

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 1 月 29 日 (29.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/014091 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/632 (2006.01) *B28B 3/20* (2006.01) 6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/063031 (74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号新大阪 M T - 2 ビル Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2008 年 7 月 18 日 (18.07.2008)
- (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2007-190622 2007 年 7 月 23 日 (23.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 桑重知義 (KUWASHIGE, Tomoyoshi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 清水倫和 (SHIMIZU, Tomokazu) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 加藤研太 (KATO, Kenta) [JP/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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: DISPERSING AGENT FOR CERAMIC EXTRUSION MOLDING

(54) 発明の名称: セラミック押出成形用分散剤

(57) Abstract: Disclosed is a dispersing agent which is used for a ceramic kneading composition that has small extrusion load and good moldability even when extrusion rate is increased. Specifically disclosed is a dispersing agent which is used in a ceramic kneading composition in a method for producing a ceramic product that comprises a process for extrusion molding the ceramic kneading composition. Also disclosed are a ceramic kneading composition, a method for extrusion molding a ceramic kneading composition, a ceramic product and a method for producing a ceramic product.

(57) 要約: 本発明は、押出成形速度を上げた場合でも、押出負荷が小さく成形性の良いセラミック混練組成物に使用される分散剤を提供することを目的とする。本発明は、セラミック混練組成物を押出成形する工程を含むセラミック製品の製造方法においてセラミック混練組成物に使用される分散剤、セラミック混練組成物、セラミック混練組成物の押出成形方法、セラミック製品、及び、セラミック製品の製造方法に関する。

WO 2009/014091 A1

明 細 書

セラミック押出成形用分散剤

技術分野

- [0001] 本発明は、セラミック混練組成物を押出成形する工程を含むセラミック製品の製造方法においてセラミック混練組成物に使用される分散剤、セラミック混練組成物、セラミック混練組成物の押出成形方法、セラミック製品、及び、セラミック製品の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] セラミック製品は、耐熱性、耐磨耗性及び耐食性に加え、光学特性、電気特性及び生体適合性に優れることから、エレクトロニクス分野や医療分野など、幅広い分野で利用されている。これらのセラミック製品は、通常、セラミック粒子を含むセラミック混練組成物を押出成形、射出成形、鋳込成形、テープ成形又は加圧成形などで成形した後、焼成して得られる。上記の成形方法のうち、押出成形は、自動車排ガス処理用触媒担体、黒煙除去フィルター、絶縁管及び浄水処理用フィルターなどの成形方法として適している。押出成形におけるセラミック混練組成物は、押出成形後の焼成時の寸法変化の低減、及び焼成に要するエネルギーコストの低減のために、含まれる水の比率をできるだけ少なくすることが必要である。水を少なくすると、通常は粘度が増大するので、水を少なくしても粘度が低くなるように、低分子の脂肪酸塩などの分散剤と呼ばれる添加剤が添加されることがある(例えば、特許文献1及び2)。
- [0003] しかしながら、従来の分散剤では確かにセラミック混練組成物自体の粘度は低減することは出来るが、押出成形時の潤滑性は少ないという問題点があった。特に、成形速度を速くして生産性を向上しようとした場合に、押出負荷が大きくなり、押出しができていても押出成形体の表面が粗くなったりクラックが発生したりしやすいという問題があった。

特許文献1:特開平2-81606号公報

特許文献2:特開2002-293645号公報

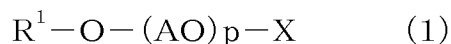
発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、セラミック混練組成物の分散効果だけでなく、押出成形時に押出成形速度を上げた場合でも潤滑性に優れ、押出成形時の押出負荷が小さく、押出成形体の表面の荒れ及びクラック発生を少なくすることが出来る、セラミック混練組成物用の分散剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、セラミック混練組成物を押出成形する工程を含むセラミック製品の製造方法において上記セラミック混練組成物に使用される分散剤であって、(メタ)アクリル酸(塩)(A)[以下において、単に(A)と表記することがある]及び一般式(1)



{式中、 R^1 は(メタ)アクリロイル基、Oは酸素原子、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、pは1～200の数、Xは水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表す。}

で表されるビニルモノマー(B)[以下において、単に(B)と表記することがある]を構成単量体単位として含むビニルポリマー(P)[以下において、単に(P)と表記することがある]を含有することを特徴とする分散剤に関する。

- [0006] 上記ビニルポリマー(P)が、上記(メタ)アクリル酸(塩)(A)及び上記ビニルモノマー(B)の合計モル数に基づいて、上記(メタ)アクリル酸(塩)(A)30～98モル%及び上記ビニルモノマー(B)2～70モル%を構成単量体単位として含むことが好ましい。上記(メタ)アクリル酸(塩)(A)が、(メタ)アクリル酸アンモニウム塩及び(メタ)アクリル酸有機アミン塩からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

- [0007] また、本発明は、セラミック粒子、バインダー、上記の分散剤及び水を含むセラミック混練組成物に関する。

上記セラミック混練組成物は、セラミック混練組成物の重量に基づいて、60～90重量%のセラミック粒子、2～20重量%のバインダー、0.05～10重量%の分散剤及び5～37.5重量%の水を含むことが好ましい。

[0008] また、本発明は、上記分散剤を使用することを特徴とするセラミック混練組成物の押出成形方法に関する。

上記セラミック混練組成物の押出し速度が2～50mm/sであることが好ましい。

[0009] また、本発明は、上記の押出成形方法により押出成形体を得る工程と、上記押出成形体を焼成する工程とを含むセラミック製品の製造方法、及び、上記の製造方法によって得られたセラミック製品に関する。

