

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 8 月 27 日(27.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/125206 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/745 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053748
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 18 日(18.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 藤本 美咲(FUJIMOTO, Misaki); 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内 Kanagawa (JP). 花木 保成(HANAKI, Yasunari); 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 的場 基憲(MATOBA, Motonori); 〒1130033 東京都文京区本郷 1 - 3 0 - 1 7 M・Rビル3階 的場国際特許事務所内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化触媒及びその製造方法

(57) Abstract: This exhaust gas purification catalyst contains an oxide (1) and an oxide (2). The catalyst has pores (P_{1-260}) having a pore diameter of 1-260nm, measurable by the nitrogen adsorption method, and the sum ΣPV_{1-260} of the pore volumes (PV_{1-260}) of the pores is $0.79\text{cm}^3/\text{g}$ or greater. Oxide 1 has an oxygen releasing capacity. Oxide (2) is represented by $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{M}'\text{O}_{3-\delta}$... (2) (In the formula, M is at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr and Ca, M' is at least one element selected from the group consisting of Fe, Co, Ni and Mn, δ represents the amount of oxygen deficiency, x satisfies $0 \leq x \leq 1$ and δ satisfies $0 \leq \delta \leq 1$).

(57) 要約: 酸化物 1 と酸化物 2 を含有する排気ガス浄化触媒である。窒素吸着法で測定できる $1\text{nm} \sim 260\text{nm}$ の細孔径を持つ細孔 P_{1-260} を有し、この細孔の細孔容積 PV_{1-260} の総和 ΣPV_{1-260} が $0.79\text{cm}^3/\text{g}$ 以上である。酸化物 1 は酸素放出能を有する酸化物である。酸化物 2 は、 $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{M}'\text{O}_{3-\delta}$... (2) (式中の M は Ba、Sr 及び Ca から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、M' は Fe、Co、Ni 及び Mn から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、 δ は酸素欠損量を示し、x は $0 \leq x \leq 1$ 、 δ は $0 \leq \delta \leq 1$ の関係を満足する。) で表される。



WO 2015/125206 A1

明 細 書

発明の名称：排気ガス浄化触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、排気ガス浄化触媒及びその製造方法に係り、更に詳細には、適切な細孔容積を有しガス拡散性に優れた排気ガス浄化触媒及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、酸素吸蔵材（OSC材）に $\text{LaMM}'\text{O}_x$ （MはBa、Sr及びCa等、M'はFe、Co、Ni及びMn等を示す。）を担持させ、レドックス機能を向上させた排気ガス浄化触媒が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開2012／133526号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者が更に検討したところ、このような従来技術にあつては、OSC材を上記La系酸化物に担持ないし含浸する際、La系酸化物が有しガス拡散性に影響を及ぼす100nm程度の細孔を潰してしまうことがあり、高い空間速度においては本来の触媒性能が悪化することがあることを知見した。

[0005] 本発明は、かかる知見に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ガス拡散性に優れ、本来の触媒性能を発揮し得る排気ガス浄化触媒及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、所定の細孔の細孔容積を適切に制御することにより、上記目的が達成できることを見出し

、本発明を完成するに至った。

[0007] 即ち、本発明の排気ガス浄化触媒は、酸化物 1 と酸化物 2 を含有する排気ガス浄化触媒である。

窒素吸着法で測定できる $1\text{ nm} \sim 260\text{ nm}$ の細孔径を持つ細孔 P_{1-260} を有し、

この細孔の細孔容積 PV_{1-260} の総和 ΣPV_{1-260} が $0.79\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。

[0008] また、本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法は、上述の如き排気ガス浄化触媒を製造する方法である。

酸化物 1 を焼成する前に酸化物 2 の前駆体を酸化物 1 に混合し、次いで、この混合物を焼成することを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、所定の細孔の細孔容積を適切に制御することとしたため、ガス拡散性に優れ、本来の触媒性能を発揮し得る排気ガス浄化触媒及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]各例の排気ガス浄化触における HC 性能保持率を示すグラフである。

[図2]各例の排気ガス浄化触における HC 性能保持率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の排気ガス浄化触媒について説明する。

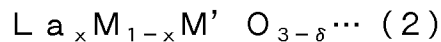
(1) 本発明の排気ガス浄化触媒は、酸化物 1 と酸化物を 2 を含有する。

ここで、酸化物 1 としては、酸素吸蔵放出機能を有する酸素吸蔵材 (OSC 材) であれば特に限定されるものではないが、セリウム (Ce) 及び／又はジルコニウム (Zr) を含有する酸化物や複合酸化物を挙げることができる。

[0012] 一方、酸化物 2 としては、酸化物 2 がランタン (La)、バリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) から成る群より選ばれた

