(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
2007 年9 月27 日 (27.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/108428 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/195 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) *F01N 3/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055458

(22) 国際出願日: 2007 年3 月16 日 (16.03.2007)

(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2006-074677 2006 年3 月17 日 (17.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口 康 (NOGUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 渡邉 武彦 (WATANABE, Takehiko) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 中根 由香理 (NAKANE, Yukari) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 渡邉 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋３丁目２０番１８号 第８菊星タワービル３階 Tokyo (JP).

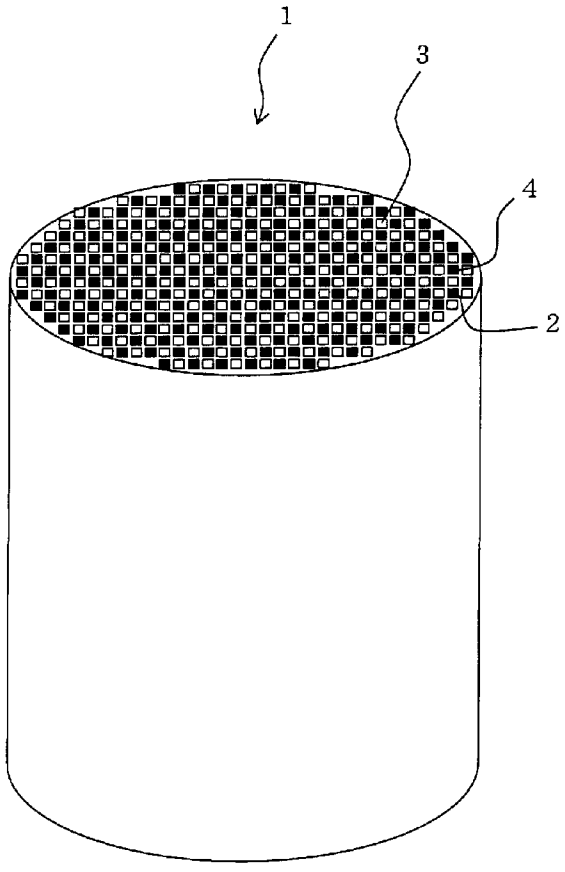
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,

[続葉有]

WO 2007/108428 A1

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCING HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体の製造方法



(57) **Abstract:** A process for producing a honeycomb structure which comprises obtaining clay from cordierite-forming raw materials comprising an alumina source, a silica source, and a magnesia source and molding the clay into a honeycomb shape, wherein the alumina source, silica source, and magnesia source each has a volume particle size distribution in which the particle size at 50 vol.% (V50) [μm] is 1-25 μm. The cordierite-forming raw materials are ones which as a whole have a volume particle size distribution in which the proportion of the particle size at 90 vol.% ($V_{all}90$) [μm] to the particle size at 10 vol.% ($V_{all}10$) [μm] (volume particle size distribution ratio ($V_{all}90/V_{all}10$)) is 10 or lower, and the volume particle size distribution width ($V_{all}90$-$V_{all}10$) is 25 μm or smaller.

(57) 要約: アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源を含むコーディエライト化原料から坏土を得、得られた前記坏土をハニカム形状に成形してハニカム構造体を製造するハニカム構造体の製造方法であって、前記アルミナ源、前記シリカ源、及び前記マグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、５０体積%での粒度（Ｖ５０）［μｍ］が、それぞれ１～２５μｍであるものを用いるとともに、前記コーディエライト化原料として、前記コーディエライト化原料全体の体積粒度分布における、１０体積%での粒度（$V_{all}10$）［μｍ］に対する、９０体積%での粒度（$V_{all}90$）［μｍ］の割合（体積粒度分布比（$V_{all}90/V_{all}10$））が１０以下で、且つ体積粒度分布幅（$V_{all}90-V_{all}10$）が２５μｍ以下であるものを用いるハニカム構造体の製造方法。

PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, 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

