

(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
2020年10月29日(29.10.2020)



(10) 国際公開番号

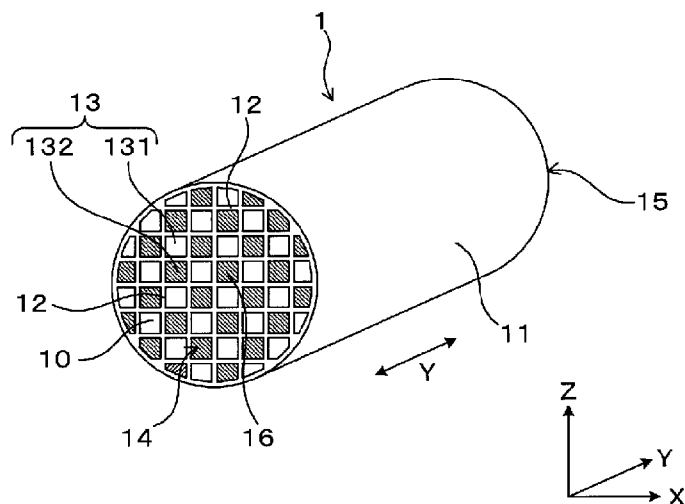
WO 2020/21776 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) *F01N 3/035* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *F01N 3/24* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
F01N 3/022 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011409
- (22) 国際出願日: 2020年3月16日(16.03.2020)
- (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 2019-086489 2019年4月26日(26.04.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 嘉山 浩章 (KAYAMA Hiroaki); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFICATION FILTER

(54) 発明の名称: 排ガス浄化フィルタ

(図1)



(57) Abstract: Provided is an exhaust gas purification filter (1) that is used with a NO_x purification catalyst supported therein. The exhaust gas purification filter (1) comprises honeycomb structure portions (10) and sealed portions (16). The honeycomb structure portions (10) have partitions (12) and cells (13). Multiple pores are formed in the partitions (12). The cells (13) are divided by the partitions (12) and form an exhaust gas channel. The sealed portion (16) blocks an exhaust gas inflow end face (14) or outflow end face (15) of a cell (13). The partition (12) has a gas permeability coefficient of 0.35×10^{-12} or greater, a pore volume percent for pore sizes of 9 μm or less of 25% or less, and an average pore size of 12 μm or greater.



NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: NOx浄化触媒を担持して用いられる排ガス浄化フィルタ(1)である。排ガス浄化フィルタ(1)は、ハニカム構造部(10)と目封止部(16)とを備える。ハニカム構造部(10)は、隔壁(12)とセル(13)とを有する。隔壁(12)には、多数の細孔が形成されている。セル(13)は、隔壁(12)によって区画され、排ガスの流路を形成する。目封止部(16)は、セル(13)における排ガスの流入端面(14)又は流出端面(15)を閉塞する。隔壁(12)は、ガス透過係数が 0.35×10^{-12} 以上であり、細孔径 $9\mu\text{m}$ 以下の細孔容積率が25%以下であり、平均細孔径が $12\mu\text{m}$ 以上である。

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化フィルタ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2019年4月26日に提出された日本出願番号2019-086489号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、NO_x浄化触媒を担持して用いられる排ガス浄化フィルタに関する。

背景技術

[0003] ディーゼルエンジン、ガソリンエンジン等の内燃機関、ボイラー等の熱機関から排出される排ガス中には、パティキュレートと呼ばれる粒子状物質が含まれる。パティキュレートのことを以下適宜「PM」という。排ガス中のPMを捕集するために排ガス浄化フィルタが用いられている。

[0004] 排ガス浄化フィルタは、一般に、多孔質の隔壁によって区画されて形成された複数のセルを有すると共に、セルの両端のうち一方を封止する目封止部とを有する。排ガス浄化フィルタには、圧力損失を低減しつつ、排ガス中に含まれるPMを隔壁の細孔内に捕集することが求められている。なお、圧力損失のことを以下適宜「圧損」という。

[0005] 例えば、特許文献1には、気孔率が45～70%であり、所定の平均細孔径差率が35%以下であり、平均細孔径が15～30 μ mであり、かつ、バブルポイント法で測定される最大細孔径が150 μ m以下であるフィルタが開示されている。特許文献1によれば、上記構成を採用することにより、PM堆積時における圧損を低減できるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4473693号公報

発明の概要

[0007] 近年、排ガス浄化フィルタに、 NO_x 等の有害物質に対する浄化性能を付与する要求があり、例えば NO_x 浄化触媒が排ガス浄化フィルタに担持される。 NO_x は、触媒層での拡散速度が遅いため、触媒層が厚く形成されるよりも、同じ量の触媒層が薄く広く形成される方が効率的に浄化される。しかし、特許文献1に記載のような従来の排ガス浄化フィルタでは、触媒が担持される気孔に狭小部分が形成され、触媒スラリーの流路抵抗が高くなり、触媒の担持により触媒層が部分的に厚く形成されやすい。したがって、従来の排ガス浄化フィルタには、触媒層での NO_x の浄化性能に更なる改良の余地がある。

[0008] 本開示は、触媒の担持により優れた NO_x の浄化性能を示すことができる排ガス浄化フィルタを提供しようとするものである。

[0009] 本開示の一態様は、 NO_x 浄化触媒を担持して用いられる排ガス浄化フィルタであって、

多数の細孔が形成された隔壁と、該隔壁によって区画され、排ガスの流路を形成する複数のセルとを有するハニカム構造部と、

上記セルにおける上記排ガスの流入端面又は流出端面を互い違いに閉塞する目封止部と、を備え、

上記隔壁は、ガス透過係数が $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上であり、細孔径 $9 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率が25%以下であり、平均細孔径が $12 \mu\text{m}$ 以上である、排ガス浄化フィルタにある。

[0010] 上記排ガス浄化フィルタは、隔壁のガス透過係数、隔壁における細孔径 $9 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率、及び隔壁の平均細孔径が上記のように調整されている。このような隔壁では、細孔の流路抵抗が小さいため、 NO_x 浄化触媒の担持により触媒層が薄く広く形成される。その結果、拡散速度の遅い NO_x が効率的に浄化される。したがって、排ガス浄化フィルタは、 NO_x 浄化触媒の担持により、高い NO_x 浄化率を示す。

[0011] 以上のごとく、上記態様によれば、触媒の担持により優れた NO_x の浄化性能を示すことができる排ガス浄化フィルタを提供することができる。

なお、請求の範囲に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本開示の技術的範囲を限定するものではない。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]図1は、実施形態1における、排ガス浄化フィルタの斜視図であり、
[図2]図2は、実施形態1における、排ガス浄化フィルタの軸方向での拡大断面図であり、
[図3]図3は、実施形態1における、隔壁の拡大断面模式図であり、
[図4]図4は、実施形態1における、NO_x浄化触媒が担持された細孔壁の拡大断面模式図であり、
[図5]図5（a）は、実施形態1における、隔壁断面を簡略化して示す模式図であり、図5（b）は、実施形態1における、NO_x浄化触媒が担持された隔壁断面を簡略化して示す模式図であり、
[図6]図6は、実施形態1における、原料粒子の配置パターンを示す模式図であり、
[図7]図7（a）は、比較形態1における、少量のHC浄化触媒が担持された隔壁断面を簡略化して示す模式図であり、図7（b）は、比較形態1における、多量のHC浄化触媒が担持された隔壁断面を簡略化して示す模式図であり、
[図8]図8（a）は、実験例1における、排ガス浄化フィルタの外形状を示す模式図であり、図8（b）は、実験例1における、排ガス浄化フィルタの径方向における測定サンプルの採取位置を示した模式図（具体的には図8（c）のVIII b－VIII b線矢視断面図）であり、図8（c）は、実験例1における、排ガス浄化フィルタの軸方向及び径方向における測定サンプルの採取位置を示した模式図であり、
[図9]図9は、実験例1における、ガス流速と、圧損 ΔP との関係の一例を示すグラフであり、
[図10]図10は、実験例1における、3Dモデル化における二値化処理の閾

値を示す図であり、

[図11]図 1 1 は、実験例 1 における、NO_x浄化率の測定装置の構成を示す模式図であり、

[図12]図 1 2 は、実験例 1 における、PM捕集率の測定装置の構成を示す模式図であり、

[図13]図 1 3 は、実験例 1 における、ガス透過係数とNO_x浄化率との関係を示すグラフであり、

[図14]図 1 4 は、実験例 1 における、細孔径 9 μm以下の細孔容積率とNO_x浄化率との関係を示すグラフであり、

[図15]図 1 5 は、実験例 1 における、平均細孔径とNO_x浄化率との関係を示すグラフであり、

[図16]図 1 6 (a) は、実施形態 2 における、排ガス浄化フィルタの配置構成の一例を示す模式図であり、図 1 6 (b) は、実施形態 2 における、排ガス浄化フィルタの配置構成の他の例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] (実施形態 1)

排ガス浄化フィルタ 1 に係る実施形態について、図 1 ～図 6 を参照して説明する。図 1 に示されるように、排ガス浄化フィルタ 1 は、ハニカム構造部 10 と目封止部 16 とを有する。ハニカム構造部 10 は、例えば、コーゼライトなどのセラミックスから構成され、外皮 11、隔壁 12、セル 13 を有する。

[0014] 図 1 及び図 2 に示されるように、外皮 11 は例えば筒状体である。外皮 11 の具体的な形状は、例えば、外皮 11 の軸方向 Y と直交方向での断面形状が円形となる円筒状であるが、断面形状が四角形などの多角形となる多角筒状であってもよい。本実施形態では、この筒状の外皮 11 の軸方向 Y を排ガス浄化フィルタ 1 の軸方向 Y として説明する。排ガス浄化フィルタの軸方向 Y のことを適宜、フィルタ軸方向 Y という。また、図 2 における矢印は、排ガス浄化フィルタ 1 を排気管などの排ガス G の通り道に配置した際の排ガス

Gの流れを示す。

- [0015] 隔壁12は、外皮11の内側を多数のセル13に区画する。隔壁12は、一般に、セル壁とも呼ばれる。隔壁12は、例えば格子状に設けられる。排ガス浄化フィルタ1は多孔体であり、図3に示されるように、隔壁12には多数の細孔121が形成されている。したがって、排ガス浄化フィルタ1は、隔壁12の表面や細孔121内に排ガスG中に含まれるPMを堆積させて捕集することができる。細孔121は、一般に、気孔とも呼ばれる。PMは、粒子状物質、パティキュレートマター、パティキュレートなどと呼ばれる微小粒子である。外皮11と隔壁12とは一体的に形成されている。
- [0016] 図1及び図2に示されるように、排ガス浄化フィルタ1は、多数のセル13を有する。セル13は、隔壁12に囲まれて排ガスGの流路を形成する。セル13の伸長方向は、通常、フィルタ軸方向Yと一致する。
- [0017] フィルタ軸方向Yと直交方向のフィルタ断面におけるセル形状は、例えば、四角形状であるが、これに限定されない。セル形状は、三角形状、四角形状、六角形状などの多角形や円形状などであってもよい。また、セル形状は、2種以上の異なる形状の組み合わせであってもよい。
- [0018] 排ガス浄化フィルタ1は、NO_x浄化触媒を担持して用いられる。つまり、触媒担持前の排ガス浄化フィルタ1は、NO_x浄化触媒を担持するための基材となりうる。NO_x浄化触媒は、少なくとも隔壁12に担持される。排ガス浄化フィルタ1は、隔壁12に、NO_x浄化触媒を担持するための担持面を有することができる。担持面は、例えば、図2～図5に示される流路面125、細孔壁面124aである。流路面125は、隔壁12がセル13に面する部分である。細孔壁面124aは、細孔壁124が細孔121に面する部分である。NO_x浄化触媒は、触媒層17として隔壁12に担持される。
- [0019] 排ガス浄化フィルタ1は、例えば、円柱状等の柱状体であり、その寸法は適宜変更可能である。排ガス浄化フィルタ1は、フィルタ軸方向Yの両端に流入端面14、流出端面15を有する。流入端面14は、排ガス浄化フィル

タ 1 が排ガス G の流れに配置された状態で排ガス G が流入する側の端面であり、流出端面 1 5 は、排ガス G が流出する側の端面である。排ガス浄化フィルタ 1 が排ガス G の流れに配置されていない状態では、流入端面 1 4 及び流出端面 1 5 は、フィルタ軸方向 Y での相対的な面を意味する。つまり、いずれか一方の端面が流入端面 1 4 である場合に、他方が流出端面 1 5 となる。例えば、流入端面 1 4 のことを第 1 端面、流出端面 1 5 のことを第 2 端面ということもできる。

[0020] 排ガス浄化フィルタ 1 は、目封止部 1 6 を有する。目封止部 1 6 は、セル 1 3 の流入端面 1 4 又は流出端面 1 5 を例えば互い違いに閉塞する。目封止部 1 6 は、例えば、コーージェライト等のセラミックスにより構成されるが、その他の材質であってもよい。図 2 では、プラグ状の目封止部 1 6 が形成されているが、目封止部 1 6 の形状は、流入端面 1 4 又は流出端面 1 5 を封止できれば特に限定されない。なお、構成の図示を省略するが、例えば流入端面 1 4 又は流出端面 1 5 において隔壁 1 2 の一部を変形させることにより、目封止部 1 6 を形成することも可能である。この場合には、隔壁 1 2 の一部によって目封止部 1 6 が形成されるため、隔壁 1 2 と目封止部 1 6 とが一体的、連続的に形成される。