少なくとも1種の元素を含有するものを挙げることができる。

また、具体的には、次の一般式(2)



(式中のMはBa、Sr及びCaから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、M'はFe、Co、Ni及びMnから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、 δ は酸素欠損量を示し、 x は $0 \leq x \leq 1$ 、 δ は $0 \leq \delta \leq 1$ の関係を満足する。)で表される酸化物を挙げることができる。

[0013] (2) 本発明の排気ガス浄化触媒は、窒素(N_2)吸着法で測定できる1nm～260nmの細孔径を持つ細孔(P_{1-260})を有し、この細孔の細孔容積(PV_{1-260})の総和(ΣPV_{1-260})が $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。

このように、本発明の排気ガス浄化触媒は、細孔径1nm～260nmの細孔容積が $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上なので、高い空間速度時(高SV時)においても触媒性能を有効に保持できる。

[0014] (3) 本発明の排気ガス浄化触媒は、典型的には、酸化物2を酸化物1の粉末に含浸ないし担持して得られる。

この場合、本発明の排気ガス浄化触媒は、上記担持による100～260nmの細孔径を持つ細孔の細孔容積総和の増加率($\Delta \Sigma PV_{100-260}$)が $\Delta \Sigma PV_{100-260} \geq 1$ を満足し、この細孔容積総和の増加率($\Delta \Sigma PV_{100-260}$)が、次式(1)

$$\Delta \Sigma PV_{100-260} = (\text{担持後の排気ガス浄化触媒における細孔容積の総和} (\sigma PV_{100-260})) \div 0.11 \cdots (1)$$

で表される。

[0015] 典型的には、100～260nmの細孔容積総和の増加率($\Delta \Sigma PV_{100-260}$)は、酸化物1で形成した触媒層における所定細孔径範囲の細孔容積($\Sigma PV_{100-260}$)と、酸化物1に酸化物2を担持して形成した触媒層における所定細孔径範囲の細孔容積($\sigma PV_{100-260}$)とを対比すればよく、その増加率($\Delta \Sigma PV_{100-260}$)が1以上であれば、高SV時におけるHC(炭化水素)酸化性能が向上する。

即ち、高SV時の触媒層でのガス拡散性が向上することにより、HC酸化性能の保持率が向上する。

[0016] また、このことは、酸化物1に酸化物2を担持する場合に、酸化物1の細孔径100～260nmの細孔に対応した細孔容積を低減せずに酸化物2を担持できることを意味する。

なお、(1)式における0.11とは、酸化物1が取りうる上記細孔径範囲の細孔容積の基準値として定義した値である。

[0017] 次に、本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法について説明する。

(4) この製造方法は、上述のした本発明の排気ガス浄化触媒を製造する方法であるが、酸化物1を焼成する前に酸化物2の前駆体を酸化物1に混合し、次いで、この混合物を焼成する。

[0018] このように、本発明の製造方法では、酸化物1を焼成する前に酸化物2の成分を添加し、細孔を形成する。酸化物1を形成（焼成）してから酸化物2を担持すると、酸化物1の細孔を酸化物2が埋めてしまうことがあり好ましくない。

[0019] 酸化物2の前駆体としては、ランタン(La)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)及びマンガン(Mn)から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素のカルボン酸塩を例示できる。

これらのカルボン酸塩の溶液は、ある程度の粘性があり、酸化物1に含浸させ易い。

[0020] なお、カルボン酸としては、1～4個のカルボキシル基を有するもの、例えば、グルコン酸、リンゴ酸、マレイン酸、酢酸、コハク酸、フマル酸、プロピオン酸、メタクリル酸、アクリル酸、クエン酸、酒石酸、イタコン酸、蟻酸及びマロン酸などを挙げることができる。

実施例

[0021] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0022] (実施例 1 ～ 3)

表 1 に示す酸化物 2 のカルボン酸塩を調製し、酸化物 1 の前駆体と混合、乾燥し、更に 700℃で焼成して得られた粉末をスラリー化し、モノリス型ハニカム担体にコートして乾燥し、400℃で焼成することにより、各例の排気ガス浄化触媒を得た。

[0023] (比較例 1 及び 2)

比較例 1 については、表 1 に示す酸化物 1 の前駆体を乾燥し、更に 700℃で焼成して得られた粉末に、酸化物 2 のカルボン酸塩を含浸し、乾燥、700℃で焼成して粉末を得た。得られた粉末を触媒スラリー化し、モノリス型ハニカム担体にコートして乾燥し、400℃で焼成することにより、排気ガス浄化触媒を得た。

また、比較例 2 については、表 1 に示す酸化物 1 の前駆体を乾燥し、更に 700℃で焼成して得られた粉末を触媒スラリー化し、ハニカム担体にコートして乾燥し、400℃で焼成することにより、排気ガス浄化触媒を得た。

