さくなりすぎ、目的とする性質が得られなくなってしまう。第2面側S2の表層部位の結晶化率が10重量%を超えた場合には、かえって当該部位の耐熱性が低下するおそれがある。なお、第1面側S1の表層部位の結晶化率が0重量%であること、言い換えると当該部位は非晶質からなるものであることが望ましい。

- 25 なお、上記結晶化率は、X線回折によるムライトのピークによって計測されるものであり、ピークがでないものを結晶化率が0重量%であるとし、100%ムライトから計測できるピークを結晶化率100重量%とし、この100重量%の値とサンプルの値との比から測定することができる。

また、上記結晶化率は、HF溶液によるムライトやシリカの溶解速度の差から、重量比を算出することも可能である。

アルミナーシリカ系繊維6のアルミナ量、シリカ量、アルミナーシリカ系繊維6の平均繊維径、及び、平均繊維長については、上述した第一群の本発明に係る

触媒コンバータにおいて説明した通りであることが望ましく、ここでは、その説明を省略する。

第2面側S2に存在するアルミナーシリカ系繊維6については、繊維引張強度が1.0GPa以上、繊維曲げ強度が0.8GPa以上、弾性率が 9.5×10^{10} N/m²以上であることがよい。第1面側S1に存在するアルミナーシリカ系繊維6については、繊維引張強度が2.0GPa以上、繊維曲げ強度が1.5GPa以上、弾性率が 11.0×10^{10} N/m²以上であることがよい。その理由は、繊維引張強度や繊維曲げ強度等が大きくなると、引っ張りや曲げに対して極めて強いアルミナーシリカ系繊維6となるからである。

10 第二群の本発明に係る実施形態に係るアルミナーシリカ系繊維6の断面形状、組み付け前の状態における保持シール材4の厚さ、組み付け後における保持シール材4のGBD（嵩密度）、及び、組付け状態における保持シール材4の初期面圧は、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明した通りであることが望ましく、ここでは、その説明を省略する。

15 なお、このような保持シール材4に対し必要に応じて、ニードルパンチ処理や樹脂含浸処理等を施してもよい。これらの処理を施すことにより、保持シール材4を厚さ方向に圧縮して肉薄化することが可能となるからである。

次に、第二群の本発明に係る触媒コンバータ1を製造する手順を説明する。

まず、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータの製造方法において説明した方法と同様にして紡糸原液を調製し、前駆体繊維の長繊維を作製する。

続いて、前駆体繊維の長繊維を所定長さにチョップしてある程度短繊維化する。この後、短繊維を集綿、解繊及び積層することにより、あるいは、短繊維を水に分散させて得た繊維分散液を成型型内に流し込んで加圧・乾燥することにより、マット状の繊維集合体M1を得る。

25 上記積層工程に続いて繊維集合体M1の焼成工程を行い、前駆体繊維を焼結してセラミック化（結晶化）する。これにより前駆体繊維を硬化させ、アルミナーシリカ系繊維6とする。図5には、第二群の本発明に係る実施形態において使用される焼成用装置としての電気炉21が例示されている。

また、例示した電気炉21以外の焼成用装置を用いて焼成工程を実施してもよ

い。

この電気炉21は、被焼成物を水平方向に搬送しながら連続的に加熱・焼成するための装置である。電気炉21を構成する本体22内には、搬送手段としてのネットコンベア23が収容されている。ネットコンベア23上には、被焼成物であるマット状繊維集合体M1が載置されている。ネットコンベア23の上方には第1加熱手段としての上側電熱ヒータ24が離間配置され、ネットコンベア23の下方には第2加熱手段としての下側電熱ヒータ25が離間配置されている。これらの電熱ヒータ24、25は、図示しない温度制御手段を介して電源に接続されている。この装置では2種の電熱ヒータ24、25の温度制御を個別に行うことができるようになっている。

そして焼成工程では、大気かつ常圧に保持された電気炉21内で、上記繊維集合体M1に対する予備加熱（前処理）を行った後、同じく大気かつ常圧に保持された電気炉21内で本加熱（焼成）を行う。

このとき、2種の電熱ヒータ24、25の温度設定を変え、ある程度の温度差を与えるようにする。即ち、第1面側S1の焼成温度と第2面側S2の焼成温度との間で、差を設けるようにして繊維集合体M1を焼結させるようにする。なお、第二群の本発明に係る実施形態では、上側電熱ヒータ24の設定温度を下側電熱ヒータ25の設定温度よりも高くなるようにしている。

この場合、焼成時に設定する温度の差を100℃以上に設定することがよく、特に200℃以上にすることがよりよい。上記温度差が100℃未満であると、第1面側S1と第2面側S2とで焼結しやすさに十分な差異を設けることができず、結晶化率に差を持たせることが困難になるからである。

また、第1面側S1の焼成温度を800～1100℃に設定し、第2面側S2の焼成温度を1100～1400℃に設定することがよい。

第1面側S1の焼成温度が800℃未満であると、そもそも焼結反応が充分に進まず、必要とされる機械的強度を得ることができなくなる。第1面側S1の焼成温度が1100℃を超えたり、第2面側S2の焼成温度が1100℃未満の場合、両者間の結晶化率差が小さくなりすぎ、目的とする性質が得られなくなる。

第2面側S2の焼成温度が1400℃を越えると、結晶化が進行しすぎてかえ

って機械的強度、耐熱性の低下につながってしまうおそれがある。

さらに、焼成時間（具体的には最高加熱温度にて保持する時間）は10～60分に設定することがよい。焼成時間が短すぎると、充分高い温度が設定されていたとしても、焼結反応が充分に進まなくなるおそれがある。よって、必要とされる機械的強度を得ることができなくなる。焼成時間が長すぎると、生産効率の低下を来すばかりでなく、結晶化が進行しすぎてかえって機械的強度、耐熱性の低下につながってしまうおそれがある。

続く打ち抜き工程では、焼成工程を経たマット状繊維集合体M1を所定形状に打ち抜いて保持シール材4とする。

10 この後、必要に応じて保持シール材4に対する有機バインダの含浸を行った後、さらに保持シール材4を厚さ方向に圧縮成形してもよい。この場合の有機バインダとしては、アクリルゴムやニトリルゴム等のようなラテックス等のほか、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂等が挙げられる。

そして、保持シール材4を触媒担持体2の外周面に巻き付けて有機テープ13を固定する。その後、圧入、キャニングまたは巻き締めを行えば、所望の触媒コンバータ1が完成する。

なお、例示した保持シール材4は、いわば厚さ方向に沿って結晶化率が異なるものとなっていた。これに対し、長さ方向に沿って結晶化率が異なる保持シール材や、幅方向に結晶化率が異なる保持シール材としてもよい。例えば後者の保持シール材を触媒担持体2に巻き付けた場合、触媒担持体2の一端部と他端側とで結晶化率が異なったものとなる。言い換えると、一端部にて耐熱性に優れ、他端部にて弾力性や伸縮性に優れたものとなる。従って、結晶化率が大きくて耐熱性に優れた側の端部を排気ガス流入側に向けて配置すれば、耐久性や風蝕性に優れた触媒コンバータ1を実現することができる。

25 従って、第二群の本発明に係る実施形態によれば以下のような効果を得ることができる。

通常、触媒コンバータ1の使用時には、高温の排気ガスに直接晒される触媒担持体2のほうが高温になる一方、金属製シェル3は触媒担持体2ほど高温にはならない。よって、触媒担持体2に接する面側において特に高温耐久性が要求され

る。第二群の本発明に係る実施形態ではこの事実を鑑みて、結晶化率が相対的に大きい第2面側S2、即ち耐熱性に優れた面側を触媒担持体2に接触させている。一方、結晶化率が相対的に小さい第1面側S1、即ち耐熱性には劣るが弾力性や伸縮性に優れた面側を金属製シェル3に接触させている。それゆえ、触媒担持体2に接している部位の繊維が脆弱化しにくくなり、結果として初期面圧が高く、面圧の経時劣化を起こしにくい保持シール材4となる。また、金属製シェル3に接している部位には弾性力が作用することから、金属製シェル3との間に隙間が生じにくくなり、結果としてシール性に優れた保持シール材4となる。

10 以上のことから、触媒担持体2の保持性に優れるとともに、排気ガスが漏れにくくて処理効率のよい触媒コンバータ1を実現することができる。

第二群の本発明に係る実施形態の保持シール材4は、1枚の繊維集合体M1からなり、その繊維集合体M1の第1面側S1から第2面側S2に行くに従って結晶化率が徐々に大きくなっている。従って、結晶化率が異なる複数枚の繊維集合体M1により構成されたものとは異なり、繊維集合体M1同士を重ねて貼り合わせる等の作業が不要になり、製造時の工数が少なくなる。ゆえに、製造しやすい保持シール材4とすることができる。

また、複数枚重ね構造のものに比べて肉薄にすることが可能なため、狭いギャップに比較的容易に配置することができる。ゆえに、キャニング時において巻き締めのみならず圧入も容易に行うことができる。

20 さらに、複数枚重ね構造のものでは繊維集合体M1同士の界面を排気ガスが通過する可能性がある。これに対し、この保持シール材4のような1枚構造であれば、そもそも界面がないため、排気ガスの通過を心配する必要がなくなる。よって、シール性に優れたものとなる。

この保持シール材4では、第1面側S1部位の結晶化率及び第2面側S2部位の結晶化率が上記好適範囲内にて設定されている。従って、面圧特性及びシール性を確実に向上させることができ、高性能の触媒コンバータ1を実現することができる。

第二群の本発明に係る実施形態の製造方法では、マット状の繊維集合体M1の第1面側S1の焼成温度と第2面側S2の焼成温度との間で差を設けるようにし

て焼成を行っている。このため、表裏における結晶化率が異なる保持シール材 4 を比較的簡単にかつ確実に製造することができる。また、このような製造方法は、1 枚の繊維集合体 M 1 において第 1 面側 S 1 から第 2 面側 S 2 に行くに従って結晶化率が大きくなっている保持シール材 4 の製造に極めて適している。しかも、
5 この製造方法であれば、特殊な焼成用装置を用いるまでもなく既存の焼成用装置を流用することが可能である。よって、設備コストの増大を回避することができる。

第二群の本発明に係る実施形態では、第 1 面側 S 1 及び第 2 面側 S 2 の焼成温度を上記好適範囲内にて設定して焼成を行っている。従って、第 1 面側 S 1 から
10 第 2 面側 S 2 に行くに従って結晶化率が徐々に大きくなっている第二群の本発明に係る実施形態の保持シール材 4 を確実に製造することができる。

また、第二群の本発明の保持シール材は、マット状に集合したアルミナ-シリカ系繊維を構成要素とし、触媒担持体とその触媒担持体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

15 第 1 面側部位が非晶質でありかつ第 2 面側部位が結晶質であることを特徴とする触媒コンバータ用保持シール材を特徴とすることとしてもよい。

このようにすることで、初期面圧が高くして面圧の経時劣化を起しにくいことに加え、シール性にも優れた触媒コンバータ用保持シール材を提供できる。

また、第二群の本発明に係る実施形態では、保持シール材 4 を排気ガス浄化装置用触媒コンバータ 1 に使用した例を示した。勿論、第二群の本発明の保持シール材 4 は、排気ガス浄化装置用触媒コンバータ 1 以外のもの、例えばディーゼルパティキュレートフィルタ (DPF) や、燃料電池改質器用触媒コンバータ等に
20 使用することも許容される。

次に、第三群の本発明に係る実施の形態について説明する。

25 以下、第三群の本発明を具体化した一実施形態の自動車排気ガス浄化装置用触媒コンバータを図 1 ~ 3、及び、図 8、9 に基づき詳細に説明する。

図 3 に示される第三群の本発明に係る実施形態の触媒コンバータ 1 は、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータと略同様であり、触媒担持体 2、触媒担持体 2 の外周を覆う金属製シェル 3、及び、両者 2、3 間のギャップに配置され

る保持シール材 4 によって構成されている。

なお、触媒担持体 2、金属製シェル 3 については、上記第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明したものと同様のものを挙げるができるため、ここでは、その説明を省略する。

- 5 また、触媒担持体 2 の断面形状は真円状に限定されることはなく、例えば楕円状または長円状等であってもよい。

また、触媒担持体 2 としては、実施形態のようなハニカム状に成形したコージエライト担体が用いられるほか、例えば炭化珪素、窒化珪素等のハニカム多孔質焼結体などが用いられてもよい。

- 10 さらに、図 4 にした触媒担持体 20 のように、封止材が無いものでもよい。

図 1 に示されるように、保持シール材 4 は長尺状のマット状物であって、その一端には凸状合わせ部 11 が設けられ、他端には凹状合わせ部 12 が設けられている。図 2 に示されるように、触媒担持体 2 への巻き付け時には、凸状合わせ部 11 が凹状合わせ部 12 にちょうど係合するようになっている。

- 15 第三群の本発明に係る実施形態の保持シール材 4 は、マット状に集合したセラミック繊維（即ち繊維集合体）を主要な要素として構成されたものである。上記セラミック繊維として、第三群の本発明に係る実施形態ではアルミナーシリカ系繊維 6 が用いられている。この場合、ムライト結晶含有量が 0 重量%以上、かつ、10 重量%以下のアルミナーシリカ系繊維 6 を用いることがより好ましい。この
20 ような化学組成であると、非晶質成分が少なくなることから耐熱性に優れたものとなり、かつ、圧縮荷重印加時の反発力が高いものとなるからである。従って、ギャップに配置された状態で高温に遭遇したときであっても、発生する面圧の低下が比較的起こりにくくなる。

- アルミナーシリカ系繊維 6 の化学組成は、アルミナ 68～83 重量%、かつ、
25 シリカ 32～17 重量%であることがよく、具体的には $Al_2O_3 : SiO_2 = 72 : 28$ であることがなおよい。

アルミナが 68 重量%未満の場合、または、シリカが 32 重量%を超える場合には、耐熱性の向上及び圧縮荷重印加時の反発力の向上を十分に達成できなくなるおそれがある。アルミナが 83 重量%を超える場合、または、シリカが 17 重

量%未満の場合についても同様に、耐熱性の向上及び圧縮荷重印加時の反発力の向上を十分に達成できなくなるおそれがある。

アルミナーシリカ系繊維6の平均繊維径及び平均繊維長については、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明した通りであることが望ましく、ここでは、その説明を省略する。

また、アルミナーシリカ系繊維6の繊維自体の引っ張り強度は、0.1GPa以上、特に0.5GPa以上であることがよい。

ここで、第三群の本発明に係る実施形態のアルミナーシリカ系繊維6は、非円形状の断面を有するもの、別の言い方をすると異形断面繊維である必要がある。

10 図9の表の右側欄には、異形断面繊維の例がいくつか示されている。右側欄第1段目には、扁平断面繊維の一例として、略楕円形の断面を有する繊維（楕円断面繊維）が示されている。右側欄2段目には、扁平断面繊維の別の例として、略繭形の断面を有する繊維（繭形断面繊維）が示されている。また、右側欄3段目には、内部が充実しておらず空間を有する中空繊維が示されている。

15 また、アルミナーシリカ系繊維6の断面形状は例示した楕円形状や繭状等に限定されることはなく、例えば長円状、三角形状、矩形状等であってもよい。

さらに、アルミナーシリカ系繊維6の断面形状は例示したような中空形状に限定されることはなく、例えば内部に空間を2つ以上有するもの等であってもよい。

20 第三群の本発明に係る実施形態に係る触媒コンバータにおいて、組み付け前の状態における保持シール材4の厚さ、組み付け後における保持シール材4のGBD（嵩密度）、及び、組み付け状態における保持シール材4の初期面圧は、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明した通りであることが望ましく、ここでは、その説明を省略する。

25 なお、保持シール材4に対し必要に応じて、ニードルパンチ処理や樹脂含浸処理等を施してもよい。これらの処理を施すことにより、保持シール材4を厚さ方向に圧縮して肉薄化することが可能となるからである。

次に、第三群の本発明に係る触媒コンバータ1を製造する手順を説明する。

まず、アルミニウム塩水溶液、シリカゾル及び有機重合体を混合し、紡糸原液18を作製する。言い換えると、無機塩法により紡糸原液18を作製する。アル

ミナ源であるアルミニウム塩水溶液は、紡糸原液 18 に粘性を付与するための成分でもある。なお、このような水溶液として、塩基性アルミニウム塩の水溶液を選択することがよい。シリカ源であるシリカゾルは、繊維に高い強度を付与するための成分でもある。有機重合体は紡糸原液 18 に曳糸性を付与するための成分である。

第三群の本発明に係る実施形態においては、ノズル吐出時におけるバラス比低減剤として、紡糸原液 18 にさらに水溶性の可塑剤が添加されることがよい。上記可塑剤の添加量の下限は 0.1 重量%であり、上限は 10 重量%であることが好ましく、特に、その下限は 0.1 重量%であり、上限は 3 重量%であることがより好ましい。

上記添加量が 0.1 重量%未満であると、弾性率が十分に低減されず、可塑剤の添加によるバラス比低減効果を期待することができなくなるおそれがある。一方、上記添加量が 10 重量%を超えると、紡糸原液 18 中の非セラミック成分比の増加に伴い、アルミナーシリカ系繊維 6 の物性に影響を及ぼす原因となるおそれがある。

また、このような紡糸原液 18 に水溶性物質の添加するという方法以外の方法によって、バラス比の低減を図ることも許容される。

上記可塑剤としては、水溶性の有機物を選択することがよく、より具体的には粘性の高いグリコールエーテル類を選択することがよい。この種の有機物であれば、比較的少量であっても紡糸原液 18 の弾性率を確実に小さくすることができるからである。また、グリコールエーテル類であれば、紡糸工程後に実施される焼成工程を終えるまでの間に熱によって完全に焼失してしまうからである。

ここで、可塑剤として使用可能なグリコールエーテル類を列挙すると、例えば、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル (3, 6, 9, 12-テトラオキサヘキサデカノール)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル (3, 6, 9-トリオキサトリデカノール)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール)、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル (1-メトキシ-2-プロパノール)、プロピレングリコール

モノメチルエーテルアセテートと酢酸との混合物、等がある。上記のようなグリコールエーテル類以外にも、例えばポリエチレングリコール、グリセリン等のような粘性有機物を可塑剤として使用することもできる。また、ここに列挙した有機物は紡糸原液 18 に対して 1 種のみ添加されてもよいほか、2 種以上組み合わせて添加されてもよい。

次いで、得られた紡糸原液 18 を減圧濃縮することにより、紡糸に適した濃度・温度・粘度等に調製した紡糸原液 18 とする。ここでは、20 重量%程度であった紡糸原液 18 を濃縮して 30～40 重量%程度にすることがよい。また、粘度を 10～1500 ポアズに設定することがよい。

10 さらに、調製後の紡糸原液 18 を図 8 に示す紡糸装置 20 のノズル 19 から空气中に吐出することにより、ノズル吐出部である口金 19 a の断面形状に近似した断面形状を有する前駆体繊維 6 A が連続的に得られる。具体的にいうと、右側欄第 1 段目に示す楕円断面繊維の前駆体繊維 6 A は、図 9 の表の左側欄第 1 段目に示される長形状の断面の口金 19 a を用いて作製される。右側欄第 2 段目に示す繭形断面繊維の前駆体繊維 6 A は、図 9 の表の左側欄第 2 段目に示される略鉄アレイ状の断面の口金 19 a を用いて作製される。右側欄第 3 段目に示す中空断面繊維の前駆体繊維 6 A は、図 9 の表の左側欄第 3 段目に示される略 C 字状の断面の口金 19 a を用いて作製される。

20 なお、図 9 の表の右側第 1 段目に示されるような楕円断面繊維の場合、その扁平度（短径と長径との比）は、1 : 1.1～1 : 3 のものであることが好ましい。扁平度が 1 : 3 を超えるようなものであると、初期面厚が低くなるおそれがあるからである。

そして、このような口金 19 a を介して紡出された前駆体繊維 6 A を延伸しながら順次巻き取るようにする。この場合、例えば乾式圧力紡糸法などが採用され
25 ることが好ましい。

口金 19 a から吐出された直後の前駆体繊維 6 A に対しては、乾燥した熱風が吹き付けられることが望ましい。この場合、乾燥した風を吹き付けること、及び常温以上の温度を有する風を吹き付けることが好ましい。このようにすれば、前駆体繊維 6 A を速やかにかつ効率よく乾燥させることができるからである。

図8に示す紡糸装置20の場合、乾燥した熱風が流れる流路17がノズル19に設けられている。流路17の一端には、ノズル19の口金19aのすぐ脇の位置において下向き（ノズル19と同じ向き）に開口した乾燥風吐出口が形成されている。流路17の他端は、図示しない配管を介して図示しないエア源に接続されている。従って、加熱・乾燥された加圧エアを供給すると、前駆体繊維6Aの吐出方向（別の言い方をすると延伸方向A1：図8の下方向）に対して順方向となるように、乾燥した熱風が吹き出す。その結果、吐出直後の前駆体繊維6Aが熱風乾燥されるようになっている。乾燥した熱風の温度は30～100℃であることがよく、風速は1～50m/sであることがよい。

次に、焼成工程を行って前駆体繊維6Aをセラミック化（結晶化）することにより、前駆体繊維6Aを硬化させ、アルミナーシリカ系繊維6を得る。なお、このときの熱により可塑剤は完全に焼失し、アルミナーシリカ系繊維6中に殆ど残らない。

上記焼成工程においては、得られるアルミナーシリカ系繊維6におけるムライト結晶含有量が10重量%以下となるような焼成条件を設定することが望ましい。例えば、焼成工程における焼成温度は1000～1300℃に設定されることがよい。焼成温度が1000℃未満であると、前駆体繊維6Aを完全に乾燥・焼結させることができず、優れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材4に確実に付与できなくなるおそれがある。逆に、焼成温度が1300℃を超えると、アルミナーシリカ系繊維6におけるムライト結晶化が進行しやすくなる。このため、ムライト結晶含有量を10重量%以下に抑えることが困難になり、優れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材4に確実に付与できなくなるおそれがある。