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハニカム構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はハニカム構造体の製造方法に関する。更に詳しくは、排ガス用の捕集フィルター、中でも、ディーゼルエンジンの排ガス中の粒子状物質(パティキュレート)等を捕集するディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)として有用な、気孔率の高いハニカム構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子や有害物質は、環境への影響を考慮して排ガス中から除去する必要性が高まっている。特にディーゼルエンジンから排出される微粒子(以下「PM」ということがある)の除去に関する規制は世界的に強化される傾向にあり、PMを除去するための捕集フィルター(ディーゼルパティキュレートフィルター、以下「DPF」ということがある)としてハニカム構造体からなるフィルター(ハニカムフィルター)の使用が注目され、種々のシステムが提案されている。

[0003] 上記DPFは、通常、多孔質の隔壁によって流体の流路となる複数のセルが区画形成されたものであり、セルを交互に目封じすることで、セルを構成する多孔質の隔壁がフィルターの役目を果たす構造である。

[0004] また、DPFの材質としては、熱膨張係数が小さく耐熱衝撃性が高いコーディエライトが好適に使用されている。

[0005] このようなコーディエライト質のハニカム構造体は、例えば、コーディエライト化原料、水の他、バインダや造孔材等を混合・混練して坏土を得、得られた坏土をハニカム状に押出成形することによって製造されている(例えば、特許文献1及び2参照)。

[0006] このようなハニカム構造体を用いたハニカムフィルターは、ディーゼルエンジン等の排ガス系に装着されて使用した場合に、エンジンの性能を十分に発揮させることができるよう圧力損失を低くするために、気孔率を高くすることが要求されている。このようなことから、ハニカム構造体を製造する際には、成形用の坏土に含まれる造孔材の量を増加させて、得られるハニカム構造体の気孔率を高める方法が用いられている。

また、捕集効率が高く、且つ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止するため、狭い範囲の細孔を高率で形成する、即ち細孔径分布をシャープにすることも必要とされている。

[0007] 特許文献1:特開2002－219319号公報

特許文献2:特開2002－301323号公報

発明の開示

[0008] 一方、近年、DPFの需要の高まりにより、連続成形機等によるハニカム構造体の連続生産が必要となっている。しかしながら、このような連続成形機による連続生産では、坏土の練れ性が高くなるため、坏土に含まれる造孔材が潰れ易くなってしまい、高気孔率のハニカム構造体を製造することが困難であったり、造孔材の潰れを考慮して、比較的に高価な造孔材を成形用の坏土中に多量に含有させなければならず、問題となっていた。また、造孔材の粒径分布のばらつきや、製造時の潰れの発生により、細孔径分布がシャープなハニカム構造体を安定して量産することは困難であった。

[0009] 本発明は、上述の従来技術の問題に鑑みてなされたものであり、排ガス用の捕集フィルター、中でも、ディーゼルエンジンの排ガス中の粒子状物質(パティキュレート)等を捕集するディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)として有用な、気孔率が高く、且つ細孔径分布がシャープであるハニカム構造体の製造方法を提供する。

[0010] 本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、ハニカム構造体を成形する坏土の原料となるコーディエライト化原料を構成するアルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度(V50)[μm]が、それぞれ1～25μmであるものを用いるとともに、コーディエライト化原料として、コーディエライト化原料全体の体積粒度分布における、10体積%での粒度($V_{all}10$)[μm]に対する、90体積%での粒度($V_{all}90$)[μm]の割合(体積粒度分布比($V_{all}90/V_{all}10$))が10以下で、且つ90体積%での粒度($V_{all}90$)と10体積%での粒度($V_{all}10$)との差(体積粒度分布幅($V_{all}90-V_{all}10$))が25μm以下であるものを用いることにより、気孔率が高く、且つ細孔径分布がシャープであるハニカム構造体を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明によれば、以下のハニカム構造体の製造方法が提供される。

