

(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
2012年10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/131914 A1

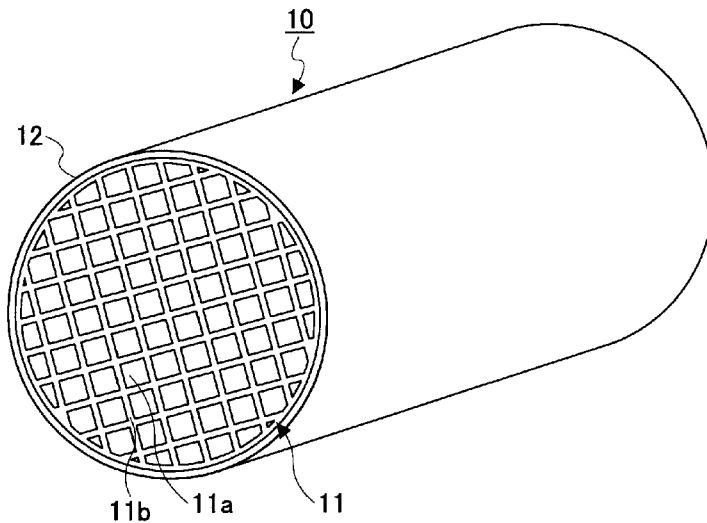
- (51) 国際特許分類:
C04B 38/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057855
- (22) 国際出願日: 2011年3月29日(29.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 國枝 雅文 (KUNIEDA, Masafumi) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北事業場内 Gifu (JP). 藤田 祐基 (FUJITA, Yuki) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北事業場内 Gifu (JP). 佐藤 寛樹 (SATO, Hiroki) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北事業場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITOH, Tadahiko); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 16階 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, 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, IS, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE AND EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及び排ガス浄化装置

[図1]



(57) Abstract: This honeycomb structure has a honeycomb unit that contains β zeolite, a phosphate zeolite, and an inorganic binder and that has a plurality of through-holes that are provided in parallel in the lengthwise direction separated by partitions. The β zeolite has an average particle size of secondary particles of 0.5-5 μm inclusive, the phosphate zeolite has an average particle size of primary particles of 0.5-5 μm inclusive, and the ratio of the mass of the phosphate zeolite to the total mass of the β zeolite and the phosphate zeolite is 5-35% inclusive.

(57) 要約: 本発明のハニカム構造体は、 β 型ゼオライト、リン酸塩系ゼオライト及び無機バインダを含み、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されているハニカムユニットを有するハニカム構造体であって、前記 β 型ゼオライトは、二次粒子の平均粒径が0.5 μm 以上5 μm 以下であり、前記リン酸塩系ゼオライトは、一次粒子の平均粒径が0.5 μm 以上5 μm 以下であり、前記 β 型ゼオライト及び前記リン酸

塩系ゼオライトの総質量に対する前記リン酸塩系ゼオライトの質量の比が5%以上35%以下である。

WO 2012/131914 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ハニカム構造体及び排ガス浄化装置

技術分野

[0001] 本発明は、ハニカム構造体及び排ガス浄化装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、自動車の排ガスを浄化するシステムの一つとして、アンモニアを用いて、 NO_x を窒素と水に還元するSCR（選択触媒還元）システムが知られている。

[0003] また、SCRシステムにおいて、アンモニアを吸着する材料として、ゼオライトが知られている。

[0004] 特許文献1には、ゼオライトと、無機繊維及び／又はウスカと、無機バインダを含むハニカムユニットを有するハニカム構造体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第06／137149号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に開示されているハニカム構造体よりも NO_x の浄化性能がさらに優れるハニカム構造体が求められている。このため、ハニカム構造体を構成するハニカムユニットの材料として、 NO_x の浄化性能に優れるSAPO（シリコアルミノホスフェート）等のリン酸塩系ゼオライトを用いることが考えられる。

[0007] SAPOは、水が吸着又は吸着した水が脱離することにより、格子定数に変化して収縮又は膨張するという特性を有する。このため、SAPOを含むハニカムユニットに水が吸着又はハニカムユニットに吸着した水が脱離すると、ハニカムユニットが収縮又は膨張して破損しやすいという問題がある。

[0008] 本発明は、上記の従来技術が有する問題に鑑み、 NO_x の浄化性能に優れ

、ハニカムユニットに水が吸着又はハニカムユニットに吸着した水が脱離しても、ハニカムユニットが収縮又は膨張することによる破損を抑制することが可能なハニカム構造体及び該ハニカム構造体を有する排ガス浄化装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明のハニカム構造体は、 β 型ゼオライト、リン酸塩系ゼオライト及び無機バインダを含み、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されているハニカムユニットを有するハニカム構造体であって、前記 β 型ゼオライトは、二次粒子の平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記リン酸塩系ゼオライトは、一次粒子の平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記 β 型ゼオライト及び前記リン酸塩系ゼオライトの総質量に対する前記リン酸塩系ゼオライトの質量の比が5%以上35%以下である。
- [0010] 前記 β 型ゼオライトの二次粒子の平均粒径に対する前記リン酸塩系ゼオライトの一次粒子の平均粒径の比が 0.25 以上 4.0 以下であることが望ましい。
- [0011] 前記リン酸塩系ゼオライトは、SAPOであることが望ましい。
- [0012] 前記SAPOは、SAPO-34であることが望ましい。
- [0013] 前記 β 型ゼオライト及び前記リン酸塩系ゼオライトの少なくとも一方は、銅イオン及び/又は鉄イオンによりイオン交換されていることが望ましい。
- [0014] 前記無機バインダは、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト、アタパルジャイト及びベーマイトからなる群より選択される一種以上に含まれる固形分であることが望ましい。
- [0015] 前記ハニカムユニットは、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質からなる群より選択される一種以上をさらに含むことが望ましい。
- [0016] 前記無機繊維は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム及びホウ酸アルミニウムからなる群より選択される一種以上であり、前記鱗片状物質は、ガラス、白雲母、アルミナ及びシリカから