続いて、上記の各工程を経て得られたアルミナーシリカ系繊維6の長繊維を所定長さにチョップしてある程度短繊維化する。この後、短繊維を集綿、解繊及び積層することにより、あるいは、短繊維を水に分散させて得た繊維分散液を成型型内に流し込んで加圧・乾燥することにより、マット状の繊維集合体を得る。さらに、この繊維集合体を所定形状に打ち抜いて保持シール材4とする。

この後、必要に応じて保持シール材4に対する有機バイндаの含浸を行った後、

さらに保持シール材 4 を厚さ方向に圧縮成形してもよい。この場合の有機バインダーとしては、アクリルゴムやニトリルゴム等のようなラテックス等のほか、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂等が挙げられる。

そして、上記繊維集合体を所定形状に打ち抜いて得た保持シール材 4 を、触媒担持体 2 の外周面に巻き付けて有機テープ 1 3 を固定する。その後、圧入、キャニシングまたは巻き締めを行えば、所望の触媒コンバータ 1 が完成する。

従って、第三群の本発明の実施形態によれば以下のような効果を得ることができる。

第三群の本発明に係る実施形態の保持シール材 4 は、断面形状が円形ではない異形断面のアルミナーシリカ系繊維 6 により構成されている。この種の繊維は、円形状断面を有する繊維に比べてしなやかなものとなる。即ち、アルミナーシリカ系繊維 6 は非円形状であるがゆえ、特定の方向に対しては比較的容易に屈曲するという性質を持つからである。そして、この性質があることによりアルミナーシリカ系繊維 6 が折れにくくなり、長期にわたり反発力を失わないものとなる。よって、このアルミナーシリカ系繊維 6 を用いて作製された保持シール材 4 の場合、面圧の経時劣化が起こりにくくなる。従って、触媒担持体 2 の保持性及び排気ガスのシール性に優れた触媒コンバータ 1 を実現することができる。

また、楕円断面繊維や、繭形断面繊維を用いた保持シール材 4 の場合、アルミナーシリカ系繊維 6 同士が引っ掛かりやすくなり、アルミナーシリカ系繊維 6 同士の滑り・ズレが生じにくくなる。

従って、面圧の低下を引き起こしにくくなる。

また、中空繊維は、内部に空間を有さないものに比べて断熱性に優れている。従って、これを用いた保持シール材 4 の場合、触媒担持体 2 から金属製シェル 3 に逃げてしまう熱の量が減り、効率のよい触媒反応を行わせることができる。しかも、中空繊維においては繊維内部の空間によって音や振動が吸収・減衰される。従って、これを用いた保持シール材 4 の場合、防音性・防振性に優れた触媒コンバータ 1 を実現することが可能となる。

第三群の本発明に係る実施形態の製造方法では、非円形状の断面を有するノズル 1 9 の口金 1 9 a から紡糸原液 1 8 が吐出される。口金 1 9 a から吐出された

- 直後の前駆体繊維 6 A は、口金 19 a の断面形状をある程度反映したものとなっている。しかし、吐出されてから時間が経つほど、前駆体繊維 6 A に働く表面張力の影響を受けて断面形状が鈍ってしまい（言い換えるとバラス効果が働き）、前駆体繊維 6 A の断面が円形化する。ゆえに第三群の本発明に係る実施形態では、
- 5 吐出直後の段階でただちに乾燥した熱風を吹き付けて、前駆体繊維 6 A 中の水分を除去することにより、前駆体繊維 6 A を乾燥・固化させている。その結果、口金 19 a によって付与された好適な断面形状が維持され、非円形状の断面を有するアルミナーシリカ系繊維 6 を比較的簡単に得ることができる。つまり、この製造方法は上記の保持シール材 4 を得るのに好適な方法であると言える。
- 10 第三群の本発明に係る実施形態の製造方法では、前駆体繊維 6 A の吐出方向に対して順方向となるように乾燥した熱風を吹き付けている。そして、これにより前駆体繊維 6 A の乾燥・固化と延伸とを同時に達成している。また、このように延伸を行えば、繊維径や形状を比較的容易に制御することも可能となる。従って、所望のアルミナーシリカ系繊維 6 を簡単にかつ効率よく製造することができる。
- 15 第三群の本発明に係る実施形態の製造方法では、紡糸原液 18 に水溶性の可塑剤を添加しておくことにより、紡糸原液 18 の弾性率が小さくなり、バラス効果が低減される。従って、紡糸時に紡糸原液 18 の吐出挙動が安定化する。ゆえに、強い張力で延伸を行っても前駆体繊維 6 A に糸切れが起こりにくくなるとともに、弾性変形による繊維断面形状の鈍化が起こりにくくなる。また、上記可塑剤は水
- 20 溶性であるため、紡糸原液 18 中に均一に分散させることができる。よって、バラス比をほぼ一定値に低減することができ、目的とする繊維径及び断面形状の繊維を比較的容易に得ることができる。従って、所望のアルミナーシリカ系繊維 6 を簡単にかつ効率よく製造することができる。

また、このような第三群の本発明の保持シール材に係るセラミック繊維を製造

25 する際に使用したセラミック繊維用紡糸装置、即ち、非円形断面形状の口金を有するノズルと、上記口金の近傍に熱風吐出口を有するとともに乾燥した熱風が供給される流路とを備え、セラミック前駆体繊維の吐出方向に対して順方向となるように、上記熱風吐出口から乾燥した熱風が吹き出すように構成されたセラミック繊維用紡糸装置も第三群の本発明の一つとしてもよい。

また、第三群の本発明に係る実施形態では、第三群の本発明の保持シール材 4 を排気ガス浄化装置用触媒コンバータ 1 に使用した例を示した。勿論、第三群の本発明の保持シール材 4 は、排気ガス浄化装置用触媒コンバータ 1 以外のもの、例えばディーゼルパーティキュレートフィルタ (DPF) や、燃料電池改質器用触媒コンバータ等に使用することも許容される。

次に、第四群の本発明に係る実施の形態について説明する。

以下、第四群の本発明を具体化した実施形態の自動車排気ガス浄化装置用触媒コンバータを図 1 ~ 図 3 に基づき詳細に説明する。

図 3 に示される第四群の本発明に係る実施形態の触媒コンバータ 1 は、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータと略同様であり、触媒担持体 2、触媒担持体 2 の外周を覆う金属製シェル 3、及び、両者 2、3 間のギャップに配置される保持シール材 4 とによって構成されている。

なお、触媒担持体 2、金属製シェル 3 については、上記第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明したものと同様のものを挙げる事ができるため、ここでは、その説明を省略する。

また、触媒担持体 2 としては、実施形態のようなハニカム状に成形したコージエライト担体が用いられるほか、例えば炭化珪素、窒化珪素等のハニカム多孔質焼結体などが用いられてもよい。

さらに、図 4 に示した触媒担持体 20 のように、封止材が無いものでもよい。

図 1 に示されるように、保持シール材 4 は長尺状のマット状物であって、その一端には凸状合わせ部 11 が設けられ、他端には凹状合わせ部 12 が設けられている。図 2 に示されるように、触媒担持体 2 への巻き付け時には、凸状合わせ部 11 が凹状合わせ部 12 にちょうど係合するようになっている。

第四群の本発明に係る実施形態の保持シール材 4 は、マット状に集合したセラミック繊維 (即ち繊維集合体) を主要な要素として構成されたものである。上記セラミック繊維として、第四群の本発明に係る実施形態ではアルミナーシリカ系繊維 6 が用いられている。この場合、ムライト結晶含有量が 0 重量%以上、かつ、10 重量%以下のアルミナーシリカ系繊維 6 を用いることがより好ましい。このような化学組成であると、非晶質成分が少なくなることから耐熱性に優れたもの

となり、かつ、圧縮荷重印加時の反発力が高いものとなるからである。従って、ギャップに配置された状態で高温に遭遇したときであっても、発生する面圧の低下が比較的起こりにくくなる。

アルミナーシリカ系繊維6におけるアルミナ含有量の採り得る範囲の下限は50重量%、上限は100重量%であり、シリカ含有量の採り得る範囲の下限は0重量%であり、上限は50重量%である。ただし、アルミナ含有量は、その下限が68重量%、上限が83重量%であり、かつ、シリカ含有量は、その下限が32重量%、上限が17重量%であることがよく、具体的には $Al_2O_3 : SiO_2 = 72 : 28$ であることがなおよい。

10 アルミナが68重量%未満の場合、または、シリカが32重量%を超える場合には、耐熱性の向上及び圧縮荷重印加時の反発力の向上を十分に達成できなくなるおそれがある。アルミナが83重量%を超える場合、または、シリカが17重量%未満の場合についても同様に、耐熱性の向上及び圧縮荷重印加時の反発力の向上を十分に達成できなくなるおそれがある。

15 アルミナーシリカ系繊維6の平均繊維径の下限は $5\mu m$ であり、上限は $15\mu m$ であることがよく、繊維径のバラツキが $\pm 3\mu m$ 以内であることがよい。この場合、平均繊維径の下限が $7\mu m$ 、上限が $12\mu m$ 、繊維径のバラツキが $\pm 2\mu m$ 以内であることがよりよい。

平均繊維径が $5\mu m$ 未満であると、繊維自体の強度が低くなり十分な面圧を得ることが困難になるばかりでなく、繊維が呼吸器系に吸い込まれやすくなるという不都合が生じる。平均繊維径が $15\mu m$ を超える場合、マット状繊維集合体にしたときに通気抵抗が小さくなり、シール性が悪くなる。それに加え、破壊強度の低下につながるおそれがある。これは、繊維表面積の増加に伴う小傷の増加に起因するものと考えられる。なお、繊維径のバラツキが $\pm 3\mu m$ を超える場合に
25 ついても、繊維が不均一に集積しやすくなり、坪量の位置依存性が高くなってしまふ。

アルミナーシリカ系繊維6の平均繊維長の下限は5mmであり、上限は20mmであることがよく、繊維長のバラツキが $\pm 4mm$ 以内であることがよい。この場合、平均繊維長の下限が8mm、上限が13mm、繊維長のバラツキが $\pm 2mm$

m以内であることがよりよい。

平均繊維長が5 mm未満であると、繊維が呼吸器系に吸い込まれやすくなるという不都合が生じる。また、もはや繊維としての特徴を実質上示さなくなり、マット状繊維集合体にしたときに繊維同士に好適な絡み合いが起こらず、充分な面
5 圧を得ることが困難になる。平均繊維長が20 mmを超える場合、繊維同士の絡み合いが強くなりすぎるため、マット状繊維集合体としたときに繊維が不均一に集積しやすくなる。即ち、坪量の位置依存性が高くなり、面圧値のバラツキの低減を阻害する要因になる。なお、繊維長のバラツキが±4 mmを超える場合につ
10 う。

保持シール材4におけるショット含有量は3重量%以下であることがよく、特には0重量%であること、即ちショットを全く含有していないことが望ましい。

ショットを含有している場合、坪量の位置依存性が高くなり、面圧値のバラツキの低減を阻害する要因になるからである。

15 また、アルミナーシリカ系繊維6の繊維自体の引っ張り強度は、0.1 GPa以上、特には0.5 GPa以上であることがよい。アルミナーシリカ系繊維6の断面形状は、真円形状でもよいほか、異形断面形状（例えば楕円形状、長円形状、略三角形等）でも構わない。

20 第四群の本発明に係る実施形態に係る触媒コンバータにおいて、組み付け前の状態における保持シール材4の厚さ、組み付け後における保持シール材4のGBD（嵩密度）、及び、組み付け状態における保持シール材4の初期面圧は、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明した通りであることが望ましく、ここでは、その説明を省略する。

25 なお、保持シール材4に対し必要に応じて、ニードルパンチ処理や樹脂含浸処理等を施してもよい。これらの処理を施すことにより、保持シール材4を厚さ方向に圧縮して肉薄化することが可能となるからである。

次に、第四群の本発明に係る触媒コンバータ1を製造する手順を説明する。

まず、アルミニウム塩水溶液、シリカゾル及び有機重合体を混合し、紡糸原液を作製する。言い換えると、無機塩法により紡糸原液を作製する。アルミナ源で

あるアルミニウム塩水溶液は、紡糸原液に粘性を付与するための成分でもある。

なお、このような水溶液として、塩基性アルミニウム塩の水溶液を選択することがよい。シリカ源であるシリカゾルは、繊維に高い強度を付与するための成分でもある。有機重合体は紡糸原液に曳糸性を付与するための成分である。

- 5 紡糸原液には消泡剤等が添加されていてもよい。なお、アルミニウム塩及びシリカゾルの比率を変更することにより、アルミナーシリカ系繊維6の化学組成をある程度コントロールすることができる。

また、紡糸原液の組成は例示されたもののみに限定されることはなく、紡糸性や繊維の物性の大幅な低下を来さない限り、任意に変更しても構わない。

- 10 次いで、得られた紡糸原液を減圧濃縮することにより、紡糸に適した濃度・温度・粘度等に調製した紡糸原液とする。ここでは、20重量%程度であった紡糸原液を濃縮して30～40重量%程度にすることがよい。また、粘度を10～2000ポアズに設定することがよい。

- 15 さらに、調製後の紡糸原液を紡糸装置のノズルから空気中に連続的に噴出するとともに、形成された前駆体繊維を延伸しながら巻き取るようにする。この場合、例えば乾式圧力紡糸法などが採用されることが好ましい。

なお、吐出条件、延伸条件、巻き取り条件を固定して、ノズル吐出部の断面形状・大きさを適宜設定することにより、繊維径を狭い範囲に制御することができる。このことは繊維径のバラツキ低減に寄与している。

- 20 続いて、上記工程を経て得られた前駆体繊維の長繊維を0.5～10mm程度の長さにチョップして短繊維化する。このような短繊維化法のメリットは、繊維長を狭い範囲に制御可能なため繊維長のバラツキを小さくできることと、ショットの発生を未然に回避できることである。つまり、得られる短繊維の長さは、基本的に切断装置の機械的精度に依存し、そのバラツキ幅は非常に小さい。

- 25 また、切断装置としては、例えば、ギロチンカッターや、それ以外の機械的切断装置を用いて長繊維を切断することとしてもよい。

この後、短繊維を集綿、解繊及び積層することにより、あるいは、短繊維を水に分散させて得た繊維分散液を成形型内に流し込んで加圧・乾燥することにより、マット状の繊維集合体を得る。

次に、焼成工程を行ってマット状繊維集合体をセラミック化（結晶化）することにより、前駆体繊維を硬化させてアルミナーシリカ系繊維6とする。

上記焼成工程においては、得られるアルミナーシリカ系繊維6におけるムライト結晶含有量が10重量%以下となるような焼成条件を設定することが望ましい。

- 5 例えば、焼成工程における焼成温度は1000～1300℃に設定されることがよい。焼成温度が1000℃未満であると、前駆体繊維を完全に乾燥・焼結させることができず、優れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材4に確実に付与できなくなるおそれがある。逆に、焼成温度が1300℃を超えると、アルミナーシリカ系繊維6におけるムライト結晶化が進行しやすくなる。
- 10 このため、ムライト結晶含有量を10重量%以下に抑えることが困難になり、優れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材4に確実に付与できなくなるおそれがある。

- また、前駆体繊維の長繊維をチョップして短繊維化した後に焼成を行う上述した方法に代えて、長繊維をチョップして短繊維化する前にあらかじめ焼成を行っ
- 15 てもよい。

- さらに、この繊維集合体を所定形状に打ち抜いて保持シール材4とする。この後、必要に応じて保持シール材4に対する有機バインダの含浸を行った後、さらに保持シール材4を厚さ方向に圧縮成形してもよい。この場合の有機バインダとしては、アクリルゴムやニトリルゴム等のようなラテックス等のほか、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂等が挙げられる。
- 20

そして、保持シール材4を触媒担持体2の外周面に巻き付けて有機テープ13を固定する。その後、圧入、キャニングまたは巻き締めを行えば、所望の触媒コンバータ1が完成する。

- 従って、第四群の本発明に係る実施形態によれば以下のような効果を得ることが
- 25 できる。

第四群の本発明に係る実施形態の保持シール材4では、アルミナーシリカ系繊維6の繊維径のバラツキが±3μm以内であり、繊維長のバラツキが±4mm以内であることに加え、ショット含有量が3重量%以下になっている。従って、これらの相乗効果によって、坪量の位置依存性が極めて低くなり、面圧値のバラツ

キを非常に小さくすることができる。ゆえに、品質的に安定した保持シール材 4 を実現することができる。

第四群の本発明に係る実施形態の保持シール材 4 によると、面圧値バラツキが小さくなることに加えて、面圧値自体も向上することから、1 枚の保持シール材 4 を作製するのに必要なアルミナ-シリカ系繊維 6 の量が少なくて済む。よって、

第四群の本発明に係る実施形態の製造方法によると、無機塩法による紡糸を行っているため繊維径を狭い範囲に制御することができ、繊維径のバラツキを小さくすることができる。また、長繊維を機械的にチョップして短繊維を得る方法であるため、吹き飛ばしにより繊維を得る方法とは異なり、繊維長を狭い範囲に制御することができる。よって、繊維長のバラツキを小さくすることができる。これに加えて、ショットの発生も回避することができる。従って、この製造方法によれば、上記の保持シール材 4 を簡単にかつ確実に得ることができる。

以上のことから明らかなように、第四群の本発明に係る実施形態の製造方法は、上記の保持シール材 4 を得るのに極めて好適な方法であると言えることができる。

このような第四群の本発明の保持シール材の製造方法において、製造したセラミック短繊維を製造する方法、即ち、アルミニウム塩水溶液、シリカゾル及び有機重合体を含む紡糸原液をノズルから連続的に吐出させることにより前駆体繊維の長繊維を得る紡糸工程と、上記長繊維を所定長さにチョップして短繊維を得る切断工程と、上記短繊維を加熱して焼結させる焼成工程とを含むセラミック短繊維の製造方法も第四群の本発明の一つとしてもよい。これは、繊維長バラツキ・繊維径バラツキの小さいセラミック短繊維の作製方法である。

また、第四群の本発明に係る実施形態では、第四群の本発明の保持シール材 4 を排気ガス浄化装置用触媒コンバータ 1 に使用した例を示した。勿論、第四群の本発明の保持シール材 4 は、排気ガス浄化装置用触媒コンバータ 1 以外のもの、例えばディーゼルパーティキュレートフィルタ (DPF) や、燃料電池改質器用触媒コンバータ等に使用することも許容される。

次に、第五群の本発明に係る実施の形態について説明する。

[第 1 の実施の形態]

以下、第五群の本発明を具体化した第1の実施形態の自動車排気ガス浄化装置用触媒コンバータを図1～図3、及び、図12に基づき詳細に説明する。

図3に示される第五群の本発明に係る実施形態の触媒コンバータ1は、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータと略同様であり、触媒担持体2、触媒担持体2の外周を覆う金属製シェル3、及び、両者2、3間のギャップに配置される保持シール材4とによって構成されている。

なお、触媒担持体2、金属製シェル3については、上記第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明したものと同様のものを挙げることができるため、ここでは、その説明を省略する。

10 また、触媒担持体2としては、実施形態のようなハニカム状に成形したコージエライト担体が用いられるほか、例えば炭化珪素、窒化珪素等のハニカム多孔質焼結体などが用いられてもよい。

さらに、図4に示した触媒担持体20のように、封止材が無いものでもよい。

図1に示されるように、保持シール材4は長尺状のマット状物であって、その一端には凸状合わせ部11が設けられ、他端には凹状合わせ部12が設けられている。図2に示されるように、触媒担持体2への巻き付け時には、凸状合わせ部11が凹状合わせ部12にちょうど係合するようになっている。

第五群の本発明に係る実施形態の保持シール材4は、マット状に集合したセラミック繊維（即ち繊維集合体）を主要な要素として構成されたものである。上記セラミック繊維として、第五群の本発明に係る実施形態ではアルミナーシリカ系繊維6が用いられている。この場合、ムライト結晶含有量が0重量%以上、かつ、10重量%以下のアルミナーシリカ系繊維6を用いることがより好ましい。このような化学組成であると、非晶質成分が少なくなることから耐熱性に優れたものとなり、かつ、圧縮荷重印加時の反発力が高いものとなるからである。従って、25 ギャップに配置された状態で高温に遭遇したときであっても、発生する面圧の低下が比較的起こりにくくなる。

アルミナーシリカ系繊維6の化学組成は、アルミナ68～83重量%、かつ、シリカ32～17重量%であることがよく、具体的には $Al_2O_3 : SiO_2 = 72 : 28$ であることがなおよい。

アルミナが68重量%未満の場合、または、シリカが32重量%を超える場合には、耐熱性の向上及び圧縮荷重印加時の反発力の向上を十分に達成できなくなるおそれがある。アルミナが83重量%を超える場合、または、シリカが17重量%未満の場合についても同様に、耐熱性の向上及び圧縮荷重印加時の反発力の向上を十分に達成できなくなるおそれがある。

図12にて概略的に示されるように、この保持シール材4を構成するアルミナ-シリカ系繊維6の場合、繊維同士がセラミック接着材7で部分的に接着されている。繊維同士が近接して重なり合う部位に、いわば架け橋が設けられていると把握することもできる。別の見方をすると、この保持シール材4は分岐構造を有するアルミナ-シリカ系繊維6を含んで構成されていると把握することもできる。

なお、この保持シール材4内には空隙が存在している。

また、例示したアルミナ-シリカ系繊維6の代わりに、例えば結晶質アルミナ繊維、シリカ繊維等のような他のセラミック繊維を用いて、保持シール材4を製作してもよい。

セラミック接着材7としては、セラミック繊維を構成している物質からなることが好ましい。このようなセラミック接着材7であれば、当該繊維との親和性が高く、接着部分の強度が高くなるため、面圧の経時劣化を確実に防止することができるからである。このような事情のもと、第五群の本発明に係る実施形態では、アルミナを主成分とするセラミック接着材7を選択している。

また、セラミック接着材7として、セラミック繊維を構成していない物質からなるものを用いてもよい。例えば、アルミナ-シリカ系繊維6を選択した場合において、ジルコニア、チタニア、イットリア、セリア、カルシア、マグネシア等からなるセラミック接着材7を用いてもよい。