[0010] 以下に本発明をより詳細に説明する。

[0011] 本発明における分散剤は、(メタ)アクリル酸(塩)(A)及び一般式(1)で表されるビニルモノマー(B)を構成単量体単位として含むビニルポリマー(P)を含む。なお、本発明において、「(メタ)アクリ…」は、「アクリ…」及び／又は「メタクリ…」を意味し、「…酸(塩)」は、「…酸」及び／又は「…酸塩」を意味する。

なお、「構成単量体単位として含む」とは、単量体(この場合(メタ)アクリル酸(塩)(A)及びビニルモノマー(B))から派生する置換アルキレン基をビニルポリマー(P)の構成単位として含むことを意味する。

[0012] 上記(メタ)アクリル酸(塩)(A)としては、メタクリル酸、アクリル酸及びそれらの塩が挙げられる。(メタ)アクリル酸塩としては、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩(ナトリウム塩及びカリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩及びマグネシウム塩等)、アンモニウム塩[アンモニウム塩、テトラアルキル(炭素数1～8)アンモニウム塩(テトラメチルアンモニウム塩等)]、有機アミン塩[炭素数1～8のアルキルアミン塩、炭素数2～8のアルカノールアミン塩、ポリアルキレン(炭素数1～8)ポリアミン塩(アミノ基数2～10)及びポリアルキレンポリアミンの誘導体塩{炭素数1～8のアルキル基でアルキル化された誘導体及び炭素数2～12のアルキレンオキサイド付加物(アミノ基1個あたりの平均付加モル数1～30モル)}等が挙げられる。(A)のうち、押出成形時の潤滑性の観点から、好ましいのは(メタ)アクリル酸、窒素原子含有化合物で塩を形成している(メタ)アクリル酸塩、及び、これらの併用であり、さらに好ましいのは(メタ)アクリル酸アンモニウム塩及び(メタ)アクリル酸有機アミン塩、特に好ましくは(メタ)アクリル酸アルカノールアミン塩、最も好ましくは(メタ)アクリル酸トリエタノールアミン塩及び(メタ)アクリル酸ジエタノールアミン塩である。

[0013] ビニルモノマー(B)を表す一般式(1)において、 R^1 のうち好ましいのは、押出成形時の潤滑性の観点からメタクリロイル基である。

AOとしては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基及びオキシブチレン基が挙げられる。AOのうち、押出成形時の潤滑性の観点から、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。(AO) p を形成するオキシアルキレン基は、1種類でも2種類以上の混合でもよい。2種類以上の混合のとき、この結合形態はブロック状、ランダム状及びこれらの混合のいずれでもよい。

p は、1~200の数であり、押出成形時の潤滑性の観点から好ましくは11~190、さらに好ましくは13~180、特に好ましくは21~150である。 p が21~150であると、さらに押出成形時の保形性が向上するという効果も発揮できる。

[0014] なお、一般式(1)における(AO) p の部分は、通常はアルキレンオキサイド付加物であり、ビニルモノマー(B)は、異なる付加モル数を有する化合物を一定の分布で含む混合物であり、 p は付加モル数の平均を表し、整数であるとは限らない。

[0015] Xのうち、炭素数1~18のアルキル基としては、直鎖アルキル基(メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、 n -デシル、 n -ウンデシル、 n -ドデシル、 n -トリデシル、 n -テトラデシル、 n -ペンタデシル、 n -ヘキサデシル、 n -ヘプタデシル及び n -オクタデシル基等)及び分岐アルキル(イソプロピル、 t -ブチル、イソペンチル、2-エチルヘキシル、イソデシル及びイソドデシル基等)が挙げられる。これらのうち、押出成形時の潤滑性の観点から、直鎖アルキル基が好ましく、さらに好ましくはメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ヘキシル及び n -オクチル基である。Xは、押出成形時の潤滑性及び保形性の観点から、水素原子であるよりも炭素数1~18のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数1~12のアルキル基である。

[0016] ビニルモノマー(B)としては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートが挙げられる。ここでアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートの(ポリ)とは、オキシアルキレンの繰り返し単位が2以上の場合に適用するものである。

[0017] ヒドロシアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

アルコキシ(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしては、メトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキシルオキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びオクタデシルオキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。ビニルモノマー(B)としては、さらに、特開2005-289844号公報に記載のビニルモノマーも使用できる。これらのビニルモノマー(B)は1種類でも2種類以上でも併用して使用してもよい。

[0018] ビニルモノマー(B)のうち、押出成形性の観点から、アルコキシ(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましく、さらに好ましくはアルコキシ(ポリ)アルキレングリコール(炭素数2~3)モノ(メタ)アクリレート、次にさらに好ましくはアルコキシ(炭素数1~6)(ポリ)アルキレン(炭素数2~3)グリコールモノ(メタ)アクリレート、特に好ましくは、アルコキシ(炭素数1~6)(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、最も好ましくはアルコキシ(炭素数1~6)(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレートである。

[0019] ビニルモノマー(B)は、公知の製造方法(例えば特開2005-289844号公報等)で製造できるが、市販品を用いてもよい。

公知の製造方法としては、(メタ)アクリル酸及び(ポリ)オキシアルキレン化合物を酸触媒の存在下でエステル化反応する方法や、(メタ)アクリル酸エステル及び(ポリ)オキシアルキレン化合物を塩基性触媒の存在下でエステル交換反応する方法、或いは(メタ)アクリル酸にアルキレンオキシドを付加反応する方法等が挙げられる。

市販品としては、日本油脂株式会社製「ブレンマー(登録商標)PMEシリーズ」[「ブレンマーPME-1000」(メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート:一般式(1)において、AO=オキシエチレン、p=23、X=メチル)及び「ブレンマーPME-400