なる群より選択される一種以上であり、前記テトラポット状物質は、酸化亜鉛であり、前記三次元針状物質は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム及びペーライトからなる群より選択される一種以上であることが望ましい。

[0017] 本発明のハニカム構造体は、複数の前記ハニカムユニットを有することが望ましい。

[0018] 本発明の排ガス浄化装置は、本発明のハニカム構造体を有する。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、 NO_x の浄化性能に優れ、ハニカムユニットに水が吸着又はハニカムユニットに吸着した水が脱離しても、ハニカムユニットが収縮又は膨張することによる破損を抑制することが可能なハニカム構造体及び該ハニカム構造体を有する排ガス浄化装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明のハニカム構造体の一例を示す斜視図である。

[図2]本発明の排ガス浄化装置の一例を示す断面図である。

[図3]本発明のハニカム構造体の他の例を示す斜視図である。

[図4]図3のハニカム構造体を構成するハニカムユニットを示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0021] 次に、本発明を実施するための形態を図面と共に説明する。

[0022] 図1に、本発明のハニカム構造体の一例を示す。ハニカム構造体10は、 β 型ゼオライト、リン酸塩系ゼオライト及び無機バインダを含み、複数の貫通孔11aが隔壁11bを隔てて長手方向に並設されている単一のハニカムユニット11を有する。また、ハニカムユニット11の両端面を除く外周面に外周コート層12が形成されている。

[0023] β 型ゼオライトは、二次粒子の平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である。 β 型ゼオライトの二次粒子の平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、ハニカムユニット11の隔壁11bの内部まで排ガスが侵入しにくくなって、 β 型ゼオライ

ト、リン酸塩系ゼオライトがNO_xの浄化に有効に利用されなくなる。一方、β型ゼオライトの二次粒子の平均粒径が5 μmを超えると、ハニカムユニット11中の気孔の数が少なくなるため、ハニカムユニット11の隔壁11bの内部まで排ガスが侵入しにくくなり、β型ゼオライト、リン酸塩系ゼオライトがNO_xの浄化に有効に利用されなくなる。

[0024] β型ゼオライトの一次粒子の平均粒径は、0.01~0.1 μmであることが好ましい。

[0025] リン酸塩系ゼオライトとしては、特に限定されないが、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-34等のSAPO（シリコアルミノホスフェート）；MeAPO（メタロアルミノホスフェート）；MeAPSO（金属骨格置換シリコアルミノホスフェート）等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、NO_xの浄化性能に優れるため、SAPOが好ましく、SAPO-34がより好ましい。

[0026] リン酸塩系ゼオライトの一次粒子の平均粒径は、0.5~5 μmである。リン酸塩系ゼオライトの一次粒子の平均粒径が0.5 μm未満であると、ハニカムユニット11の隔壁11bの内部まで排ガスが侵入しにくくなって、β型ゼオライト、リン酸塩系ゼオライトがNO_xの浄化に有効に利用されなくなる。一方、リン酸塩系ゼオライトの一次粒子の平均粒径が5 μmを超えると、ハニカムユニット11中の気孔の数が少なくなるため、ハニカムユニット11の隔壁11bの内部まで排ガスが侵入しにくくなり、β型ゼオライト、リン酸塩系ゼオライトがNO_xの浄化に有効に利用されなくなる。

[0027] β型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトの総質量に対するリン酸塩系ゼオライトの質量の比は、5~35%であり、15~25%が好ましい。β型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトの総質量に対するリン酸塩系ゼオライトの質量の比が5%未満であると、NO_xの浄化性能が低下する。一方、β型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトの総質量に対するリン酸塩系ゼオライトの質量の比が35%を超えると、ハニカムユニット11に水が吸着又はハニカムユニット11に吸着した水が脱離すると、ハニカムユニット11が

収縮又は膨張することにより破損しやすくなる。

- [0028] ハニカムユニット 11 は、リン酸塩系ゼオライトの周囲に β 型ゼオライトが存在するため、ハニカムユニット 11 に水が吸着又はハニカムユニット 11 に吸着した水が脱離しても、ハニカムユニット 11 が収縮又は膨張することによる破損を抑制することができる。具体的には、ハニカムユニット 11 に水が吸着又はハニカムユニット 11 に吸着した水が脱離すると、リン酸塩系ゼオライトが収縮又は膨張するが、 β 型ゼオライトが存在するため、リン酸塩系ゼオライトの収縮又は膨張を緩和することができる。また、 β 型ゼオライトも NO_x の浄化性能を有するため、ハニカムユニット 11 が β 型ゼオライトを含んでも、ハニカム構造体 10 は、 NO_x の浄化性能を維持することができる。
- [0029] β 型ゼオライトの二次粒子の平均粒径に対するリン酸塩系ゼオライトの一次粒子の平均粒径の比は、0.25~4.0 であることが好ましく、0.8~1.2 がより好ましい。 β 型ゼオライトの二次粒子の平均粒径に対するリン酸塩系ゼオライトの一次粒子の平均粒径の比が 0.25 未満である場合又は 4.0 を超える場合は、ハニカムユニット 11 に水が吸着又はハニカムユニット 11 に吸着した水が脱離した場合に、ハニカムユニット 11 が収縮又は膨張することによる破損を抑制する効果が低下する。
- [0030] β 型ゼオライトは、 NO_x の浄化性能が向上するため、銅イオン及び／又は鉄イオンによりイオン交換されていることが好ましい。
- [0031] 銅イオン及び／又は鉄イオンによりイオン交換されている β 型ゼオライトは、イオン交換量が 1.0~5.0 質量% であることが好ましい。
- [0032] なお、 β 型ゼオライトをイオン交換する金属イオンとしては、銅イオン及び／又は鉄イオンに限定されず、 NO_x の浄化性能を向上させることが可能な遷移金属イオン等が挙げられる。
- [0033] リン酸塩系ゼオライトは、 NO_x の浄化性能が向上するため、銅イオン及び／又は鉄イオンによりイオン交換されていることが好ましい。
- [0034] 銅イオン及び／又は鉄イオンによりイオン交換されているリン酸塩系ゼオ