セラミック接着材7の含有量の下限は1重量%であり、上限は8重量%であることが好ましく、特にはその下限が3重量%であり、上限が7重量%であることが好ましい。

上記含有量が1重量%未満であると、繊維同士を強固に接着することができない場合がある。逆に、上記含有量が8重量%を超えると、接着強度に関する問題は解消される反面、保持シール材4内の空隙が埋まりやすくなり、保持シール材

4の好適な物性、即ち弾力性や断熱性等が損なわれるおそれがある。

アルミナーシリカ系繊維6の平均繊維径及び平均繊維長については、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明した通りであることが望ましく、ここでは、その説明を省略する。

- 5 また、アルミナーシリカ系繊維6の繊維自体の引っ張り強度（相対強度）は、0.1GPa以上、特には0.5GPa以上であることがよい。アルミナーシリカ系繊維6の断面形状は、図12にて示されたもののような真円形状でもよいほか、異形断面形状（例えば楕円形状、長円形状、略三角形等）でも構わない。

- 10 第五群の本発明に係る実施形態に係る触媒コンバータにおいて、組み付け前の状態における保持シール材4の厚さ、組み付け後における保持シール材4のGBD（嵩密度）、及び、組み付け状態における保持シール材4の初期面圧は、上述した第一群の本発明に係る触媒コンバータにおいて説明した通りであることが望ましく、ここでは、その説明を省略する。

- 15 なお、保持シール材4に対し必要に応じて、ニードルパンチ処理や樹脂含浸処理等を施してもよい。これらの処理を施すことにより、保持シール材4を厚さ方向に圧縮して肉薄化することが可能となるからである。

次に、第五群の本発明に係る触媒コンバータ1を製造する手順を説明する。

まず、上述した第四群の本発明に係る触媒コンバータの製造方法において説明した方法と同様にして紡糸原液を調製し、前駆体繊維の長繊維を作製する。

- 20 次に、第1回目の焼成工程を行って前駆体繊維をセラミック化（結晶化）することにより、前駆体繊維を硬化させ、アルミナーシリカ系繊維6を得る。

- 上記焼成工程においては、得られるアルミナーシリカ系繊維6におけるムライト結晶含有量が10重量%以下となるような焼成条件を設定することが望ましい。例えば、焼成工程における焼成温度は1000～1300℃に設定されることが
25 よい。焼成温度が1000℃未満であると、前駆体繊維を完全に乾燥・焼結させることができず、優れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材4に確実に付与できなくなるおそれがある。逆に、焼成温度が1300℃を超えると、アルミナーシリカ系繊維6におけるムライト結晶化が進行しやすくなる。このため、ムライト結晶含有量を10重量%以下に抑えることが困難になり、優

れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材 4 に確実に付与できなくなるおそれがある。

続いて、上記の各工程を経て得られたアルミナーシリカ系繊維 6 の長繊維を、例えばギロチンカッターを用いて所定長さにチョップし、ある程度短繊維化する。

- 5 この後、短繊維を集綿、解繊及び積層することにより、あるいは、短繊維を水に分散させて得た繊維分散液を成形型内に流し込んで加圧・乾燥することにより、マット状の繊維集合体を得る。さらに、この繊維集合体を所定形状に打ち抜いて保持シール材 4 とする。

- 10 上記の成形工程の後、接着工程を行って繊維集合体を構成する上記短繊維同士をセラミック接着材 7 で接着する。具体的には以下のように行う。

- まず、セラミック接着材 7 の原料溶液を作製するとともに、それを集合体を構成する短繊維間に供給する。即ち、接着工程における第 1 のステップでは、集合体を構成する短繊維同士が近接して重なり合う部位に、後にセラミック接着材 7 となりうる液状物質を付着させる液状物質供給工程を実施する。この場合、上記
15 原料溶液として、例えば塩化アルミニウム水溶液等のような水溶性金属溶液が用いられることがよい。塩化物以外のアルミニウム塩の水溶液、言い換えるとアルミニウムイオンを含む塩化アルミニウム水溶液以外の水溶液を用いることも可能である。なお、アルミニウムイオン以外の金属陽イオンを含む水溶液、例えば塩化ジルコニウム水溶液、塩化チタン水溶液、塩化クロム水溶液等を選択してもよ
20 い。

また、塩基性塩化アルミニウム水溶液に代え、例えば、アルミナーシリカ系繊維紡糸原液そのものを流用して接着工程を行うことも可能である。この場合であっても、繊維構成物質からなるセラミック接着材 7 とすることができる。

- 上記水溶性金属溶液は低粘性であることが好ましく、具体的には 0.1 ~ 10
25 センチポアズ程度であることがよい。低粘性の水溶性金属溶液には表面張力が働きやすく、短繊維同士が近接して重なり合う部位に対する付着性がよくなるからである。また、粘性が高すぎると、溶液を繊維集合体の内部にまで確実にかつ均一に入り込ませることが困難になるからである。

水溶性金属溶液の繊維集合体における供給量の下限は 1 重量%、上限は 10 重

量%、好ましくはその下限は2重量%、上限は8重量%程度であることがよい。上記供給量が1重量%未満であると、短繊維同士が近接して重なり合う部位に付着する溶液量が不足し、短繊維同士を強固に接着することができない場合があるからである。逆に、上記供給量が10重量%を超えると、過剰に存在する溶液によって保持シール材4内の空隙が埋まりやすくなり、保持シール材4の好適な物性が損なわれるおそれがあるからである。

原料溶液を繊維集合体に供給する手法としては、例えば繊維集合体を溶液に浸漬して内部に含浸させる方法や、スプレー噴霧によりミスト状の溶液を繊維集合体内に供給する方法、溶液を垂らして繊維集合体内に供給する方法等がある。これらのなかでは含浸法が好ましい。含浸法によれば、原料溶液を繊維集合体の内部にまで確実にかつ均一に入り込ませることが可能だからである。

含浸の後、繊維集合体を加熱して乾燥することが好ましい。加熱乾燥を行うことにより、原料溶液中の余分な水分がある程度除去されるため、次工程における焼成を安定的に行うことができるからである。

次いで、乾燥された繊維集合体を高温下で再び焼成し、短繊維同士の近接部位に付着した原料溶液中の金属成分を焼結させてセラミック化する。その結果、当該部位にセラミック接着材7からなる架け橋が形成され、短繊維同士が接着される。

この後、必要に応じて保持シール材4に対する有機バインダの含浸を行った後、さらに保持シール材4を厚さ方向に圧縮成形してもよい。この場合の有機バインダとしては、アクリルゴムやニトリルゴム等のようなラテックス等のほか、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂等が挙げられる。

そして、上記繊維集合体を所定形状に打ち抜いて得た保持シール材4を、触媒担持体2の外周面に巻き付けて有機テープ13を固定する。その後、圧入、キャッピングまたは巻き締めを行えば、所望の触媒コンバータ1が完成する。

従って、第五群の本発明に係る第1の実施形態によれば以下のような効果を得ることができる。

第五群の本発明に係る第1の実施形態の保持シール材4では、アルミナ-シリカ系繊維6の短繊維同士が近接して重なり合う部位に、セラミック接着材7によ

っていわば架け橋が設けられた状態となる。このため、短繊維同士の滑り・ズレが生じにくくなる。

従って、保持シール材 4 を圧縮するような外部荷重を長時間加えた場合であっても、面圧の低下を引き起こしにくくなる。また、この保持シール材 4 では、短繊維同士を部分的に接着しているため、保持シール材 4 内の空隙が全部埋められることにはならない。従って、保持シール材 4 に本来要求される物性（弾力性や断熱性等）が保たれる。しかも、架け橋として使用しているセラミック接着材 7 は耐熱性に優れたものである。ゆえに、保持シール材 4 が使用時に 1000℃程度の高温に遭遇したとしても、接着部分の強度が低下しにくく、この点からしても面圧の低下を引き起こしにくい。

第五群の本発明に係る第 1 の実施形態では、アルミナーシリカ系繊維 6 を選択するとともに、アルミナを主成分とするセラミック接着材 7 を選択している。即ち、セラミック接着材 7 は、アルミナーシリカ系繊維 6 を構成している物質からなる。このため、当該繊維との親和性が極めて高く、接着部分の強度が高い。ゆえに、この組み合わせによれば、面圧の経時劣化を確実に防止することができる。しかも、耐熱性に優れたアルミナーシリカ系繊維 6 を用いているため、高温での面圧の経時劣化を少なくすることができる。

第五群の本発明に係る第 1 の実施形態では、セラミック接着材 7 の含有量を上記好適範囲内に設定している。従って、保持シール材 4 の好適な物性を維持しつつ接着部分の高強度化を図ることができる。

第五群の本発明に係る第 1 の実施形態では、保持シール材 4 の製造にあたって、前駆体繊維の焼成工程と接着工程とを別個に行っている。より詳細にいうと、前駆体繊維の焼成工程の後に接着工程を行っている。このため、仮に両工程を同時に行う場合に比べ、形状のよいアルミナーシリカ系繊維 6 を確実に得ることができ、かつ上記好適形状のアルミナーシリカ系繊維 6 同士を確実に接着することができる。従って、面圧の経時劣化が起こりにくい保持シール材 4 を簡単にかつ確実に製造することができる。

[第 2 の実施形態]

次に、第五群の本発明を具体化した第 2 の実施形態を説明する。ここでは上述

した第五群の本発明に係る第1の実施形態と相違する点を主に述べ、共通する点については同一部材番号を付すのみとしてその説明を省略する。

ここでは、上記構成の保持シール材4を下記のような手順を経て作製している。まず、第五群の本発明に係る第1の実施形態に準じて紡糸工程を行うことにより、

5 アルミナーシリカ系繊維6の紡糸原液を材料として前駆体繊維の長繊維を得る。次に切断工程を行い、長繊維をギロチンカッターでチョップしてある程度短繊維化する。次に成形工程を行って、短繊維を集綿、解繊及び積層することにより、あるいは、短繊維を水に分散させて得た繊維分散液を成形型内に流し込んで加

10 圧・乾燥することにより、マット状の繊維集合体を得る。次に液状物質供給工程を行うことにより、繊維集合体を構成する前駆体繊維同士が近接して重なり合う部分に、後にセラミック接着材7となりうる液状物質を付着させる。次に焼成工程を行って、繊維集合体を加熱して前駆体繊維及び液状物質を同時に焼結させる。最後に繊維集合体の打ち抜き等を行って、保持シール材4を得る。

つまり、第五群の本発明に係る第1の実施形態では液状物質供給工程を焼成後

15 の段階（繊維がセラミック化した後）で行っているのに対し、第五群の本発明に係る第2の実施形態ではこれを焼成前の段階（未焼結の前駆体繊維の状態）で行っている点が大きく相違する。

そして、液状物質供給工程の具体例としては次の2つの手法が挙げられる。

第1の手法では、アルミナーシリカ系繊維6の繊維前駆体からなる繊維集合体

20 を、水分の多い高湿環境下に置くことにより、液状物質を供給することを特徴とする。この場合、高湿環境下に存在する水蒸気は、繊維集合体の内部にまで確実に入り込んだ後、凝結して水分になる。また、当該水分は、表面張力の働きによって、繊維同士の近接重合部位に選択的に付着する。ここで、アルミナーシリカ系繊維6の前駆体繊維は水溶性である。そのため、水分の付着に起因して、上記

25 近接重合部位における前駆体繊維の表面が幾分か溶解される。そして、このような溶解によって発生した液状物質はアルミナーシリカ系繊維6とほぼ同組成であることから、実質上、後にセラミック接着材7となりうる。従って、1000～1300℃にて焼成を行うと、前駆体繊維及び液状物質が同時に焼結してセラミック化し、アルミナーシリカ系繊維6同士の間にはセラミック接着材7からなる架

け橋が形成された状態となる。なお、この方法においては、前駆体繊維の過溶解が起こらない程度の条件（例えば水蒸気量、処理温度、処理時間等）を設定する必要がある。従って、噴霧等により水分を直接供給するような場合には過溶解に留意する必要がある。

- 5 第2の手法では、アルミナーシリカ系繊維6の前駆体繊維からなる繊維集合体に対し、アルミナーシリカ系繊維6に含まれる無機元素を含む非水系液状物質を噴霧することにより、当該物質を供給することを特徴とする。この場合、噴霧された非水系液状物質は、繊維集合体の内部にまで確実に入り込むとともに、表面張力の働きによって繊維同士の近接重合部位に選択的に付着する。非水系液状物質
- 10 質としては、例えば市販の非水系シリコンオイル等が挙げられる。シリコンオイルは、アルミナーシリカ系繊維6に含まれる無機元素であるシリコン（Si）を含んでいるため、実質上、後にセラミック接着材7となりうるからである。

- 従って、1000～1300℃にて焼成を行うと、前駆体繊維及び非水系液状物質が同時に焼結してセラミック化し、アルミナーシリカ系繊維6同士の間
- 15 ラミック接着材7からなる架け橋が形成された状態となる。この場合のセラミック接着材7は、シリコンの酸化物（シリカ：SiO₂）である。なお、非水系シリコンオイルのほかに、例えばTEOS（けい酸エチル）をオイルに溶かしたも

- の等を用いることも可能である。
- 従って、第五群の本発明に係る第2の実施形態によれば以下のような効果を得
- 20 ることができる。

- 第五群の本発明に係る第2の実施形態の製造方法では、いわば前駆体繊維の焼成工程と接着工程とを同時に行っているため、これを別個に行う第五群の本発明に係る第1の実施形態の製造方法に比べて、加熱回数が少なくて済む。よって、投入する熱エネルギーが少なくて済み、製造コストの低減を図ることができる。
- 25 従って、面圧の経時劣化が起こりにくい保持シール材4を効率よく低コストで製造することができる。

上記第1の手法を採用した場合、後にセラミック接着材7となりうる液状物質を近接重合部位に確実に付着させることができる。しかも、繊維溶解物である上記液状物質は、基本的にアルミナーシリカ系繊維6とほぼ同組成である。

このため、上記液状物質は前駆体繊維との親和性が高く、繊維同士を高い強度で確実に接着することができる。ゆえに、面圧の経時劣化を確実に防止することができる。

上記第2の手法を採用した場合であっても、後にセラミック接着材7となりうる液状物質を近接重合部位に確実に付着させることができる。しかも、ここでは非水系の液状物質を用いている。このため、水溶性を示すアルミナーシリカ系繊維6の前駆体繊維に付着したとしても、前駆体繊維を溶解するようなことがない。よって、前駆体繊維の溶解しすぎに起因してアルミナーシリカ系繊維6自体の強度低下につながるという心配がなく、過溶解防止のために綿密な条件を設定する必要も特にない。ゆえに、比較的簡単に保持シール材4を製造することができる。しかも、上記液状物質はアルミナーシリカ系繊維6に含まれる無機元素を含んでいるため、前駆体繊維との親和性が高く、繊維同士を高い強度で確実に接着することができる。ゆえに、面圧の経時劣化を確実に防止することができる。

第五群の本発明に係る第2の実施形態の製造方法では、紡糸工程と成形工程との間において切断工程を実施し、前駆体繊維の長繊維を所定長さとなるように機械的に切断して短繊維を得ている。言い換えると、第五群の本発明に係る第2の実施形態の製造方法は、焼成工程前に切断工程を実施する点において、焼成工程後に切断工程を実施する第五群の本発明に係る第1の実施形態の製造方法と相違する。

第五群の本発明に係る第1の実施形態の製造方法のように、前駆体繊維を焼結させた後に切断工程を実施した場合には、切断時の衝撃によってアルミナーシリカ系繊維6の切断部位にヒビが入ったり、ササクレが生じやすくなる。その理由は、一般に前駆体繊維を焼結させてセラミック化すると、硬質になる反面、脆くなるからである。よって、アルミナーシリカ系繊維6の端部形状が不安定になるばかりでなく、繊維自体の機械的強度の低下につながってしまう。

それに対して、前駆体繊維は未焼結であって比較的軟質であるため、切断時に機械的な衝撃を受けたとしても切断部位にヒビ等が入りにくい。従って、これを焼成して得たアルミナーシリカ系繊維6は、端部形状が安定していて機械的強度に優れたものとなる。ゆえに、第五群の本発明に係る第2の実施形態によれば初

期面圧の向上を図ることができる。ヒビ等の発生防止は、面圧の経時劣化防止にもある程度貢献しているものと考えられる。

しかも、第五群の本発明に係る第2の実施形態の製造方法によると、被切断物がそれほど硬質ではない前駆体繊維であることから、機械的切断装置であるギロチンカッターのブレードの傷みや磨耗が少なくなる。よって、劣化したブレードの交換を頻繁に実施しなくてもよくなり、ランニングコストの増大を防止することができる。また、ブレードをそれほど硬質なものにしなくてもよくなるため、汎用のブレードを用いることが可能となり、設備コストの増大を防止することができる。

10 なお、第五群の本発明に係る第2の実施形態において第2の手法を採用した場合、非水系液状物質の供給に際して噴霧に代わる方法、例えばディッピング等を採用してもよい。勿論、非水系液状物質を気化して供給することも許容される。

15 また、第五群の本発明の保持シール材の製造方法において、アルミニウムイオンを含む水溶液は、塩基性塩化アルミニウム水溶液または上記アルミナーシリカ系繊維紡糸原液であることであることとしてもよい。

さらに、第五群の本発明の保持シール材の製造方法において、水溶性金属溶液は、塩化アルミニウム、塩化ジルコニウム、塩化チタン及び塩化クロムのうちから選択される少なくとも1種を含む水溶液であることであるとしてもよい。

20 また、第五群の本発明に係る実施形態では、第五群の本発明の保持シール材4を排気ガス浄化装置用触媒コンバータ1に使用した例を示した。勿論、第五群の本発明の保持シール材4は、排気ガス浄化装置用触媒コンバータ1以外のもの、例えばディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF)や、燃料電池改質器用触媒コンバータ等に使用することも許容される。

次に、第六群の本発明に係る実施の形態について説明する。

25 第六群の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法は、無機塩法に用いられるアルミナ繊維原液を材料として連続長繊維前駆体を得る紡糸工程と、

上記連続長繊維前駆体を短繊維前駆体となるように切断するチョップ工程と、
得られた上記短繊維前駆体を用いてマット状短繊維前駆体を作製するマット作製工程と、

上記マット状短繊維前駆体を焼成してアルミナ繊維集合体を製造する焼成工程と

を含むことを特徴とする。

5 第六群の本発明の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法は、紡糸工程、チョップ工程及びマット作製工程を経た後に焼成工程を行うことで、製造するアルミナ繊維集合体に用いられるアルミナ短繊維の機械的強度を十分に高くするとともに、ばらつきも小さくし、高い初期面圧を有し、また、面圧の経時劣化の小さいアルミナ繊維集合体を製造するのである。

これは、以下のような理由によるものと考えられる。

10 即ち、従来の方法により製造したアルミナ繊維集合体に用いられるアルミナ短繊維は、アルミナ繊維原液を紡糸して得られた連続長繊維前駆体を焼成してアルミナ長繊維を製造した後、このアルミナ長繊維を、カッター等の機械的な手段によって切断することで作製されるのであるが、このようにして作製されたアルミナ短繊維には、その切断面にばりが発生しているものがあつた（図15（b）参照）。

15 なお、図15（a）は、本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法により製造したアルミナ繊維集合体に用いられているアルミナ短繊維の切断面のSEM写真であり、（b）は、従来の方法で製造したアルミナ繊維集合体に用いられているアルミナ短繊維の切断面のSEM写真である。

20 アルミナ長繊維を切断する際、上記カッター等がアルミナ長繊維を完全に切断してしまう前に、切断面近傍のアルミナ長繊維の一部が欠けてしまうことがあり、この欠けた破片が切断面に付着することで、図15（b）に示したような、アルミナ短繊維の切断面におけるばりになるのである。

25 カッター等の機械的手段でアルミナ長繊維を切断すると、その切断面には大きな剪断応力が作用する。しかしながら、上記アルミナ長繊維は、ある程度の強度を有する硬くて脆いセラミックからなるため、この切断面に作用する剪断応力に起因して、アルミナ長繊維の一部に欠けが発生し、この欠けの破片が切断面に付着した状態が図15（b）に示したようなばりであると考えられる。

また、アルミナ繊維集合体に用いられる多数のアルミナ短繊維は、互いに複雑

に絡み合った状態となっているのであるが、アルミナ短繊維の切断面にばりが発生していると、上記アルミナ短繊維が互いに複雑に絡み合うことで、他のアルミナ短繊維を傷付けてしまう。

さらに、上記アルミナ短繊維を詳細に観察すると、上記欠けやばりに起因した
5 マイクロクラックが発生している部分があり、また、その他の部分にも、切断時の繊維に加わる力によりマイクロクラックが発生している部分がある。

従って、このような、欠け、ばり及びマイクロクラック等に起因して、アルミナ短繊維の機械的強度が十分に高いものとならず、また、そのばらつきも大きくなるものと考えられる。

10 また、アルミナ繊維集合体の初期面圧及び面圧の経時劣化は、アルミナ繊維集合体に用いられるアルミナ短繊維の機械的強度に依存するものであり、アルミナ短繊維の機械的強度が優れたものであれば、アルミナ繊維集合体の初期面圧は十分に高く、また、面圧の経時劣化も小さなものとなる。

しかしながら、上述した通り、従来のアルミナ繊維集合体においては、該アル
15 ミナ繊維集合体に用いられるアルミナ短繊維の機械的強度は十分に高いものではなく、また、そのばらつきも大きなものであったため、アルミナ繊維集合体の初期面圧が十分に高くならず、また、面圧の経時劣化も比較的大きなものとなっていたと考えられる。

第六群の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法では、紡糸工程で得られた連
20 続長繊維前駆体に焼成処理を施すことなくカッター等で切断して短繊維前駆体を作製する。即ち、上記連続長繊維前駆体は、紡糸した後延伸処理を施しただけであるため、柔らかく、連続長繊維前駆体をカッター等で切断しても、その切断面に作用する剪断応力に起因して、該切断面近傍に欠けが発生することはない（図15（a）参照）。また、切断面にマイクロクラックが発生することも殆どない。