[0012] [1] アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源を含むコーディエライト化原料から坏土を得、得られた前記坏土をハニカム形状に成形してハニカム構造体を製造するハニカム構造体の製造方法であって、前記アルミナ源、前記シリカ源、及び前記マグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度(V50)[μm]が、それぞれ1～25μmであるものを用いるとともに、前記コーディエライト化原料として、前記コーディエライト化原料全体の体積粒度分布における、10体積%での粒度($V_{all}10$)[μm]に対する、90体積%での粒度($V_{all}90$)[μm]の割合(体積粒度分布比($V_{all}90/V_{all}10$))が10以下で、且つ前記90体積%での粒度($V_{all}90$)[μm]と前記10体積%での粒度($V_{all}10$)[μm]との差(体積粒度分布幅($V_{all}90-V_{all}10$))が25μm以下であるものを用いるハニカム構造体の製造方法。

[0013] [2] 前記アルミナ源、前記シリカ源、及び前記マグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度(V50)[μm]が、それぞれ5～20μmであるものを用いる前記[1]に記載のハニカム構造体の製造方法。

[0014] [3] 前記アルミナ源、前記シリカ源、及び前記マグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度(V50)[μm]が、それぞれ10～20μmであるものを用いる前記[2]に記載のハニカム構造体の製造方法。

[0015] [4] 造孔材を含めることなく得られた前記坏土を成形して前記ハニカム構造体を製造する前記[1]～[3]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

[0016] [5] 気孔率が40%以上の前記ハニカム構造体を製造する前記[4]に記載のハニカム構造体の製造方法。

[0017] 本発明によれば、排ガス用の捕集フィルター、中でも、ディーゼルエンジンの排ガス中の粒子状物質(パティキュレート)等を捕集するディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)として有用な、気孔率が高く、且つ細孔径分布がシャープであるハニカム構造体の製造方法を提供することができる。

[0018] 特に、本発明のハニカム構造体の製造方法においては、成形に使用する坏土として、コーディエライト化原料全体及び各原料のそれぞれの粒度分布が調整されたものを用いることにより、コーディエライト化原料の細密充填を回避することができ、各

原料の充填状態(詰まり具合)によって、ハニカム構造体の気孔を形成することができる。このため、例えば、坏土に造孔材を使用しなくとも、ハニカム構造体の高気孔率化を実現することができる。また、造孔材を使用しないため、高気孔率でありながらハニカム構造体の細孔径分布のシャープ化を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明のハニカム構造体の一の実施の形態を模式的に示す斜視図である。

[図2]実施例5、実施例7、比較例1、及び比較例4のハニカム構造体の細孔径[μm]と細孔容積[cc]との関係(細孔径分布)を示すグラフであり、横軸が細孔径[μm]を示し、縦軸がLog微分細孔容積[cc/g]を示す。

符号の説明

[0020] 1:ハニカム構造体、2:隔壁、3:セル、4:目封止部。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、図面を参照して、本発明のハニカム構造体の製造方法の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。

[0022] [1]ハニカム構造体の製造方法:

以下、本発明のハニカム構造体の製造方法の一の実施の形態について説明する。本実施の形態のハニカム構造体の製造方法は、アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源を含むコーディエライト化原料から坏土を得、得られた前記坏土をハニカム形状に成形してハニカム構造体を製造するハニカム構造体の製造方法である。

[0023] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、上記したアルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度(V50)[μm]が、それぞれ1～25μmであるものを用いるとともに、コーディエライト化原料として、コーディエライト化原料全体の体積粒度分布における、10体積%での粒度($V_{all}10$)[μm]に対する、90体積%での粒度($V_{all}90$)[μm]の割合(体積粒度分布比($V_{all}90/V_{all}10$))が10以下で、且つ前記90体積%での粒度($V_{all}90$)[μm]と前記10体積%での粒度($V_{all}10$)[μm]との差(以下、「体積粒度分布幅(V_{al}

$_{l}$90－V$_{all}$10)」ということがある)が25μm以下であるものを用いる。

[0024] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法によれば、コーディエライト化原料の細密充填を回避することができ、各原料の充填状態(詰まり具合)によって気孔が形成され、気孔率が高く、且つ細孔径分布がシャープなハニカム構造体を得ることができる。