[0021] セル 1 3 としては、例えば第 1 セル 1 3 1 と第 2 セル 1 3 2 とを有する。図 2 に示されるように、第 1 セル 1 3 1 は、例えば排ガス G の流入側となる流入端面 1 4 に開口し、流出端面 1 5 では目封止部 1 6 により閉塞されている。第 2 セル 1 3 2 は、例えば排ガス G の流出側となる流出端面 1 5 に開口し、流入端面 1 4 では目封止部 1 6 により閉塞されている。

[0022] 第 1 セル 1 3 1 と第 2 セル 1 3 2 とは、フィルタ軸方向 Y に直交する横方向 X においても、フィルタ軸方向 Y および横方向 X の双方に直交する縦方向 Z においても、例えば、互いに隣り合うよう、交互に並んで形成される。つまり、フィルタ軸方向 Y から排ガス浄化フィルタ 1 の流入端面 1 4 または流出端面 1 5 を見たとき、第 1 セル 1 3 1 と第 2 セル 1 3 2 とが、例えば、チェク模様状に配される。

[0023] 隔壁12は、図2に示されるように、互いに隣り合う第1セル131、第2セル132を隔てている。隔壁12内では、図3に示されるように、細孔壁124により多数の細孔121が形成されている。細孔121には、第1セル131と第2セル132との間を連通させる連通孔121cと、連通させない、図示を省略する非連通孔とが含まれる。連通孔121cは、例えば、隔壁断面の走査型電子顕微鏡などの電子顕微鏡観察にて確認できる。図3においては細孔121を二次元に簡略化して示してあるが、細孔121は三次元に交差するものが大半を占めると考えられる。細孔121は、隔壁12内での排ガスGの経路となる。排ガスGが細孔121内を通過することにより、排ガスG中のPMが細孔壁面124aに捕集される。また、細孔壁124にNOx浄化触媒を担持させることにより、細孔121内を通過する排ガスG中に含まれるNOx等の有害ガス成分が、NOx浄化触媒により浄化される。セル13も、細孔121と同様に排ガスGの経路となり、PMは隔壁12の流路面125でも捕集され、流路面125にNOx浄化触媒を担持することにより、NOxが流路面125でも浄化される。

[0024] 図4に示されるように、触媒層17は、例えば隔壁12の細孔壁面124aに形成される。触媒層17は連続的に形成されても、不連続的に形成されてもよい。触媒層17は、例えば、隔壁12の流路面125にも形成される。

[0025] 連通孔を適度に増やすことにより、圧力損失の低減とPM捕集率の向上との両立化がはかれる。圧力損失のことを、以下適宜「圧損」という。連通孔の数、形状などは、気孔率、平均細孔径などを指標として調整することができる。連通孔を適度に増やすという観点、排ガス浄化フィルタ1の強度を維持するという観点から、気孔率は、50～70%であることが好ましく、55～65%であることがより好ましく、60～65%であることがさらに好ましい。気孔率は、実験例にて示すように水銀圧入法の原理に基づいて測定される。

[0026] 触媒層17は、NOx浄化触媒を含む。NOx浄化触媒としては、Pt、

Rh、Pdなどの貴金属からなる三元触媒を用いることができる。この場合には、NO_x浄化触媒が、NO_xの他に、さらにCO、HCなどの有害ガス成分を浄化できる。触媒層17は、さらにアルミナ、助触媒などを含有していてもよい。助触媒としては、セリア、ジルコニア、セリアージルコニア固溶体などが例示される。

[0027] 触媒層17の形成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、貴金属などの触媒を含む流体を隔壁12に含浸させ、焼き付ける方法が一般的である。流体は例えば触媒スラリーなどの液体である。

[0028] NO_xは触媒層での拡散速度が遅いため、触媒層が厚いと触媒層でのNO_xの拡散が不十分となる。触媒層17が細孔壁面124a等に薄く広く形成されることにより、NO_x浄化率が向上する。これは、次のような理由からである。排ガス浄化フィルタ1に例えば所定量の触媒層17を形成する場合、触媒層17が薄く形成されることにより、触媒層17が細孔壁124の広い範囲に形成されることとなる。そのため、排ガス浄化フィルタ1では、触媒層17とNO_xとの接触頻度が増加し、NO_xが浄化されやすい。また、NO_xは、触媒層17での拡散速度が遅いため、触媒層17の厚みが小さくても十分に浄化される。触媒層形成時には、細孔121が触媒スラリーなどの流体の流路を形成し、その流路抵抗を小さくすることにより、流体が流れ易くなり、触媒層17が薄く広く形成される。流路抵抗を小さくするためには、例えば、細孔121の狭小部127での細孔径を大きくしたり、平均細孔径を大きくしたり、細孔径の大きな細孔121を増やすことが有効である。狭小部127は、細孔径が周囲よりも小さくなる部分であり、例えば、壁厚方向での隔壁断面における細孔121のくびれ部分である。狭小部127を大きくすることにより、隔壁12のガス透過係数を大きくすることができる。また、細孔径の小さな細孔121を減らすことにより、細孔径の大きな細孔121を増やすことができる。

[0029] 触媒層17を薄く広く形成させてNO_x浄化率を十分向上させるためには、隔壁12のガス透過係数を所定値以上にまで高くし、平均細孔径を所定値

以上にまで大きくし、細孔径の小さな細孔 121 を所定値以下にまで減らすことが有効である。具体的には、ガス透過係数 $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上、平均細孔径 $12 \mu\text{m}$ 以上、細孔径 $9 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率 25% 以下とすることにより、 NO_x 浄化率を十分高くすることができる。また、流路抵抗を小さくすることで、同一のコート量であっても、触媒層 17 を広範囲に薄く形成することができるため、触媒層 17 のコート量を増やすことなく NO_x 浄化率を向上させることができるため、圧損上昇を抑制しつつ、 NO_x 浄化率を高くすることができる。また、 NO_x 浄化触媒の担体となる排ガス浄化フィルタ 1 の細孔制御により、触媒担持後の NO_x 浄化性能を向上させることができる。例えば、触媒スラリーを用いた上述の一般的な形成方法により、触媒層 17 が細孔壁面 124a などに薄く広く形成され、触媒担持後の排ガス浄化フィルタ 1 は、優れた NO_x 浄化性能を示す。ガス透過係数、平均細孔径、細孔容積率の測定、算出方法は、実験例にて示す。細孔容積率は、全細孔容積に対する所定細孔径の細孔 121 の容積が占める割合を意味し、実験例にて示すように水銀圧入法の原理に基づいて測定される細孔径分布から算出される。

[0030] PM の捕集率の悪化を抑制するという観点からは、ガス透過係数は、 $3.0 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $2.5 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $2.0 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以下であることがさらに好ましい。ガス透過係数が高くなりすぎると、隔壁 12 内で排ガスがすり抜けやすく、排ガス G 中に含まれる PM のすり抜けも多くなるために捕集率が悪化すると考えられる。同様の観点から、平均細孔径は $25 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。平均細孔径が大きくなりすぎても、PM のすり抜けが起こり易くなるため、捕集率が悪化すると考えられる。

[0031] 隔壁 12 の単位体積当たりの細孔壁面積は $70000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以上であることが好ましい。この場合には、触媒層が形成される担持面となる細孔壁面 124a の面積が十分に大きくなる。そのため、例えば同じ量の触媒を担

持するとき、触媒層がより薄く、広く形成される。したがって、拡散速度の遅い NO_x が触媒層にて効率的に浄化され、浄化率が向上する。 NO_x 浄化率をより向上させるという観点から、隔壁12の単位体積当たりの細孔壁面積は $85000\ \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ 以上であることがより好ましく、 $90000\ \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ 以上であることがさらに好ましい。一方、 NO_x 浄化率をさらに向上させるという観点からは、隔壁12の単位体積当たりの細孔壁面積は $200000\ \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ 以下であることが好ましく、 $190000\ \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ 以下であることがより好ましく、 $180000\ \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ 以下であることがさらに好ましい。これは、 NO_x 浄化率の向上には上記のごとく触媒層を薄く広く形成させることが有利であるが、 NO_x の拡散距離（具体的には、反応時間）を十分に維持するという観点から、ある程度の厚みを有している方が有利なためであると考えられる。細孔壁面積は、細孔壁面124aの面積であり、細孔121を形成する細孔壁124が細孔121に面する部分の面積である。細孔壁面積は、例えば隔壁12内での幾何学表面積ということもできる。細孔壁面積のことを、以下適宜「GSA」という。GSAの測定方法は実験例にて示す。

[0032] 排ガス浄化フィルタ1には、例えば触媒層17が形成される。触媒層17の担持量は $30\sim150\ \text{g/L}$ であることが好ましい。この場合には、必要な浄化性能を確保しつつ、触媒層17による細孔121の閉塞が抑えられる。

[0033] 触媒層17の平均厚さは $6\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この場合には、触媒層17にて NO_x 浄化がより効率的に行われる。これは、例えば所定量の触媒層17が形成されている場合において、大きな厚みで触媒層17が形成されているよりも、例えば $6\ \mu\text{m}$ 以下という小さな厚みで形成されている方が、細孔壁面124aのより広い範囲に触媒層17が形成されるためである。拡散速度の遅い NO_x の浄化には、触媒層17が、厚く狭く形成されているよりも薄く広く形成されている方が有利である。上記のごとく、触媒層17の平均厚さが $6\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、 NO_x 浄化が十分に効率

的に行われるため、 NO_x 浄化性能がより向上する。 NO_x 浄化性能をさらに向上させる観点から、触媒層17の平均厚さは $5.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、触媒層17の厚さが薄すぎる場合には、 NO_x 浄化性能が低下するおそれがあるという観点からは、触媒層17の平均厚さは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。触媒層7の平均厚さは、例えば、触媒層17の形成時に使用する触媒スラリーの量により調整することができる。

[0034] 本形態の排ガス浄化フィルタ1は、例えば、以下のようにして製造される。まず、コーゼライト形成原料を含む坯土を作製する。坯土は、シリカ、タルク、水酸化アルミニウムなどをコーゼライト組成となるように調整し、さらにメチルセルローズなどのバインダ、グラファイトなどの造孔材、潤滑油、水等を適宜加えて混合することにより作製される。コーゼライト組成となるように、アルミナ、カオリンを配合してもよい。シリカとしては、多孔質シリカを用いることができる。コーゼライト形成原料において、シリカ、タルクは、細孔形成原料101となりうる。細孔形成原料101は、細孔121を形成する材料である。細孔形成原料101は、焼成時に液相成分を生成し、これにより細孔121が形成される。一方、コーゼライト形成原料において、水酸化アルミニウム、アルミナ、カオリンは、骨材原料102となりうる。骨材原料102は、細孔121以外のセラミックス部分を形成する材料である。

[0035] 次に、坯土を成形、乾燥、焼成する。これにより、ハニカム構造部10が形成される。ハニカム構造部10は、外皮11と隔壁12とセル13とから構成される部分である。目封止部16は、ハニカム構造部10の焼成後に形成されるか、又は焼成前に形成される。具体的には、例えば、目封止部形成用のスラリーを用いて、焼成後のハニカム構造部10あるいは焼成前のハニカム構造の成形体のセル13の端面を交互に封止し、焼成することにより目封止部16が形成される。

[0036] 触媒層17は、目封止部16の形成前のハニカム構造部10、又は目封止部16の形成後のハニカム構造部10に対して形成される。触媒層17は、

貴金属、アルミナ、助触媒などを含む触媒スラリーを隔壁 12 に含浸させ、スラリーの固形成分を、隔壁 12 に焼き付けることにより形成される。含浸時には、例えば吸引を行うことができる。本形態では、隔壁 12 のガス透過係数、平均細孔径、細孔径 $9\ \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率が所定の範囲に調整されているため、触媒スラリーの流路抵抗が小さくなる。したがって、触媒量を変更しなくとも、触媒層 17 が薄く広く形成される。これにより、拡散速度の遅い NO_x が効率的に浄化される。流路抵抗を小さくするためには、例えば以下のようにして狭小部 127 を大きくすればよい。

[0037] 焼成時における成形体では、細孔形成原料 101 と骨材原料 102 とが、例えば、図 6 の A～E に示されるパターンにて配置される部分があると考えられる。パターン A、パターン C は、粒径の大きな細孔形成原料 101 a が複数相互に近接している場合である。パターン B は、粒径の大きな細孔形成原料 101 a と、粒径の小さな細孔形成原料 101 b が接触している場合である。パターン D、パターン E は、細孔形成原料 101 同士は接触しておらず、細孔形成原料 101 の間に、骨材原料 102 が配置されている場合である。パターン D では、細孔形成原料 101 の間に粒径の大きな骨材原料 102 a が配置されている。パターン E では、細孔形成原料 101 の間に粒径の小さな骨材原料 102 b が配置されている。

[0038] 図 6 に例示される原料配置の各パターンにより、狭小部 127 が形成された場合を想定すると、狭小部 127 のサイズは次のようになる。パターン A～C のように、細孔形成原料 101 を相互に接触させることにより、狭小部 127 が拡大し、大きな狭小部 127 を形成することができる。一方、パターン D、E のように、細孔形成原料 101 と骨材原料 102 とが接触すると、狭小部 127 が小さくなる。例えば、パターン D では中サイズ、パターン E では小サイズの狭小部 127 が形成される。したがって、細孔形成原料 101 と骨材原料 102 との接触パターンを制御することにより、狭小部 127 のサイズを調整することができる。具体的には、プラスとマイナスとが相互に逆の電荷を有する少なくとも 2 種の細孔形成原料 101 を用いることに