25 従って、その後製造するアルミナ繊維集合体に用いられるアルミナ短繊維は、従来の方法で製造されたアルミナ繊維集合体に用いられるアルミナ短繊維に比べて、その機械的強度が十分に高いものとなり、また、そのばらつきも小さなものとなる。そのため、本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法により製造されたアルミナ繊維集合体は、初期面圧が高く、経時劣化を起しにくくなると考えられる。

以下、第六群の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法について、さらに詳しく説明する。

第六群の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法では、まず、無機塩法に用いられるアルミナ繊維原液を材料として連続長繊維前駆体を得る紡糸工程を行う。

- 5 この紡糸工程においては、初めに、上記無機塩法に用いられるアルミナ繊維原液を調製する。

上記アルミナ繊維原液は、無機塩法により調製する。具体的には、アルミニウム塩水溶液にシリカゾルを混合して調製することが望ましい。高い強度を有するアルミナ繊維を得ることができるからである。

- 10 上記アルミニウム塩水溶液としては、例えば、塩基性アルミニウム塩の水溶液を選択することができる。また、アルミナ源であるアルミニウム塩水溶液は、上記アルミナ繊維原液に粘性を付与するための成分でもある。

- また、このアルミナ繊維原液における、アルミニウム塩水溶液と、シリカゾルとの混合比は、アルミナ及びシリカ換算量で、アルミナが40～100重量%、
15 シリカが0～60重量%であることが望ましい。

また、このようなアルミナ繊維原液には、必要に応じて有機重合体を添加してもよい。アルミナ繊維原液に曳糸性を付与することができるからである。

- 上記有機重合体としては、PVA（ポリビニルアルコール）等のように炭素を含む鎖状高分子を挙げることができるが、その他、炭素を含む化合物であれば、
20 鎖状構造を有しない比較的低分子のもの（重合体でないもの）であってもよい。

- 次に、得られた紡糸原液を減圧濃縮することにより、紡糸に適した濃度、温度、粘度等に調整したアルミナ繊維原液とする。上述したような方法で調製したアルミナ繊維原液は、通常20重量%程度の濃度となるが、これを濃縮して30～40重量%程度にすることが望ましい。また、減圧濃縮後のアルミナ繊維原液の粘度
25 度としては、1～200 Pa・s（10～2000 P）であることが望ましい。

そして、乾式圧力紡糸法等により、調製したアルミナ繊維原液を紡糸装置のノズルから高速気流中に吐出することで、ノズルの開口形状に相似の断面形状を有する原料繊維が連続的に得られる。このようにして紡出された原料繊維を延伸しながら順次巻き取ることで、連続長繊維前駆体を得る。

ノズルの開口形状としては特に限定されず、例えば、真円、三角形、Y型、星型等任意の形状のものを選択することができる。

また、上記紡出された状態の原料繊維は100～200倍程度延伸して連続長繊維前駆体とすることが望ましい。好適な強度を有するアルミナ繊維を製造することができる範囲だからである。このときの連続長繊維前駆体の断面形状が真円である場合、その平均繊維径の下限は3 μ mであり、上限は25 μ mであることが望ましく、上記平均繊維径の下限は5 μ mであり、上限は15 μ mであることがより望ましい。

また、上記連続長繊維前駆体に捲縮（クリンプ）を付与する捲縮加工を行うことが望ましい。その後のマット作製工程においてアルミナ短繊維をマット状に成形する際、アルミナ短繊維同士を好適に絡み合わせることができるからである。

次に、上記連続長繊維前駆体を短繊維前駆体となるように切断するチョップ工程を行う。

このチョップ工程では、上記連続長繊維前駆体をその下限が0.1mm、望ましくは2mm、その上限が100mm、望ましくは50mmの長さの短繊維前駆体となるように切断する。

具体的には、上記連続長繊維前駆体を複数本引き揃え、矩形状のカッター等により切断するのであるが、その切断面が平坦になるように切断することが望ましい。短繊維前駆体の切断面が尖頭状であると、その後に製造するアルミナ短繊維の切断面も尖頭状となり、このような短繊維前駆体やアルミナ短繊維を吸引すると人体に重大な悪影響を及ぼすことがある。

次に、得られた短繊維前駆体を用いてマット状短繊維前駆体を作製するマット作製工程を行う。

このマット作製工程では、得られた短繊維前駆体を集綿、開繊及び積層した後、加圧することにより、マット状短繊維前駆体を作製する。

このマット状短繊維前駆体において、上記短繊維前駆体は、ある程度絡み合った状態となっている。

上記マット状短繊維前駆体の形状としては特に限定されるものではないが、通常、矩形状である。

また、その大きさは、アルミナ繊維集合体の使用目的に合わせて適宜決定される。

次に、このマット状短繊維前駆体にニードルパンチ処理を施すことが望ましい。このニードルパンチ処理は、上記マット状短繊維前駆体にニードル（針）を刺すことで、上下の短繊維前駆体を好適に絡ませることができ、嵩高性及び弾力性に富んだマット状短繊維前駆体とすることができる。

そして、上記マット状短繊維前駆体を焼成してアルミナ繊維集合体を製造する焼成工程を行うことで、アルミナ繊維集合体を製造し、第六群の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法を終了する。

10 この焼成工程においては、まず、上記マット状短繊維前駆体を酸素含有雰囲気下で400～600℃、10～60分の条件で加熱（前処理）することが望ましい。マット状短繊維前駆体に用いられている短繊維前駆体に含まれる有機成分を燃焼除去するためである。

次に、上記前処理を施したマット状短繊維前駆体を、例えば、大気雰囲気下で、その下限が1000℃、望ましくは1050℃、その上限が1300℃、望ましくは1250℃に加熱して短繊維前駆体を焼結させる。加熱温度が1000℃未満であると、短繊維前駆体の焼結が不十分になりやすく、高強度のアルミナ繊維集合体を得ることが困難となる。一方、加熱温度が1300℃を超えると、アルミナ繊維集合体の顕著な高強度化にはつながらず、生産性及び経済性が不利になる。

20 この焼成工程において、マット状短繊維前駆体に用いられていた短繊維前駆体は焼成されることでアルミナ短繊維となるのであるが、上記短繊維前駆体は、上述したニードルパンチ処理等により複雑に絡み合っており、この絡み合った短繊維前駆体は焼成されることで、互いに接着される。従って、製造するアルミナ繊維集合体は、その機械的強度が非常に優れたものとなる。

また、このような条件で焼成されたマット状短繊維前駆体は、有機成分が焼失するため、その体積が収縮する。

通常、上記アルミナ短繊維は、アルミナ及びシリカを主成分とするものであるが、このアルミナ短繊維は、ムライト結晶含有量が0～10重量%以下であるこ

とが望ましい。このような化学組成のアルミナ短繊維は、非晶質成分が少なくなることから耐熱性に優れたものとなり、かつ、圧縮荷重印加時の反発力が高いものとなる。従って、第六群の本発明に係るアルミナ繊維集合体を、従来の技術において説明したようなハニカムフィルタ10等の保持シール材として使用した場合、金属製シェルとハニカムフィルタ10等との間のギャップに配置された状態で高温に遭遇したときであっても、発生する面圧の低下が比較的起こりにくくなる。

また、上記アルミナ短繊維の繊維引張強度は1.2 GPa以上、特には1.5 GPa以上であることが望ましい。また、アルミナ短繊維の繊維曲げ強度は1.0 GPa以上、特には1.5 GPa以上であることが望ましい。さらに、アルミナ短繊維の破壊靱性値は $0.8 \text{ MN/m}^{3/2}$ 以上、特には $1.3 \text{ MN/m}^{3/2}$ 以上であることが望ましい。これは、繊維引張強度、繊維曲げ強度及び破壊靱性値が大きくなると、引っ張りや曲げに対して極めて強く、しなやかで破壊しにくいアルミナ短繊維となるからである。

その後、上記アルミナ繊維集合体を打ち抜き等により、図18に示した保持シール材30と略同形状の保持シール材に加工する。

この保持シール材の大きさは、その使用目的に合わせて適宜決定するが、上記保持シール材の厚さは、例えば、図16に示したハニカムフィルタ10の外周に巻き付ける保持シール材として使用する場合、ハニカムフィルタ10の外径と、ハニカムフィルタ10を収容する金属製シェルの内径とが形成するギャップの1.1~4倍程度、さらには、1.5~3倍程度であることが望ましい。

保持シール材の厚さが上記ギャップの1.1倍未満であると、ハニカムフィルタ10を金属製シェル内に収容した際、ハニカムフィルタ10の保持性を高くすることができず、ハニカムフィルタ10が金属製シェルに対してズレたりガタついたりすることがある。また、この場合には高いシール性も得られないため、上記ギャップ部分からの排気ガスのリークが発生しやすくなり、排気ガスの浄化が不完全なものとなる。一方、保持シール材の厚さが上記ギャップの4倍を超えると、ハニカムフィルタ10を金属製シェル内に収容する際、特に、圧入方式を採用した場合には、ハニカムフィルタ10の金属製シェル内への配置が困難となる。

また、金属製シェル内に收容した後における上記保持シール材の嵩密度の下限は 0.1 g/cm^3 であり、その上限は 0.3 g/cm^3 であることが望ましく、上記保持シール材の嵩密度の下限は 0.1 g/cm^3 であり、その上限は 0.25 g/cm^3 であることがより望ましい。嵩密度が 0.1 g/cm^3 未満であると、上記保持シール材の初期面圧を十分に高いものとすることができず、一方、嵩密度が 0.3 g/cm^3 を超えると、材料として使用すべきアルミナ短繊維の量が
5 増え、製造コストの高騰を招く。

また、必要に応じて、上記保持シール材にニードルパンチ処理を施してもよく、上記保持シール材に対して有機バインダの含浸を行った後、さらに、保持シール材の厚さ方向に圧縮成形してもよい。保持シール材を厚さ方向に圧縮して肉薄化
10 することができるからである。

上記有機バインダとしては、アクリルゴムやニトリルゴム等のラテックス、PVAやアクリル樹脂等を挙げる
15 ことができる。

以上説明した通り、第六群の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法は、アルミナ繊維原液を紡糸、延伸して作製した連続長繊維前駆体を切断して短繊維前駆体を作製し、その後、マット前駆体を作製し、このマット前駆体を焼成することでアルミナ繊維集合体を製造するのである。
20

第六群の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法によると、上記短繊維前駆体の切断面に欠け、ばり、マイクロクラックが発生することはなく、その後、焼成工程を経ることで、機械的強度に優れたアルミナ短繊維を製造することができる。
25

即ち、アルミナ繊維集合体に用いられるアルミナ短繊維の機械的強度を優れたものとする
30 ことができるため、十分に高い初期面圧を有するとともに、面圧の経時劣化も小さなアルミナ繊維集合体を製造することができる。

以下、上記実施形態をより具体化した実施例及びその比較例について説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。
35

発明を実施するための最良の形態

まず、第一群の本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

(実施例1)

実施例1では、まず、塩基性塩化アルミニウム水溶液（23.5重量%）、シリカゾル（20重量%、シリカ粒径15nm）及び曳糸性付与剤であるポリビニルアルコール（10重量%）を混合し、紡糸原液を作製した。次いで、得られた紡糸原液をエバポレータを用いて50℃で減圧濃縮し、濃度38重量%、粘度15500ポアズの紡糸原液に調製した。

調製後の紡糸原液を紡糸装置のノズル（断面真円状）から空気中に連続的に噴出するとともに、形成された前駆体繊維を延伸しながら巻き取った。

次いで、窒素雰囲気かつ常圧に保持された電気炉内で、上記前駆体繊維に対する250℃、30分間の加熱（前処理）を行った後、同じく窒素雰囲気かつ常圧に保持された電気炉内で1250℃、10分間の焼成を行った。

その結果、アルミナーシリカの重量比が72：28、平均繊維径が10.5 μ m、炭素残留量5重量%の真円状アルミナーシリカ系繊維6を得た（表1参照）。このアルミナーシリカ系繊維6の機械的強度をそれぞれ従来公知の手法により測定したところ、繊維引張強度が2.0GPa、繊維曲げ強度が1.8GPa、破壊靱性が1.5MN/m^{3/2}であった。つまり、実施例1のアルミナーシリカ系繊維6は、非常に優れた機械的強度を備えていた。

得られたアルミナーシリカ系繊維6を観察したところ、直径及び断面形状が揃っていて、品質的に極めて安定していると言いうるものであった。また、このアルミナーシリカ系繊維6は黒色（いわゆるカーボンブラック）を呈しており、これまでになく新規なものであった。

続いて、アルミナーシリカ系繊維6の長繊維を5mm長にチョップして短繊維化した。その後、この短繊維を水に分散させ、得られた繊維分散液を成形型枠内に流し込んで加圧・乾燥することにより、マット状繊維集合体を得た。そして、この繊維集合体からサンプルを作製し、面圧に関する測定試験を以下のように行った。

まず、繊維集合体を25mm角に打ち抜いて面圧測定用サンプルとし、これを専用の治具にて挟持し、嵩密度（GBD）が0.30g/cm³となるようにした。この状態の面圧測定用サンプルを1000℃の大気圧中に保持し、1時間後、10時間後、100時間後の面圧を測定した。なお、無挟持、無加熱のままの面

圧を「初期面圧」として位置付け、100時間後の面圧を「耐久後面圧」として位置付けた。また、 $(\text{耐久後面圧} / \text{初期面圧}) \times 100 (\%)$ を計算し、面圧経時劣化率とした。それらの結果を表1に示す。

これによると、実施例1のサンプルでは、初期面圧も耐久後面圧も100kPaを超えており、面圧経時劣化率も50%以内に収まり比較的小さかった。なお、100時間経過後のサンプルを観察してみたところ、アルミナーシリカ系繊維6の性状に特に変化はなく、依然として黒色を呈していた。残留炭素量も5重量%のままであった。

また、上記マット状繊維集合体を所定形状に打ち抜いて実際に保持シール材4を作製した後、これを触媒担持体2に巻き付けて金属製シェル3内に圧入した。

触媒担持体2としては、外径130mmφ、長さ100mmのコーージェライトモノリスを用いた。金属製シェル3としては、肉厚1.5mmかつ内径140mmφであって断面O字状のSUS304製円筒部材を用いた。このようにして組み立てられた触媒コンバータ1を、3リットルのガソリンエンジンに実際に搭載して連続運転するという試験を行った。その結果、走行時における異音の発生も触媒担持体2のガタつきも認められず、初期面圧の向上及び面圧の経時劣化の防止が確実に図られていることが実証された。また、風蝕性能も好適であった。

(実施例2、3)

実施例2、3では、焼成温度及び焼成時間を表1のとおりに変更したことを除き、基本的には実施例1の手順に従ってそれぞれアルミナーシリカ系繊維6を作製した。その結果、非常に機械的強度に優れたアルミナーシリカ系繊維6を得ることができた。

また、面圧測定用サンプルを作製して初期面圧、耐久後面圧、面圧経時劣化率を測定したところ、実施例1と同様に好結果を得ることができた(表1参照)。

勿論、色や残留炭素量に何ら変化は認められなかった。

さらに、保持シール材4を作製して触媒コンバータ1とし、これを搭載して連続運転試験を行った。その結果、走行時における異音の発生も触媒担持体2のガタつきも認められず、初期面圧の向上及び面圧の経時劣化の防止が確実に図られていることが実証された。

(比較例 1)

比較例 1 では、実施例 1 と同じ組成の紡糸原液を用いて紡糸を行い、前駆体繊維を形成した。次いで、酸素を含む活性雰囲気（大気）かつ常圧に保持された電気炉内で、上記前駆体繊維に対する 250℃、30 分間の加熱（前処理）を行った後、同じく活性雰囲気（大気）かつ常圧に保持された電気炉内で 1250℃、10 分間の焼成を行った。

その結果、アルミナ-シリカの重量比が 72 : 28、平均繊維径が 10.2 μm、炭素残留量 0 重量%の真円状かつ白色透明のアルミナ-シリカ系繊維 6 を得た（表 1 参照）。このアルミナ-シリカ系繊維 6 の機械的強度は表 1 に示すとおりであり、実施例 1 ~ 3 の半分程度であった。即ち、比較例 1 のアルミナ-シリカ系繊維 6 は、実施例 1 ~ 3 に比べて明らかに機械的強度に劣っていた。

また、面圧測定用サンプルを作製して初期面圧、耐久後面圧、面圧経時劣化率を測定したところ、実施例 1 ~ 3 よりも明らかに劣っていた（表 1 参照）。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
焼成雰囲気	窒素	窒素	窒素	大気
焼成温度	1250℃	1290℃	1150℃	1250℃
焼成時間	10分	5分	20分	10分
繊維の色(明度)	黒色(5)	黒色(6)	黒色(8)	白色(9)
炭素残留量	3重量%	5重量%	1重量%	0重量%
平均繊維径	10.5 μm	10.5 μm	10.5 μm	10.2 μm
繊維引張強度	2.0GPa	1.8GPa	2.3GPa	1.1GPa
繊維曲げ強度	1.8GPa	1.6GPa	2.0GPa	0.9GPa
破壊靱性	1.5MN/m ^{3/2}	1.6MN/m ^{3/2}	1.5MN/m ^{3/2}	0.7MN/m ^{3/2}
高密度	0.10g/cm ³	0.10g/cm ³	0.10g/cm ³	0.10g/cm ³
初期面圧	185kPa	180kPa	192kPa	144kPa
耐久後面圧	107kPa	105kPa	105kPa	35kPa
面圧経時劣化率	42.2%	41.7%	45.3%	75.7%

15

次に、第二群の本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

(実施例 4)

実施例 4 では、まず、実施例 1 と同様にして前駆体繊維の長繊維を作製した。

続いて、前駆体繊維の長繊維を 5 mm 長にチョップして短繊維化した。その後、

この短繊維を水に分散させ、得られた繊維分散液を成形型枠内に流し込んで加圧・乾燥することにより、マット状の繊維集合体M1を得た。

上記積層工程に続く焼成工程では、大気かつ常圧に保持された電気炉21内で、上記繊維集合体M1に対する250℃、30分間の加熱（前処理）をあらかじめ行った後、同じく大気かつ常圧に保持された電気炉21内でその焼成を行った。

本実施例4では、焼成時における第1面側S1の表面温度が1250℃となるように上側電熱ヒータ24の温度を高め設定し、第2面側S2の表面温度が1000℃となるように下側電熱ヒータ25の温度を低めに設定した。つまり、250℃の焼成温度差を設けた。焼成時間は30分間とした。

10 このようにして得られた繊維集合体M1の第1面側S1の表層部位及び第2面側S2の表層部位のアルミナーシリカ系繊維6をそれぞれ採取し、いくつかの項目について調査を行った。その結果を表2に示す。

アルミナーシリカ系繊維6の結晶化率については、第1面側S1の表層部位のほうが第2面側S2の表層部位に比べて明らかに小さくなっていた。

15 逆に、アルミナーシリカ系繊維6の繊維引張強度、繊維曲げ強度、弾性率及び伸度については、第1面側S1の表層部位のほうが第2面側S2の表層部位に比べて大きくなっていた。

なお、アルミナーシリカの重量比は72：28、平均繊維径は10.5μm、繊維の断面形状は真円状であった。

20 マット状繊維集合体M1を25mm角に打ち抜いて面圧測定用サンプルとし、これを専用の治具にて挟持し、嵩密度（GBD）が0.3g/cm³となるようにした。この状態の面圧測定用サンプルを1000℃の大気圧中に保持し、1時間後、10時間後、100時間後の面圧を測定した。なお、1時間後の面圧を「初期面圧」として位置付け、100時間後の面圧を「耐久後面圧」として位置
25 付けた。また、（耐久後面圧／初期面圧）×100（%）を計算し、面圧経時劣化率とした。それらの結果を図6のグラフに示す。

これによると、実施例4のサンプルでは、初期面圧も耐久後面圧も100kPaを超えており、面圧経時劣化率も比較的小さかった。

また、マット状繊維集合体M1を用いて、実施例1と同様の触媒コンバータ1

を組み立て、3リットルのガソリンエンジンに実際に搭載して連続運転するという試験を行った。その結果、走行時における異音の発生も触媒担持体2のガタつきも認められず、初期面圧の向上及び面圧の経時劣化の防止が確実に図られていることが実証された。また、排気ガスの漏れも認められずシール性に優れていたことに加え、風蝕性能についても好適であった。

(比較例2)

比較例2では、焼成温度差を何ら設けることなく一律に1250℃で30分間焼成した。そして、これ以外の点については基本的に実施例と同様の条件に設定して繊維集合体M1を作製した。

10 比較例2において、アルミナーシリカ系繊維6の物性（結晶化率、繊維引張強度、繊維曲げ強度、弾性率及び伸度）は、実施例の第2面側S2の表層部位に存在するアルミナーシリカ系繊維6の物性とほぼ同じであった。即ち、部位による結晶化度等の差は特になかった。

また、実施例に従い面圧測定用サンプルを作製した後、初期面圧、耐久後面圧及び面圧経時劣化率を測定した。その結果、図6のグラフに示すように、比較例2のサンプルは実施例4よりも明らかに劣っていた。

表2

	第1面側	第2面側
焼成温度	1000℃	1250℃
焼成時間	30分	30分
結晶化率	0.0重量%	8.3重量%
繊維引張強度	2.3GPa	1.1GPa
繊維曲げ強度	2.0GPa	0.9GPa
弾性率	$11.3 \times 10^{10} \text{N/m}^2$	$9.8 \times 10^{10} \text{N/m}^2$
伸度	2.3%	1.0%

次に、第三群の本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

20 (実施例5)

実施例5では、以下のようにして保持シール材4の面圧評価用サンプルを作製した。

まず、塩基性塩化アルミニウム水溶液（23.5重量%）、シリカゾル（20

重量%、シリカ粒径15 nm)、ポリビニルアルコール(10重量%)及びテトラエチレングリコールモノブチルエーテル(1重量%)を混合し、紡糸原液18を作製した。次いで、得られた紡糸原液18をエバポレータを用いて50℃で減圧濃縮し、濃度38重量%、粘度1000ポアズの紡糸原液18に調製した。

- 5 調製後の紡糸原液18を図8の紡糸装置20に供給した。ノズル19の口金19aの形状は、図9の表の左欄第1段目に示されるように長形状(長辺500 μ m、短辺50 μ m)とした。紡糸のときには、乾燥風吐出口から50℃、10m/sの乾燥風を連続的に吐出させるようにした。

そして、紡糸原液18を口金19aから空気中に連続的に噴出することにより
10 前駆体繊維6Aを形成し、その前駆体繊維6Aを延伸しながら巻き取った。このとき、前駆体繊維6Aの吐出方向に対して順方向となるように乾燥した熱風を吹き付けることにより、乾燥及び延伸を同時に行うようにした。

次いで、空気雰囲気中に保持された電気炉内で、上記前駆体繊維6Aに対する250℃かつ30分間の加熱(前処理)を行った後、同じく電気炉内で1200℃
15 かつ10分間の焼成を行った。

その結果、図9の表の右欄第1段目や図10に示されるように、実施例5である楕円断面のアルミナーシリカ系繊維6(平均長径15 μ m、平均短径10 μ m)を得た。このアルミナーシリカ系繊維6のムライト結晶含有量は約8重量%、アルミナーシリカの重量比は72:28であった。なお、このアルミナーシリカ
20 系繊維6の成分中に有機物は殆ど含まれていなかった。また、図10は、実施例5に係るアルミナーシリカ系繊維6の断面を示すSEM写真である。

続いて、アルミナーシリカ系繊維6の長繊維を5mm長にチョップして短繊維化した。その後、この短繊維を水に分散させ、得られた繊維分散液を成形型枠内に流し込んで加圧・乾燥することにより、厚さ20mmのマット状繊維集合体を
25 得た。これを25mm角に切断して、実施例5の面圧評価用サンプルとした。

面圧評価試験では、上記サンプルを圧縮治具によって厚さ3mmになるまで圧縮することを5回繰り返した。その際、第1回目の圧縮時の面圧値と、第5回目の圧縮時の面圧値とを測定し、これらの測定結果から面圧経時劣化度合いの指標となる面圧残存率(%)を求めた。その結果は表3に示すとおりであり、95.