[0025] このため、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法によれば、例えば、成形用の坏土に造孔材を使用しなくとも、得られるハニカム構造体の高気孔率化を実現することができる。特に、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法によれば、上記した細密充填回避の効果により、成形用の坏土に造孔材を使用しなくとも、気孔率40%以上、好ましくは45%以上で、且つ細孔径分布幅(D90－D10)が20μm以下の細孔径分布がシャープなハニカム構造体を得ることができる。

[0026] 上記「細孔径分布幅」とは、細孔容積の10体積%での細孔径[μm]をD10とし、細孔容積の90体積%での細孔径[μm]をD90とした際に、D90の値から、D10の値を減算した値(D90－D10)を示すものであり、ハニカム構造体における細孔径分布のシャープさを示す指標となる。

[0027] このようなことから、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法によって得られるハニカム構造体(以下、「本ハニカム構造体」ということがある)は、排ガス用の捕集フィルター、中でも、ディーゼルエンジンの排ガス中の粒子状物質(パティキュレート)等を捕集するディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)として有効に用いることができる。

[0028] なお、本明細書における「気孔率」とは、水銀圧入法によって測定されるハニカム構造体の全細孔容積(V)と、ハニカム構造体の構成材料の真比重(d_t)(コーディエライトの場合であれば、d_t＝2.52g／cm^3)とから、下記式(1)により算出される値(P_o)をいう。また、本明細書において、「高気孔率」とは気孔率が40%以上であることを言う。

$$P_o = \{V／(V+1／d_t)\} \times 100 \quad \cdots(1)$$

(但し、P_o:気孔率、V:全細孔容積、d_t:真比重)

[0029] また、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、隔壁の表面に均一

な細孔径の開口部が形成されたハニカム構造体を得ることができる。例えば、横軸を細孔径(μm)、縦軸をLog微分細孔容積(cc／g)とした細孔径分布のグラフを示した場合には、本ハニカム構造体は、従来の製造方法によるハニカム構造体と比較して、その分布がシャープなものとなり、フィルターとして用いた場合に、微粒子状物質の捕捉性能を向上させることができる。また、このような本ハニカム構造体は、気孔径が小さく均一分布しているため、素地の物理的強度が高くなる。

[0030] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法によって得られる本ハニカム構造体は、図1に示すように、多孔質の隔壁2によって区画された流体の流路となる複数の貫通孔(セル3)を有するハニカム構造体1である。なお、図1に示すハニカム構造体1は、セル3の開口端部のいずれか一方を交互に封止するように配置された目封止部4を更に備えたものであるが、特に限定されることはない。ここで、図1は、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法によって得られるハニカム構造体を模式的に示す斜視図である。

[0031] 本ハニカム構造体の全体構造としては、例えば、図1に示すものを一例として挙げることができる。但し、ハニカム構造体1の全体形状やセル形状等についてはこれに限定されるものではない。全体形状については、図1に示すような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。また、セル形状(流体の流路方向に垂直な断面におけるセル3の形状)については、図1に示すような四角形の他、六角形、三角形、円形等の形状を挙げることができる。

[0032] また、図1に示すハニカム構造体1においては、複数のセル3の開口部に千鳥状に目封止部4が配設されているが、この目封止部4の配設形状については特に制限はなく、例えば、列状でもよいし、或いは、同心円状や放射状でもよく、セル3の区画形成された状態によって様々なパターンを選択することができる。

[0033] [2]コーディエライト化原料:

ここで、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法に用いられるコーディエライト化原料について説明する。このコーディエライト化原料は、ハニカム構造体を成形するための坏土の原料として用いられるものであり、アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源を含む粉末状の原料である。このコーディエライト化原料は、焼成によりコーデ

ィエライトに変換され得るものである。

[0034] 具体的には、上記したアルミナ源とシリカ源とマグネシア源とを、焼成後の組成がコーディエライトの理論組成（$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$）となるように配合した原料である。

[0035] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度（V50）[μm]が、それぞれ1～25μmであるものを用いる。

[0036] なお、本明細書における体積粒度分布とは、各原料のレーザー回折／散乱法により測定された粒度分布に原料の比重の逆数をかけて算出した値から得られた体積粒度分布のことである。