ライトは、イオン交換量が1.0～5.0質量%であることが好ましい。

[0035] なお、リン酸塩系ゼオライトをイオン交換する金属イオンとしては、銅イオン及び／又は鉄イオンに限定されず、NO_xの浄化性能を向上させることが可能な遷移金属イオン等が挙げられる。

[0036] ハニカムユニット11は、見掛けの体積当たりのβ型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトの含有量が230～400g/Lであることが好ましい。ハニカムユニット11の見掛けの体積当たりのβ型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトの含有量が230g/L未満であると、NO_xの浄化性能を向上させるためにハニカムユニット11の見掛けの体積を大きくする必要がある。一方、ハニカムユニット11の見掛けの体積当たりのβ型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトの含有量が400g/Lを超えると、ハニカムユニット11の強度が不十分になったり、ハニカムユニット11の開口率が小さくなったりする。

[0037] ハニカムユニット11に含まれる無機バインダとしては、特に限定されないが、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト、アタパルジャイト、ベーマイト等に含まれる固形分が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0038] ハニカムユニット11中の無機バインダの含有量は、5～30質量%であることが好ましく、10～20質量%がより好ましい。ハニカムユニット11中の無機バインダの含有量が5質量%未満であると、ハニカムユニット11の強度が低下する。一方、ハニカムユニット11中の無機バインダの含有量が30質量%を超えると、ハニカムユニット11を押出成形することが困難になる。

[0039] ハニカムユニット11は、強度を向上させるために、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質からなる群より選択される一種以上をさらに含むことが好ましい。

[0040] ハニカムユニット11に含まれる無機繊維を構成する材料としては、特に限定されないが、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス

、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0041] ハニカムユニット11に含まれる無機繊維のアスペクト比は、2~1000であることが好ましく、5~800がより好ましく、10~500がさらに好ましい。ハニカムユニット11に含まれる無機繊維のアスペクト比が2未満であると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が小さくなる。一方、ハニカムユニット11に含まれる無機繊維のアスペクト比が1000を超えると、ハニカムユニット11を押出成形する際に金型に目詰まり等が発生したり、無機繊維が折れて、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が小さくなったりする。

[0042] 鱗片状物質は、平たい物質を意味し、厚さが0.2~5.0 μm であることが好ましく、最大長さが10~160 μm であることが好ましく、厚さに対する最大長さの比が3~250であることが好ましい。

[0043] ハニカムユニット11に含まれる鱗片状物質を構成する材料としては、特に限定されないが、ガラス、白雲母、アルミナ、シリカ等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0044] テトラポット状物質は、針状部が三次元に延びている物質を意味し、針状部の平均針状長さが5~30 μm であることが好ましく、針状部の平均径が0.5~5.0 μm であることが好ましい。

[0045] ハニカムユニット11に含まれるテトラポット状物質を構成する材料としては、特に限定されないが、酸化亜鉛等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0046] 三次元針状物質は、針状部同士がそれぞれの針状部の中央付近でガラス等の無機化合物により結合されている物質を意味し、針状部の平均針状長さが5~30 μm であることが好ましく、針状部の平均径が0.5~5.0 μm であることが好ましい。

[0047] また、三次元針状物質は、複数の針状部が三次元に連なってもよく、針状部の直径が0.1~5.0 μm であることが好ましく、長さが0.3~

30.0 μm であることが好ましく、直径に対する長さの比が1.4~50.0であることが好ましい。

[0048] ハニカムユニット11に含まれる三次元針状物質を構成する材料としては、特に限定されないが、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、ベーマイト等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0049] ハニカムユニット11中の無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質の含有量は、3~50質量%であることが好ましく、3~30質量%がより好ましく、5~20質量%がさらに好ましい。ハニカムユニット11中の無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質の含有量が3質量%未満であると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が小さくなる。一方、ハニカムユニット11中の無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質の含有量が50質量%を超えると、ハニカムユニット11中の β 型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトの含有量が低下して、 NO_x の浄化性能が低下する。

[0050] ハニカムユニット11は、気孔率が20~50%であることが好ましい。ハニカムユニット11の気孔率が20%未満であると、ハニカムユニット11の隔壁11bの内部まで排ガスが侵入しにくくなって、 β 型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトが NO_x の浄化に有効に利用されなくなる。一方、ハニカムユニット11の気孔率が50%を超えると、ハニカムユニット11の強度が不十分となる。

[0051] なお、ハニカムユニット11の気孔率は、水銀圧入法を用いて測定することができる。

[0052] ハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の開口率が50~75%であることが好ましい。ハニカムユニット11の長手方向に垂直な断面の開口率が50%未満であると、 β 型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトが NO_x の浄化に有効に利用されなくなる。一方、ハニカムユニット11の長手方向に垂直な断面の開口率が75%を超えると、ハニカムユニット11の強