酸化物 1 と酸化物 2 の配合比、酸化物 1、2 の組成、ハニカム担体の仕様、HC 浄化試験条件などを表 1 にまとめて示す。

[0024] <性能評価>

[全細孔容積]

窒素吸着法で測定した 1～260 nm 径の細孔容積の総和である。

粉末に加熱、減圧等を行って吸着ガスを取り除き、冷却した状態で窒素導入と、窒素が材料表面に吸着し相対圧となったときの吸着量より全細孔容積を計算した。

[0025] [100～260 nm 径の細孔容積の総和]

上記で測定した全細孔容積のうち、100 nm～260 nm 以下の細孔径を持つ細孔容積の総和である。

[0026] [100～260 nm 径の細孔容積の総和の増加率]

100～260 nm 径の細孔容積の基準値（実際には酸化物 1 の平均値）を 0.11 と定義し、本発明により作成した触媒の 100～260 nm 径の

細孔容積の総和 ($\Sigma P V_{100-260}$) をこれで割った値が 1 以上であれば、 $\Sigma P V_{100-260}$ が増加していることを表す値である。

[0027] [性能保持率]

次式にしたがって算出した。

性能保持率 (%) = [SV が 30252 h^{-1} 時の HC 浄化性能] $\div$ [SV が 20168 h^{-1} 時の HC 浄化性能] $\times 100$

[0028]

[表1]

	酸化物2/酸化物1 比率[重量%]	酸化物1 組成	酸化物2			100-260nm 細孔容積 増加率	実験条件				結果 性能保持率[%]
			組成	全細孔容積 [cm ³ /g]	100-260nm径 細孔容積 [cm ³ /g]		サンプル形態	評価温度	流量	ガス濃度	
実施例1	5	Zr-Ce-Nd-Ox	LaFeO3	0.80	0.37	3.4	134g/L 0.119L ハニカムコート	400℃	40L/min(S V=20168h- 1), 60L/min(S V=30252h- 1)	C3H6 1665ppm CO 0.6% NO 1000ppm O2 0.6% H2 0.2% CO2 13.9% H2O 10%	54.9
実施例2	10	Zr-Ce-Nd-Ox	LaFeO3	0.99	0.40	3.6					55.4
実施例3	15	Zr-Ce-Nd-Ox	LaFeO3	1.1	0.45	4.1					74.3
実施例4	20	Zr-Ce-Nd-Ox	LaFeO3	1.0	0.54	4.9					68.2
比較例1	6	Zr-Ce-Nd-Ox	LaSrFeO3	0.58	0.058	0.5					44.0
比較例2	-	Zr-Ce-Nd-Ox	-	0.75	0.17	-	-	-	-	-	-

[0029] 表 1 に示した H C 性能保持率を、全細孔容積、100－260 nm 径細孔容積の増加率の別で図 1 及び図 2 にグラフ化して示す。

[0030] 以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化物1と酸化物2を含有する排気ガス浄化触媒において、
窒素吸着法で測定できる1 nm～260 nmの細孔径を持つ細孔 P_{1-260} を有し、
この細孔の細孔容積 PV_{1-260} の総和 ΣPV_{1-260} が $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする排気ガス浄化触媒。
- [請求項2] 上記排気ガス浄化触媒が酸化物1に酸化物2を担持して得られたものであり。
上記担持による100～260 nmの細孔径を持つ細孔の細孔容積総和の増加率 $\Delta \Sigma PV_{100-260}$ が $\Delta \Sigma PV_{100-260} \geq 1$ を満足し、
この細孔容積総和の増加率 $\Delta \Sigma PV_{100-260}$ が、次式(1)

$$\Delta \Sigma PV_{100-260} = (\text{担持後の排気ガス浄化触媒における細孔容積の総和} \sigma PV_{100-260}) \div 0.11 \dots (1)$$
で表されることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項3] 酸化物1が酸素放出能を有する酸化物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項4] 酸化物1がセリウム(Ce)及び／又はジルコニウム(Zr)を含有することを特徴とする請求項3に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項5] 酸化物1がセリウム(Ce)及び／又はジルコニウム(Zr)を含有する複合酸化物であることを特徴とする請求項3に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項6] 酸化物2がランタン(La)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)及びマンガン(Mn)から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化触媒。
- [請求項7] 酸化物2が、次の一般式(2)