より、パターンA～Cのように細孔形成原料101」が相互に接触しやすくなるため、狭小部127を大きくすることができる。より具体的には、細孔形成原料101としては例えばシリカ、タルクがあり、シリカに＋電荷を付与し、タルクに－電荷を付与すればよい。プラスとマイナスが相互に入れ替わってもよい。また、シリカとタルクとの混合物の一部に＋電荷を付与し、残りの一部又は全部に－電荷を付与してもよい。排ガス浄化フィルタ1の製造に使用する全ての細孔形成原料101に電荷を付与してもよく、一部の細孔形成原料101に電荷を付与してもよい。

[0039] 電荷の付与には、例えば、アニオン性の分散剤、カチオン性の分散剤を用いることができる。具体的には、予め、細孔形成原料101と分散剤を混合する。細孔形成原料101と分散剤との混合を予混練という。予混練により、細孔形成原料101に分散剤を付着させて帯電させ、プラスに帯電した細孔形成原料101と、マイナスに帯電した細孔形成原料101とを得る。予混練後に、分散剤が付着した細孔形成原料101と骨材原料102と、その他の原料をさらに混合する。

[0040] 予混練の時間を長くしすぎると、細孔121の連通性が損なわれるおそれがあるため、予混練の時間を適正に調整することが好ましい。また、細孔形成原料101の周囲の骨材原料102の粒径が大きくなると、細孔121の連通性が損なわれるおそれがあるため、細孔形成原料101と骨材原料102との粒径比も適正に調整することが好ましい。

[0041] ガス透過係数、平均細孔径、細孔径9 μ m以下の細孔容積率は、細孔形成原料101と骨材原料102との粒径比、分散剤の種類、分散剤の添加量、予混練時間、押し出し時の回転数、粘土の乾燥時間などを調整することにより上述の所望の範囲に制御できる。

[0042] (比較形態1)

次に、細孔径の小さな狭小部を有する排ガス浄化フィルタについて図7を参照しながら説明する。図7には、本形態の排ガス浄化フィルタの隔壁92を示す。図7(a)～(c)は、隔壁92の連通孔(つまり、細孔911、

912、913)の形状を簡略化し、連通孔を模式的に示すものである。図7(a)に示されるように、排ガス浄化フィルタの隔壁92には、細孔径の異なる様々な細孔911、912、913が形成されている。本形態では、説明の便宜のため、細孔を、細孔径が大きく、細孔径の小さな狭小部917を有するくびれ型の細孔911と、細孔径が中サイズの細孔912と、細孔径が小サイズの細孔913の3つに分類して説明する。

[0043] 例えば触媒スラリーを用いて、隔壁92に所定量の触媒層97を形成すると、図7(b)に示されるように、流路抵抗の高い狭小部917では、周囲よりも部分的に厚い触媒層97が形成される。一方、細孔径が小さい細孔913では、流路抵抗が高くなるため、触媒スラリーが細孔913内に入り込みにくく、触媒層97が形成され難い。細孔径の小さい細孔913はPMの捕集に有利であるため、小サイズの細孔913を増やすことによりPM捕集率は向上するが、触媒層97の担持後のNO_xの浄化性能は低下する。

[0044] また、図7(c)に示されるように、触媒の担持量を増やすことにより、細孔径の小さい細孔913に触媒層97を形成させることも可能である。しかし、この場合には、触媒増加分だけ、製造コストが高くなる。さらに、この場合には、狭小部917や中サイズの細孔912が触媒層97により少なくとも部分的に閉塞するため、圧損が増加する。

[0045] (実験例1)

本例では、表1に示すように、平均細孔径、ガス透過係数、細孔径9 μ m以下の細孔容積率などが異なる、複数の排ガス浄化フィルタ1を製造する。そして、排ガス浄化フィルタ1の隔壁12に、NO_x浄化触媒を含む触媒層17を形成し、NO_x浄化率、PMの捕集率などを比較評価する。なお、実験例1以降において用いた符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

[0046] 排ガス浄化フィルタ1は、直径118mm、フィルタ軸方向Yの長さ120mmの円柱状であり、コーゼライトを主成分とする。本例の排ガス浄化

フィルタ 1 は、300 c p s i であり、隔壁 12 の厚みは、0.216 mm である。触媒層 17 の担持量は 65 g / L である。

[0047] まず、コージェライト形成原料として、シリカ、タルク、水酸化アルミニウムを準備した。シリカ、タルクが細孔形成原料 101 であり、水酸化アルミニウムが骨材原料 102 である。

[0048] シリカとタルクとの混合粉を 2 分割し、一方にはアニオン性の分散剤と水を添加して混合し、もう一方には、カチオン性の分散剤と水を添加して混合した。このようにして、-電荷が付与された細孔形成原料 101 を含有するスラリー状の第 1 混合物と、+電荷が付与された細孔形成原料 101 を含有するスラリー状の第 2 混合物を得た。第 1 混合物におけるアニオン性の分散剤の添加量は、シリカとタルクとの合計量 100 w t % に対して 2 ~ 15 w t % であり、水の添加量は、坯土を作製するために必要な量の半量である。アニオン性の分散剤としては、三洋化成工業(株)製の「ノプコスパス 44-C」を用いた。また、第 2 混合物におけるカチオン性の分散剤の添加量は、シリカとタルクとの合計量 100 w t % に対して 2 ~ 15 w t % である。水の添加量は、坯土を作製するために必要な量の半量である。カチオン性の分散剤としては、三洋化成工業(株)製の「ノプコスパス 092」を用いた。

[0049] 次に、第 1 混合物と第 2 混合物と水酸化アルミニウムと分散剤と潤滑油とを混合し、混練した。このようにして、坯土を作製した。分散剤としては、平均分子量が 4550 であるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセルエーテルを用いた。本例では、コージェライト形成原料のシリカとして多孔質シリカを用いており、この多孔質シリカが造孔材として機能する。坯土の作製時に、造孔材として例えばグラファイトを添加してもよい。造孔材は、排ガス浄化フィルタ 1 の気孔率を向上させるという機能を有する。

[0050] 坯土を押出成形し、1410℃で焼成した後、目封止部 16 を形成することにより、排ガス浄化フィルタ 1 を得た。また、実施形態 1 と同様の方法により排ガス浄化フィルタ 1 に触媒層 17 を形成した。シリカとタルクの混合

物（つまり、細孔形成原料）の D_{50} 粒子径を $5\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$ の範囲で変更することにより、排ガス浄化フィルタ1の平均細孔径を例えば $12\ \mu\text{m}$ 以上という所望範囲に調整することができる。また、カチオン性及びアニオン性の分散材の添加量を $2 \sim 15\ \text{wt}\%$ の範囲で変更することにより、排ガス浄化フィルタ1のガス透過係数を例えば $0.35 \times 10^{-12}\text{m}^2$ 以上という所望の範囲に調整することができる。第1混合物及び第2混合物の攪拌時間及び坯土の混練時間をそれぞれ5分～150分の範囲で調整することにより、排ガス浄化フィルタの細孔径 $9\ \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率を例えば25%以下という所望の範囲に調整することができる。本例では、これらの調整の組み合わせにより、表1に示されるように10種類の排ガス浄化フィルタ1を得た。

[0051] 次に、各排ガス浄化フィルタ1について、表1に示す各測定値を以下に示す方法により調べた。各測定値は、排ガス浄化フィルタ1から採取した測定サンプルについての値である。測定サンプルは、排ガス浄化フィルタ1の下記の採取位置から採取した。

[0052] （測定サンプルの採取位置）

採取位置を図8（a）～（c）に示す。図8（a）～（c）に示されるように、採取位置は、排ガス浄化フィルタ1における直径の中心部を通るフィルタ軸方向Yの、中央部分1a、流入端面14側の目封止部16の直ぐ内側部分1b、流出端面15側の目封止部16の直ぐ内側部分1cの3か所である。図8（a）～（c）に示すように、フィルタ軸方向と直交方向（具体的には径方向）での排ガス浄化フィルタ1の中心から測定サンプルを採取している。これは、中心ではガス流速が速く、 NO_x の吹き抜けが起こりやすいため、少なくともこの中心において、ガス透過係数、平均細孔径、細孔径 $9\ \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率などを上述の所定の範囲に調整することにより、 NO_x 浄化率の向上効果が十分に発現するからである。表1に示す各測定値は、上述の3か所での測定値の算術平均値である。

[0053] （気孔率、平均細孔径）

触媒層17が形成されていない状態、具体的には触媒層形成前の排ガス浄

化フィルタ 1 について測定した。排ガス浄化フィルタ 1 の隔壁 1 2 から測定サンプルを採取し、その測定サンプルの気孔率および平均細孔径を、水銀圧入法の原理を用いた水銀ポロシメータにより測定した。測定サンプルは、フィルタ軸方向 Y の長さが 1 c m、壁厚方向の長さが 1 c m、フィルタ軸方向と壁厚方向に直交する長さが 1 c m の略立方体である。平均細孔径は、平均気孔径とも呼ばれる。水銀ポロシメータとしては、島津製作所社製のオートポア I V 9 5 0 0 を用いた。

[0054] 具体的には、まず、測定サンプルを、水銀ポロシメータの測定セル内を収納し、測定セル内を減圧した。その後、測定セル内に水銀を導入して加圧し、加圧時の圧力と測定サンプルの細孔内に導入された水銀の体積より、細孔径と細孔容積とを測定した。

[0055] 測定は、圧力 0 . 5 ~ 2 0 0 0 0 p s i a の範囲で行った。なお、0 . 5 p s i a は、 $0 . 3 5 \times 1 0^{-3} \text{ k g} / \text{m m}^2$ に相当し、2 0 0 0 0 p s i a は $1 4 \text{ k g} / \text{m m}^2$ に相当する。この圧力範囲に相当する細孔径の範囲は 0 . 0 1 ~ 4 2 0 $\mu \text{ m}$ である。圧力から細孔径を算出する際の常数として、接触角 1 4 0 ° および表面張力 4 8 0 d y n / c m を使用した。平均細孔径は、細孔容積の積算値 5 0 % での細孔径のことである。気孔率は、次の関係式より算出した。なお、コージェライトの真比重は 2 . 5 2 である。

$$\text{気孔率 (\%)} = \text{総細孔容積} / (\text{総細孔容積} + 1 / \text{コージェライトの真比重}) \times 1 0 0$$

[0056] (細孔径 9 $\mu \text{ m}$ 以下の細孔容積率)

触媒層 1 7 が形成されていない状態、具体的には触媒層形成前の排ガス浄化フィルタ 1 について測定した。水銀圧入法の原理を用いた水銀ポロシメータにより、各測定サンプルの細孔径分布を調べた。測定は、上述の気孔率、平均細孔径と同様の方法、条件で行った。細孔径分布から、細孔径が 9 $\mu \text{ m}$ 以下の細孔 1 2 1 の容積率を求めた。

[0057] (ガス透過係数)

ガス透過係数は、ガス流速と圧損との関係から求められる。ガス流速と圧

損との関係は、例えば、排ガス浄化フィルタ 1 から測定サンプルを作製し、その測定サンプルに基づいて測定される。ガス透過係数の測定には、直径 30 mm、フィルタ軸方向 Y の長さ 25 mm の円柱形状であり、隔壁 12 の厚み 200 μ m の測定サンプルを用いた。測定サンプルは、例えば車載用の実製品よりも外形寸法の小さな排ガス浄化フィルタ 1 であり、実製品から所望寸法のフィルタをくり抜くことによって得られる。測定サンプルの採取位置は、上述の 3 か所である。くり抜かれたフィルタの外皮は、例えばセメンティングにより形成することが可能である。

[0058] 次いで、測定サンプルのフィルタ軸方向 Y における両端面にそれぞれポリエステルテープを貼り付け、ポリエステルテープによって、上述のように端面を互い違いに閉塞する目封止部 16 が形成されるように、例えば、半田ごてなどによってポリエステルテープを部分的に消失せる。つまり、ここでは、ポリエステルテープにより模擬した目封止部 16 を形成する。

[0059] 次いで、測定サンプルにおける流入端面 14 から流出端面 15 に向けてガスを流し、パームポロメータにより、ガス流速と圧損との関係を測定する。パームポロメータとしては、例えば、Porous Material 社製の CEP-1100AXSHJ を用いる。具体的には、パームポロメータによりガス流速を変更した際の圧損を測定する。そしてガス流速 (X 軸) と圧損 (Y 軸) との関係図を求める。図 9 に、セル 13 内のガス流速 (X 軸) と圧損 ΔP (Y 軸) との関係図の一例を示す。この関係図にはパームポロメータによる実測値 (プロット点) と、以下の式 (i) ~ (viii) により求めた計算値 (例えば、破線) が示される。以下、式 (i) ~ (viii) について説明する。

[0060] 排ガス浄化フィルタ 1 の圧損 ΔP (単位: Pa) と、セル 13 にガスが流入する際の縮合圧損 ΔP_{inlet} とセル 13 からガスが流出する際の拡大圧損 ΔP_{exit} との和 $\Delta P_{inlet/exit}$ (単位: Pa) と、セル 13 内のガス通過における圧損 $\Delta P_{channel}$ (単位: Pa) と、隔壁 12 のガス通過における圧損 ΔP_{wall} (単位: Pa) とは、下記の式 (i) の関係を満たす。

$$\Delta P = \Delta P_{\text{inlet/exit}} + \Delta P_{\text{channel}} + \Delta P_{\text{wall}} \quad \dots (i)$$

[0061] また、 $\Delta P_{\text{inlet/exit}}$ と、セル13の開口面積 A_{open} （単位： m^2 ）、排ガスの流入端面14におけるセル13の開口面積 A_{in} （単位： m^2 ）、セル13内のガス流速 V_{channel} （単位： m/s ）、空気密度 ρ （単位： kg/m^3 ）とは、下記の式（ii）の関係を満たす。