0%であった。

この繊維集合体を所定形状に打ち抜いて保持シール材4を作製した後、これを触媒担持体2に巻き付けて金属製シェル3内に圧入した。触媒担持体2としては、外径130mmφ、長さ100mmのコーゼライトモノリスを用いた。金属製
5 シェル3としては、肉厚1.5mmかつ内径140mmφであって断面O字状のSUS304製円筒部材を用いた。このようにして組み立てられた触媒コンバータ1を、3リットルのガソリンエンジンに実際に搭載して連続運転するという試験を行った。その結果、相当時間経過した後においても、走行時における異音の発生や触媒担持体2のガタつきが認められず、面圧の経時劣化の度合いが小さい
10 ものであることがわかった。

(実施例6)

実施例6では、口金19aの形状を変えたことを除き、基本的には実施例5に順じた。その結果、実施例6である楕円断面のアルミナーシリカ系繊維6（平均長径30μm、平均短径10μm）を得た。このアルミナーシリカ系繊維6のム
15 ライト結晶含有量は約8重量%、アルミナーシリカの重量比は72：28であった。なお、このアルミナーシリカ系繊維6の成分中に有機物は殆ど含まれていなかった。

続いて、マット状繊維集合体を25mm角に切断して実施例6の面圧評価用サンプルとした後、実施例1と同様の面圧評価試験を行った。その結果、実施例6
20 では残存率が94.0%であった（表3参照）。

また、保持シール材4を作製して触媒コンバータ1を組み立て、これを3リットルのガソリンエンジンに実際に搭載して連続運転を行った。その結果、相当時間経過した後においても、走行時における異音の発生や触媒担持体2のガタつきが認められず、面圧の経時劣化の度合いが小さいものであることがわかった。

25 (実施例7)

実施例7では、口金19aの形状を図9の表の左欄第2段目に示されるような寸法を有する略鉄アレイ状にしたことを除き、基本的には実施例5に順じた。その結果、図9の表の右欄第2段目や図11に示されるように、実施例7である菌形断面ないし略ピーナツ状断面のアルミナーシリカ系繊維6（平均幅20μm、

平均中心部厚さ $5\mu\text{m}$ 、平均端部厚さ $10\mu\text{m}$)を得た。このアルミナーシリカ系繊維6のムライト結晶含有量は約8重量%、アルミナーシリカの重量比は72:28であった。なお、このアルミナーシリカ系繊維6の成分中に有機物は殆ど含まれていなかった。また、図11は、実施例7に係るアルミナーシリカ系繊維6の断面を示すSEM写真である。

続いて、マット状繊維集合体を25mm角に切断して実施例2の面圧評価用サンプルとした後、実施例5と同様の面圧評価試験を行った。その結果、実施例7では残存率が89.9%であった(表3参照)。

また、保持シール材4を作製して触媒コンバータ1を組み立て、これを3リットルのガソリンエンジンに実際に搭載して連続運転を行った。その結果、相当時間経過した後においても、走行時における異音の発生や触媒担持体2のガタつきが認められず、面圧の経時劣化の度合いが小さいものであることがわかった。

(実施例8)

実施例8では、口金19aの形状を図9の表の左欄第3段目に示されるような寸法を有する略C字状にしたことを除き、基本的には実施例5に順じた。その結果、図9の表の右欄第3段目に示されるように、実施例8である中空断面のアルミナーシリカ系繊維6(外径 $20\mu\text{m}$ 、内径 $10\mu\text{m}$)を得た。このアルミナーシリカ系繊維6のムライト結晶含有量は約8重量%、アルミナーシリカの重量比は72:28であった。なお、アルミナーシリカ系繊維6の成分中に有機物は殆ど含まれていなかった。

続いて、マット状繊維集合体を25mm角に切断して実施例8の面圧評価用サンプルとした後、実施例1と同様の面圧評価試験を行った。その結果、実施例8では残存率が94.6%であった(表3参照)。

また、保持シール材4を作製して触媒コンバータ1を組み立て、これを3リットルのガソリンエンジンに実際に搭載して連続運転を行った。その結果、相当時間経過した後においても、走行時における異音の発生や触媒担持体2のガタつきが認められず、面圧の経時劣化の度合いが小さいものであることがわかった。

(試験例1)

試験例1では、口金19aの形状を変えたことを除き、基本的には実施例5に

順じた。その結果、試験例 1 である楕円断面のアルミナーシリカ系繊維 6（平均長径 $35 \mu\text{m}$ 、平均短径 $10 \mu\text{m}$ ）を得た。このアルミナーシリカ系繊維 6 のムライト結晶含有量は約 8 重量%、アルミナーシリカの重量比は 72 : 28 であった。なお、このアルミナーシリカ系繊維 6 の成分中に有機物は殆ど含まれていなかった。

続いて、マット状繊維集合体を 25 mm 角に切断して試験例 1 の面圧評価用サンプルとした後、実施例 1 と同様の面圧評価試験を行った。その結果、試験例 1 では残存率が 92.0% であった（表 3 参照）。

しかし、各実施例に比較して、初期面厚が低いものであることがわかった。

10 (比較例 3)

比較例 3 では、口金 19 a の形状を図 9 の表の左欄第 4 段目に示されるように直径 0.2 mm の真円状にしたことを除き、基本的には実施例 5 に順じた。その結果、図 9 の表の右欄第 4 段目に示されるように、比較例 3 である真円断面のアルミナーシリカ系繊維 6（直径 $10 \mu\text{m}$ ）を得た。比較例 3 の真円断面のアルミナーシリカ系繊維 6 では、ムライト結晶含有量が約 8 重量%、アルミナーシリカの重量比が 72 : 28 であった。なお、このアルミナーシリカ系繊維 6 の成分中に有機物は殆ど含まれていなかった。

続いて、マット状繊維集合体を 25 mm 角に切断して比較例 3 の面圧評価用サンプルとした後、実施例 5 と同様の面圧評価試験を行った。その結果、比較例 3 20 では残存率が 85.0% であり、明らかに各実施例よりも劣っていた（表 3 参照）。

従って、各実施例に比較して、面圧の経時劣化の度合いが大きいであろうことが示唆された。

表 3

	繊維断面形状	1 回目の面圧値	5 回目の面圧値	残存率
実施例 5	楕円	202 kPa	192 kPa	95.0%
実施例 6	楕円	200 kPa	188 kPa	94.0%
実施例 7	繭型	208 kPa	187 kPa	89.9%
実施例 8	中空	205 kPa	194 kPa	94.6%
比較例 3	真円	213 kPa	181 kPa	85.0%

次に、第四群の本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

(実施例 9)

実施例 9 では、以下のようにして保持シール材 4 の面圧評価用サンプルを作製
5 した。

まず、塩基性塩化アルミニウム水溶液 (23.5 重量%)、シリカゾル (20
重量%、シリカ粒径 15 nm)、ポリビニルアルコール (10 重量%) 及び消泡
剤 (n-オクタノール) を混合し、紡糸原液を作製した。次いで、得られた紡糸
原液をエバポレータを用いて 50°C で減圧濃縮し、濃度 38 重量%、粘度 100
10 0 ~ 2000 ポアズの紡糸原液に調製した。

調製後の紡糸原液を紡糸装置のノズルから空気中に連続的に噴出するとともに、
形成された前駆体繊維を延伸しながら巻き取った。

その際、繊維径を制御することを目的として、次のような条件を設定した。即
ち、ノズル吐出部の直径を 0.1 ~ 0.2 mm、長さを 0.3 ~ 2.0 mm に設
15 定するとともに、吐出速度を 1.5 ~ 2.0 cm/s に設定して、紡糸原液を吐
出させた。紡糸原液に由来する前駆体繊維を上記吐出速度の 100 ~ 200 倍の
速度で延伸した後、それを直径約 12 cm のワインダにより巻き取った。ノズル
吐出部とワインダとの間に 2 ~ 4 m の筒を設け、その筒内に前駆体繊維を通すよ
うにした。筒内上半分の温度を 35 ~ 40°C に設定し、筒内下半分の温度を 25
20 ~ 30°C に設定した。

続いて、ギロチンカッターを用いて、前駆体繊維の長繊維を 10 mm となるよ
うにチョップして短繊維化した。その後、この短繊維 (約 1.0 g) を水に分散
させ、得られた繊維分散液を成形型枠内に流し込んで加圧・乾燥することにより、
縦横 25 mm 角のマット状繊維集合体を得た。

25 さらに、空気雰囲気中に保持された電気炉内で、上記マット状繊維集合体に対す
る 250°C かつ 30 分間の加熱 (前処理) を行った後、同じく電気炉内で 125
0°C かつ 10 分間の焼成を行った。

その結果、ムライト結晶含有量が約 8 重量%、アルミナーシリカの重量比が 7
2 : 28 である真円状アルミナーシリカ系繊維 6 からなる保持シール材 4 のサン

プルを得た。

このようにして得られた実施例9のサンプルにおける複数の箇所からアルミナ-シリカ系繊維6を採取し、平均繊維径 (μm) 及びその最小値・最大値、平均繊維長 (mm) 及びその最小値・最大値、ショット含有量 (%) を求めた。その結果を表4に示す。これによると実施例9では、繊維径のバラツキ及び繊維長の

5 結果を表4に示す。これによると実施例9では、繊維径のバラツキ及び繊維長のバラツキが極めて小さく、上記好適範囲内に入っていることが確認された。また、サンプル中にショットが全く含まれていなかった。

次に、大きな1枚のマット状繊維集合体から25mm角のサンプルを複数個打ち抜き、それらの面積と重量とに基づき坪量をそれぞれ求めるとともに、オート

10 グラフにより面圧をそれぞれ測定した。これらの結果も表4に示す。なお、ここでの面圧測定値はGBDを 0.30 g/cm^3 に設定した場合のデータとなっている。これによると実施例9では、坪量のバラツキ及び面圧のバラツキが小さく、品質的に安定していることが確認された。しかも、平均面圧値自体も高くなることがわかった。

15 (比較例4)

比較例4では、実施例9と同じ紡糸原液をエバポレータを用いて 50°C で減圧濃縮し、濃度38重量%、粘度10~100ポアズの紡糸原液に調製した。

紡糸装置としては、0.2~0.8mmの吐出孔が等間隔に16箇所配置された直径50~100mmの円盤状遠心ノズルを用いた。そして、このノズルを1

20 000~2000rpmの回転数で回転させたときの遠心力により紡糸原液を吐出し、繊維化した。さらに、得られた前駆体繊維を0.5~1.0kPaかつ 30°C のエアでブローし、集綿、積層してマット状繊維集合体とした。これを縦横25mm角に成形した後、実施例9と同じ条件で前処理及び焼成を行い、セラミック化させた。

25 このような吹き飛ばし法により得られた比較例のサンプルにおける複数の箇所からアルミナ-シリカ系繊維6を採取し、平均繊維径 (μm) 及びその最小値・最大値、平均繊維長 (mm) 及びその最小値・最大値、ショット含有量 (%) を求めた。その結果を表4に示す。これによると比較例4では、繊維径のバラツキ及び繊維長のバラツキが実施例に比べて相当大きくなることが確認された。また、

サンプル中には3重量%以上のショットが含まれていた。

- 次に、大きな1枚のマット状繊維集合体から25mm角のサンプルを複数個打ち抜き、それらの面積と重量とに基づき坪量をそれぞれ求めるとともに、オートグラフにより面圧をそれぞれ測定した。これらの結果も表1に示す。なお、ここでの面圧測定値はGBDを 0.30 g/cm^3 に設定した場合のデータとなっている。これによると比較例4では、坪量のバラツキ及び面圧のバラツキが実施例9に比べて大きく、品質的に不安定なものであることが確認された。しかも、実施例9に比べて平均面圧値が相当低かった。

表4

	実施例8	比較例4
平均繊維径	7.1 μm	6.8 μm
繊維径の下限値	4.8 μm (-2.3 μm)	1.1 μm (-5.7 μm)
繊維径の上限値	9.2 μm (+2.1 μm)	22.3 μm (+15.5 μm)
平均繊維長	10mm	26mm
繊維長の下限値	9mm (-1mm)	2mm (-24mm)
繊維長の上限値	11mm (+1mm)	60mm (+34mm)
ショット含有率	0.0重量%	3.8重量%
平均坪量	1152 g/m^2	1147 g/m^2
坪量の下限値	1093 g/m^2 (-59 g/m^2)	1012 g/m^2 (-135 g/m^2)
坪量の上限値	1183 g/m^2 (+31 g/m^2)	1251 g/m^2 (+104 g/m^2)
平均面圧	212 kPa	154 kPa
面圧の下限値	201 kPa (-11 kPa)	123 kPa (-31 kPa)
面圧の上限値	218 kPa (+6 kPa)	178 kPa (+24 kPa)

※カッコ内は平均値との差を示す。

10

次に、第五群の本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

(実施例10)

実施例10では、以下のようにして保持シール材4の面圧評価用サンプルを製作した。

- 15 まず、塩基性塩化アルミニウム水溶液(23.5重量%)、シリカゾル(20重量%、シリカ粒径15nm)、ポリビニルアルコール(10重量%)及び消泡

剤（ n -オクタノール）を混合し、紡糸原液を作製した。次いで、得られた紡糸原液をエバポレータを用いて50℃で減圧濃縮し、濃度38重量%、粘度1000ポアズの紡糸原液に調製した。

調製後の紡糸原液を紡糸装置のノズルから空気中に連続的に噴出するとともに、
5 形成された前駆体繊維を延伸しながら巻き取った。

さらに、空気雰囲気中に保持された電気炉内で、上記前駆体繊維に対する250℃かつ30分間の加熱（前処理）を行った後、同じく電気炉内で1250℃かつ10分間の焼成を行った。

その結果、ムライト結晶含有量が約8重量%、アルミナーシリカの重量比が7
10 2：28、平均繊維径が9 μ mの真円状アルミナーシリカ系繊維6を得た。

続いて、アルミナーシリカ系繊維6の長繊維を5mm長にチョップして短繊維化した。その後、この短繊維（約1.0g）を水に分散させ、得られた繊維分散液を成形型枠内に流し込んで加圧・乾燥することにより、縦横25mm角のマット状繊維集合体を得た。

そして、この繊維集合体を5重量%の低粘性塩化アルミニウム水溶液（1センチポアズ）に1～60秒程度含浸した後、繊維集合体を100℃で10分以上加熱乾燥した。さらに、乾燥された繊維集合体を1200℃以上の温度で10分焼成し、短繊維同士の近接部位に、アルミナを主成分とするセラミック接着材7からなる架け橋を形成した。図14のSEM写真は、セラミック接着材7により接
20 着された本実施例10のアルミナーシリカ系繊維6を示すものである。

この繊維集合体を面圧評価用サンプルとして用い、そのサンプルをオートグラフの圧縮治具内に收容した。そして、同サンプルに対して厚さ方向から押圧力を加えて3mm厚にしたときの、1、10、100時間後の面圧（MPa）を測定した。その結果を図13のグラフに示す。

25 （比較例5）

比較例5では、接着工程を実施しないことを除き、基本的には実施例10に準じて面圧評価用サンプルを作製した。そして、オートグラフを用いて実施例10と同じく面圧測定試験を行った。その結果を図13のグラフに示す。

（試験結果）

図13のグラフによると、初期面圧値については、実施例10のほうが比較例5に比べて高かった。しかも、100時間経過後における面圧の低下度合いは、実施例10のほうが比較例5に比べて明らかに小さかった。

そして、実施例10については、さらに上記繊維集合体を所定形状に打ち抜いて保持シール材4を作製した後、これを触媒担持体2に巻き付けて金属製シェル3内に圧入した。触媒担持体2としては、外径130mmφ、長さ100mmのコージュライトモノリスを用いた。金属製シェル3としては、肉厚1.5mmかつ内径140mmφであって断面O字状のSUS304製円筒部材を用いた。このようにして組み立てられた触媒コンバータ1を、3リットルのガソリンエンジンに実際に搭載して連続運転するという試験を行った。その結果、走行時における異音の発生も触媒担持体2のガタつきも認められなかった。

ちなみに、第五群の本発明に係る第2の実施形態の製造方法を経て得られたアルミナーシリカ系繊維6、及び、第五群の本発明に係る第1の実施形態における実施例の製造方法を経て得られたアルミナーシリカ系繊維6の繊維径及び機械的強度を比較する試験を行った。具体的な試験方法は以下のとおりである。

前者については、所定長さに切断された短繊維の中から任意に10本採取し、これを焼成してアルミナーシリカ系繊維6とした。そして、かかる10本のアルミナーシリカ系繊維6の繊維径の平均値及び標準偏差を求めた。その結果、平均値は7.1μm、標準偏差は0.74μmであった。さらに、10本のアルミナーシリカ系繊維6について従来公知の引っ張り強度試験を行い、絶対強度の平均値及び標準偏差を求めた。その結果、平均値は6.19gf、標準偏差は1.88gfであった。また、上記引っ張り強度試験のデータから相対強度の平均値及び標準偏差を求めた。その結果、平均値は1.40GPa、標準偏差は0.45GPaであった。

後者については、焼成されたアルミナーシリカ系繊維6の長繊維を所定長さに切断して得た短繊維の中から任意に10本採取した。そして、かかる10本のアルミナーシリカ系繊維6の繊維径の平均値及び標準偏差を求めた。その結果、平均値は7.2μm、標準偏差は0.52μmであった。さらに、10本のアルミナーシリカ系繊維6について従来公知の引っ張り強度試験を行い、絶対強度の平

均値及び標準偏差を求めた。その結果、平均値は4.86 gf、標準偏差は2.16 gfであった。また、上記引っ張り強度試験のデータから相対強度の平均値及び標準偏差を求めた。その結果、平均値は1.22 GPa、標準偏差は0.61 GPaであった。

- 5 以上の結果を総合すると、第五群の本発明に係る第2の実施形態のアルミナーシリカ系繊維6は、第五群の本発明に係る第1の実施形態の実施例に比べて機械的強度に優れるばかりでなく、そのバラツキも小さいことがわかる。ゆえに、このようにして得られたアルミナーシリカ系繊維6を用いれば、品質的に揃った保持シール材4を得ることができる。

- 10 次に、第六群の本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

(実施例11)

- まず、塩基性塩化アルミニウム水溶液(23.5重量%)、シリカゾル(20重量%、シリカ粒径15nm)及び曳糸性付与剤であるポリビニルアルコール(10重量%)を混合して紡糸原液を作製し、得られた紡糸原液をエバポレータ
15 を用いて50℃で減圧濃縮し、濃度38重量%、粘度150Pa・s(1500P)のアルミナ繊維原液を調製した。

上記アルミナ繊維原液を、紡糸装置のノズル(断面真円状)から空気中に連続的に噴出するとともに、延伸しながら巻き取って連続長繊維前駆体を形成した。

- 次に、上記連続長繊維前駆体を矩形状のカッターを用いて7.5mm長に切断
20 して作製した短繊維前駆体を、開繊、集綿及び積層した後、加圧することにより、マット状短繊維前駆体を作製した。

- 次に、空気中かつ常圧に保持された電気炉内で、上記マット状短繊維前駆体に対する500℃、30分間の加熱(前処理)を行って有機成分を燃焼除去した後、大気雰囲気下かつ常圧に保持された電気炉内で1250℃、10分間の焼成を行
25 ってアルミナ繊維集合体を製造した。

上記アルミナ繊維集合体の、アルミナーシリカの重量比は72:28であり、アルミナ短繊維の平均繊維径は7.3μmであり、その断面形状は真円であった。

(比較例6)

実施例11と同様にして連続長繊維前駆体を作製した後、実施例11の焼成条

件と同条件で、上記連続長繊維前駆体に焼成処理を施してアルミナ長繊維を製造した。このアルミナ長繊維の平均繊維径は7.2 μm であった。

そして、製造したアルミナ長繊維を矩形のカッターを用いて5mm長に切断して作製したアルミナ短繊維を、開繊、集綿及び積層した後、加圧することにより、マット状のアルミナ繊維集合体を作製した。