0] (メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート:一般式(1)において、AO=オキシエチレン、 $p=90$ 、 X =メチル)等]及び共栄社化学株式会社製「ライトエステル041MA」(メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート:一般式(1)において、AO=オキシエチレン、 $p=30$ 、 X =メチル)等が挙げられる。

- [0020] ビニルポリマー(P)における(メタ)アクリル酸(塩)(A)単位の含有量は、押出成形時の潤滑性の観点から、(A)単位及び(B)単位の合計モル数(100モル%)に基づいて、30～98モル%が好ましく、より好ましくは32～97モル%、さらに好ましくは34～96モル%、特に好ましくは36～95モル%である。30モル%未満であると、分散性が低下しやすい傾向がある。また、98モル%を超えると、潤滑性が低下しやすい傾向がある。
- [0021] ビニルポリマー(P)におけるビニルモノマー(B)単位の含有量は、押出成形時の潤滑性の観点から、(A)単位及び(B)単位の合計モル数(100モル%)に基づいて、2～70モル%が好ましく、より好ましくは3～68モル%、さらに好ましくは4～66モル%、特に好ましくは5～64モル%である。
- [0022] ビニルポリマー(P)は、(A)及び(B)以外に、他のビニルモノマー(C)[以下において、単に(C)と表記することがある]を構成単量体単位として含むこともできる。(C)は、(A)及び(B)と共重合可能なモノマーであれば特に制限はない。
- [0023] (C)としては、(メタ)アクリルアミド及びその誘導体[(メタ)アクリルアミド及びN, N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド等];アルキル(メタ)アクリレート及びその誘導体[メチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート及びシクロヘキシル(メタ)アクリレート等];カチオン性(メタ)アクリレート[ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びこれらの4級化物等];(メタ)アクリロイロキシアルキルスルホネート[2-(メタ)アクリロイロキシエチルスルホネート及び3-(メタ)アクリロイロキシプロピルスルホネート等];並びに、(メタ)アリルスルホネート;等が挙げられ、さらに特開2005-154266号公報に記載のモノマーも挙げられる。
- [0024] (C)のうち、押出成形時の潤滑性の観点から、好ましいのはアルキル(メタ)アクリレート及びカチオン性(メタ)アクリレートであり、さらに好ましくはアルキル(メタ)アクリレー

トである。

- [0025] 他のビニルモノマー(C)を構成単量体単位とする場合、(C)単位の含有量は、押出成形時の潤滑性の観点から、(A)単位、(B)単位及び(C)単位の合計モル数(100モル%)に基づいて、0～10モル%が好ましく、より好ましくは0～9モル%、さらに好ましくは0～8モル%、特に好ましくは0～6モル%である。10モル%より多いと、分散性が低下する傾向がある。
- [0026] ビニルポリマー(P)の重量平均分子量(以下、 M_w と略記する)は、押出成形時の潤滑性の観点から、10,000～1,800,000が好ましく、さらに好ましくは20,000～1,000,000、特に好ましくは30,000～800,000である。なお、 M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法(標準物質:ポリエチレングリコール)により測定される。このうち、 M_w が低い(30,000～200,000)ものは、分散性が向上しやすい傾向があり好ましい。また、 M_w が高い(200,000～800,000)ものは、潤滑性が向上しやすい傾向があり好ましい。
- [0027] ビニルポリマー(P)は、公知の重合方法(溶液重合、懸濁重合、塊状重合、逆相懸濁重合又は乳化重合等)により容易に得られる。公知の重合方法のうち、溶液重合、懸濁重合、逆相懸濁重合及び乳化重合が好ましく、より好ましくは溶液重合、逆相懸濁重合及び乳化重合、さらに好ましくは溶液重合及び乳化重合、最も好ましくは溶液重合である。重合には、公知の重合開始剤、連鎖移動剤及び／又は溶媒等が使用できる。溶媒を使用する場合、得られたビニルポリマー(P)の溶液、懸濁液又は乳化液をそのまま本発明の分散剤としてもよい。一方、溶液、懸濁液又は乳化液から溶媒を留去して本発明の分散剤としてもよく、また、溶媒を他の溶媒(たとえば、水)と置換して、本発明の分散剤としてもよい。
- [0028] ビニルポリマー(P)が塩の場合、(メタ)アクリル酸塩を使用してビニルポリマー(P)を製造してもよいし、(メタ)アクリル酸を使用してビニルポリマーを得た後、塩を形成するアルカリ性化合物で中和して塩としてもよい(例えば、特開2001-152199号公報)。これらの方法のうち、 M_w の調整のしやすさの観点から、後者が好ましい。後者の場合は、反応混合物を冷却しながら25℃でのpHが5.5～8.5になるように必要なアルカリ性化合物を添加し、混合することにより中和することができる。