度が不十分となる。

- [0053] ハニカムユニット 11 は、長手方向に垂直な断面の貫通孔 11 a の密度が 31 ~ 155 個/cm²であることが好ましい。ハニカムユニット 11 の長手方向に垂直な断面の貫通孔 11 a の密度が 31 個/cm²未満であると、β 型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトと排ガスが接触しにくくなって、NO_x の浄化性能が低下する。一方、ハニカムユニット 11 の長手方向に垂直な断面の貫通孔 11 a の密度が 155 個/cm²を超えると、ハニカム構造体 10 の圧力損失が増大する。
- [0054] ハニカムユニット 11 の隔壁 11 b の厚さは、0.1 ~ 0.4 mm であることが好ましく、0.1 ~ 0.3 mm がより好ましい。ハニカムユニット 11 の隔壁 11 b の厚さが 0.1 mm 未満であると、ハニカムユニット 11 の強度が低下する。一方、ハニカムユニット 11 の隔壁 11 b の厚さが 0.4 mm を超えると、ハニカムユニット 11 の隔壁 11 b の内部まで排ガスが侵入しにくくなって、β 型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトが NO_x の浄化に有効に利用されなくなる。
- [0055] 外周コート層 12 は、厚さが 0.1 ~ 2.0 mm であることが好ましい。外周コート層 12 の厚さが 0.1 mm 未満であると、ハニカム構造体 10 の強度を向上させる効果が不十分になる。一方、外周コート層 12 の厚さが 2.0 mm を超えると、ハニカム構造体 10 の単位体積当たりの β 型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトの含有量が低下して、NO_x の浄化性能が低下する。
- [0056] ハニカム構造体 10 の形状としては、円柱状に限定されず、角柱状、楕円柱状、長円柱状、丸面取りされている角柱状（例えば、丸面取りされている三角柱状）等が挙げられる。
- [0057] 貫通孔 11 a の形状としては、四角柱状に限定されず、三角柱状、六角柱状等が挙げられる。
- [0058] 次に、ハニカム構造体 10 の製造方法の一例について説明する。まず、β 型ゼオライト、リン酸塩系ゼオライト及び無機バインダを含み、必要に応じ

て、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質からなる群より選択される一種以上をさらに含む原料ペーストを用いて押出成形し、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されている円柱状のハニカム成形体を作製する。

[0059] 原料ペーストに含まれる無機バインダは、特に限定されないが、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト、アタパルジャイト、ベーマイト等として添加されており、二種以上併用してもよい。

[0060] また、原料ペーストには、有機バインダ、分散媒、成形助剤等を、必要に応じて、適宜添加してもよい。

[0061] 有機バインダとしては、特に限定されないが、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよい。なお、有機バインダの添加量は、 β 型ゼオライト、リン酸塩系ゼオライト、無機バインダ、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質の総質量に対して、1～10%であることが好ましい。

[0062] 分散媒としては、特に限定されないが、水、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0063] 成形助剤としては、特に限定されないが、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0064] 原料ペーストを調製する際には、混合混練することが好ましく、ミキサー、アトライタ等を用いて混合してもよく、ニーダー等を用いて混練してもよい。

[0065] 次に、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等の乾燥機を用いて、ハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を作製する。

[0066] さらに、ハニカム乾燥体を脱脂してハニカム脱脂体を作製する。脱脂条件は、ハニカム乾燥体に含まれる有機物の種類や量によって適宜選択すること

ができるが、400℃で2時間であることが好ましい。

- [0067] 次に、ハニカム脱脂体を焼成することにより、円柱状のハニカムユニット11を作製する。焼成温度は、600～1200℃であることが好ましく、600～1000℃がより好ましい。焼成温度が600℃未満であると、焼結が進行せず、ハニカムユニット11の強度が低くなる。一方、焼成温度が1200℃を超えると、焼結が進行しすぎて、β型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトの反応サイトが減少する。
- [0068] 次に、円柱状のハニカムユニット11の両端面を除く外周面に外周コート層用ペーストを塗布する。
- [0069] 外周コート層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダ及び無機粒子の混合物、無機バインダ及び無機繊維の混合物、無機バインダ、無機粒子及び無機繊維の混合物等が挙げられる。
- [0070] 外周コート層用ペーストに含まれる無機バインダは、特に限定されないが、シリカゾル、アルミナゾル等として添加されており、二種以上併用してもよい。中でも、シリカゾルとして添加されていることが好ましい。
- [0071] 外周コート層用ペーストに含まれる無機粒子を構成する材料としては、特に限定されないが、炭化ケイ素等の炭化物、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、熱伝導性に優れることから、炭化ケイ素が好ましい。
- [0072] 外周コート層用ペーストに含まれる無機繊維を構成する材料としては、特に限定されないが、シリカアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナが好ましい。
- [0073] 外周コート層用ペーストは、有機バインダをさらに含んでもよい。
- [0074] 外周コート層用ペーストに含まれる有機バインダとしては、特に限定されないが、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられ、二種以上併用してもよい。
- [0075] 外周コート層用ペーストは、酸化物系セラミックスの微小中空球体であるバルーン、造孔剤等をさらに含んでもよい。

- [0076] 外周コート層用ペーストに含まれるバルーンとしては、特に限定されないが、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン、ムライトバルーン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナバルーンが好ましい。
- [0077] 外周コート層用ペーストに含まれる造孔剤としては、特に限定されないが、球状アクリル粒子、グラファイト等が挙げられ、二種以上併用してもよい。
- [0078] 次に、外周コート層用ペーストが塗布されたハニカムユニット 11 を乾燥固化し、円柱状のハニカム構造体 10 を作製する。このとき、外周コート層用ペーストに有機バインダが含まれている場合は、脱脂することが好ましい。脱脂条件は、有機物の種類や量によって適宜選択することができるが、700℃で20分間であることが好ましい。
- [0079] なお、ハニカムユニット 11 又はハニカム構造体 10 を銅イオン及び／又は鉄イオンを含む水溶液中に浸漬することにより、 β 型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトをイオン交換してもよい。また、銅イオン及び／又は鉄イオンによりイオン交換されている β 型ゼオライトと、銅イオン及び／又は鉄イオンによりイオン交換されているリン酸塩系ゼオライトの少なくとも一方を含む原料ペーストを用いてもよい。
- [0080] 図 2 に、本発明の排ガス浄化装置の一例を示す。排ガス浄化装置 100 は、ハニカム構造体 10 の外周部に保持シール材 20 を配置した状態で、金属容器（シェル）30 にキャニングすることにより作製することができる。また、排ガス浄化装置 100 には、排ガスが流れる方向に対して、ハニカム構造体 10 の上流側の配管（不図示）内に、アンモニア又は分解してアンモニアを発生させる化合物を噴射する噴射ノズル等の噴射手段（不図示）が設けられている。これにより、配管を流れる排ガス中にアンモニアが添加されるため、ハニカムユニット 11 に含まれる β 型ゼオライト及びリン酸塩系ゼオライトにより、排ガス中に含まれる NO_x が還元される。
- [0081] 分解してアンモニアを発生させる化合物としては、配管内で排ガスにより