実施例11及び比較例6に係るアルミナ繊維集合体の各物性について、以下の方法により評価し、その結果を下記表5に示す。

(1) アルミナ短繊維の強度

実施例11及び比較例6に係るアルミナ繊維集合体に用いられているアルミナ短繊維の引張強度を、引張試験機により測定した。測定は、任意に取り出した10本のアルミナ短繊維について測定し、その平均値を実施例11及び比較例6に係るアルミナ短繊維の強度とし、また、そのばらつきを標準偏差により評価した。

(2) 面圧の測定

実施例11及び比較例6に係るアルミナ繊維集合体を25mm角に打ち抜いて面圧測定用サンプルとし、この面圧測定用サンプルの無挟持、無加熱のままの面圧を「初期面圧」として測定し、また、上記面圧測定用サンプルを専用の治具にて挟持し、嵩密度が0.3 g/cm^3 となるようにした後、1000°Cの大気中に保持し、100時間経過後の面圧を「耐久後面圧」として測定した。

また、 $[100 - (\text{耐久後面圧} / \text{初期面圧}) \times 100]$ (%) を計算し、面圧経時劣化率を計算した。

(3) 切断面の観察

実施例11及び比較例6に係るアルミナ短繊維の切断面の状態を、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察し、欠け、ばり、マイクロクラックの有無等を調べた。

表5

	平均繊維径 (μm)	アルミナ短繊維の強度			面圧 (kPa)			欠け、ばり、マイクロクラックの有無
		平均強度 (N)	ばらつき	初期面圧	耐久後面圧	経時劣化率 (%)		
実施例10	7.3	6.3×10^{-4}	1.88	145	102	29.7	無	
比較例6	7.2	5.0×10^{-4}	2.16	140	91	35	有	

25

表5に示した結果から明らかなように、実施例11に係るアルミナ短繊維の平

均強度は $6.3 \times 10^{-4} \text{N}$ であり、その標準偏差は 1.88 であるのに対し、比較例 6 に係るアルミナ短繊維の平均強度は $5.0 \times 10^{-4} \text{N}$ であり、その標準偏差は 2.16 であった。即ち、実施例 11 に係るアルミナ短繊維の平均強度及びばらつきは、共に比較例 6 に係るアルミナ短繊維の平均強度及びばらつきよりも優れたものであった。

また、実施例 11 に係る面圧測定用サンプルの初期面圧は 145 kPa、耐久後面圧は 102 kPa であるのに対し、比較例 6 に係る面圧測定用サンプルの初期面圧は 140 kPa であり、耐久後面圧は 91 kPa であり、いずれの面圧も、実施例 11 に係るサンプルの方が好適な結果であった。

10 また、面圧測定用サンプルの経時劣化率も実施例 11 に係るサンプルの方が良好な結果を示した。

さらに、実施例 11 に係るアルミナ短繊維の切断面には欠け、ばり及びマイクロクラックは観察されなかったが、比較例 6 に係るアルミナ短繊維の切断面には多数の欠け、ばり及びマイクロクラックが観察された。

15

産業上利用の可能性

以上詳述したように、第一群の本発明に係る請求の範囲 1～3 に記載の発明によれば、機械的強度に優れるため、初期面圧が高くても面圧の経時劣化を起こしにくい保持シール材を得るうえで好適なアルミナ-シリカ系繊維を提供することができる。

20

第一群の本発明に係る請求の範囲 4 に記載の発明によれば、機械的強度に優れるアルミナ-シリカ系繊維を簡単にかつ確実に得ることができる製造方法を提供することができる。

第一群の本発明に係る請求の範囲 5 に記載の発明によれば、低コスト化を図りつつ上記繊維を安定的に得ることができる。

25

第一群の本発明に係る請求の範囲 6 に記載の発明によれば、低コスト化を図りつつ繊維の基本的物性を維持することができる。

第一群の本発明に係る請求の範囲 7 に記載の発明によれば、初期面圧が高くても面圧の経時劣化を起こしにくい保持シール材を提供することができる。

第一群の本発明に係る請求の範囲 8 に記載の発明によれば、初期面圧が高くで
面圧の経時劣化を起しにくい触媒コンバータ用保持シール材を提供することが
できる。

第二群の本発明に係る請求の範囲 9 ～ 16 に記載の発明によれば、初期面圧が
5 高く面圧の経時劣化を起しにくいことに加え、シール性にも優れた保持シ
ール材を提供することができる。

第二群の本発明に係る請求の範囲 17 ～ 19 に記載の発明によれば、上記の第
二群の本発明の保持シール材を得るうえで好適な製造方法を提供することができ
る。

10 第二群の本発明に係る請求の範囲 20 に記載の発明によれば、初期面圧が高く
て面圧の経時劣化を起しにくいことに加え、シール性にも優れた触媒コンバー
タを提供することができる。

第三群の本発明に係る請求の範囲 21 ～ 26 に記載の発明によれば、面圧の経
時劣化が起りにくい保持シール材を提供することができる。

15 第三群の本発明に係る請求の範囲 27 ～ 29 に記載の発明によれば、上記の第
三群の本発明の保持シール材を得るのに好適な製造方法を提供することができる。

第四群の本発明に係る請求の範囲 30 ～ 35 に記載の発明によれば、品質安定
性に優れた保持シール材を提供することができる。

20 第四群の本発明に係る請求の範囲 36 に記載の発明によれば、上記の第四群の
本発明の保持シール材を得るのに好適な製造方法を提供することができる。

第五群の本発明に係る請求の範囲 37 ～ 41 に記載の発明によれば、面圧の経
時劣化が起りにくい保持シール材を提供することができる。

25 第五群の本発明に係る請求の範囲 42 ～ 50 に記載の発明によれば、上記の第
五群の本発明の保持シール材を製造するのに好適な製造方法を提供することがで
きる。

第五群の本発明に係る請求の範囲 51、52 に記載の発明によれば、上記の優
れた第五群の本発明の保持シール材等に好適なセラミック繊維集合体を提供する
ことができる。

第五群の本発明に係る請求の範囲 53 に記載の発明によれば、上記の優れた第

五群の本発明の保持シール材等に好適なセラミック繊維を提供することができる。

第六群の本発明のアルミナ繊維集合体の製造方法によると、アルミナ繊維集合体に用いられるアルミナ短繊維の強度は優れたものとなり、そのばらつきも小さなものとなる。従って、初期面圧が高く、経時劣化を起こしにくいアルミナ繊維

5 集合体を製造することができる。

請求の範囲

1. 黒色系の色を呈することを特徴とするアルミナーシリカ系繊維。
- 5 2. 炭素成分に由来する黒色系の色を呈することを特徴とするアルミナーシリカ系繊維。
 3. 残留炭素量が1重量%以上であってその残留炭素成分に由来する黒系の色を呈するとともに、繊維引張強度が1.2 GPa以上、繊維曲げ強度が1.0 GPa以上、破壊靱性が $0.8 \text{ MN} / \text{m}^{3/2}$ 以上であることを特徴とするアルミナーシリカ系繊維。
 - 15 4. 無機塩法用のアルミナーシリカ系繊維紡糸原液を材料として前駆体繊維を得る紡糸工程と、前記前駆体繊維中に含まれる炭素成分の酸化反応を進行させる環境下において前記前駆体繊維を加熱することにより、前記前駆体繊維を焼結させる焼成工程とを含むことを特徴とするアルミナーシリカ系繊維の製造方法。
 5. 前記前駆体繊維を窒素雰囲気下において $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ に加熱する請求の範囲4に記載のアルミナーシリカ系繊維の製造方法。
 - 20 6. 前記前駆体繊維中に含まれる炭素成分は、前記アルミナーシリカ系繊維紡糸原液に対して曳糸性付与剤として添加された有機重合体に由来する請求の範囲4または5に記載のアルミナーシリカ系繊維の製造方法。
 - 25 7. マット状に集合した請求の範囲1～3のいずれか1に記載のアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置されることを特徴とする保持シール材。

8. 前記セラミック体は、触媒担持体からなり、前記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いる請求の範囲7に記載の保持シール材。

9. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維の繊維集合体を構成要素とし、
5 その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、
第1面側部位の結晶化率と第2面側部位の結晶化率とが異なることを特徴とする保持シール材。

10 10. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維の繊維集合体を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、
第1面側から第2面側に行くに従って結晶化率が大きくなっていることを特徴とする保持シール材。

15

11. 1枚の繊維集合体からなり、その繊維集合体の第1面側から第2面側に行くに従って結晶化率が大きくなっている請求の範囲10に記載の保持シール材。

12. 第1面側部位の結晶化率と第2面側部位の結晶化率との差は3重量%以上である請求の範囲9～11のいずれか1に記載の保持シール材。
20

13. 第1面側部位の結晶化率は0～1重量%、第2面側部位の結晶化率は1～10重量%である請求の範囲9～11のいずれか1に記載の保持シール材。

25 14. 前記セラミック体は、触媒担持体からなり、前記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いる請求の範囲9～13のいずれか1に記載の保持シール材。

15. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部

に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、結晶化率が部位により異なることを特徴とする保持シール材。

5 16. 前記セラミック体は、触媒担持体からなり、前記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いる請求の範囲15に記載の保持シール材。

17. 請求の範囲9～14のいずれか1に記載の保持シール材の製造方法であって、

10 セラミック繊維紡糸原液を材料として前駆体繊維を得る紡糸工程と、前記前駆体繊維を積層してマット状繊維集合体とする積層工程と、第1面側の焼成温度と第2面側の焼成温度との間で差を設けるようにして前記繊維集合体を焼結させる焼成工程とを含むことを特徴とする保持シール材の製造方法。

15

18. 前記焼成温度の差を100℃以上に設定する請求の範囲17に記載の保持シール材の製造方法。

19. 第1面側の焼成温度を800～1100℃に設定し、第2面側の焼成温度を1100～1400℃に設定する請求の範囲17に記載の保持シール材の製造方法。

20 20. 触媒担持体と、その触媒担持体の外周を覆う筒状の金属製シェルと、それらのギャップ間に配置され、マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とする保持シール材とを備える触媒コンバータであって、

前記保持シール材は、結晶化率が相対的に小さい第1面側を前記金属製シェルに接触させ、かつ、結晶化率が相対的に大きい第2面側を前記触媒担持体に接触させた状態で、前記ギャップ間に配置されていることを特徴とする触媒コンバータ。

21. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

5 前記アルミナーシリカ系繊維は非円形状の断面を有することを特徴とする保持シール材。

22. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

10 前記アルミナーシリカ系繊維は異形断面繊維であることを特徴とする保持シール材。

23. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

15 前記アルミナーシリカ系繊維は扁平な断面を有することを特徴とする保持シール材。

24. 前記アルミナーシリカ系繊維は略楕円形または略繭形の断面を有する請求の範囲21～23のいずれか1に記載の保持シール材。

20

25. 前記アルミナーシリカ系繊維は中空繊維である請求の範囲21または22に記載の保持シール材。

25

26. 前記セラミック体は、触媒担持体からなり、前記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いる請求の範囲21～25のいずれか1に記載の保持シール材。

27. アルミニウム塩水溶液、シリカゾル及び有機重合体を含む紡糸原液をノズルから吐出させることにより前駆体繊維を得る紡糸工程と、前記前駆体繊維を加熱して焼結させる焼成工程とを含む請求の範囲21～26に記載の保持シール材に用いるアルミナーシリカ系繊維の製造方法であって、

- 5 非円形状の断面を有する前記ノズルの吐出部から吐出された直後の前記前駆体繊維に対し、乾燥した熱風を吹き付けることを特徴とするアルミナーシリカ系繊維の製造方法。

28. 前記前駆体繊維の吐出方向に対して順方向となるように、前記乾燥した熱風を吹き付ける請求の範囲27に記載のアルミナーシリカ系繊維の製造方法。

10

29. 前記紡糸原液に水溶性の可塑剤を添加しておく請求の範囲27または8に記載のアルミナーシリカ系繊維の製造方法。

- 15 30. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

前記アルミナーシリカ系繊維の繊維径のバラツキが $\pm 3 \mu\text{m}$ 以内であることを特徴とする保持シール材。

- 20 31. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

前記アルミナーシリカ系繊維の繊維長のバラツキが $\pm 4 \text{mm}$ 以内であることを特徴とする保持シール材。

25

32. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

前記アルミナーシリカ系繊維の繊維径のバラツキが $\pm 3 \mu\text{m}$ 以内であり、繊維

長のバラツキが±4 mm以内であることを特徴とする保持シール材。

33. ショット含有量が3重量%以下である請求の範囲30～32のいずれか1に記載の保持シール材。

5

34. マット状に集合したアルミナーシリカ系繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

前記アルミナーシリカ系繊維の平均繊維径が5～15 μm、かつ、繊維径のバラツキが±3 μm以内であり、平均繊維長が5～20 mm、かつ、繊維長のバラツキが±4 mm以内であり、ショットを含有しないことを特徴とする保持シール材。

35. 前記セラミック体は、触媒担持体からなり、前記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いる請求の範囲30～34のいずれか1に記載の保持シール材。

36. 請求の範囲30～35のいずれか1に記載の保持シール材を製造する方法であって、

アルミニウム塩水溶液、シリカゾル及び有機重合体を含む紡糸原液をノズルから連続的に吐出させることにより前駆体繊維の長繊維を得る紡糸工程と、

前記長繊維を所定長さにチョップして短繊維を得る切断工程と、

前記短繊維を三次元的に集合させてマット状繊維集合体にする成形工程と、

前記マット状繊維集合体を加熱して焼結させる焼成工程と

を含むことを特徴とする保持シール材の製造方法。

25

37. マット状に集合したセラミック繊維を構成要素とし、その内部に流体を流通させることができるセラミック体と、そのセラミック体の外周を覆う金属製シェルとのギャップに配置される保持シール材であって、

前記セラミック繊維同士がセラミック接着材で部分的に接着されていることを

特徴とする保持シール材。

38. 前記セラミック接着材は前記セラミック繊維を構成している物質からなる請求の範囲37に記載の保持シール材。

5

39. 前記セラミック繊維はアルミナーシリカ系繊維であり、前記セラミック接着材はアルミナを主成分とする請求の範囲37に記載の保持シール材。

40. 前記セラミック接着材は1～8重量%含まれている請求の範囲37～39のいずれか1に記載の保持シール材。

41. 前記セラミック体は、触媒担持体からなり、前記保持シール材は、触媒コンバータ用保持シール材として用いる請求の範囲37～40のいずれか1に記載の保持シール材。

15

42. 請求の範囲37～41のいずれか1に記載の保持シール材を製造する方法であって、

セラミック繊維紡糸原液を材料として前駆体繊維を得る紡糸工程と、

前記前駆体繊維を加熱して焼結させる焼成工程と、

20 得られたセラミック繊維を三次元的に集合させてマット状の集合体にする成形工程と、

前記集合体を構成するセラミック繊維同士をセラミック接着材で接着する接着工程と

を含むことを特徴とする保持シール材の製造方法。

25

43. 前記接着工程では、前記セラミック接着材の原料溶液を、前記集合体を構成するセラミック繊維間に供給した後、前記集合体を加熱することにより前記原料溶液中の特定成分を焼結させてセラミック化することを行う請求の範囲42に記載の保持シール材の製造方法。

4 4. 前記接着工程では、前記原料溶液である低粘性の水溶性金属溶液を前記集合体に含浸させた後、前記集合体を乾燥させ、さらに同集合体を加熱することにより前記溶液中の金属成分を焼結させてセラミック化することを行う請求の範囲 4 2 に記載の保持シール材の製造方法。

5

4 5. 前記水溶性金属溶液は、前記集合体の 1 ~ 10 重量%供給される請求の範囲 4 4 に記載の保持シール材の製造方法。

4 6. 前記セラミック繊維紡糸原液は、無機塩法により作製されたアルミナーシリカ系繊維紡糸原液であり、前記水溶性金属溶液は、アルミニウムイオンを含む水溶液である請求の範囲 4 3 ~ 4 5 のいずれか 1 に記載の保持シール材の製造方法。

4 7. 請求の範囲 3 7 ~ 4 1 のいずれか 1 に記載の保持シール材を製造する方法であって、

セラミック繊維紡糸原液を材料として前駆体繊維を得る紡糸工程と、
前記前駆体繊維を三次元的に集合させてマット状の集合体にする成形工程と、
前記集合体を構成する前駆体繊維同士が近接して重なり合う部位に、後にセラミック接着材となりうる液状物質を付着させる液状物質供給工程と、
前記集合体を加熱して前記前駆体繊維及び前記液状物質を焼結させる焼成工程と

を含むことを特徴とする保持シール材の製造方法。

4 8. 前記液状物質供給工程では、アルミナーシリカ系繊維の前駆体繊維からなる集合体を、水分の多い高湿環境下に置く請求の範囲 4 7 に記載の保持シール材の製造方法。

4 9. 前記液状物質供給工程では、アルミナーシリカ系繊維の前駆体繊維からなる集合体に対し、前記アルミナーシリカ系繊維に含まれる無機元素を含む非水

系液状物質を噴霧して供給する請求の範囲 47 に記載の保持シール材の製造方法。

50. 前記紡糸工程と前記成形工程との間において、前記前駆体繊維の長繊維を所定長さにチョップして短繊維を得る切断工程を実施する請求の範囲 47～49 のいずれか 1 に記載の保持シール材の製造方法。
51. 三次元的に集合したセラミック繊維同士がセラミック接着材で部分的に接着されていることを特徴とするセラミック繊維集合体。
- 10 52. 分岐構造を有するセラミック繊維を含んで構成されていることを特徴とするセラミック繊維集合体。
53. 分岐構造を有することを特徴とするセラミック繊維。
- 15 54. 無機塩法に用いられるアルミナ繊維原液を材料として連続長繊維前駆体を得る紡糸工程と、
前記連続長繊維前駆体を短繊維前駆体となるように切断するチョップ工程と、
得られた前記短繊維前駆体を用いてマット状短繊維前駆体を作製するマット作製工程と、
- 20 前記マット状短繊維前駆体を焼成してアルミナ繊維集合体を製造する焼成工程と
を含むことを特徴とするアルミナ繊維集合体の製造方法。