- [0029] 本発明の分散剤は、公知のバインダーを含有していてもよい。バインダーとしては、セルロース誘導体(メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロース等)及び合成高分子(ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド及びポリビニルアルコール等)挙げられる。バインダーとしては、その他に特開2004-203705号公報、特開2002-37673号公報に記載のものも使用できる。分散剤中に含まれるバインダーとして好ましいのは合成高分子である。
- [0030] 本発明の分散剤は、公知の分散剤を含有していてもよい。公知の分散剤としては、脂肪酸又はその塩(ステアリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸塩及びラウリン酸塩等;塩としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩又は有機アミン塩等)、ポリカルボン酸(メタクリル酸、アクリル酸又は無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸含む単量体を重合して得られる重合体又はその塩;塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩又は有機アミン塩等)、並びに界面活性剤として公知の各種のアルコールのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。公知の分散剤としては、その他に特開2004-203705号公報、特開2002-37673号公報に記載のものも使用できる。
- [0031] 本発明の分散剤は溶媒を含有していてもよい。溶媒としては、水、親水性溶媒又はこれらの併用が挙げられる。親水性溶媒としては、低級アルコール(メタノール、エタノール及びイソプロパノール等)、グリコール類(エチレングリコール、ジエチレングリコール及びプロピレングリコール等)、3~6価の多価アルコール類(グリセリン等)、ケトン類(アセトン及びメチルエチルケトン等)、アセトニトリル及び酢酸エチル等が挙げられる。溶媒のうち好ましいのは、ビニルポリマー(P)との親和性の観点から水、及び、水と低級アルコールの併用である。
- [0032] 本発明の分散剤中の各成分の含有量は、押出成形時の潤滑性及び保形性の観点から、ビニルポリマー(P)は、好ましくは30~95%、さらに好ましくは40~90%、特に好ましくは50~85%であり;公知のバインダーは、好ましくは0~25%、さらに好ましくは0~20%、特に好ましくは0~15%であり;公知の分散剤は、好ましくは0~30%、さらに好ましくは0~25%、特に好ましくは0~20%であり;溶媒は、好ましくは5~70%、さらに好ましくは10~60%、特に好ましくは15~50%である。

- [0033] 本発明の分散剤は、上記ビニルポリマー(P)及び必要によりその他の成分を常温又は必要により加温(80℃以下)して混合することにより得られる。
- [0034] 本発明のセラミック混練組成物は、セラミック粒子、バインダー、分散剤及び水を含有し、上記分散剤が、上記ビニルポリマー(P)を含有することを特徴とするセラミック混練組成物である。
- [0035] 上記セラミック粒子としては、アルミナ、コージェライト、ムライト、シリカ、ジルコニア及びチタニア等の酸化物系セラミックや、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素、窒化チタン及び炭化チタン等の非酸化物系セラミックを挙げることができる。
- [0036] セラミック混練組成物中に含まれるバインダーとしては、前述の分散剤中に含有してもよいバインダーとして例示したバインダーと同様の組成のものが挙げられる。このうち好ましいのは、上記セルロース誘導体及び合成高分子である。
- [0037] セラミック混練組成物中の各成分の好ましい含有量は、セラミック混練組成物の重量に基づいて、セラミック粒子が60～90%、バインダーが2～20%、分散剤が0.05～10%及び水が5～37.5%である。なお、分散剤中に既にバインダーを含有している場合は、そのバインダーを含めた含有量が上記範囲であることが好ましい。各成分の好ましい含有量は、セラミック粒子が65～85%、バインダーが2～10%、分散剤が0.1～5%及び水が7～32.9%である。
- [0038] なお、本発明の分散剤の使用量は、セラミック粒子の種類、押出成形品の押出速度及びダイス形状等により種々変えることができるが、押出成形性の観点から、セラミック粒子100重量部に対して、0.05～11重量部が好ましく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。
- [0039] セラミック混練組成物の製造方法は特に限定はされないが、一般的には、最初にセラミックス粒子とバインダーを乾式混合し、更に水及び分散剤を加えて湿式混合を行い、こうして調製された混合物を、ニーダー、三本ロール又は真空土練機等の混練機を用いて混練して、セラミック混練組成物を得ることができる。
- 混練温度は、好ましくは5～45℃である。5℃未満であると混練時の作業性が低下するおそれがあり、45℃を超えると分散性が低下するおそれがある。
- 本発明のセラミック混練組成物の硬さは、従来の分散剤を用いたセラミック混練組成

物の硬さに比較して柔らかい。なお、セラミック混練組成物の硬さは、市販の硬度計等で計測することができる。

- [0040] 本発明のセラミック混練組成物の押出成形方法は、上記分散剤を使用することを特徴とするセラミック混練組成物の押出成形方法である。

押出成形には、通常押出成形機を使用する。押出成形機の例としては、真空押出成形機等が挙げられる。押出成形物の形状としては、ハニカム、パイプ、中空平板又はシート等が挙げられる。

押出し速度は、通常2～50mm/sであり、好ましくは5～20mm/sである。2mm/s未満であると生産効率が低下する傾向があり、50mm/sより大きいと押出成形体の比重が不安定となる傾向がある。

押出温度は、好ましくは5～45℃である。45℃を超えると潤滑性が低下するおそれがある。

本発明の押出成形方法によれば、従来(本願発明の分散剤を使用しなかった場合)の押出し速度は、2～8mm/sよりも押出速度を速くすることができるので、生産性の向上が可能である。また、本発明の押出成形方法で得られた押出成形体の表面状態は、従来の方法よりも平滑である。これは、本発明の分散剤の潤滑性が優れているためである。

- [0041] 本発明のセラミック製品の製造方法は、本発明の押出成形方法により押出成形体を得る工程と、上記押出成形体を焼成する工程とを含む。具体的には、上記押出成形体を所定の長さに切断後、熱風やマイクロ波等を照射することにより、脱水して押出成形体の乾燥体とし、バインダー及び分散剤などの有機物の脱脂及び焼成を行ってセラミック製品を得る方法が挙げられる。熱風の温度は通常80～150℃であり、脱脂及び焼成の温度は通常500～1500℃である。詳細な製造条件は、例えば特開2002-37673号公報に開示されている。また、セラミック製品を得る工程には焼成後の冷却操作が含まれ、さらに必要により、得られたセラミック製品を機械加工する工程を含んでもよい。