加熱されて、アンモニアを発生させることが可能であれば、特に限定されないが、貯蔵安定性に優れるため、尿素水が好ましい。

- [0082] 尿素水は、配管内で排ガスにより加熱されて、加水分解し、アンモニアが発生する。
- [0083] 図3に、本発明のハニカム構造体の他の例を示す。なお、ハニカム構造体10'は、複数の貫通孔11aが隔壁11bを隔てて長手方向に並設されているハニカムユニット11'（図4参照）が接着層13を介して複数個接着されている以外は、ハニカム構造体10と同一の構成である。
- [0084] ハニカムユニット11'は、長手方向に垂直な断面の断面積が10~200cm²であることが好ましい。ハニカムユニット11'の長手方向に垂直な断面の断面積が10cm²未満であると、ハニカム構造体10'の圧力損失が増大する。一方、ハニカムユニット11'の長手方向に垂直な断面の断面積が200cm²を超えると、ハニカムユニット11'に発生する熱応力に対する強度が不十分になる。
- [0085] なお、ハニカムユニット11'は、長手方向に垂直な断面の断面積以外は、ハニカムユニット11と同一の構成である。
- [0086] 接着層13は、厚さが0.5~2.0mmであることが好ましい。接着層13の厚さが0.5mm未満であると、ハニカムユニット11'の接着強度が不十分になる。一方、接着層13の厚さが2.0mmを超えると、ハニカム構造体10'の圧力損失が増大する。
- [0087] 次に、ハニカム構造体10'の製造方法の一例について説明する。まず、ハニカム構造体10と同様にして、四角柱状のハニカムユニット11'を作製する。次に、ハニカムユニット11'の両端面を除く外周面に接着層用ペーストを塗布して、ハニカムユニット11'を順次接着させ、乾燥固化することにより、ハニカムユニット11'の集合体を作製する。
- [0088] 接着層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダ及び無機粒子の混合物、無機バインダ及び無機繊維の混合物、無機バインダ、無機粒子及び無機繊維の混合物等が挙げられる。

- [0089] 接着層用ペーストに含まれる無機バインダは、特に限定されないが、シリカゾル、アルミナゾル等として添加されており、二種以上併用してもよい。中でも、シリカゾルとして添加されていることが好ましい。
- [0090] 接着層用ペーストに含まれる無機粒子を構成する材料としては、特に限定されないが、炭化ケイ素等の炭化物、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、熱伝導性に優れることから、炭化ケイ素が好ましい。
- [0091] 接着層用ペーストに含まれる無機繊維を構成する材料としては、特に限定されないが、シリカアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナが好ましい。
- [0092] また、接着層用ペーストは、有機バインダを含んでいてもよい。
- [0093] 接着層用ペーストに含まれる有機バインダとしては、特に限定されないが、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられ、二種以上併用してもよい。
- [0094] 接着層用ペーストは、酸化物系セラミックスの微小中空球体であるバルーン、造孔剤等をさらに含んでいてもよい。
- [0095] 接着層用ペーストに含まれるバルーンとしては、特に限定されないが、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン、ムライトバルーン等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナバルーンが好ましい。
- [0096] 接着層用ペーストに含まれる造孔剤としては、特に限定されないが、球状アクリル粒子、グラファイト等が挙げられ、二種以上併用してもよい。
- [0097] 次に、ハニカムユニット11'の集合体を円柱状に切削加工した後、必要に応じて、研磨することにより、円柱状のハニカムユニット11'の集合体を作製する。
- [0098] なお、ハニカムユニット11'の集合体を円柱状に切削加工する代わりに、長手方向に垂直な断面が所定の形状に成形されているハニカムユニット11'を接着させて、円柱状のハニカムユニット11'の集合体を作製しても

よい。このとき、ハニカムユニット11'の長手方向に垂直な断面の形状は、中心角が90°の扇形であることが好ましい。

[0099] 次に、円柱状のハニカムユニット11'の集合体の両端面を除く外周面に外周コート層用ペーストを塗布する。

[0100] 外周コート層用ペーストは、接着層用ペーストと同一であってもよいし、異なってもよい。

[0101] 次に、外周コート層用ペーストが塗布された円柱状のハニカムユニット11'の集合体を乾燥固化することにより、円柱状のハニカム構造体10'を作製する。このとき、接着層用ペースト及び/又は外周コート層用ペーストに有機バインダが含まれている場合は、脱脂することが好ましい。脱脂条件は、有機物の種類や量によって適宜選択することができるが、700°Cで20分間であることが好ましい。

[0102] なお、ハニカム構造体10及び10'は、外周コート層12が形成されていなくてもよい。

実施例

[0103] 本実施例において、部は質量部を意味する。

[0104] [実施例1]

二次粒子の平均粒径が3 μ mの β 型ゼオライトを2400部、一次粒子の平均粒径が3 μ mのSAPO-34を600部、ベーマイトを840部、平均繊維径が6 μ m、平均繊維長が100 μ mのアルミナ繊維を650部、メチルセルロースを330部、オレイン酸を330部及びイオン交換水を1800部、混合混練して、原料ペースト1を作製した。

[0105] 次に、押出成形機を用いて、原料ペースト1を押出成形して、正四角柱状のハニカム成形体を作製した。そして、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて、ハニカム成形体を110°Cで10分間乾燥させた後、400°Cで5時間脱脂した。次に、700°Cで2時間焼成して、ハニカム焼成体を作製した。さらに、ハニカム焼成体を硝酸銅水溶液中に浸漬することにより、 β 型ゼオライト及びSAPO-34を銅イオンでイオン交換して、ハニカムユニ