[0062] [数1]

$$\Delta P_{\text{inlet/exit}} = \left[1 - \frac{A_{\text{open}}}{A_{\text{in}}} \right]^2 \cdot \frac{1}{2} \rho V_{\text{channel}}^2 + \left[0.04 - \frac{1}{0.582 + \frac{0.0418}{1.1 - \left[\frac{A_{\text{open}}}{A_{\text{in}}} \right]^{-0.5}}} \right]^2 \cdot \frac{1}{2} \rho V_{\text{channel}}^2 \quad \dots (ii)$$

[0063] また、 $\Delta P_{\text{channel}} + \Delta P_{\text{wall}}$ と、ガス透過係数 k （単位： m^2 ）と、排ガス浄化フィルタ1のフィルタ軸方向Yの長さ L （単位： m ）と、セル13の水力直径 a^1 （単位： m ）と、隔壁12の厚み w （単位： m ）と、セル13内の摩擦係数 F （単位：無次元）と、レイノルズ数（単位：無次元）と、ガス粘度 μ （単位： $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）と、セル13内のガス流速 V_{channel} （単位： m/s ）とは、下記の式（iii）～式（viii）の関係を満たす。なお、式（iii）において、 e は指数関数 $\exp$ のことである。

[0064] [数2]

$$\Delta P_{\text{channel}} + \Delta P_{\text{wall}} = \left\{ \frac{(e^{g_1} + 1)(e^{g_2} + 1)(g_2 - g_1)}{4(e^{g_2} - e^{g_1})} + \frac{A_2}{2} \right\} \cdot \frac{\mu V_{\text{channel}} a_1 w}{4Lk} \quad \dots (iii)$$

[0065] [数3]

$$g_1 = A_1 - \sqrt{A_1^2 + 2A_2} \quad \dots (iv)$$

[0066] [数4]

$$g_2 = A_1 + \sqrt{A_1^2 + 2A_2} \quad \dots (v)$$

[0067] [数5]

$$A_1 = \frac{k}{a_1 w} \frac{4L}{a_1} Re \quad \dots (vi)$$

[0068] [数6]

$$A_2 = \frac{4Fk}{a_1 w} \left(\frac{L}{a_1} \right)^2 \quad \dots (vii)$$

[0069] [数7]

$$Re = \frac{\rho V_{channel} a_1}{\mu} \quad \dots (viii)$$

[0070] 上記式 (i) ~ (viii) に基づいて、圧損値を算出する。図9に例示したガス流速 (X軸) と圧損 (Y軸) との関係図に示す計算値による破線は、計算によって求めた圧損値である。式 (i) ~ (viii) から理解されるように、圧損値は、ガス透過係数 k を除き、フィルタ長さ L 、セル13の開口面積 A_{open} 、水力直径 a_1 、隔壁12の厚み w を測定することにより算出され、ガス流速を変更してもこれらの値は変わらない。したがって、ガス透過係数に任意の値を入力することにより、ガス流速 (X軸) と圧損 (Y軸) との関係図における計算値を導出することができる。

[0071] 例えば、ガス透過係数の大きい値を入力すれば、実測値よりも圧損値が低くなり、計算値が実測値を下回る。一方、ガス透過係数の小さい値を入力すれば、計算値が実測値を上回る。そこで、計算値が実測値に最も近くなるように近似させるために、最小二乗法にて計算値と実測値の差が最小となるガス透過係数 k を算出する。この算出値がガス透過係数 k となる。つまり、ガス透過係数 k は、パームポロメータにて測定した圧損の実測値から、式 (i) ~ (viii) よりガス透過係数を逆算した値である。

[0072] (GSA)

触媒層17が形成されていない状態、具体的には触媒層形成前の排ガス浄化フィルタ1について測定した。排ガス浄化フィルタ1から採取した測定サ

ンプルの隔壁12の連続断層画像を取得した。測定サンプルの採取位置は上述の3か所である。連続断層画像の撮影には、Xradia社製のX線CT装置「Versa XRM-500」を用いた。撮像条件は、電圧：80kV、ステップ：0.1°、分解能：0.684787 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ である。連続断層画像は、例えばTIF形式である。連続断層画像断面を、Math2Market社製のミクロ構造シミュレーションソフト「GeoDict」のインターフェースの1つであるimport Geo-Vol機能を用いて、0.6874787 $\mu\text{m}/\text{voxel}$ の条件で読み込んだ。そして、読み込み画像の骨部（具体的にはセラミックス部分）と空間部を分離すべく、図10に例示するようなグレイ値（gray value図における2つの山に分離した際の交差部を閾値として、隔壁12を3Dモデル化した。その後、ノイズを除去し、所望サイズ（実際には、900voxel $\times$ 600voxel $\times$ 隔壁厚さvoxel）となるように不要部分を除去した。隔壁12中の幾何学表面積はGeoDictのモジュールの一つである、Porodict機能の内、Estimate Surface Areaを用い、その解析詳細はJ. Ohser and F. Mucklich, Statistical Analysis Microstructures in Materials Science, Wiley and Sons, 2000, p. 115に記載されている、「Estimate of real surface area」から導入した。なお、上述の「F. Mucklich」は、正しくは「u」の上にウムラウト記号が付されて表記されるべきであるが、本明細書では、ウムラウト記号を付けずに表記する。上述の3か所での測定値の平均値をGSAとして表1に示す。

[0073] （触媒層の平均厚さ）

触媒層の平均厚さは、触媒担持前後の排ガス浄化フィルタの平均細孔径から算出される。具体的には、触媒層の平均厚さ＝（触媒担持前の排ガス浄化フィルタの平均細孔径－触媒担持後の排ガス浄化フィルタの平均細孔径） $\div$ 2

という式から算出される。各平均細孔径は10個の排ガス浄化フィルタの平均値を採用しており、各排ガス浄化フィルタからの測定サンプルの採取位置は、図8に示す通りの3か所である。その結果を表1に示す。

[0074] (NO_x浄化率)

触媒層17が形成された状態、具体的には触媒層形成後の排ガス浄化フィルタ1について測定した。図11に示されるように、排ガス浄化フィルタ1を排気量2.0L、自然吸気、4気筒のガソリン直噴エンジンEの排気管P内に取り付けた。具体的には、排ガス浄化フィルタ1に図示しないセラミックマットを巻き付けて、フィルタケースC内に挿入した。次いで、エンジンEの排気管PにフィッティングコーンFを介してフィルタケースCを連結し、排ガス浄化フィルタ1にエンジンEからの排ガスGを流した。次いで、A/Fセンサ8によりA/F（つまり空燃比：空気／燃料）をモニタしながらその値を14.4にコントロールし、吸入空気量10g/s、エンジンEの回転数1500rpmという条件にて、ガス濃度計7により排ガスG中のNO_x濃度を測定した。ガス濃度計7としては、排ガス浄化フィルタ1に流入する前の入り側のNO_x濃度を測定するための第1ガス濃度計71と、排ガス浄化フィルタ1から流出する出側のNO_x濃度を測定するための第2ガス濃度計72を用いた。第1ガス濃度計71、第2ガス濃度計72は、いずれも(株)堀場製作所製の「MEXA-7500」である。また、A/Fセンサ8としては、排ガス浄化フィルタ1に流入する前の入り側のA/F濃度を測定するための第1のA/Fセンサ81と、排ガス浄化フィルタ1から流出する出側のA/F濃度を測定するための第2のA/Fセンサ82を用いた。A/F：14.4は、WLTC (Worldwide-harmonized Light vehicles Test Cycle) モード走行で最頻出するA/F値である。吸入空気量50g/s、エンジン回転数3500rpmという条件は、高負荷走行時の運転条件を模擬したものであり、排ガス温度が例えば750℃以上という高温領域になる。NO_x浄化率は、第1ガス濃度計71にて測定される入り側のNO_x濃度と、第2ガス濃度計7

2にて測定される出側のNO_x濃度とから、下記の式に基づいて算出される。

NO_x浄化率 = 100 × (入り側のNO_x濃度 − 出側のNO_x濃度) / 入り側のNO_x濃度

[0075] (PM捕集率)

触媒層17が形成された状態、具体的には触媒層形成後の排ガス浄化フィルタ1について測定した。図12に示されるように、NO_x浄化率の測定と同様に、排ガス浄化フィルタ1を排気量2.0L、自然吸気、4気筒のガソリン直噴エンジンEの排気管P内に取り付けた。そして、エンジンEからの排ガスGを排ガス浄化フィルタ1に流した。PMセンサ6により排ガス浄化フィルタ1に流入する前の入り側のPM濃度と、排ガス浄化フィルタ1から流出する出側のPM濃度とを測定した。測定条件は、温度720℃、排ガス流量11.0m³/minとした。いずれの測定も、排ガス浄化フィルタ1内にPMが堆積していない初期状態について行った。入り側のPM濃度は、第1PMセンサ61により測定され、出側のPM濃度は、第2PMセンサ62により測定される。PMの捕集率は、入り側のPM濃度と出側のPM濃度から下記の式に基づいて算出される。

PM捕集率 = 100 × (入り側のPM濃度 − 出側のPM濃度) / 入り側のPM濃度

[0076]

[表1]

(表1)

実施例、 比較例No.	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	ガス透過係数 ($\times 10^{-12} \text{ m}^2$)	細孔径 $9\mu\text{m}$ 以下 の細孔容積率 (%)	GSA ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)	触媒層の 平均厚さ (μm)	NOx浄化率 (%)	捕集率 (%)
実施例1	64	21.4	1.73	13	108056	5.0	96.2	73.0
実施例2	64	27.0	3.50	12	95962	5.2	97.6	65.0
実施例3	64	18.4	3.20	14	130945	5.2	97.4	69.2
実施例4	64	26.0	2.02	20	93016	5.1	97.2	67.2
実施例5	64	18.0	1.20	4	98132	5.4	86.0	73.0
実施例6	64	18.0	0.80	12	88245	5.0	95.6	75.2
実施例7	64	18.0	0.41	16	86849	3.9	90.8	81.6
実施例8	64	12.2	0.35	17	85437	5.8	81.2	76.8
実施例9	64	14.6	0.37	19	71004	4.4	85.3	77.4
実施例10	64	18.0	0.35	17	70563	5.7	81.4	74.5
実施例11	64	18.0	0.37	24	86784	5.4	82.4	78.9
実施例12	64	18.7	1.74	13	130785	2.2	86.8	73.4
比較例1	64	11.5	0.32	27	80945	8.2	50.3	76.5
比較例2	64	11.0	0.22	21	77851	7.6	58.4	78.6
比較例3	64	12.5	0.31	26	71004	7.2	63.2	77.4
比較例4	64	11.6	0.38	28	68759	6.2	76.4	77.4
比較例5	64	16.5	1.56	27	55647	6.5	74.1	77.4
比較例6	64	11.2	0.48	24	94578	6.6	78.6	77.4
比較例7	64	12.4	0.24	21	57843	6.3	73.3	77.4

[0077] 表1、図13、図14より知られるように、実施例の排ガス浄化フィルタ1は、ガス透過係数が $0.35 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 以上であり、細孔径 $9\mu\text{m}$ 以下の細孔容積率が25%以下であり、平均細孔径が $12\mu\text{m}$ 以上である。そのため、実施例ではNOx浄化率が高い。一般的な直噴エンジンにおける、U/F触媒コンバータとして必要な浄化率を満たすという観点から、NOx浄化

率は80%以上であることが好ましい。U/F触媒コンバータは、床下触媒とも呼ばれ、U/F触媒コンバータについては実施形態2にて説明する。

[0078] 表1、図13より知られるように、NO_x浄化率を向上させるという観点から、ガス透過係数は $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上であるが、NO_x浄化率をさらに向上させるという観点から、ガス透過係数は、 $0.40 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $0.80 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上であることがより好ましい。また、表1、図15より知られるように、NO_x浄化率を向上させるという観点から、平均細孔径は12 μm 以上であるが、NO_x浄化率をさらに向上させるという観点から、平均細孔径は14 μm 以上であることがより好ましい。

[0079] また、表1、図14より知られるように、NO_x浄化率を向上させるという観点から、細孔径9 μm 以下の細孔容積率は、25%以下であるが、NO_x浄化率をさらに向上させるという観点から、細孔径9 μm 以下の細孔容積率は、20%以下であることがより好ましく、15%以下であることがさらに好ましい。これは、細孔径9 μm 以下の細孔容積率を小さくすると、細孔径9 μm を超える細孔121が増え、触媒担持により、触媒層17が薄く広く形成されるためであると考えられる。

[0080] また、表1より知られるように、PMの捕集率の悪化を抑制するという観点から、細孔径9 μm 以下の細孔容積率は、3%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、15%以上であることがさらに好ましい。細孔径9 μm 以下の細孔121は、PMの捕集率の向上に対する寄与が大きい。したがって、細孔径9 μm 以下の細孔121が少なくなりすぎると、PM捕集性能が低下するおそれがある。

[0081] 表1より知られるように、隔壁12の単位体積当たりの細孔壁面積（つまり、GSA）が $70000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以上では、NO_x浄化率がより向上する。NO_x浄化率がさらに向上するという観点から、GSAは、 $85000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以上であることがより好ましく、 $90000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以上であることがさらに好ましい。

[0082] これに対し、比較例では、ガス透過率 $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上、細孔径 $9 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率 25% 以下、平均細孔径 $12 \mu\text{m}$ 以上という条件のうちのいずれかを満足してない。そのため、比較例では、 NO_x 浄化率が低い。