- [0042] 本発明のセラミック製品は、上記の製造方法で得られたセラミック製品であり、従来のセラミック製品に比べて表面が平滑である。

発明の効果

- [0043] 本発明のセラミック押出成形用分散剤は、特定の構造のビニルポリマーを分散剤として使用するので、セラミック混練組成物の分散性が良好であるのみならず、押出成形時の潤滑性に優れるため、押出成形速度を上げても押出負荷が少なく、押出成形体の表面の荒れ及びクラック発生を少なくすることが出来る。また、焼成後も表面状態に優れたセラミック製品を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0044] 以下、製造例及び実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されない。以下において、部及び％は、特記しない限りそれぞれ重量部及び重量％を示す。

- [0045] ビニルモノマー(B)の製造例:

<製造例1>

温度計、攪拌機を備えたSUS製オートクレーブに、メタノール(ナカライテスク株式会社製 JIS試薬特級)292部及び水酸化ナトリウム3.21部を仕込み、容器内を十分に窒素置換した後、密閉し、100℃に昇温した。エチレンオキシド4210部を100℃で1時間かけて吹き込み反応した後、180℃に昇温し180℃で更にエチレンオキシド4210部を1時間かけて吹き込み反応した。その後180℃で1時間熟成した後、25℃に冷却した。温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に内容物を移し替え、ハイドロキノン13.7部、硫酸91.5部、メタクリル酸1960部及びトルエン1990部を仕込み、115℃に昇温した。この温度で、生成水分離器に生成水が分離しなくなるまで、反応を継続した後、0.1kPa、115℃でトルエンを留去した。次いで25℃まで冷却して、メトキシポリエチレングリコール(付加モル数21モル)モノメタクリレート{ビニルモノマー(B1)}を得た。

- [0046] <製造例2>

「メタノール292部」、「エチレンオキシド4210部」及び「エチレンオキシド4210部」を、「ブタノール637部」、「エチレンオキシド12045部」及び「エチレンオキシド28105部」に変更したこと以外は製造例1と同様にして、ブトキシポリエチレングリコール(付加モル数100モル)モノメタクリレート{ビニルモノマー(B2)}を得た。

[0047] <製造例3>

「メタノール292部」、「エチレンオキシド4210部」、「エチレンオキシド4210部」及び「メタクリル酸1960部」を、「デカノール1347部」、「エチレンオキシド6010部」、「エチレンオキシド6010部」及び「アクリル酸1640部」に変更したこと以外は製造例1と同様にして、デシルオキシポリエチレングリコール(付加モル数30モル)モノアクリレート{ビニルモノマー(B3)}を得た。

[0048] <製造例4>

「エチレンオキシド4210部」及び「エチレンオキシド4210部」を、「エチレンオキシド40100部」及び「エチレンオキシド40100部」に変更したこと以外は製造例1と同様にして、メトキシポリエチレングリコール(付加モル数200モル)モノメタクリレート{ビニルモノマー(B4)}を得た。

[0049] <製造例5>

「メタノール292部」、「エチレンオキシド4210部」及び「エチレンオキシド4210部」を、「ドデカノール1583部」、「エチレンオキシド5010部」及び「エチレンオキシド5010部」に変更したこと以外は製造例1と同様にして、ドデシルオキシポリエチレングリコール(付加モル数25モル)モノメタクリレート{ビニルモノマー(B5)}を得た。

[0050] <製造例6>

「エチレンオキシド4210部」及び「エチレンオキシド4210部」を、「エチレンオキシド2008部」及び「エチレンオキシド3212部」に変更したこと以外は製造例1と同様にして、メトキシポリエチレングリコール(付加モル数13モル)モノメタクリレート{ビニルモノマー(B6)}を得た。

[0051] <製造例7>

「エチレンオキシド4210部」及び「エチレンオキシド4210部」を、「エチレンオキシド4015部」及び「エチレンオキシド0部」に変更したこと以外は製造例1と同様にして、メトキシポリエチレングリコール(付加モル数10モル)モノメタクリレート{ビニルモノマー(B7)}を得た。

[0052] <製造例8>

「エチレンオキシド4210部」及び「エチレンオキシド4210部」を、「エチレンオキシド1

600部」及び「エチレンオキシド1600部」に変更したこと以外は製造例1と同様にして、メキシポリエチレングリコール(付加モル数8モル)モノメタクリレート{ビニルモノマー(B8)}を得た。

[0053] <製造例9>

「メタノール292部」、「エチレンオキシド4210部」及び「エチレンオキシド4210部」を、「オクタデカノール2293部」、「エチレンオキシド40050部」及び「エチレンオキシド34034部」に変更したこと以外は製造例1と同様にして、オクタデシルオキシポリエチレングリコール(付加モル数185モル)モノメタクリレート{ビニルモノマー(B9)}を得た。

[0054] <製造例10>

「メタノール292部」、「エチレンオキシド4210部」及び「エチレンオキシド4210部」を、「プロパノール519部」、「エチレンオキシド1205部」及び「エチレンオキシド0部」に変更したこと以外は製造例1と同様にして、プロポキシポリエチレングリコール(付加モル数3モル)モノメタクリレート{ビニルモノマー(B10)}を得た。

[0055] 分散剤の実施例及び比較例:

(A)としてメタクリル酸又はアクリル酸を使用し、ビニルポリマー(B)として上記製造例で得られたビニルモノマー(B1)～(B10)又はメタクリル酸ヒドロキシエチル(B11)を使用し、必要に応じて他のビニルモノマー(C)としてメタクリル酸メチル(C1)又はアクリル酸エチル(C2)を使用して重合を行った。これらを実施例1～17及び比較例1～2の分散剤とした。なお、実施例1～3、5～7、8、9及び11～17では、重合後に中和剤を加えて塩を形成させてビニルポリマー水溶液を製造した。詳細は以下の通りである。