ット11'を作製した。ICPS-8100（島津製作所社製）を用いて、ICP発光分析することによりゼオライトのイオン交換量を測定したところ、2.7質量%であった。ハニカムユニット11'は、一辺が38mm、長さが150mmの正四角柱状であり、貫通孔11aの密度が62個/cm²、隔壁11bの厚さが0.28mmであった。

[0106] 次に、平均繊維径が0.5μm、平均繊維長が15μmのアルミナ繊維を767部、シリカガラスを2500部、カルボキシメチルセルロースを17部、固形分30質量%のシリカゾルを600部、ポリビニルアルコールを167部、界面活性剤を167部及びアルミナバルーンを17部、混合混練して、接着層用ペーストを作製した。

[0107] ハニカムユニット11'の両端部を除く外周面に、接着層13の厚さが2.0mmになるように接着層用ペーストを塗布して、ハニカムユニット11'を16個接着させ、150℃で10分間乾燥固化した。次に、ダイヤモンドカッターを用いて、長手方向に垂直な断面が略点对称になるように円柱状に切削加工して、ハニカムユニット11'の集合体を作製した。

[0108] さらに、ハニカムユニット11'の集合体の両端部を除く外周面に、外周コート層12の厚さが1.0mmになるように接着層用ペーストを塗布した後、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて、接着層用ペーストを150℃で10分間乾燥固化し、400℃で2時間脱脂して、直径が160mm、長さが150mmの円柱状のハニカム構造体10'を作製した。

[0109] [実施例2]

β型ゼオライト及びSAPO-34の添加量を、それぞれ2700部及び300部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10'を作製した。

[0110] [実施例3]

β型ゼオライト及びSAPO-34の添加量を、それぞれ2100部及び900部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10'を作製した。

[0111] [実施例 4]

β 型ゼオライト及びSAPO-34の添加量を、それぞれ2850部及び150部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10'を作製した。

[0112] [実施例 5]

β 型ゼオライト及びSAPO-34の添加量を、それぞれ1950部及び1050部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10'を作製した。

[0113] [実施例 6]

二次粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ の β 型ゼオライト及び一次粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ のSAPO-34の代わりに、それぞれ二次粒子の平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ の β 型ゼオライト及び一次粒子の平均粒径が $2\mu\text{m}$ のSAPO-34を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10'を作製した。

[0114] [実施例 7]

二次粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ の β 型ゼオライト及び一次粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ のSAPO-34の代わりに、それぞれ二次粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ の β 型ゼオライト及び一次粒子の平均粒径が $4\mu\text{m}$ のSAPO-34を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10'を作製した。

[0115] [比較例 1]

β 型ゼオライト及びSAPO-34の添加量を、それぞれ3000部及び0部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体を作製した。

[0116] [比較例 2]

β 型ゼオライト及びSAPO-34の添加量を、それぞれ1500部及び1500部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体を作製した。

[0117] [クラックの評価]

実施例1～7及び比較例1、2のハニカムユニットに対して、20質量%

の水を吸着させる操作及び吸着した水を100℃で脱離させる操作を5回繰り返し、ハニカムユニットのクラックの発生の有無を目視で評価した。なお、ハニカムユニットにクラックが発生していない場合を○、クラックが発生している場合を×として、判定した。

[0118] [NO_xの浄化率の評価]

実施例1～7及び比較例1、2で作製したハニカムユニットから、ダイヤモンドカッターを用いて、一辺が30mm、長さが40mmの正四角柱状の試料を切り出した。

[0119] 試料に、200℃の模擬ガスを空間速度(SV)35000/hで流しながら、触媒評価装置SIGU(堀場製作所社製)を用いて、試料から流出するNO_xの流出量を測定し、式

$$(\text{NO}_x \text{の流入量} - \text{NO}_x \text{の流出量}) / (\text{NO}_x \text{の流入量}) \times 100$$

で表されるNO_xの浄化率[%]を算出した。なお、模擬ガスの構成成分は、一酸化窒素175ppm、二酸化窒素175ppm、アンモニア350ppm、酸素14%、水10%、窒素(balance)である。

[0120] 表1に、ハニカムユニットのクラック及び試料のNO_xの浄化率の評価結果を示す。

[0121]

[表1]

	平均粒径 [μm]		質量比		クラック	NOxの 浄化率 [%]
	β 型 ゼオライト (二次粒子)	SAPO-34 (一次粒子)	SAPO-34	β 型 ゼオライト		
実施例1	3	3	20	80	○	77
実施例2	3	3	10	90	○	74
実施例3	3	3	30	70	○	80
実施例4	3	3	5	95	○	71
実施例5	3	3	35	65	○	82
実施例6	0.5	2	20	80	○	78
実施例7	1	4	20	80	○	75
比較例1	3	3	0	100	○	65
比較例2	3	3	50	50	×	85

表1より、実施例1～7のハニカムユニット11'に水が吸着及びハニカ

ムユニット 1 1' に吸着した水が脱離しても、クラックが発生しないことがわかる。また、実施例 1～7 のハニカムユニット 1 1' から切り出された試料は、NO_x の浄化率が 71～82% であることがわかる。

[0122] 一方、比較例 1 のハニカムユニットに水が吸着及びハニカムユニットに吸着した水が脱離しても、クラックが発生しないが、比較例 1 のハニカムユニットから切り出された試料は、NO_x の浄化率が 65% に低下した。これは、ハニカムユニットに含まれる β 型ゼオライト及び SAPO-34 の総質量に対する SAPO-34 の質量の比が小さいため、NO_x の浄化性能が低下したと考えられる。

[0123] また、比較例 2 のハニカムユニットから切り出された試料は、NO_x の浄化率が 85% であるが、比較例 2 のハニカムユニットに水が吸着及びハニカムユニットに吸着した水が脱離すると、クラックが発生した。これは、ハニカムユニットに含まれる β 型ゼオライト及び SAPO-34 の総質量に対する SAPO-34 の質量の比が大きいため、ハニカムユニットが収縮及び膨張してクラックが発生したと考えられる。