[0083] (実施形態 2)

次に、排ガス浄化フィルタ 1 の配置例について説明する。本形態では、排ガス浄化フィルタ 1 が車両に搭載される場合の配置例を示す。図 15 (a) に示されるように、排気管 P 内には、エンジン E から排出される排ガス G の流れ方向における上流側に、S/C 触媒 1 A (すなわち、start catalyst 触媒) が配置される。

[0084] S/C 触媒 1 A は、例えば、コーゼライトから形成されたハニカム構造体である。S/C 触媒 1 A の構成の図示は省略するが、S/C 触媒 1 A は、実施形態 1 におけるハニカム構造部 10 と同様の形状である。具体的には、S/C 触媒 1 A は、外皮 11、隔壁 12、及びセル 13 を有し、目封止部を有していない。S/C 触媒 1 A に用いられるハニカム構造体は、モノリス担体とも呼ばれ、隔壁 12 には三元触媒が担持されている。なお、S/C 触媒として、ハニカム構造部 10 と目封止部 16 とを有する排ガス浄化フィルタ 1 を用いることも可能である。

[0085] 図 15 (a) に示されるように、S/C 触媒 1 A の下流の車両の床下となる U/F 位置 (すなわち、under floor 位置) には、U/F 触媒コンバータ 1 B (すなわち、under floor 触媒コンバータ) が配置される。U/F 触媒コンバータ 1 B として、例えば、実施形態 1 の排ガス浄化フィルタ 1 を用いることができる。U/F 触媒コンバータ 1 B は、一般にセカンドコンバータとも呼ばれる。

[0086] S/C 触媒 1 A と、U/F 触媒コンバータ 1 B とは、それぞれが異なるケース C1、C2 に挿入されており、ケース C1、C2 が排気管 P に連結されている。排気管 P の経路において、S/C 触媒 1 A と U/F 触媒コンバータ 1 B とは、所定の距離を空けて配置されている。

[0087] また、排ガス浄化フィルタ 1 を用いて、タンデム型触媒ユニットを構成してもよい。具体的には、図 15 (b) に示されるように、S/C 触媒 1 A と、リア触媒 1 C とを同じケース C 3 内に挿入し、このケース C 3 を排気管 P に連結する。リア触媒 1 C として、例えば、実施形態 1 の排ガス浄化フィルタ 1 を用いることができる。

[0088] 排ガス浄化フィルタ 1 は、U/F 触媒コンバータ 1 B、タンデム型触媒ユニットのリア触媒 1 C 等として用いられ、三元触媒が担持された S/C 触媒 1 A の下流側で用いられる。上流側に配置された S/C 触媒 1 A では、三元触媒により、CO、HC、NO_x などの有害ガス成分が浄化される。S/C 触媒 1 A では、排ガス温度が高いため、CO、HC が十分に浄化される。一方、S/C 触媒 1 A の下流に配置される U/F 触媒コンバータ 1 B、タンデム型触媒ユニットのリア触媒 1 C では、S/C 触媒 1 A で十分に浄化しきれなかった NO_x が主に浄化される。実施形態 1 の排ガス浄化フィルタ 1 は、NO_x の浄化性能に優れるため、S/C 触媒 1 A の下流側に配置される、U/F 触媒コンバータ 1 B、タンデム型触媒ユニットのリア触媒 1 C に好適である。

[0089] 本開示は上記各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の実施形態に適用することが可能である。例えば、排ガス浄化フィルタ 1 は、ディーゼルエンジン、ガソリンエンジン等の内燃機関の排ガス G の浄化に用いられるが、ガソリンエンジンから排出される用途に好適である。つまり、排ガス浄化フィルタ 1 は、ガソリンパティキュレートフィルタであることが好ましい。ガソリンパティキュレートフィルタは、GPF と呼ばれる。GPF では、PM の浄化性能だけでなく、NO_x 等の有害ガス成分に対する浄化触媒がコートされ、有害ガス成分の浄化も求められる。

[0090] 本開示は、実施形態に準拠して記述されたが、本開示は当該実施形態や構造に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、

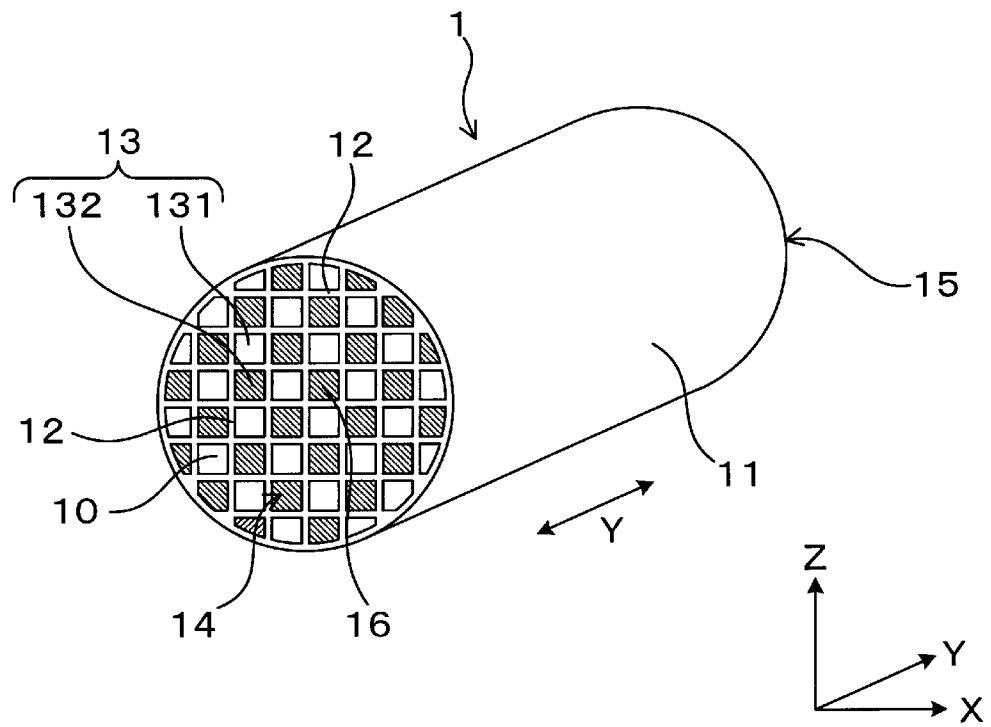
それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

請求の範囲

- [請求項1] NO_x浄化触媒を担持して用いられる排ガス浄化フィルタ（1）であって、
- 多数の細孔（121）が形成された隔壁（12）と、該隔壁によって区画され、排ガス（G）の流路を形成する複数のセル（13）とを有するハニカム構造部（10）と、
- 上記セルにおける上記排ガスの流入端面（14）又は流出端面（15）を互い違いに閉塞する目封止部（16）と、を備え、
- 上記隔壁は、ガス透過係数が $0.35 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以上であり、細孔径 $9 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率が25%以下であり、平均細孔径が $12 \mu\text{m}$ 以上である、排ガス浄化フィルタ。
- [請求項2] 上記隔壁のガス透過係数が $3.0 \times 10^{-12} \text{m}^2$ 以下である、請求項1に記載の排ガス浄化フィルタ。
- [請求項3] 上記隔壁の細孔径 $9 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積率が10%以上、請求項1又は2に記載の排ガス浄化フィルタ。
- [請求項4] 上記隔壁の平均細孔径が $25 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の排ガス浄化フィルタ。
- [請求項5] 上記隔壁の単位体積当たりの細孔壁面積が $70000 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ 以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の排ガス浄化フィルタ。
- [請求項6] さらに、上記隔壁に担持された、上記NO_x浄化触媒を含有する触媒層（17）を有し、
- 上記触媒層の担持量が $30 \sim 150 \text{g} / \text{L}$ であり、
- 上記触媒層の平均厚さが $6 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の排ガス浄化フィルタ。

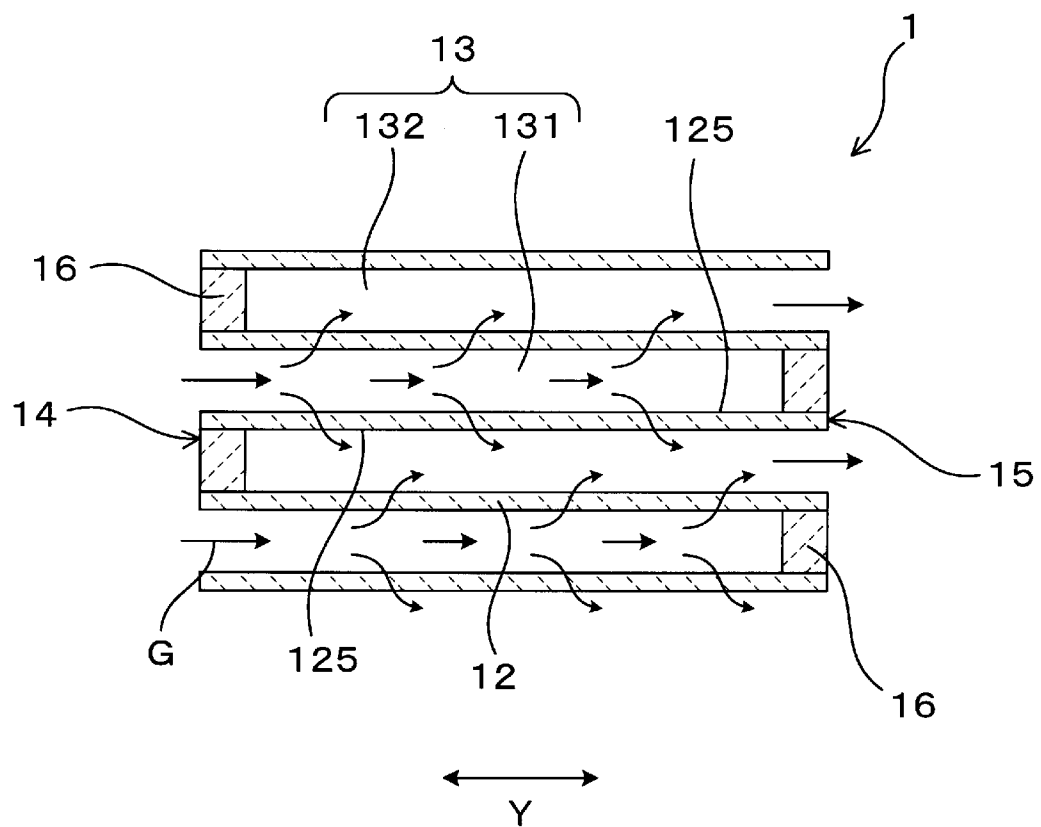
[図1]

(図 1)



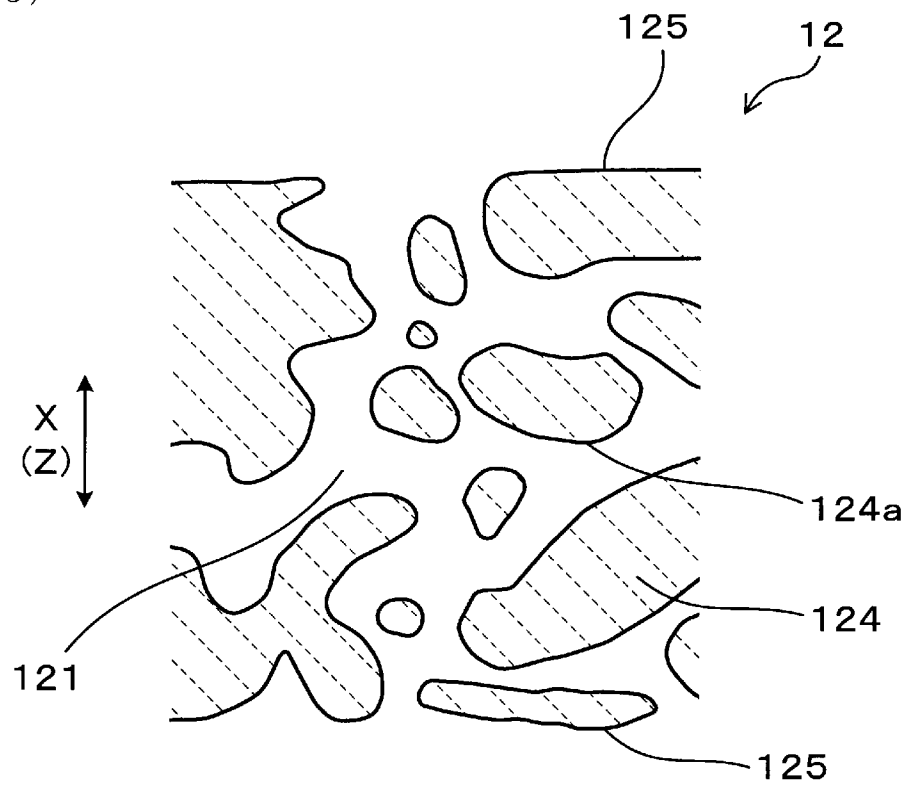
[図2]

(図 2)