図1

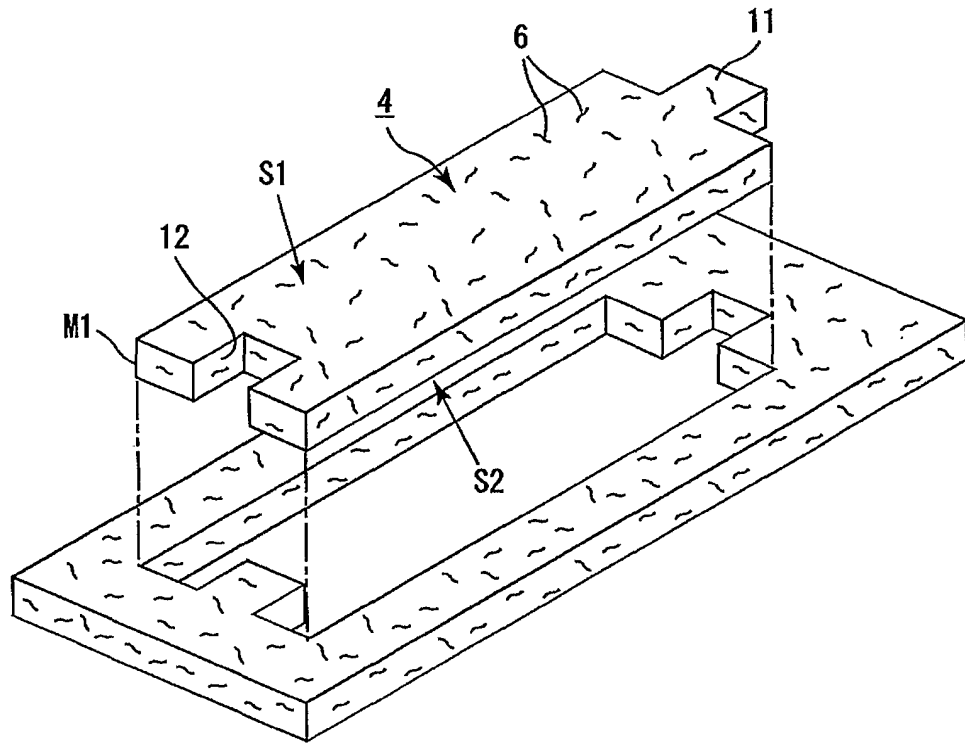


図2

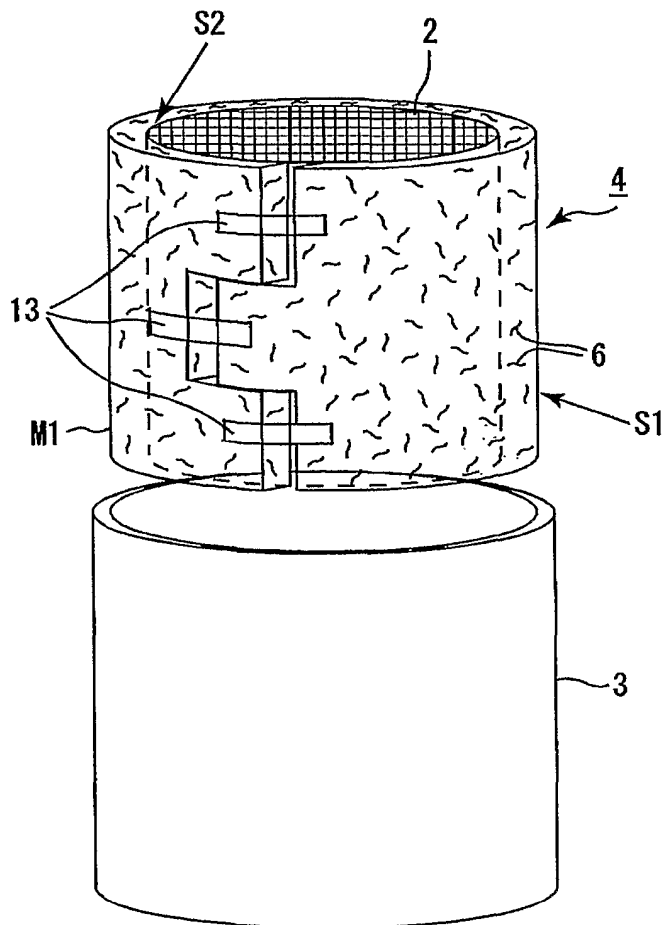


図3

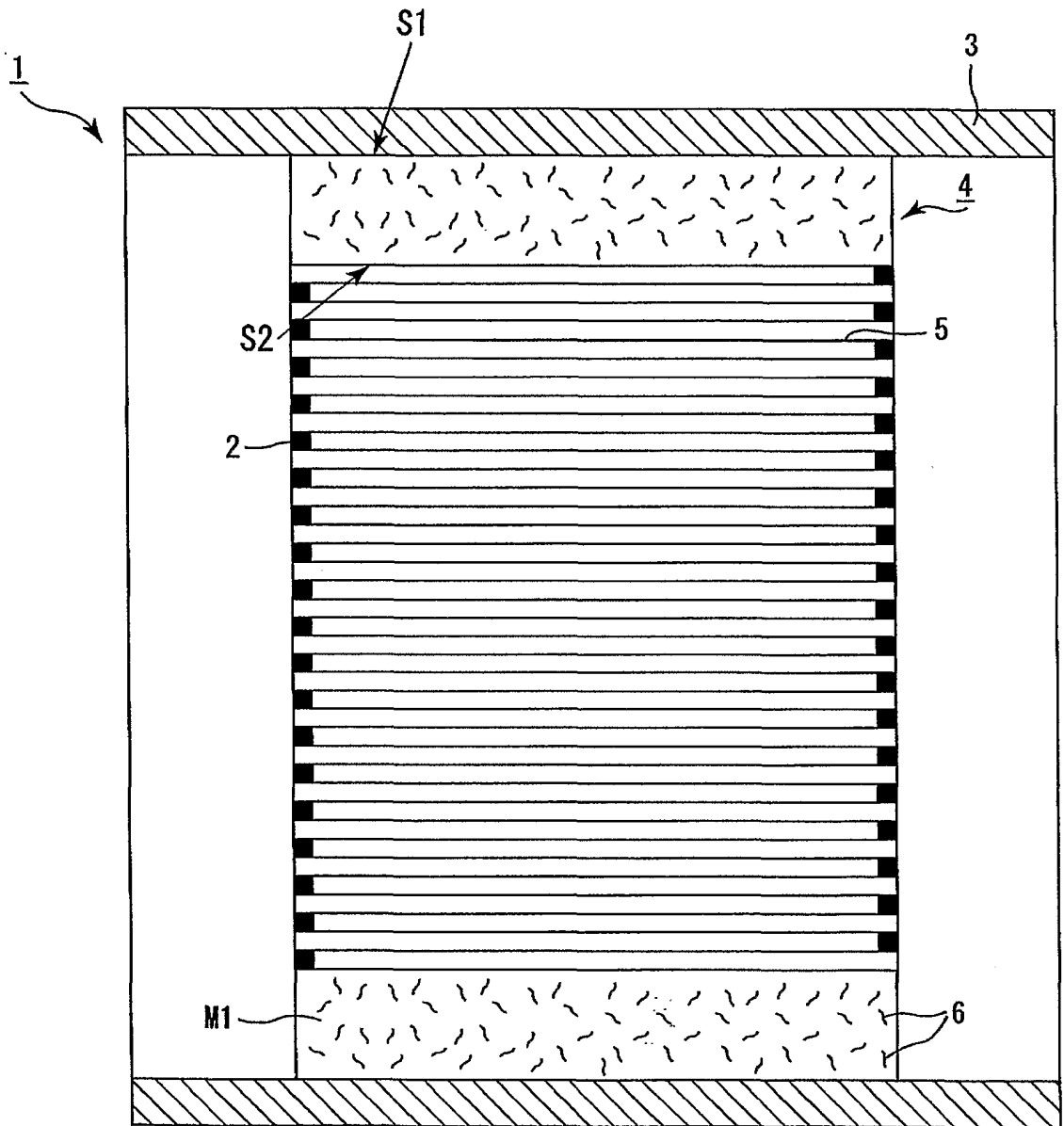


図4

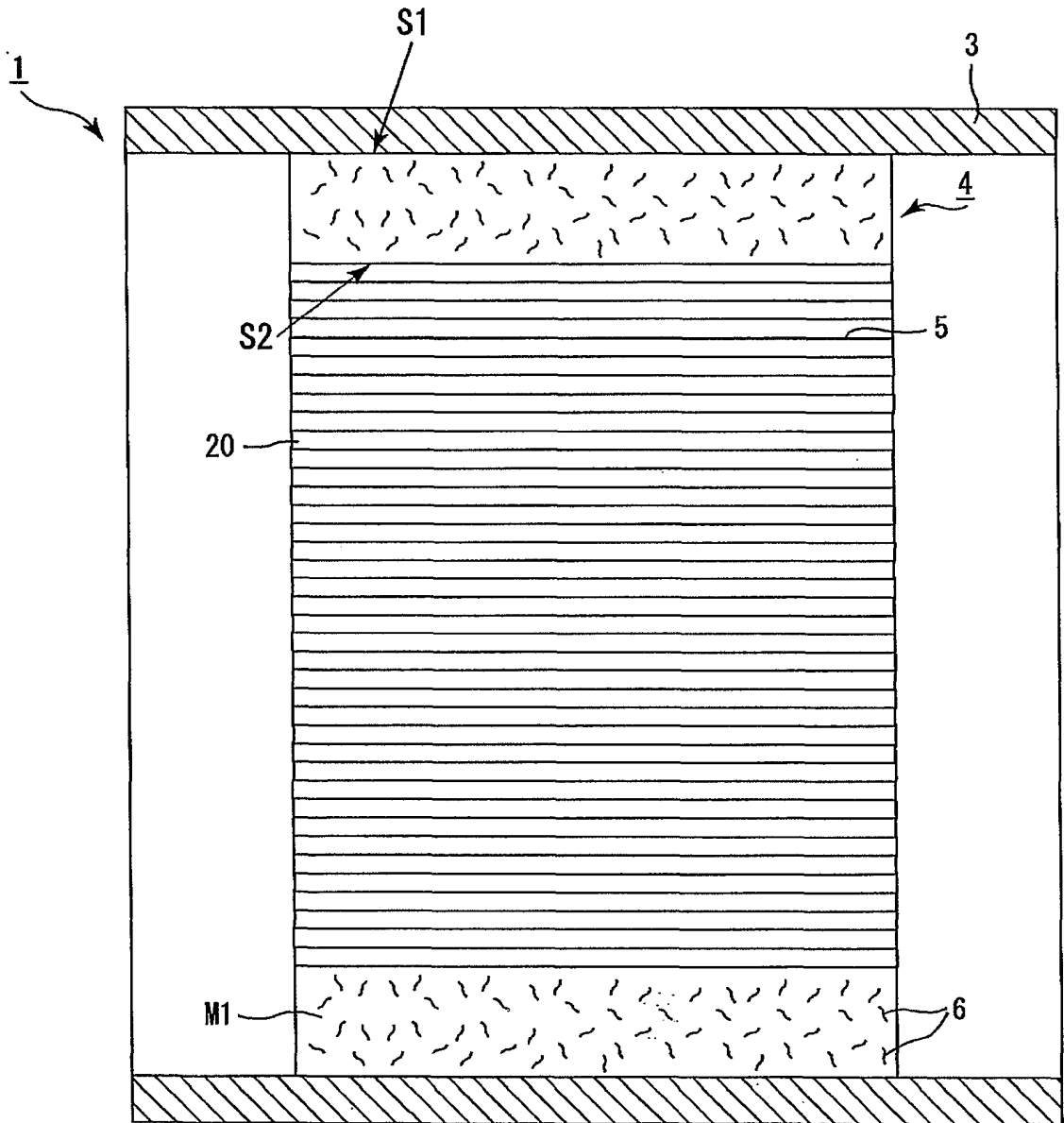


図5

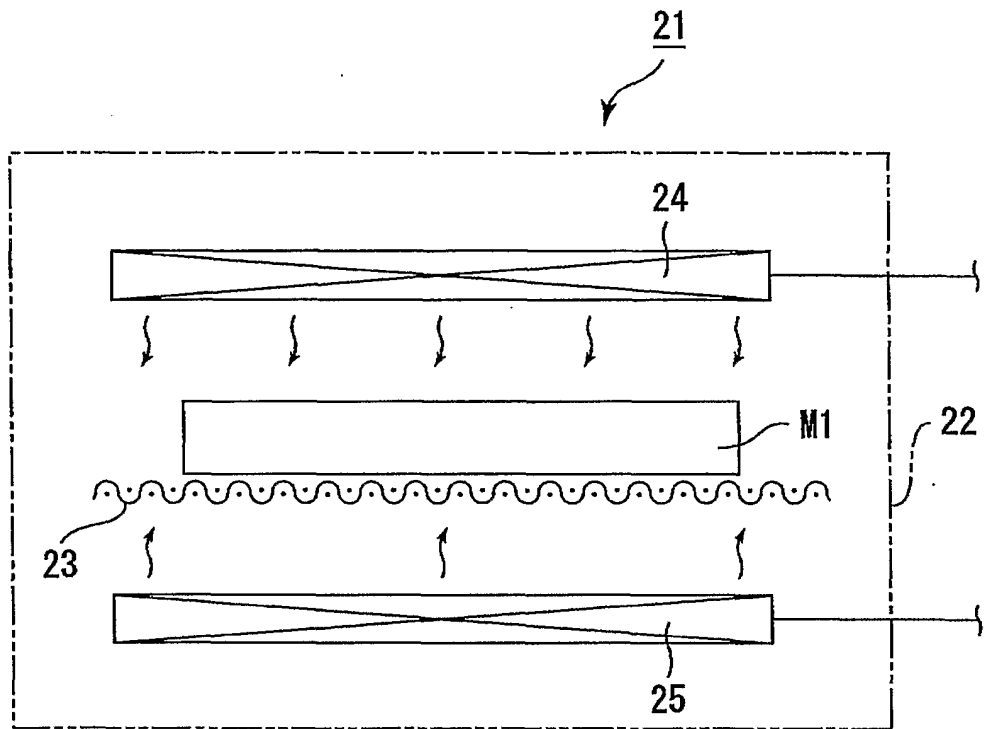


図6

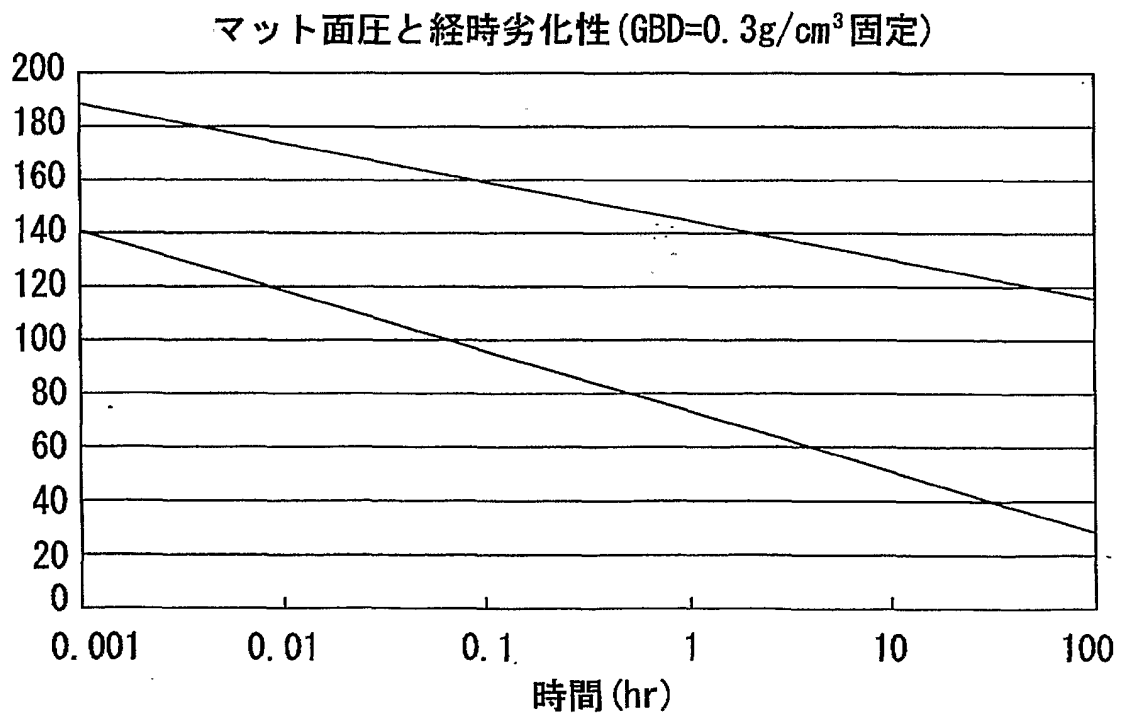


図7

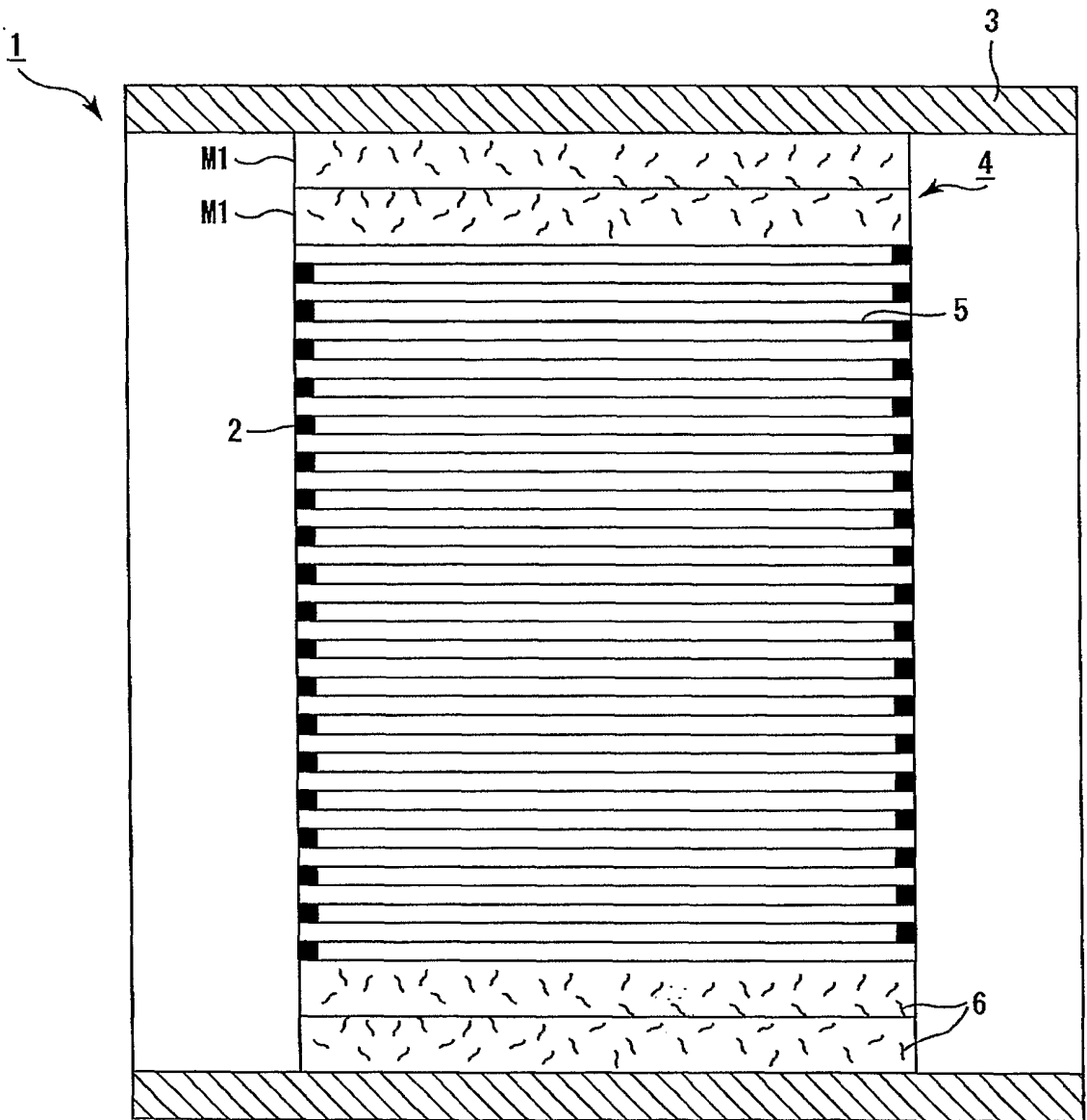


図8

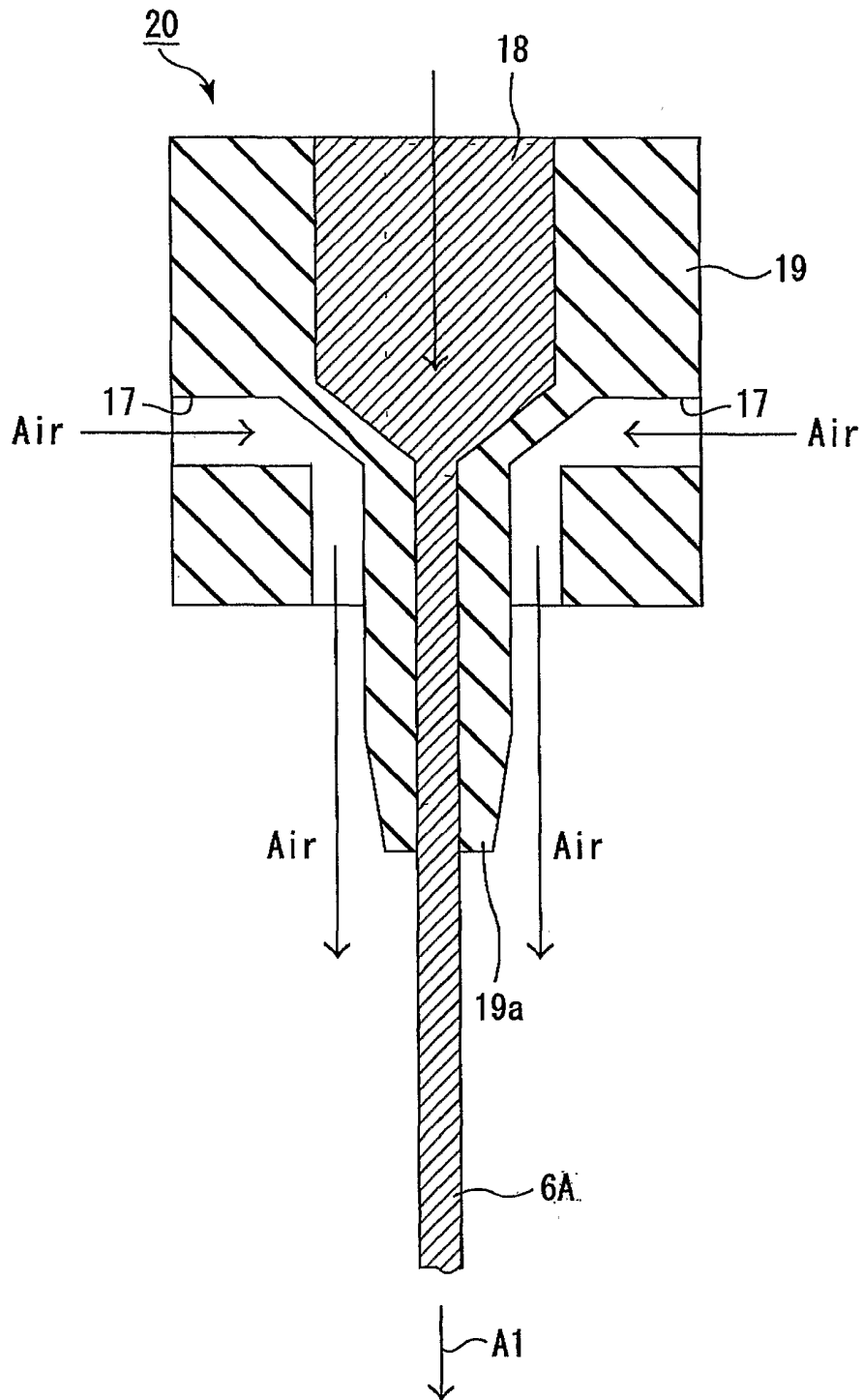


図9

	ノズル口金形状	繊維断面形状
実施例 5	<p>500 μm 50 μm</p>	<p>15 μm 10 μm</p>
実施例 7	<p>100 μm 500 μm 50 μm</p>	<p>20 μm 5 μm 10 μm</p>
実施例 8	<p>0.3mm 0.8mm 0.2mm</p>	<p>20 μm 10 μm 0.2mm</p>
比較例 3	<p>0.2mm</p>	<p>10 μm</p>

図10

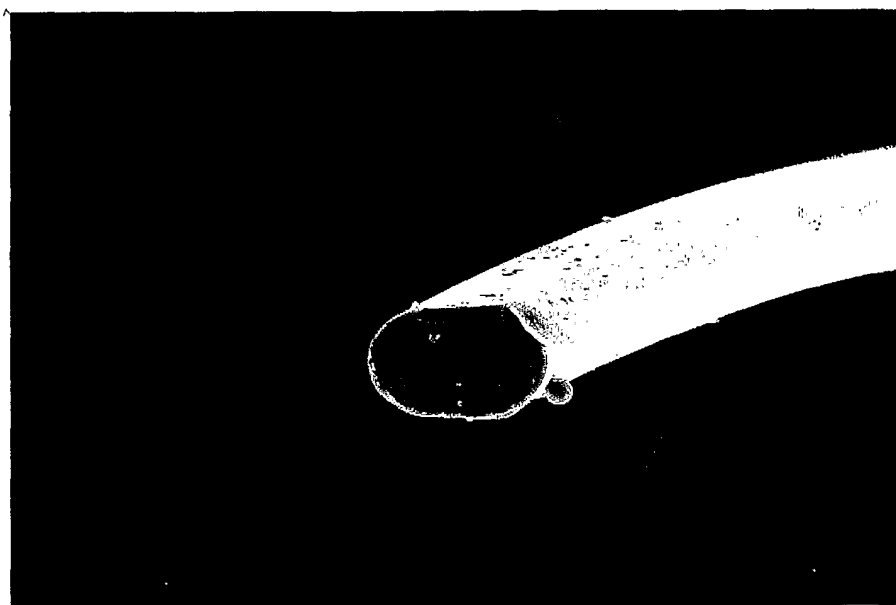


図11



蓋替え用紙(規則26)