符号の説明

- [0124] 10、10' ハニカム構造体
11、11' ハニカムユニット
11a 貫通孔
11b 隔壁
12 外周コート層
13 接着層
20 保持シール材
30 金属容器
100 排ガス浄化装置

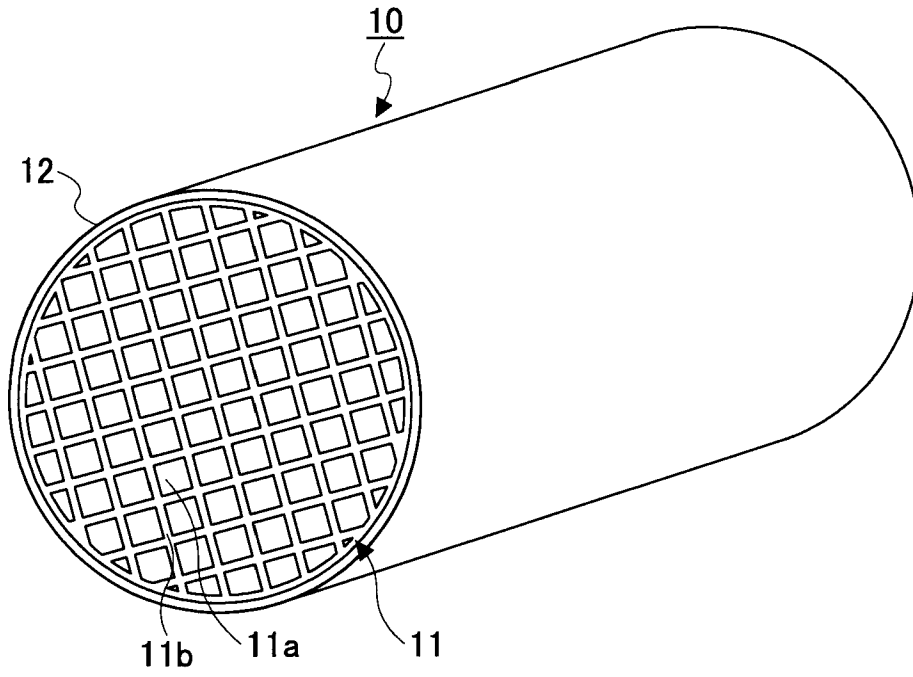
請求の範囲

- [請求項1] β 型ゼオライト、リン酸塩系ゼオライト及び無機バインダを含み、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されているハニカムユニットを有するハニカム構造体であって、
- 前記 β 型ゼオライトは、二次粒子の平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、
- 前記リン酸塩系ゼオライトは、一次粒子の平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、
- 前記 β 型ゼオライト及び前記リン酸塩系ゼオライトの総質量に対する前記リン酸塩系ゼオライトの質量の比が5%以上35%以下であることを特徴とするハニカム構造体。
- [請求項2] 前記 β 型ゼオライトの二次粒子の平均粒径に対する前記リン酸塩系ゼオライトの一次粒子の平均粒径の比が 0.25 以上 4.0 以下であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。
- [請求項3] 前記リン酸塩系ゼオライトは、SAPOであることを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [請求項4] 前記SAPOは、SAPO-34であることを特徴とする請求項3に記載のハニカム構造体。
- [請求項5] 前記 β 型ゼオライト及び前記リン酸塩系ゼオライトの少なくとも一方は、銅イオン及び/又は鉄イオンによりイオン交換されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [請求項6] 前記無機バインダは、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト、アタパルジャイト及びベーマイトからなる群より選択される一種以上に含まれる固形分であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [請求項7] 前記ハニカムユニットは、無機繊維、鱗片状物質、テトラポット状物質及び三次元針状物質からなる群より選択される一種以上をさらに含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載のハニカ

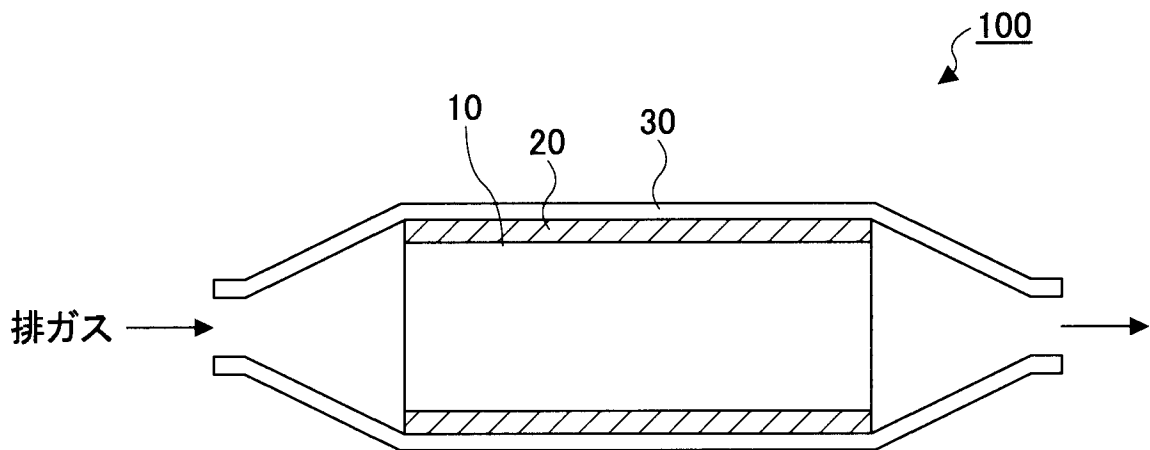
ム構造体。

- [請求項8] 前記無機繊維は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム及びホウ酸アルミニウムからなる群より選択される一種以上であり、前記鱗片状物質は、ガラス、白雲母、アルミナ及びシリカからなる群より選択される一種以上であり、前記テトラポット状物質は、酸化亜鉛であり、前記三次元針状物質は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム及びベーマイトからなる群より選択される一種以上であることを特徴とする請求項7に記載のハニカム構造体。
- [請求項9] 複数の前記ハニカムユニットを有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [請求項10] 請求項1乃至9のいずれか一項に記載のハニカム構造体を有することを特徴とする排ガス浄化装置。