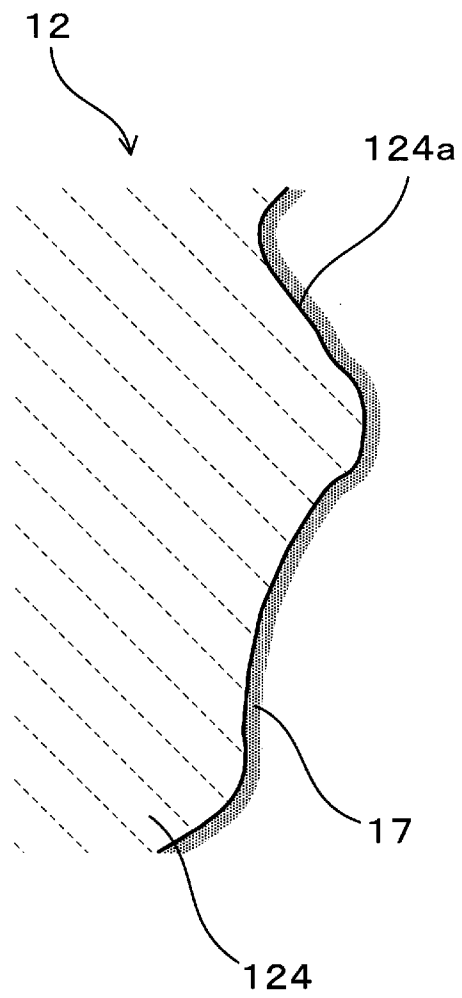
[図3]

(図3)



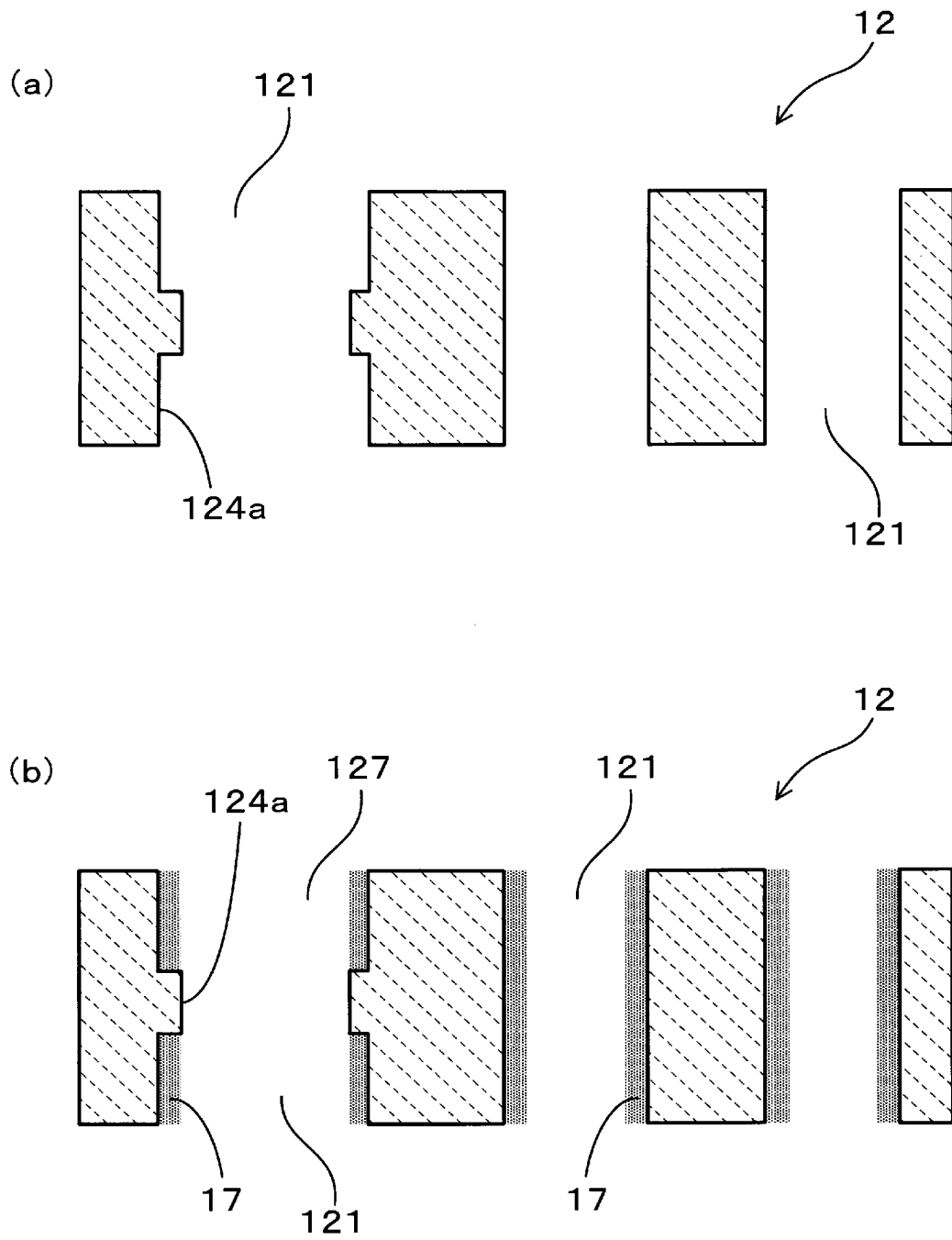
[図4]

(図4)



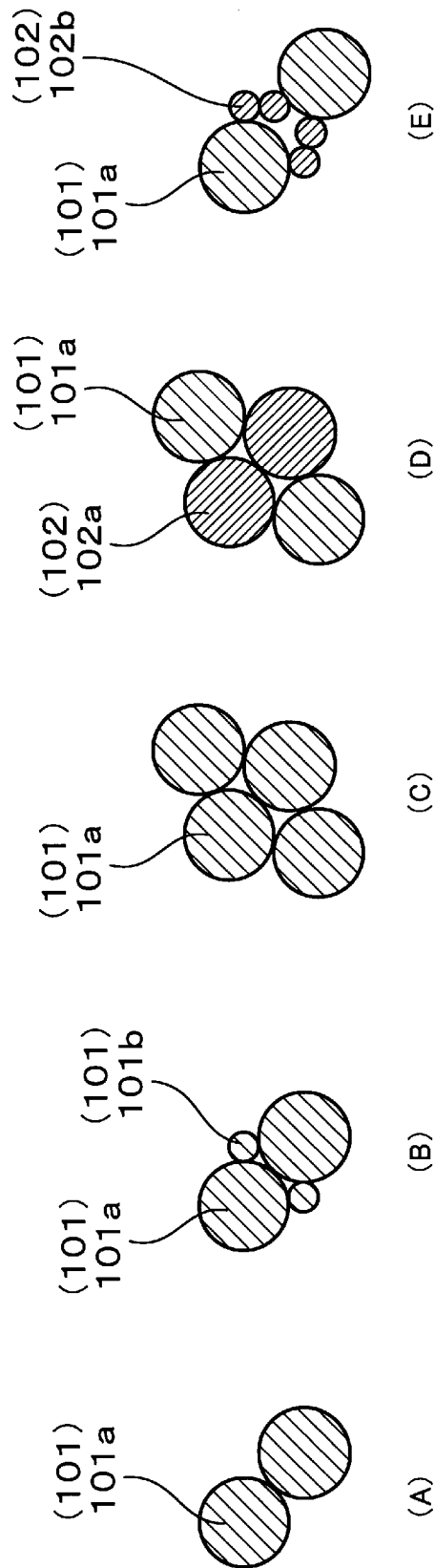
[図5]

(図 5)



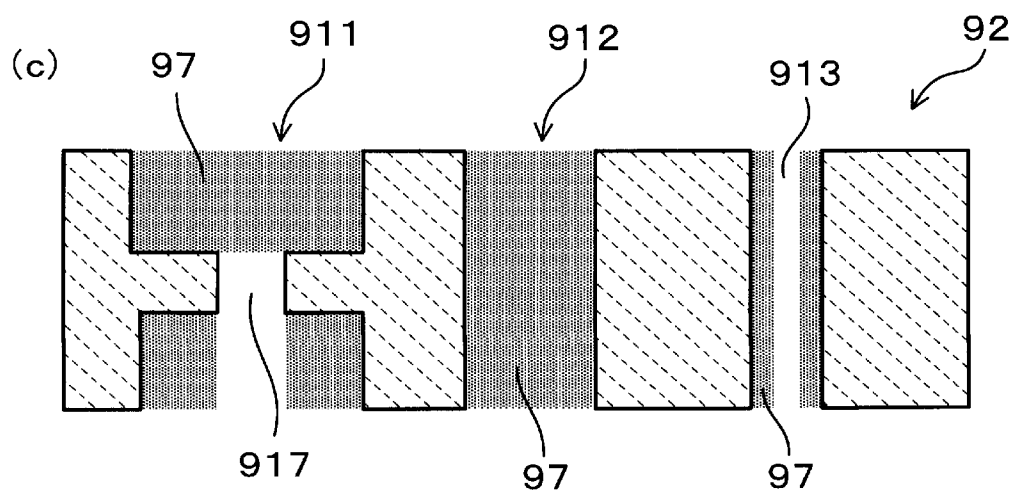
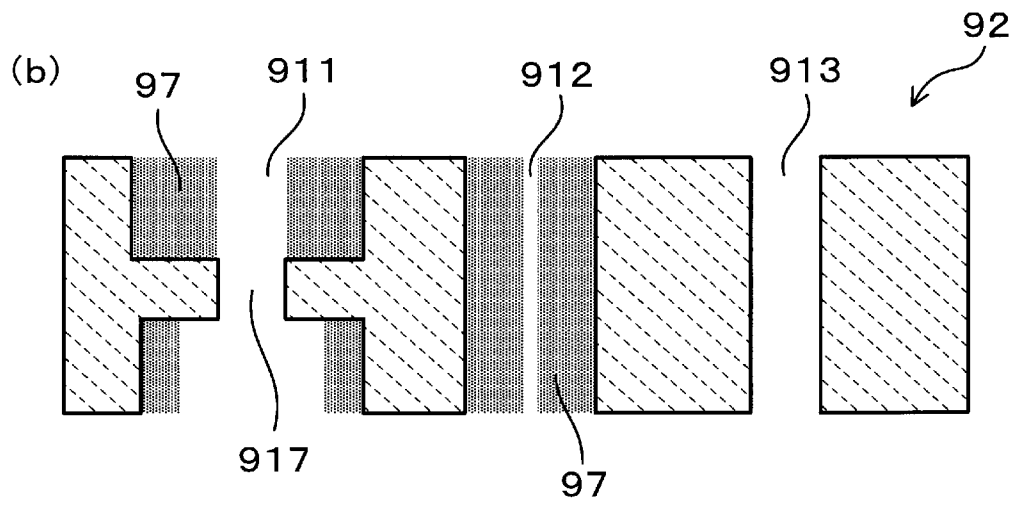
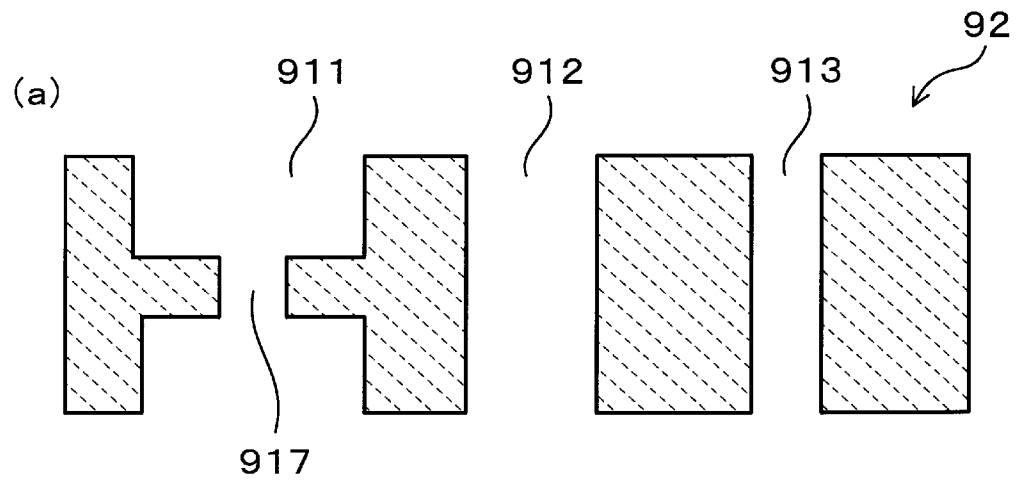
[図6]

(図 6)