$$La_x M_{1-x} M' O_{3-\delta} \dots (2)$$

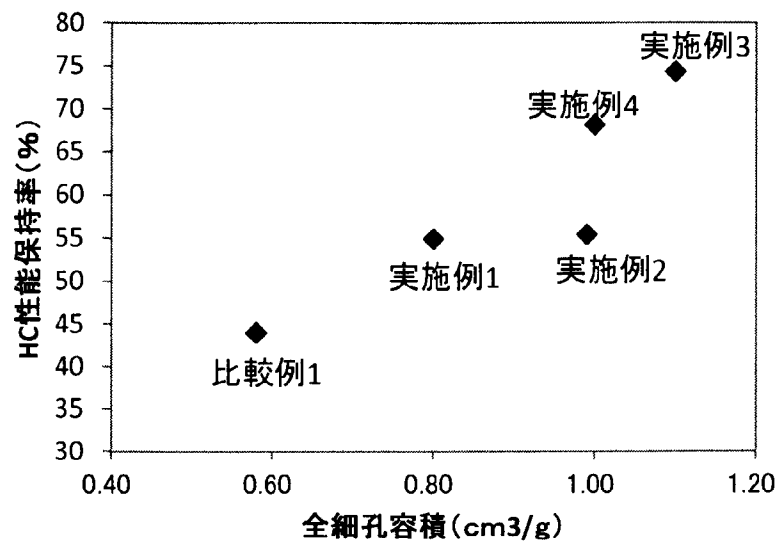
(式中のMはBa、Sr及びCaから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、M'はFe、Co、Ni及びMnから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、 δ は酸素欠損量を示し、 x は $0 \leq x \leq 1$ 、 δ は $0 \leq \delta \leq 1$ の関係を満足する。)で表されることを特徴とする請求項6に記載の排気ガス浄化触媒。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化触媒を製造するに当たり、

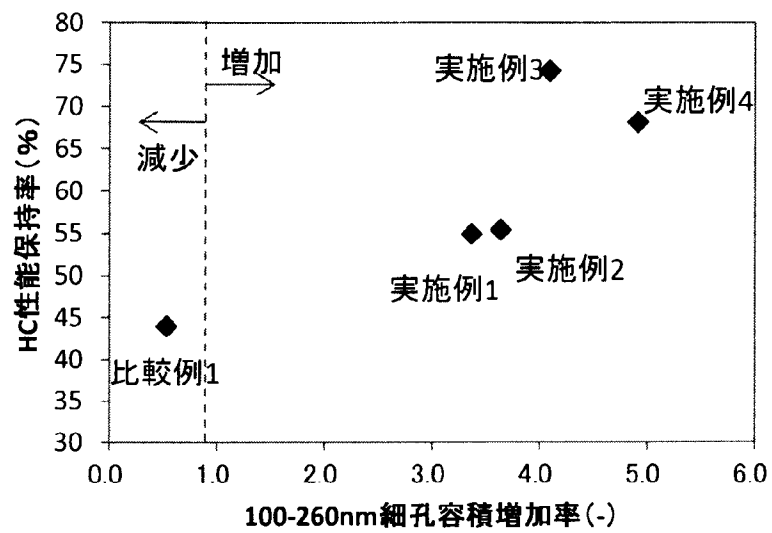
酸化物1を焼成する前に酸化物2の前駆体を酸化物1に混合し、次いで、この混合物を焼成することを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

[請求項9] 上記酸化物2の前駆体が、ランタン(La)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)及びマンガン(Mn)から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素のカルボン酸塩であることを特徴とする請求項8に記載の排気ガス浄化触媒の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/745(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/745, B01J37/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-168192 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), the entire specification & US 2008/0167181 A1 & EP 1944082 A1 & KR 10-2008-0065921 A & CN 101219380 A	1-9
A	WO 2012/133526 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), the entire description (Family: none)	1-9
A	JP 05-031367 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 09 February 1993 (09.02.1993), the entire specification & EP 525677 A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 March, 2014 (12.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-085611 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 07 April 1998 (07.04.1998), the entire specification (Family: none)	1-9
A	JP 04-228422 A (Rhone-Poulenc Chimie), 18 August 1992 (18.08.1992), the entire specification & US 5397758 A & EP 461949 A1 & KR 10-0180919 B	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/745(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/745, B01J37/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-168192 A（日産自動車株式会社）2008.07.24, 明細書全体 & US 2008/0167181 A1 & EP 1944082 A1 & KR 10-2008-0065921 A & CN 101219380 A	1-9
A	WO 2012/133526 A1（日産自動車株式会社）2012.10.04, 明細書全体（ファミリーなし）	1-9
A	JP 05-031367 A（ダイハツ工業株式会社）1993.02.09, 明細書全体 & EP 525677 A1	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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

1 2 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

岡田 隆介

4 G

3 4 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-085611 A (住友金属鉱山株式会社) 1998. 04. 07, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 04-228422 A (ローヌスーパーラン・シミ) 1992. 08. 18, 明細書全 体 & US 5397758 A & EP 461949 A1 & KR 10-0180919 B	1-9