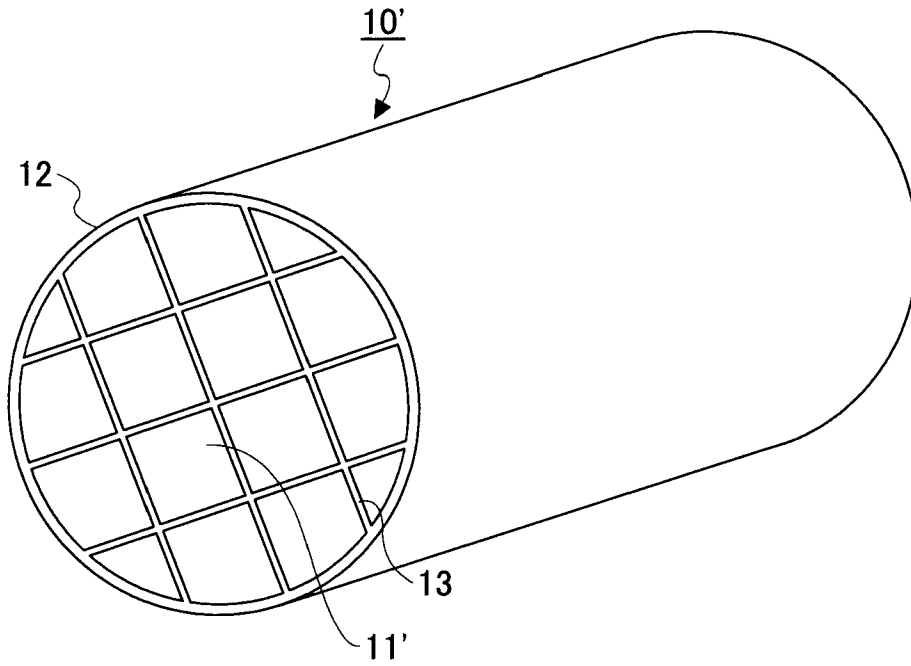
[図1]



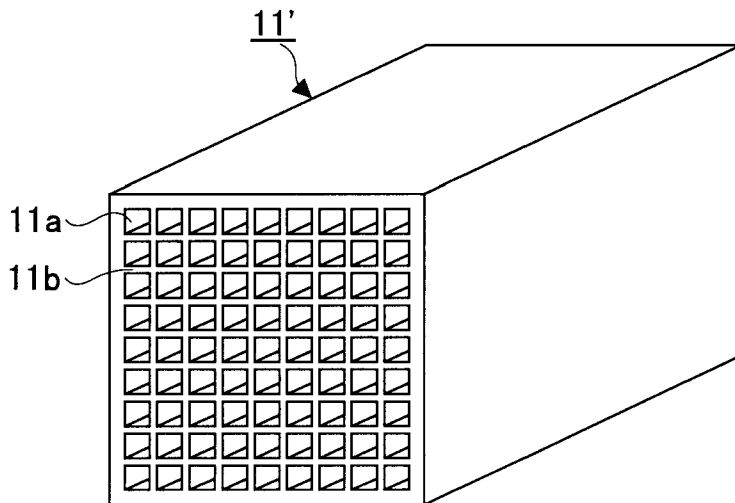
[図2]



[图3]



[图4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B38/00 (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)
C04B38/00-38/10, B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

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 1996-2011
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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	WO 2009/141874 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims 1 to 16; paragraphs [0030], [0034], [0037], [0039], [0042], [0044], [0062], [0065] & US 2009/0291839 A1 & EP 2130591 A2	1-10
A	WO 2006/040874 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims 1 to 9; page 2, line 15 to page 3, line 1 & US 2006/0263574 A1 & EP 1707545 A1	1-10
A	JP 7-8754 A (Tosoh Corp.), 13 January 1995 (13.01.1995), claim 1; paragraphs [0001], [0011] (Family: none)	1-10

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
02 May, 2011 (02.05.11)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057855

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 2011-506237 A (Corning Inc.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims 1 to 8; paragraphs [0018], [0037] & US 2009/0143221 A1 & EP 2234938 A1 & WO 2009/073099 A1	1-10
A	JP 8-310810 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 November 1996 (26.11.1996), claims 1, 2; paragraphs [0001] to [0003], [0030] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B38/00(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 (IPC))

Int.Cl. C04B38/00-38/10, B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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	WO 2009/141874 A1 (イビデン株式会社) 2009. 11. 26, 請求項 1-16, 【0030】, 【0034】, 【0037】, 【0039】, 【0042】, 【0044】, 【0062】, 【0065】 & US 2009/0291839 A1 & EP 2130591 A2	1-10
A	WO 2006/040874 A1 (イビデン株式会社) 2006. 04. 20, 請求項 1-9, 2頁15行-3頁1行 & US 2006/0263574 A1 & EP 1707545 A1	1-10
A	JP 7-8754 A (東ソー株式会社) 1995. 01. 13, 請求項 1, 【0001】,	1-10

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、一般的な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

02.05.2011

国際調査報告の発送日

17.05.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)

末松 佳記

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

3443

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
	【0011】 (ファミリーなし)	
A	JP 2011-506237 A (コーニング インコーポレイテッド) 2011.03.03, 請求項1-8, 【0018】 , 【0037】 & US 2009/0143221 A1 & EP 2234938 A1 & WO 2009/073099 A1	1-10
A	JP 8-310810 A (日本化薬株式会社) 1996.11.26, 請求項1, 2, 【0001】 - 【0003】 , 【0030】 (ファミリーなし)	1-10