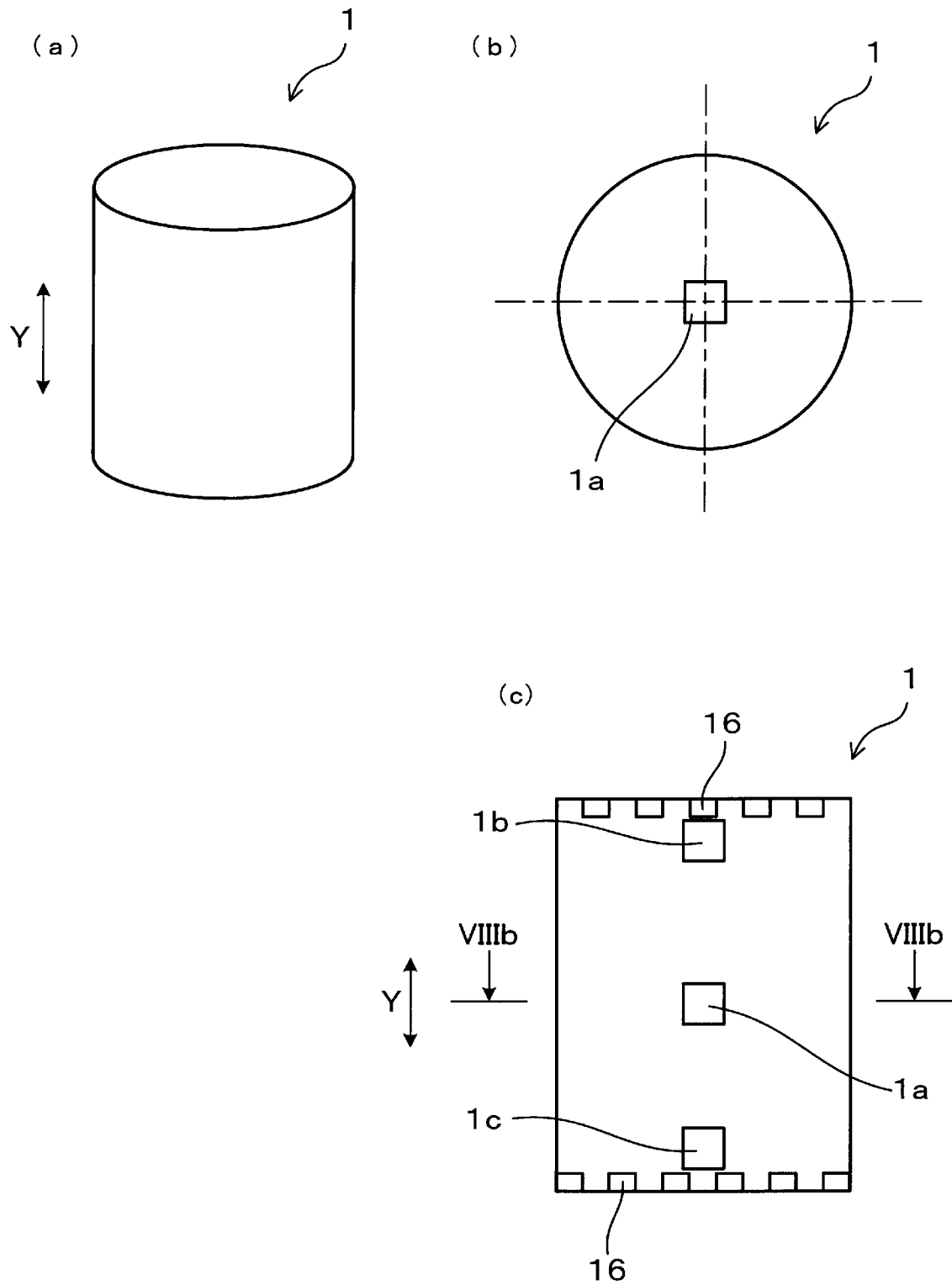
[図7]

(図 7)



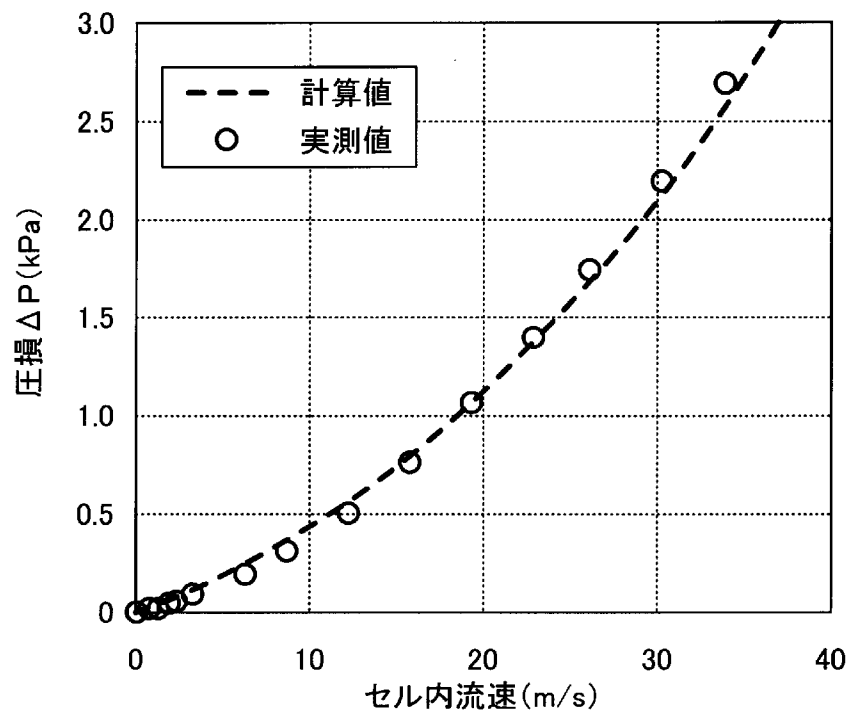
[図8]

(図8)



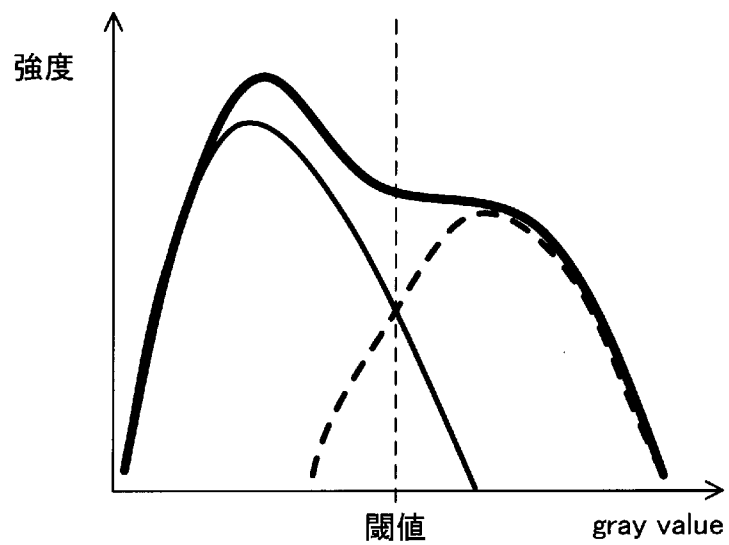
[図9]

(図 9)



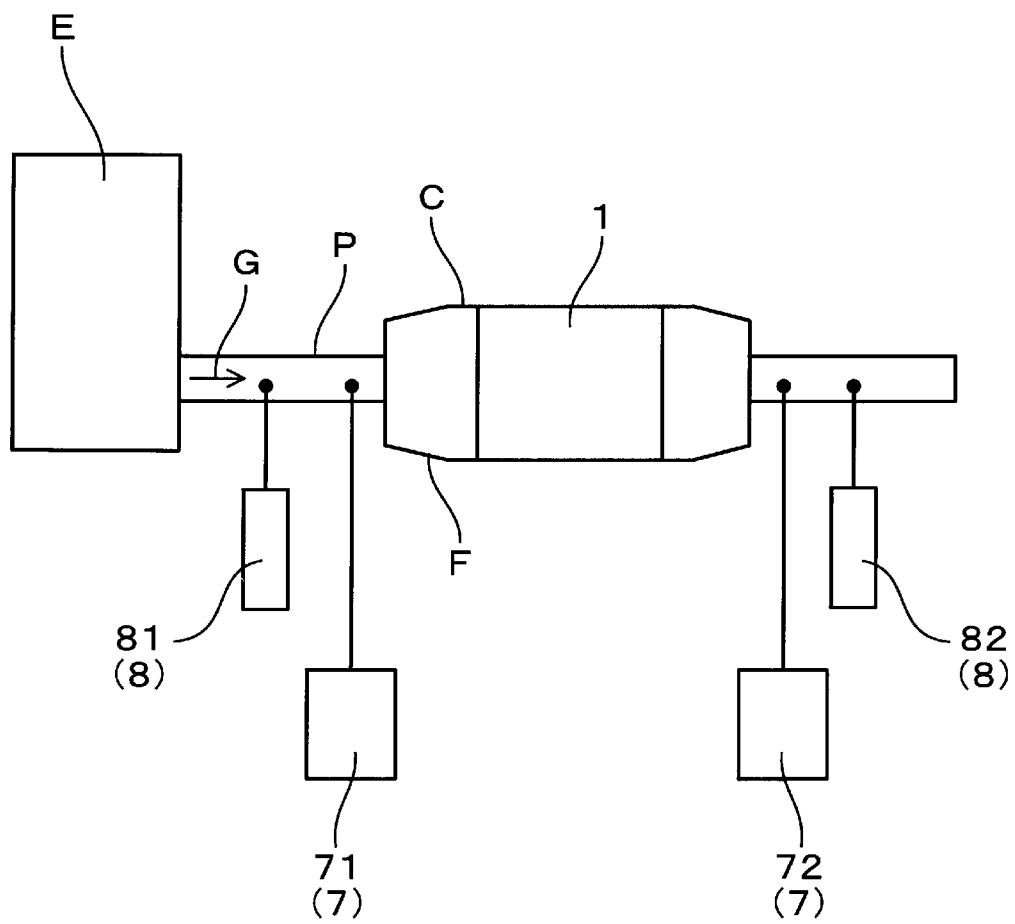
[図10]

(図 10)



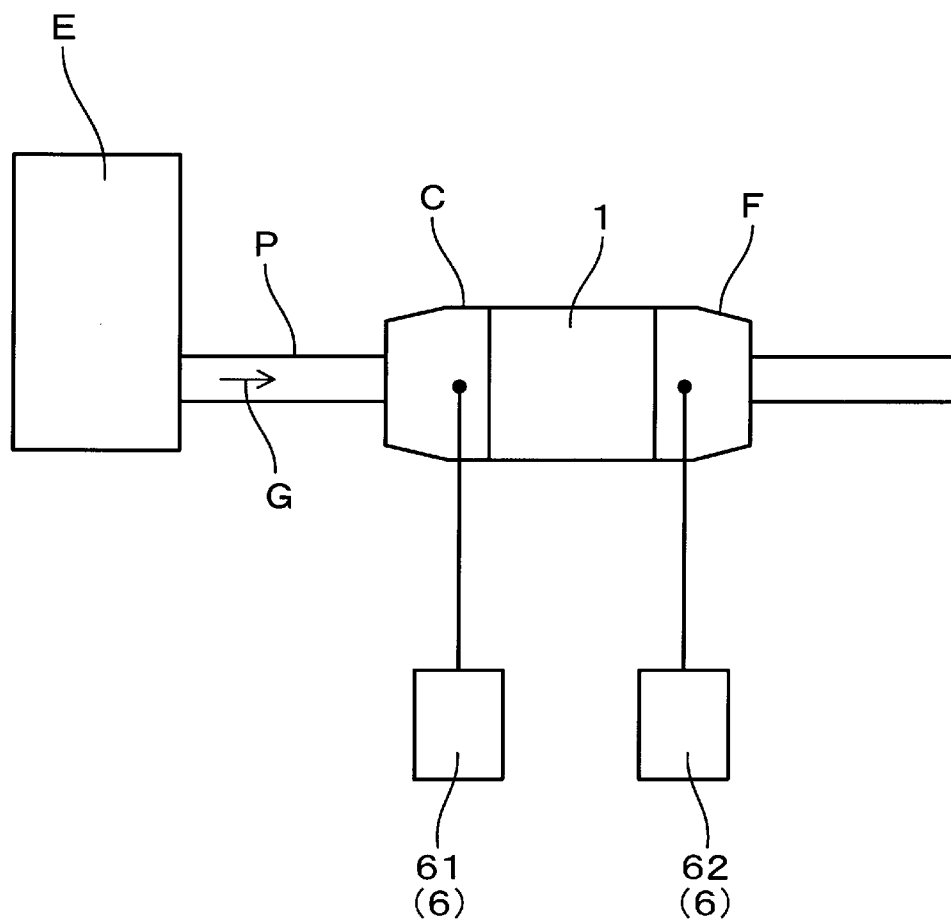
[図11]

(図 1 1)



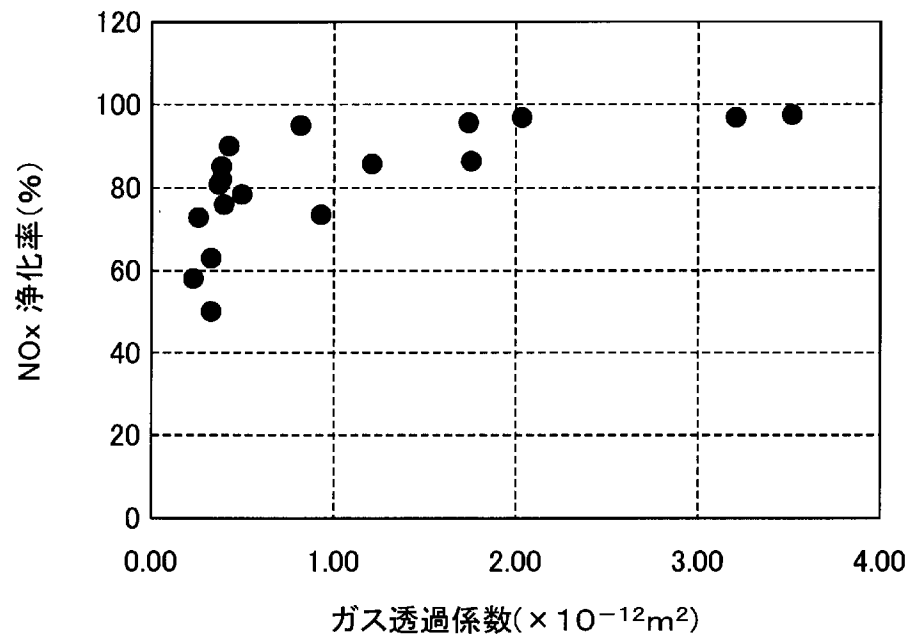
[図12]

(図 1 2)