図12

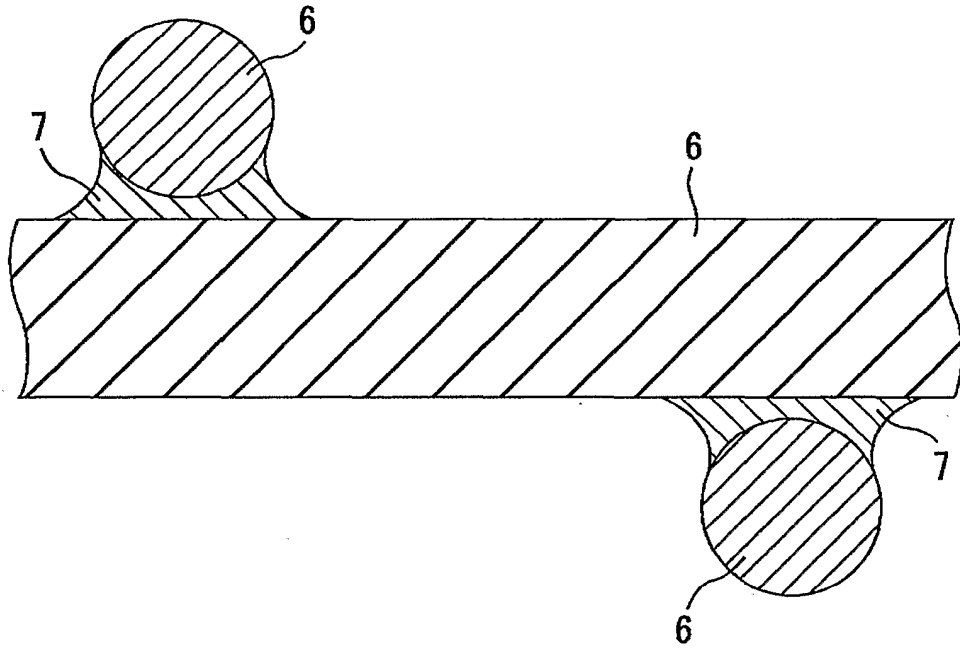


図13

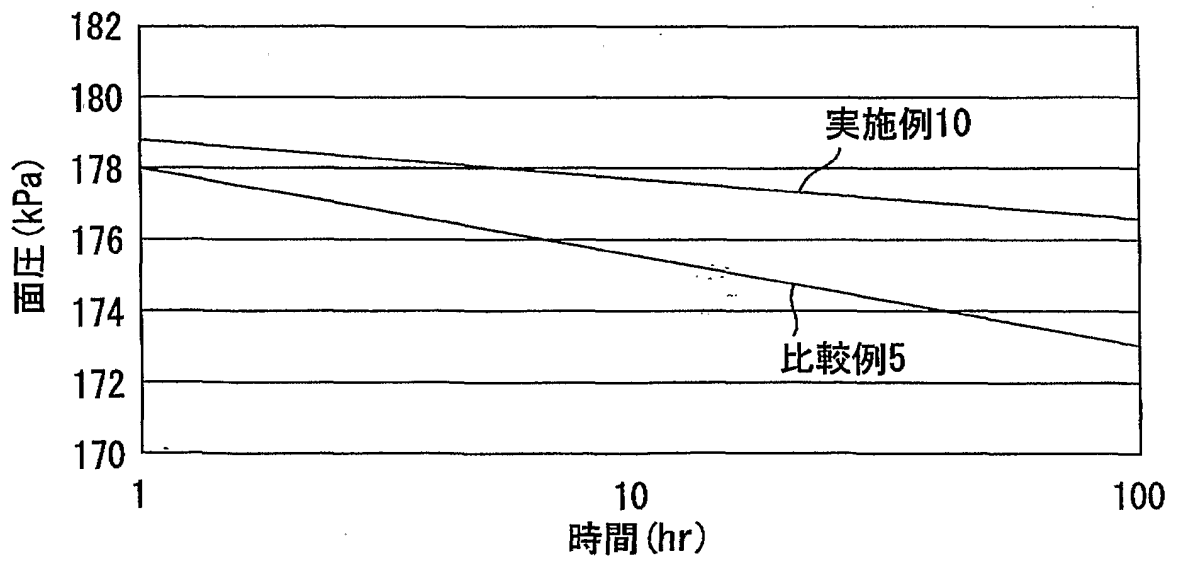


図14

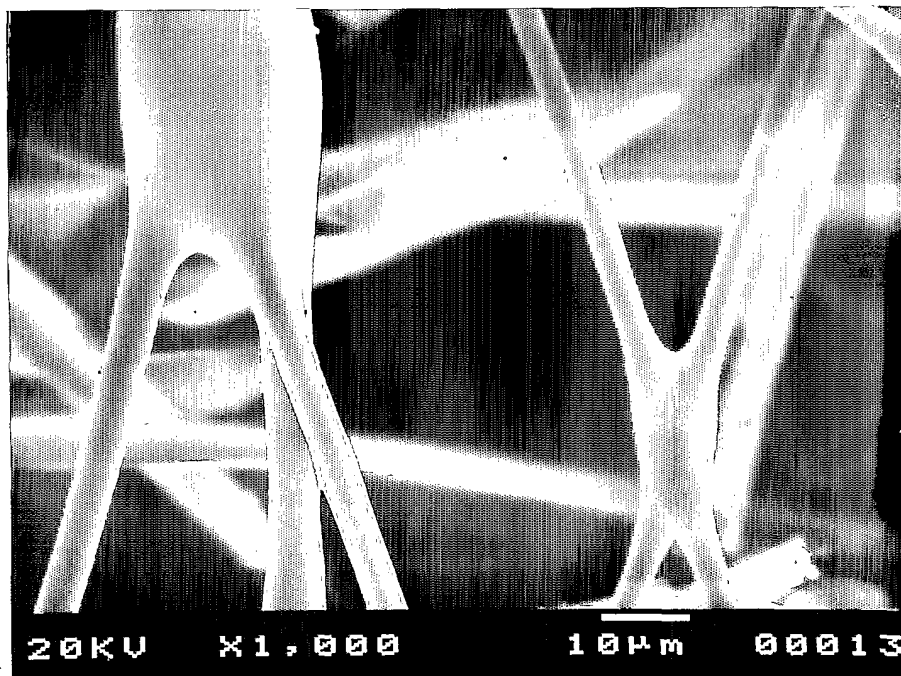
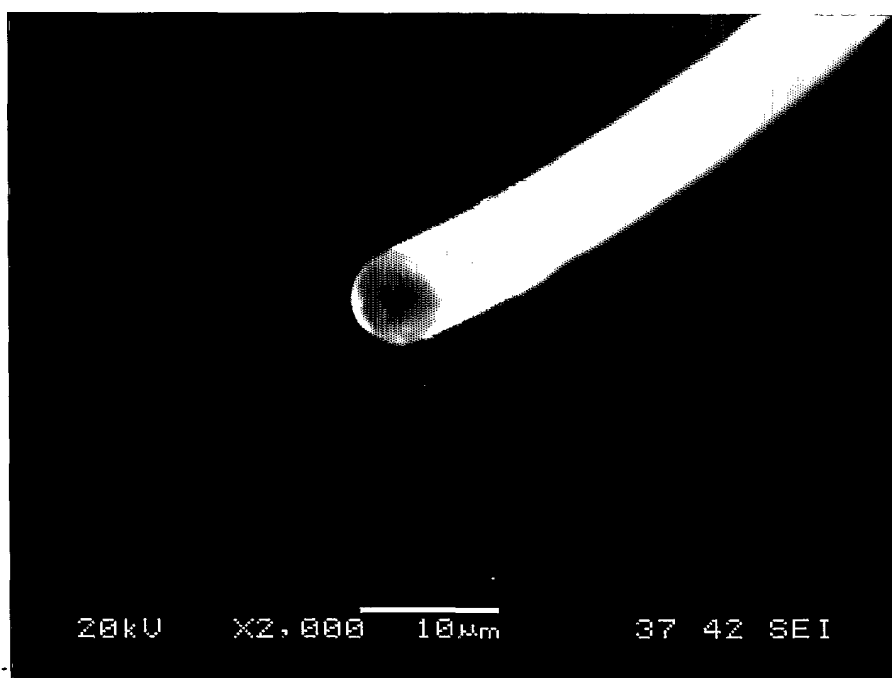


図15

(a)



(b)

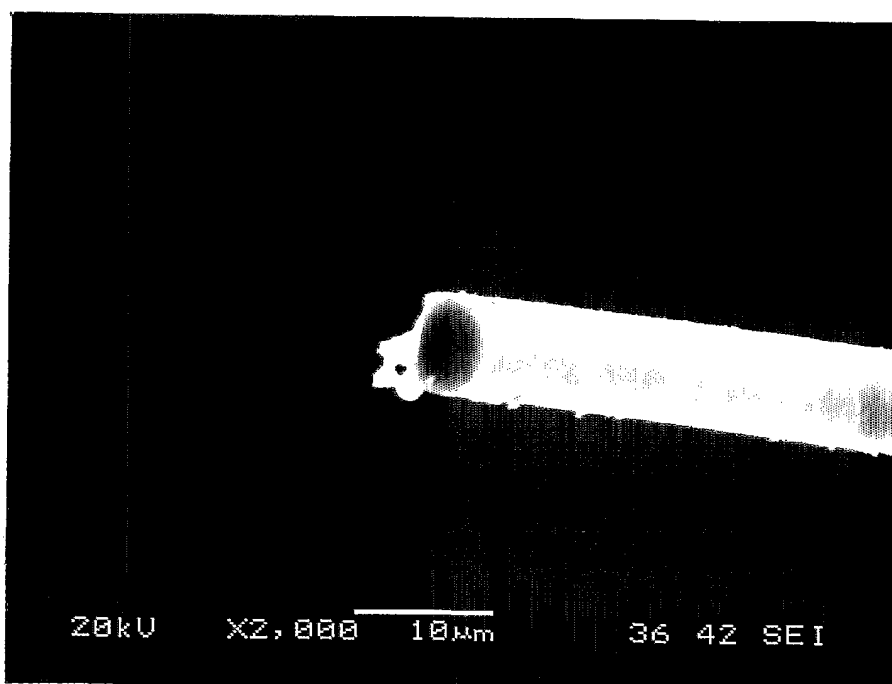


図16

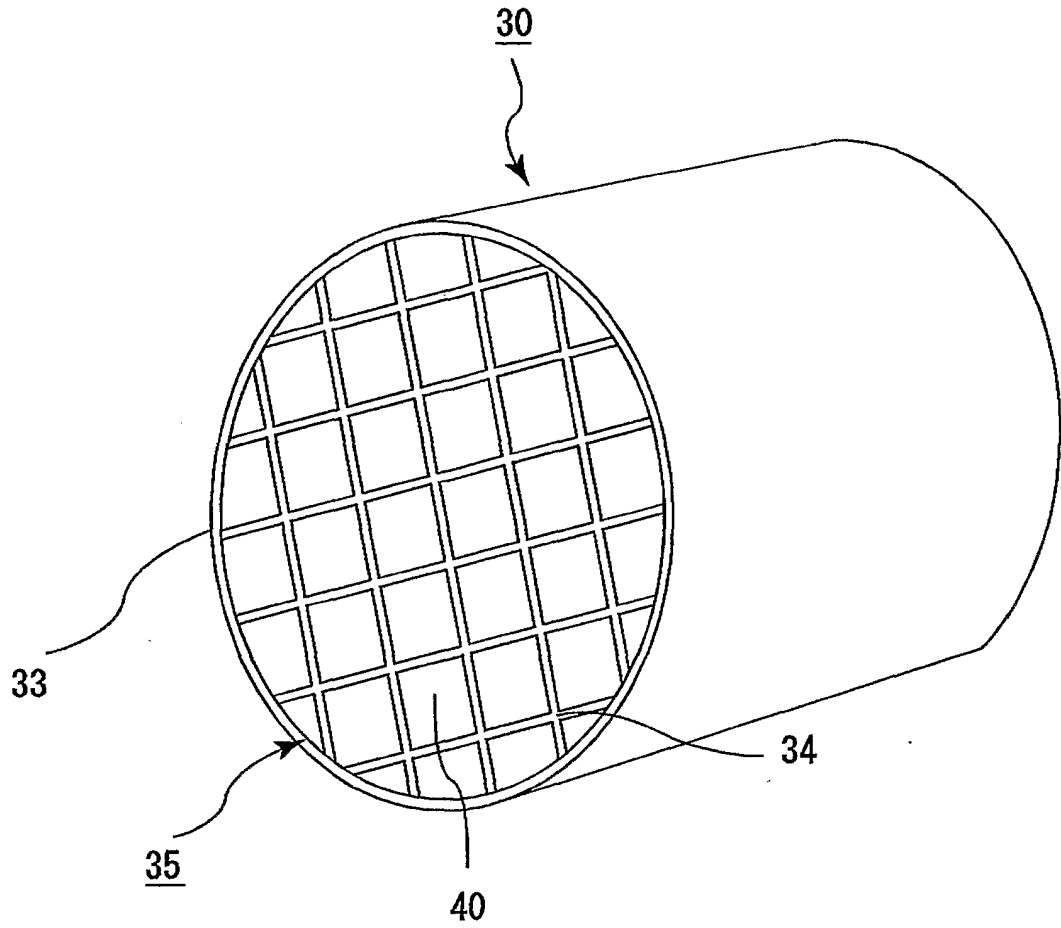
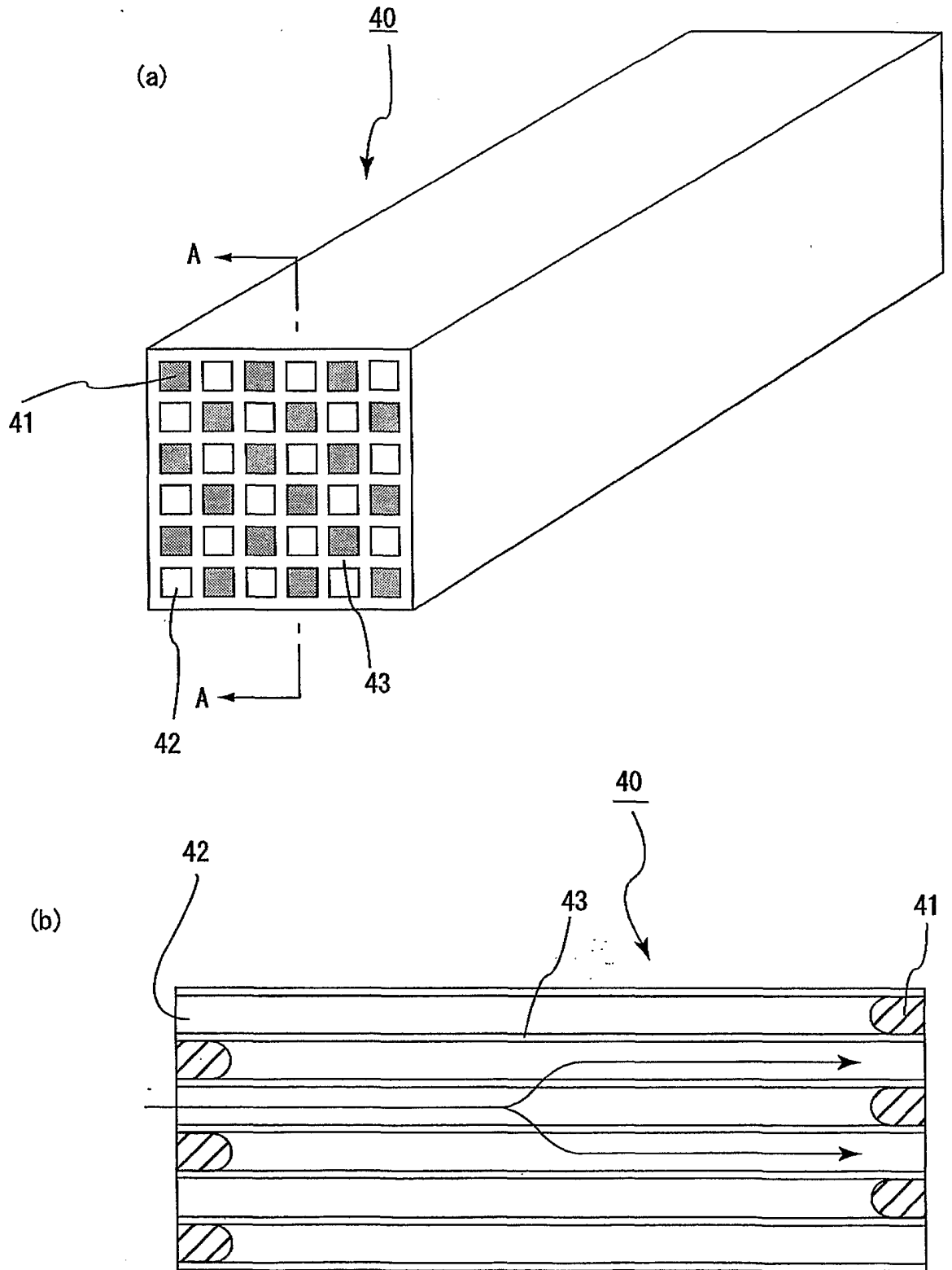
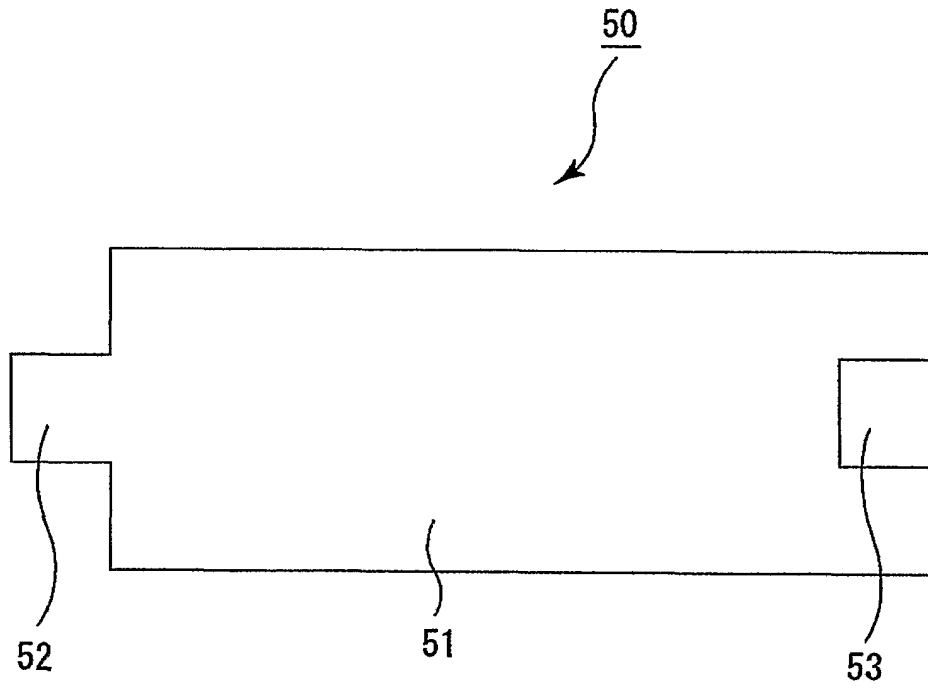


図17



A-A線断面図

図18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ F01N3/28

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.Cl⁷ F01N3/28, C04B35/80

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 1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

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	JP 48-95409 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 07 December, 1973 (07.12.73), Page 2, upper right column, line 5 (Family: none)	1-3 7, 8, 15, 16 9-14, 17-20, 25, 27-29, 36-50
X Y	JP 7-286514 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 October, 1995 (31.10.95), Column 1, lines 2 to 11 (Family: none)	21-24, 26, 30-35 7, 8, 15, 16
X	JP 10-131744 A (Yamaha Motor Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Column 3, line 20 (Family: none)	51

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
25 September, 2002 (25.09.02)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2002 (08.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-101445 A (Toshiba Corp.), 21 April, 1998 (21.04.98), Column 1, lines 6 to 7 (Family: none)	52-53
X	JP 2-64066 A (NKK Corp.), 05 March, 1990 (05.03.90), Table 3 (Family: none)	54

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ F01N 3/28

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. Cl⁷ F01N 3/28, C04B 35/80

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 1971-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002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
X Y A	JP 48-95409 A (東京芝浦電気株式会社), 1973. 12. 07, 第2頁, 右上欄, 第5行 (ファミリーなし)	1-3 7, 8, 15, 16 9-14, 17-20, 25, 27-29, 36-50
X Y	JP 7-286514 A (三菱化学株式会社), 1995. 10. 31, 第1欄, 第2行-第11行 (ファミリーなし)	21-24, 26, 30-35 7, 8, 15, 16

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 25. 09. 02

国際調査報告の発送日 03.10.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JPO)
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)
亀田 貴志
3T 9719
電話番号 03-3581-1101 内線 3355

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
X	JP 10-131744 A (ヤマハ発動機株式会社), 1998.05.19, 第3欄, 第20行 (ファミリーなし)	51
X	JP 10-101445 A (株式会社東芝), 1998.04.21, 第1欄, 第6行-第7行 (ファミリーなし)	52-53
X	JP 2-64066 A (日本鋼管株式会社), 1990.03.05, 第3表 (ファミリーなし)	54