[0056] <実施例1>

反応容器に、水425部及びイソプロピルアルコール(以後、IPAと略す)225部を仕込み、窒素置換した後、82℃に昇温し、攪拌下環流させながら(環流は熟成終了まで継続)、メタクリル酸62.8部[80モル%{「モル%」は、(A)及び(B)の合計モル数に基づく含有量を意味し、以下同様である。}]及びビニルモノマー(B1)187.2部(20モル%)を混合したモノマー溶液と、重合開始剤としての過硫酸ナトリウム5%水溶

液100.0部とを同時に3時間かけて滴下して重合反応した。引き続き、82℃で2時間熟成した後、82℃でIPAを留去した。その後40℃まで冷却し、40℃で10分間かけて中和剤としてのトリエタノールアミン87.0部(80モル%)を加えて中和した後、25℃まで冷却した。下記の方法によってビニルポリマー水溶液の濃度を測定した後、水を加えて、ビニルポリマー[P1]30%及び水70%からなる分散剤[D1]を得た。ビニルポリマー[P1]のM_w(下記方法による)は290,000であった。

[0057] <ビニルポリマー水溶液中のビニルポリマーの含有量の測定方法>

ビニルポリマー水溶液約2gを、ガラス製シャーレ内に採取し正確に秤量した。このガラス製シャーレを105℃の循環乾燥機で1時間加熱した後、循環乾燥機から取り出し、デシケータ内に入れて25℃まで冷却した。採取したビニルポリマー水溶液の重量に対するガラス製シャーレ上に残っている残さの重量の百分率(%)を計算し、ビニルポリマーの含有量(%)とした。

[0058] <M_wの測定方法>

測定機器 :Waters社製 GPCシステム(ポンプ:Model510、検出器:waters410)

溶離液 :種類 水/メタノール(70/30(体積比))+酢酸ナトリウム{5g/リットル(対水/メタノール)} 流速 1.0(ml/min)

カラム :TSKGel G3000PWXL及びTSKGel G50000PWXL 7.8mL. D×30cm

カラム温度 :40℃

標準物質 :ポリエチレングリコール{M_w:2.4×10⁴、5.0×10⁴、1.07×10⁵、2.5×10⁵、5.4×10⁵、9.0×10⁵(東ソー株式会社製 TSK標準ポリエチレンオキシド SE-2、SE-5、SE-8、SE-30、SE-70、SE-150)}

[0059] <実施例2~17及び比較例1~2>

「水425部及びイソプロピルアルコール225部」、「メタクリル酸62.8部」、「ビニルモノマー(b1)187.2部」、「過硫酸ナトリウム5%水溶液100.0部」及び「トリエタノールアミン87.0部」を、表1、表2又は表3に記載した「溶剤」、「メタクリル酸」、「アクリル酸」、「(B)」、「(C)」、「重合開始剤」、「中和剤」(それぞれ、対応する使用量)に変更し

たこと以外は実施例1と同様にして、実施例2～17の分散剤[D2]～[D17]、及び比較例1～2の分散剤[X1]～[X2]を得た。

これらの分散剤に含まれるビニルポリマー[P2]～[P19]のMwの測定結果を表1～表3に示す。なお、表中のSPSは過硫酸ナトリウム5%水溶液、TEAはトリエタノールアミン、及びNH₄はアンモニア28%水溶液を表す。

[0060] <比較例3～5>

比較例3～5の分散剤としては、下記の市販品[X3]～[X5]を使用した。

[X3]:ステアリン酸ナトリウム

[X4]:オレイン酸

[X5]:非イオン性活性剤「ニューポール50HB-400」(三洋化成工業(株)製、直鎖アルコールのエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド付加物)

[0061] [表1]

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
分散剤	[D1]	[D2]	[D3]	[D4]	[D5]	[D6]	[D7]	[D8]
ビニルポリマー(P)	[P1]	[P2]	[P3]	[P4]	[P5]	[P6]	[P7]	[P8]
メタクリル酸 (部)	62.8	22.5	-	49.9	-	80.5	50.6	62.7
アクリル酸 (部)	-	-	39.3	-	34.6	-	-	-
ビニルポリマー (B) (部)	187.2	-	210.7	-	-	-	-	187.3
B2	-	227.5	-	-	-	-	-	-
B3	-	-	-	200.1	213.6	-	-	-
B4	-	-	-	-	-	169.5	-	-
B5	-	-	-	-	-	-	199.4	-
B6	-	-	-	-	-	-	-	-
B7	-	-	-	-	-	-	-	-
B8	-	-	-	-	-	-	-	-
B9	-	-	-	-	-	-	-	-
B10	-	-	-	-	-	-	-	-
B11	-	-	-	-	1.7	-	-	-
他のビニルポリマー (C) (部)	-	-	-	-	-	-	-	-
C2	-	-	-	-	-	-	-	-
重合開始剤 (部)	100	70	120	100	120	80	100	120
中和剤 (部)	87	31.2	63.3	-	47.9	111.6	70.2	-
NH4	-	-	-	-	-	-	-	-
水	425	448	350	355	348	440	422	415
IPA	225	232	280	295	282	230	228	215
A	80	84	72	82	76	98	80	80
B	20	16	28	18	24	2	20	20
C	0	0	0	0	0	0	0	0
Mw (×10 ³)	290	315	212	248	196	254	235	205

[0062] [表2]