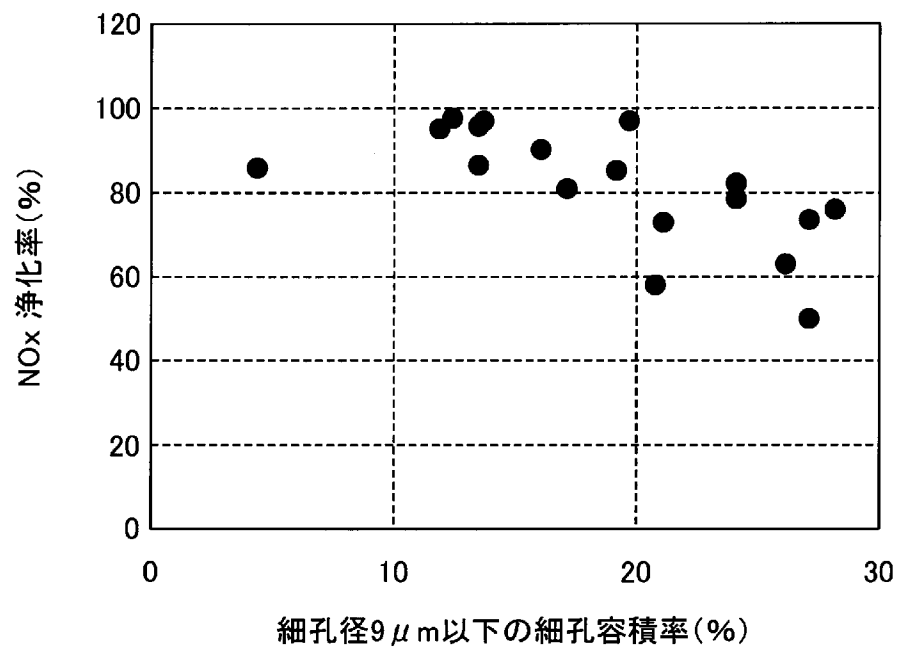
[図13]

(図 1 3)



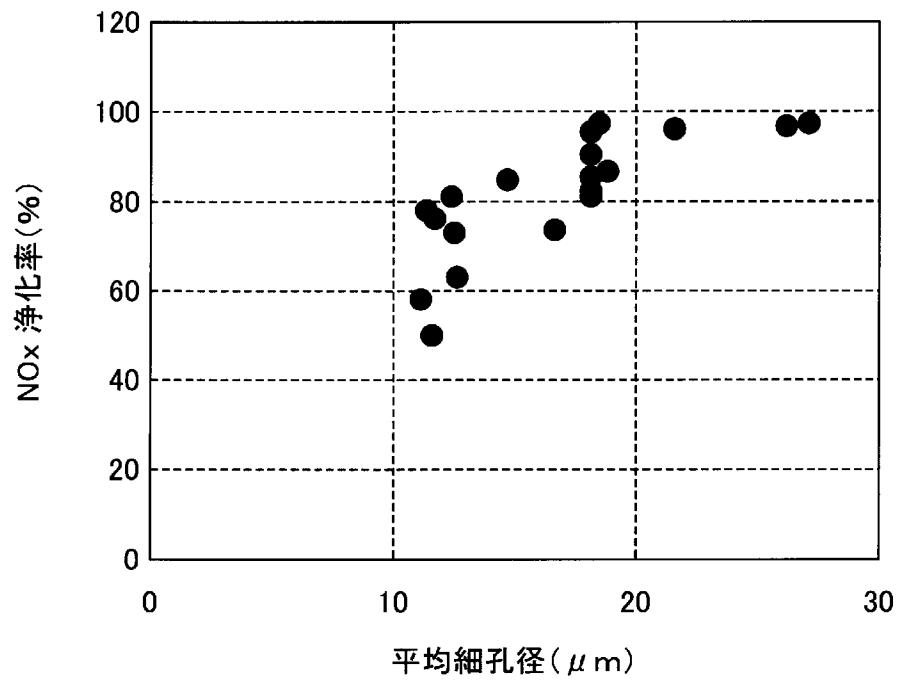
[図14]

(図 1 4)



[図15]

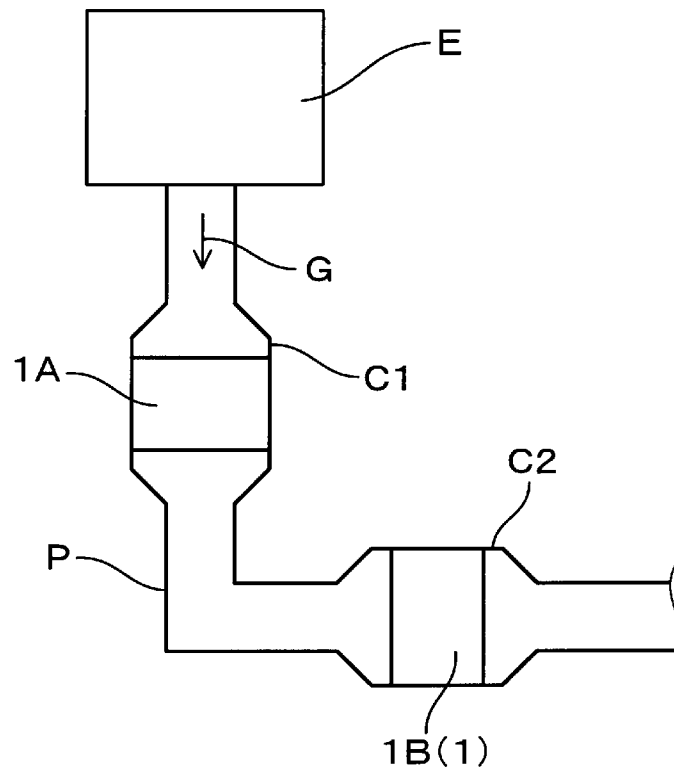
(図 15)



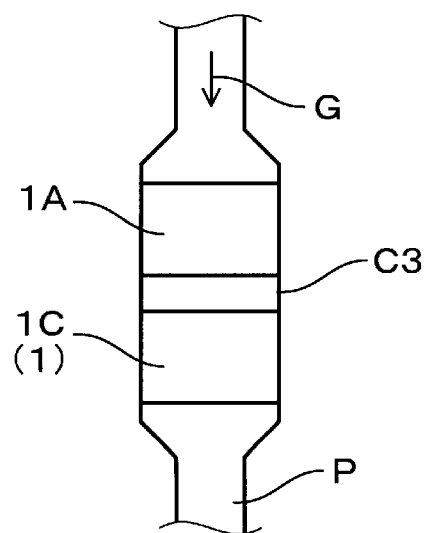
[図16]

(図 16)

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J35/04 (2006.01) i, B01J35/10 (2006.01) i, B01D53/94 (2006.01) i, F01N3/022 (2006.01) i, F01N3/035 (2006.01) i, F01N3/24 (2006.01) i, F01N3/28 (2006.01) i

FI: B01J35/04301P, B01J35/04301E, F01N3/035A, F01N3/24E, F01N3/28301P, B01D53/94222, F01N3/022CZAB, B01J35/10301F

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.Cl. B01J21/00-38/74, B01D53/94, F01N3/022, F01N3/035, F01N3/24, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-149510 A (NGK INSULATORS LTD.) 27.09.2018 (2018-09-27), claims, paragraphs [0001], [0002] [0053]-[0055], tables 1, 2, 5, 6, fig. 5	1-6
Y	WO 2007/097056 A1 (IBIDEN CO., LTD.) 30.08.2007 (2007-08-30), claims 1-3, paragraphs [0020], [0021], [0046], [0047], fig. 7	1-6
Y	JP 2010-221154 A (NGK INSULATORS LTD.) 07.10.2010 (2010-10-07), claims 1, 3, 9, 11, paragraphs [0020], [0032], tables 5, 6	1-6
A	JP 5673665 B2 (HITACHI METALS LTD.) 18.02.2015 (2015-02-18), paragraph [0001], table 7, fig. 4, 5	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20.05.2020

Date of mailing of the international search report
02.06.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011409

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 2002-219319 A (NGK INSULATORS LTD.) 06.08.2002 (2002-08-06), claim 1, paragraph [0026]	1-6
A	JP 2019-2298 A (DENSO CORPORATION) 10.01.2019 (2019-01-10), claims 1-2, table 4, paragraphs [0124]-[0126]	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011409

JP 2018-149510 A	27.09.2018	US 2018/0264453 A1 claims, paragraphs [0002], [0003], [0059], [0060], tables 1, 2, 5, 6, fig. 5 CN 108571356 A
WO 2007/097056 A1	30.08.2007	US 2007/0196620 A1 claims 1-3, paragraphs [0054], [0055], [0081]-[0083], fig. 7 EP 1826370 A1 KR 10-2007-0087493 A CN 101053719 A
JP 2010-221154 A	07.10.2010	EP 2236188 A1 claims 1, 3, 9, 11, paragraphs [0019], [0031], tables 5, 6
JP 5673665 B2	18.02.2015	US 2012/0317947 A1 paragraph [0001], table 7, fig. 4, 5 EP 2540370 A1 CN 102762273 A KR 10-2013-0008031 A
JP 2002-219319 A	06.08.2002	US 2003/0041574 A1 claim 1, paragraph [0031] WO 2002/041972 A1 EP 1342494 A1 CA 2396846 A
JP 2019-2298 A	10.01.2019	WO 2018/230611 A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/04(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; F01N 3/022(2006.01)i; F01N 3/035(2006.01)i; F01N 3/24(2006.01)i; F01N 3/28(2006.01)i FI: B01J35/04 301P; B01J35/04 301E; F01N3/035 A; F01N3/24 E; F01N3/28 301P; B01D53/94 222; F01N3/022 C ZAB; B01J35/10 301F																							
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）） B01J21/00-38/74; B01D53/94; F01N3/022; F01N3/035; F01N3/24; F01N3/28 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-149510 A（日本碍子株式会社）27.09.2018（2018-09-27） 特許請求の範囲, [0001]-[0002][0053]-[0055], 表1, 2, 5, 6, 図5</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2007/097056 A1（イビデン株式会社）30.08.2007（2007-08-30） 請求項1-3, [0020]-[0021], [0046]-[0047], 図7</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-221154 A（日本碍子株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 請求項1, 3, 9, 11, [0020], [0032], 表5, 6</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 5673665 B2（日立金属株式会社）18.02.2015（2015-02-18） [0001], 表7, 図4, 5</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-219319 A（日本碍子株式会社）06.08.2002（2002-08-06） 請求項1, [0026]</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-2298 A（株式会社デンソー）10.01.2019（2019-01-10） 請求項1, 2, 表4, [0124]-[0126]</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2018-149510 A（日本碍子株式会社）27.09.2018（2018-09-27） 特許請求の範囲, [0001]-[0002][0053]-[0055], 表1, 2, 5, 6, 図5	1-6	Y	WO 2007/097056 A1（イビデン株式会社）30.08.2007（2007-08-30） 請求項1-3, [0020]-[0021], [0046]-[0047], 図7	1-6	Y	JP 2010-221154 A（日本碍子株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 請求項1, 3, 9, 11, [0020], [0032], 表5, 6	1-6	A	JP 5673665 B2（日立金属株式会社）18.02.2015（2015-02-18） [0001], 表7, 図4, 5	1-6	A	JP 2002-219319 A（日本碍子株式会社）06.08.2002（2002-08-06） 請求項1, [0026]	1-6	A	JP 2019-2298 A（株式会社デンソー）10.01.2019（2019-01-10） 請求項1, 2, 表4, [0124]-[0126]	1-6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
Y	JP 2018-149510 A（日本碍子株式会社）27.09.2018（2018-09-27） 特許請求の範囲, [0001]-[0002][0053]-[0055], 表1, 2, 5, 6, 図5	1-6																					
Y	WO 2007/097056 A1（イビデン株式会社）30.08.2007（2007-08-30） 請求項1-3, [0020]-[0021], [0046]-[0047], 図7	1-6																					
Y	JP 2010-221154 A（日本碍子株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 請求項1, 3, 9, 11, [0020], [0032], 表5, 6	1-6																					
A	JP 5673665 B2（日立金属株式会社）18.02.2015（2015-02-18） [0001], 表7, 図4, 5	1-6																					
A	JP 2002-219319 A（日本碍子株式会社）06.08.2002（2002-08-06） 請求項1, [0026]	1-6																					
A	JP 2019-2298 A（株式会社デンソー）10.01.2019（2019-01-10） 請求項1, 2, 表4, [0124]-[0126]	1-6																					
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																							
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 20.05.2020		国際調査報告の発送日 02.06.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 安齋 美佐子 4G 9439 電話番号 03-3581-1101 内線 3416																					

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/011409

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-149510	A	27.09.2018	US 2018/0264453 A1 claims, [0002]-[0003], [0059]-[0060], Tables 1, 2, 5, 6, Fig. 5 CN 108571356 A	
WO	2007/097056	A1	30.08.2007	US 2007/0196620 A1 claims 1-3, [0054]- [0055], [0081]- [0083], Fig. 7 EP 1826370 A1 KR 10-2007-0087493 A CN 101053719 A	
JP	2010-221154	A	07.10.2010	EP 2236188 A1 claims 1, 3, 9, 11, [0019], [0031], Tables 5, 6	
JP	5673665	B2	18.02.2015	US 2012/0317947 A1 [0001], Table 7, Figs. 4, 5 EP 2540370 A1 CN 102762273 A KR 10-2013-0008031 A	
JP	2002-219319	A	06.08.2002	US 2003/0041574 A1 claim 1, [0031] WO 2002/041972 A1 EP 1342494 A1 CA 2396846 A	
JP	2019-2298	A	10.01.2019	WO 2018/230611 A1	