		実 施 例									
		9	10	11	12	13	14	15			
分散剤		[D9]	[D10]	[D11]	[D12]	[D13]	[D14]	[D15]			
ビニルポリマー(P)		[P9]	[P10]	[P11]	[P12]	[P13]	[P14]	[P15]			
A	メタクリル酸 (部)	198.3	16	84.7	51.6	48	76.1	49.0			
	アクリル酸 (部)	-	-	-	-	-	-	-			
	ビニルモノマー (B) (部)	-	-	-	-	-	-	-			
	B1	-	-	-	-	-	-	-			
	B2	-	-	-	-	-	-	-			
	B3	-	-	-	-	-	-	-			
	B4	-	-	-	-	-	-	-			
	B5	-	-	-	-	-	-	-			
	B6	-	-	165.3	-	202	-	-			
	B7	51.7	234	-	188.4	-	-	-			
	B8	-	-	-	-	-	171.4	-			
他のビニルモノマー (C) (部)	B9	-	-	-	-	-	-	201.0			
	B10	-	-	-	-	-	-	-			
	B11	-	-	-	10	-	-	-			
	C1	-	-	-	-	-	2.6	-			
	C2	-	-	-	-	-	-	-			
	重合開始剤 (部)	70	75	100	100	150	70	70			
	中和剤 (部)	-	-	117.4	71.5	66.5	118.7	72.2			
	NH4	112	-	-	-	-	-	-			
	水	442	435	422	430	350	470	470			
	IPA	238	240	228	220	250	210	210			
	A	96	30	80	56	65	70	96			
ビニルポリマーの組成 [モル% (対A+B)]	B	4	70	20	44	35	30	4			
	C	0	0	0	0	0	2	0			
	Mw ($\times 10^3$)	270	210	214	240	45	89	206			

[0063] [表3]

		実施例		比較例	
		16	17	1	2
分散剤		[D16]	[D17]	[X1]	[X2]
ビニルポリマー(P)		[P16]	[P17]	[P18]	[P19]
メタクリル酸 (部)	A	123.3	218.4	0	0
アクリル酸 (部)		—	—	—	—
ビニルモノマー (B) (部)	B1	—	—	—	—
	B2	—	—	250	—
	B3	—	—	—	—
	B4	—	—	—	—
	B5	—	—	—	—
	B6	—	—	—	—
	B7	—	—	—	—
	B8	—	—	—	250
	B9	—	—	—	—
	B10	122.8	—	—	—
	B11	—	31.6	—	—
他のビニルモノマー (C) (部)	C1	—	—	—	—
	C2	3.8	—	—	—
重合開始剤 (部)	SPS	150	120	70	150
中和剤 (部)	TEA	181.6	302.7	—	—
	NH4	—	—	—	—
溶剤 (部)	水	404	420	484	220
	IPA	196	210	196	380
ビニルポリマーの組成 [モル%(対A+B)]	A	75	90	0	0
	B	25	10	100	100
	C	2	0	0	0
Mw (×10 ³)		64	108	220	52

[0064] <実施例18～34及び比較例6～10>

上記分散剤を使用して、以下のように、実施例18～34及び比較例6～10のセラミック混練組成物を製造した。

[0065] セラミック粒子としての炭化珪素粉末(体積平均粒径30 μ m)100部、及びバインダーとしてのメチルセルローズ(「メトローズ90SH-30000」、信越化学工業製)5部をハイシェアーミキサーでドライブレンドした後(25℃)、水16.0部と上記分散剤[D1]～[D17]若しくは[X1]～[X2]を3.3部(又は上記分散剤[X3]～[X5]1.0部)とを混合し、ニーダーで25℃で混練してセラミック混練組成物を得た。

[0066] <セラミック混練組成物の評価>

(1) 押出成形時の押出負荷

上記のセラミック混練組成物を、筒先に7.5mm ϕ の口金が付いた12mm ϕ のピストンに詰め込み、押出速度5.0mm/s又は10.0mm/sでピストンを押出すことで押出成形体を得た。この際、ピストンにかかる荷重を測定し、その最大値を押出成形時

の押出負荷(MPa)として表4に示した。

(2) セラミック混練組成物の硬さ

押出速度10.0mm/sで押出試験した場合のピストン内に残ったセラミック混練組成物を取り出し、その表面に測定用探針が垂直になるようにして、NGK式硬度計(日本ガイシ製)を用いて硬度を測定した。

上記の方法で異なる箇所について10回測定し、この算術平均値をセラミック混練組成物の硬さとした。

結果を表4に示す。

(3) 押出成形体の表面状態

上記の(1)で得られた押出成形体の表面状態を目視で観察し、下記の評価基準で評価した。結果を表4に示す。

◎:表面が平滑である

○:表面の一部に平滑でない部分がある

△:表面の一部に平滑でない部分があり、かつ一部にひび割れが発生している

×:表面が平滑でなく、全体にひび割れが発生している

(4) セラミック製品の表面状態

上記の(1)で得られた押出成形体を長さ50mmに切断し、1200℃の電気炉で5時間加熱・焼成した後に、室温(約25℃)まで冷却し、得られたセラミック製品の表面状態を目視で観察し、上記(3)と同様の評価基準で評価した。結果を表4に示す。

[0067] [表4]

	使用した分散剤	分散剤に含まれるビニルポリマー	セラミック混練組成物の硬さ	押出速度5mm/s			押出速度10mm/s		
				押出負荷(MPa)	押出成形体の状態	セラミック製品の表面状態	押出負荷(MPa)	押出成形体の状態	セラミック製品の表面状態
実施例	[D1]	[P1]	9	0.5	◎	◎	0.6	◎	◎
	[D2]	[P2]	9	0.5	◎	◎	0.6	◎	◎
	[D3]	[P3]	9	0.5	◎	◎	0.6	◎	◎
	[D4]	[P4]	9	0.5	◎	◎	0.7	◎	○
	[D5]	[P5]	11	1.0	○	○	1.3	○	△
	[D6]	[P6]	10	0.7	◎	○	1.0	○	○
	[D7]	[P7]	9	0.5	◎	◎	0.6	◎	◎
	[D8]	[P8]	10	0.8	◎	○	1.0	○	○
	[D9]	[P9]	11	1.0	○	○	1.1	○	○
	[D10]	[P10]	11	0.9	○	○	1.0	○	○
	[D11]	[P11]	9	0.5	◎	◎	0.7	◎	○
	[D12]	[P12]	12	1.3	○	△	1.5	○	△
	[D13]	[P13]	9	0.5	◎	◎	0.6	◎	◎
	[D14]	[P14]	11	1.0	○	○	1.2	○	△
	[D15]	[P15]	9	0.6	◎	◎	0.7	◎	◎
	[D16]	[P16]	10	0.7	◎	○	1.1	○	○
	[D17]	[P17]	12	1.6	○	△	1.8	○	△
比較例	[X1]	[P18]	14	2.0	△	△	2.2	△	×
	[X2]	[P19]	13	1.9	△	△	2.0	△	×
	[X3]	—	15	2.1	×	×	2.3	×	×
	[X4]	—	15	2.2	×	×	2.4	×	×
	[X5]	—	13	1.9	△	△	2.1	△	×

[0068] 表4に示した様に、本発明の分散剤を使用すると、押出負荷が小さく、押出成形体及びセラミック製品の表面外観も良好であった。本発明の分散剤の効果により、セラミック等を含有する組成物の粘着性が低下しダイス内での滑りが良くなっているため潤

滑性が良好となっていると推察する。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明の分散剤は、セラミック押出成形用分散剤として好適に利用できる。

請求の範囲

- [1] セラミック混練組成物を押出成形する工程を含むセラミック製品の製造方法において前記セラミック混練組成物に使用される分散剤であつて、
(メタ)アクリル酸(塩)(A)及び
一般式(1)

$$R^1-O-(AO)_p-X \quad (1)$$
{式中、 R^1 は(メタ)アクリロイル基、Oは酸素原子、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、pは1～200の数、Xは水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表す。}
で表されるビニルモノマー(B)
を構成単量体単位として含むビニルポリマー(P)を含有することを特徴とする分散剤。
。
- [2] 前記ビニルポリマー(P)が、前記(メタ)アクリル酸(塩)(A)及び前記ビニルモノマー(B)の合計モル数に基づいて、前記(メタ)アクリル酸(塩)(A)30～98モル%及び前記ビニルモノマー(B)2～70モル%を構成単量体単位として含む請求項1記載の分散剤。
- [3] 前記(メタ)アクリル酸(塩)(A)が、(メタ)アクリル酸アンモニウム塩及び(メタ)アクリル酸有機アミン塩からなる群から選ばれる1種以上である請求項1又は2記載の分散剤。
。
- [4] セラミック粒子、バインダー、請求項1～3のいずれかに記載の分散剤及び水を含有することを特徴とするセラミック混練組成物。
- [5] セラミック混練組成物の重量に基づいて、60～90重量%のセラミック粒子、2～20重量%のバインダー、0.05～10重量%の分散剤及び5～37.5重量%の水を含有する請求項4記載のセラミック混練組成物。
- [6] 請求項1～3のいずれかに記載の分散剤を使用することを特徴とするセラミック混練組成物の押出成形方法。
- [7] 前記セラミック混練組成物の押出し速度が2～50mm/sである請求項6記載の押出成形方法。
- [8] 請求項6又は7記載の押出成形方法により押出成形体を得る工程と、前記押出成形

体を焼成する工程とを含むセラミック製品の製造方法。

- [9] 請求項8記載の製造方法で得られたセラミック製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/632(2006.01) i, B28B3/20(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)

C04B35/00-35/84, B28B3/20-3/26, B01F17/00-17/56

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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	JP 2005-46781 A (Kao Corp.),	1-9
Y	24 February, 2005 (24.02.05), Claims; Par. Nos. [0004], [0010] to [0014], [0016], [0025], [0035] (Family: none)	1-9
Y	JP 2007-9165 A (Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG.), 18 January, 2007 (18.01.07), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0011], [0021] to [0023], [0029] & US 2007/0004826 A1 Claims 1 to 4; Par. Nos. [0014] to [0020], [0031] to [0033], [0039] & WO 2007/003269 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
09 October, 2008 (09.10.08)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2008 (21.10.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063031

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-268959 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims; Par. Nos. [0011], [0014], [0015] (Family: none)	1-9
Y	JP 7-10943 A (Lion Corp.), 13 January, 1995 (13.01.95), Claims; Par. Nos. [0001], [0013] (Family: none)	1-9
A	JP 7-25665 A (NOF Corp.), 27 January, 1995 (27.01.95), Claims (Family: none)	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. C04B35/632 (2006.01) i, B28B3/20 (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. C04B35/00-35/84, B28B3/20-3/26, B01F17/00-17/56

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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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	JP 2005-46781 A (花王株式会社) 2005.02.24, 特許請求の範囲, [0004], [0010]-[0014], [0016], [0025], [0035] (ファミリーなし)	1-9 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

0 9 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 0 . 2 0 0 8

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)

永田 史泰

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

4 T

3 0 2 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-9165 A (ヴォルフ セルロシックス ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディート ゲゼルシャフト) 2007. 01. 18, 請求項 1-4, [0011], [0021]-[0023], [0029] & US 2007/0004826 A1, 請求項 1-4, [0014]-[0020], [0031]-[0033], [0039] & WO 2007/003269 A1	1-9
Y	JP 11-268959 A (株式会社村田製作所) 1999. 10. 05, 特許請求の範囲, [0011], [0014], [0015] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 7-10943 A (ライオン株式会社) 1995. 01. 13, 特許請求の範囲, [0001], [0013] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 7-25665 A (日本油脂株式会社) 1995. 01. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9