[0037] 従来、コーディエライト化原料としては、それぞれの原料の体積粒度分布における、50体積%での粒度（V50）[μm]が大きく異なった原料を使用していたため、微細な原料が気孔となる間隙に入り込み、細密充填されていた。そのため、DPF等のフィルターとして要求される気孔率を得るためには、大量の造孔材が必要となっていた。

[0038] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、それぞれの原料の体積粒度分布における、50体積%での粒度（V50）[μm]が上記範囲内に調整された原料を用いているため、原料の細密充填を良好に回避することができる。

[0039] 更に、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、コーディエライト化原料として、コーディエライト化原料全体の体積粒度分布における、体積粒度分布比（$V_{all}90／V_{all}10$）が10以下で、且つ体積粒度分布幅（$V_{all}90－V_{all}10$）が25μm以下であるものを用いるため、コーディエライト化原料全体での粒度も整ったものとなり、細密充填を回避する効果を更に増大させて、高気孔率で細孔径分布のシャープなハニカム構造体を製造することができる。

[0040] なお、コーディエライト化原料全体の体積粒度分布は、下記式（2）に示すように、各原料の体積粒度分布にその配合割合を乗算したものの総和によって算出することができる。

[0041] コーディエライト化原料全体の体積粒度分布＝Σ（各原料の体積粒度分布×配合割合） ・・・（2）

[0042] なお、コーディエライト化原料全体の体積粒度分布比($V_{all}90/V_{all}10$)は、より小さいことが好ましいが、実質的な最小値は2～3程度である。この最小値は、コーディエライト化原料を構成するアルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源の種類によっても変化する。

[0043] また、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、上記アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度(V50)[μm]が、それぞれ5～20μmであるものを用いることが好ましく、それぞれ10～20μmであるものを用いることが更に好ましい。このような原料を用いることにより、コーディエライト化原料の充填によって、それぞれの粒子間に隙間が良好に形成されることとなり、より気孔率の高いハニカム構造体を製造することができる。このため、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、坏土に造孔材を用いずとも、多孔質構造のハニカム構造体を得ることができる。このようなハニカム構造体は造孔材に由来する気孔を有していないものであり、その製造に際しては比較的に高価な造孔材を必要としないため、低コストに製造することができる。

[0044] また、従来、造孔材を含む坏土を連続成形機等によって成形した場合には、連続成形毎に造孔材の潰れる量が異なってしまうため、同一構成の坏土を用いたとしても気孔率の値に差異が生じることがあったが、上記したように、造孔材を用いなくとも、多孔質構造のハニカム構造体を製造することができるため、製造した各ロット毎に気孔率が異なることはなく、常時安定した値の気孔率のハニカム構造体を製造することができる。

[0045] [2－1]アルミナ源:

コーディエライト化原料を構成するアルミナ源は、アルミナ、アルミナを含む複合酸化物、又は焼成によりアルミナに変換される物質等の粒子であればよい。但し、不純物が少ない市販品を入手できる、アルミナ、又は水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)の粒子を用いることが好ましい。

[0046] また、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)やムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)等の粒子は、アルミナ源とシリカ源との役割を果たす物質であることから、アルミナ源としても用いることができる。

[0047] [2－2]シリカ源:

コーディエライト化原料を構成するシリカ源は、シリカ、シリカを含む複合酸化物、又は焼成によりシリカに変換される物質等の粒子を用いることができる。具体的には、石英をはじめとするシリカ(SiO_2)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、又はムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)等の粒子が挙げられる。上記のシリカ源としての粒子(シリカ源粒子)は、不純物として酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)等を含有していてもよい。但し、熱膨張係数の上昇を防止し、耐熱性を向上させる観点から、シリカ源粒子の全質量に対する上記不純物の合計質量の比率が0.01質量%以下であることが好ましい。

[0048] また、カオリン粒子は、不純物として雲母、石英等を含有してもよい。但し、熱膨張係数の上昇を防止し、耐熱性を向上させる観点から、カオリン粒子の全質量に対する上記不純物の合計質量の比率が2質量%以下であることが好ましい。

[0049] [2－3]マグネシア源:

コーディエライト化原料を構成するマグネシア源は、マグネシア、マグネシアを含む複合酸化物、又は焼成によりマグネシアに変換される物質等の粒子であればよい。具体的には、タルク、又はマグネサイト($MgCO_3$)等の粒子が挙げられるが、中でも、タルク粒子が好ましい。これらのマグネシア源としての粒子(マグネシア源粒子)には、不純物として酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)等を含有していてもよい。

[0050] 但し、熱膨張係数の上昇を防止し、耐熱性を向上させる観点から、マグネシア源粒子の全質量に対する酸化鉄の質量の比率が0.1～2.5質量%であることが好ましく、同じくマグネシア源粒子の全質量に対する酸化カルシウム、酸化ナトリウム、及び酸化カリウムの合計質量の比率が0.35質量%以下であることが好ましい。

[0051] [3]ハニカム構造体の製造工程:

以下、本発明のハニカム構造体の製造方法について、各工程毎に更に具体的に説明する。

[0052] [3－1]坏土の調製:

本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、まず、それぞれの原料(

アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源）の各原料を用意し、それぞれを、焼成後の組成がコーディエライトの理論組成（$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$）となるように配合する。この際、これらのアルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源については、その50体積％での粒度（V50）［μm］が、それぞれ1～25μmであるものを用いる。

［0053］ また、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、各原料を配合したコーディエライト化原料においてコーディエライト化原料全体の体積粒度分布比（$V_{all}90／V_{all}10$）が10以下で、且つ体積粒度分布幅（$V_{all}90－V_{all}10$）が25μm以下となるように、上記したアルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源を選択して配合する。

［0054］ なお、この坏土の調製に使用するコーディエライト化原料としては、これまでに説明したコーディエライト化原料（アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源）を好適に用いることができる。

［0055］ なお、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、コーディエライト化原料として、アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積％での粒度（V50）［μm］が、それぞれ5～20μmであるものを用いることが好ましく、それぞれ10～20μmであるものを用いることが更に好ましい。

［0056］ 次に、このようにして得られたコーディエライト化原料に、水等の分散媒を加えて混合・混練して成形用の坏土を得る。

［0057］ 混合は、従来公知の混合機、例えば、スクリュー型混合機、ニーダ型混合機、プローシェア（撹拌羽根）ミキサ等を用いて行うことができる。また、混練は、従来公知の混練機、例えば、シグマニーダ、バンバリーミキサ、スクリュー式の押出混練機等を用いて行うことができる。特に、真空減圧装置（例えば、真空ポンプ等）を備えた混練機（いわゆる真空土練機や二軸連続混練押出成形機等）を用いると、欠陥が少なく、成形性の良好な坏土を得ることができる点において好ましい。

［0058］ コーディエライト化原料に加える分散媒としては、水、又は水とアルコール等の有機溶媒との混合溶媒等を挙げることができるが、特に水を好適に用いることができる。また、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、コーディエライト化原料と分散媒とを混合・混練する際に、有機バインダ、分散剤等の添加物を更に加えてもよい。

[0059] なお、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、それぞれの原料の50体積%での粒度(V50)[μm]、コーディエライト化原料全体の体積粒度分布比($V_{all}90/V_{all}10$)、及び体積粒度分布幅($V_{all}90-V_{all}10$)が調整されていることから、造孔材を別途含有させなくとも高気孔率で、且つ細孔径分布がシャープなハニカム構造体を製造することも可能である。このため、例えば、連続成形にて成形を行う場合において、発泡樹脂等の造孔材の潰れを配慮する必要がなく、連続成形を良好に行うことができる。なお、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、例えば、コーディエライト化原料全体に更に造孔材を含有させて、より高気孔率のハニカム構造体を製造することも可能である。なお、造孔材を用いる場合には、上記した発泡樹脂以外の従来公知の造孔材を用いることもできる。

[0060] 上記添加物の有機バインダとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を好適に用いることができる。また、分散剤としては、界面活性効果を有する物質、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等を好適に用いることができる。

[0061] [3－2]成形工程:

次に、得られた坏土をハニカム形状に成形して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム成形体を得る。成形の方法は、特に限定されるものではなく、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法等を用いることができる。なお、連続成形が容易であり、コーディエライト結晶を配向させることができることから、押出し成形法を採用することが好ましい。押出し成形法は、真空土練機、ラム式押出し成形機、2軸スクリュー式連続押出成形機等の装置を用いて行うことが可能である。

[0062] また、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法において、ハニカム構造体としてDPF等のフィルターを製造する際には、ハニカム成形体を成形した後、その一方の端面において、一部のセルにマスクをし、その端面を、上記したコーディエライト化原料等を含む目封止スラリーが貯留された貯留容器中に浸漬して、マスクをしていないセル(目封止セル)の開口部に目封止スラリーを充填して目封止部を形成する。その後、同様の方法によって、他方の端面において、上記目封止セル以外のセルの開

口部に目封止スラリーを充填して目封止部を形成する。なお、目封止部の形成方法については、上記の方法に限定されることはなく、従来公知のハニカム構造体の製造方法にて行われる目封止部の形成方法に準じて行うことができる。

[0063] [3－3]乾燥工程:

次に、得られたハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得る。乾燥の方法も特に限定されず、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等の従来公知の乾燥法を用いることができるが、中でも、成形体全体を迅速且つ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥方法が好ましい。

[0064] なお、上記したようにセルの開口部に目封止部を形成する際には、この乾燥工程が終了した後に行ってもよい。

[0065] [3－4]焼成工程:

次に、得られたハニカム乾燥体を焼成してコーディエライト質のハニカム構造体を製造する。この焼成とは、それぞれの原料粒子(アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源)を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作を意味する。焼成条件(温度・時間)は、ハニカム成形体(ハニカム乾燥体)を構成するそれぞれの原料粒子の種類により異なるため、その種類に応じて適当な条件を選択すればよい。例えば、1410～1440℃の温度で、3～10時間焼成することが好ましい。焼成条件(温度・時間)が上記範囲未満であると、コーディエライト化原料の結晶化が不十分となるおそれがある点において好ましくなく、上記範囲を超えると、生成したコーディエライトが溶融するおそれがある点において好ましくない。

[0066] なお、焼成の前、或いは焼成の昇温過程において、ハニカム乾燥体中の有機物(有機バインダ、分散剤等)を燃焼させて除去する操作(仮焼)を行うと、有機物の除去をより促進させることができる点において好ましい。有機バインダの燃焼温度は200℃程度、造孔材の燃焼温度は300～1000℃程度であるので、仮焼温度は200～1000℃程度とすればよい。仮焼時間は特に限定されないが、通常は、10～100時間程度である。

[0067] 以上のようにして、高い気孔率のコーディエライト質のハニカム構造体を簡便に製

造することができる。特に、本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、フライアッシュバルーンや、発泡樹脂、グラファイト、コークス等の可燃性の造孔材を用いなくとも高気孔率化を実現することができる。

実施例

[0068] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0069] (実施例1)

ハニカム構造体として、セルの一方の開口部と他方の開口部と互い違いに目封止する目封止部を更に備えたコーディエライト質のハニカム構造体(ハニカムフィルター)を製造した。具体的な製造方法としては、表1に示すように、タルクA44体積部、カオリンA22体積部、アルミナA19体積部、及びシリカA15体積部を混合してコーディエライト化原料を調製した。表1にコーディエライト化原料の配合処方を示す。また、表2に、実施例にて用いた各原料の体積粒度分布における、10体積%での粒度(V10)[μm]、50体積%での粒度(V50)[μm]、90体積%での粒度(V90)[μm]、及び体積粒度分布比(V90/V10)を示す。

[0070] [表1]

		実施例									比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
コーディエライト化原料	タルクA	44	44	47	–	–	44	47	44	48	–	–	–	10	21	27	23
	タルクB	–	–	–	44	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	タルクC	–	–	–	–	44	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	タルクD	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15	16	21	–	–	–	–
	タルクE	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	11	10	–	–
	タルクF	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	21	–	–	–
	タルクG	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10	–	–
	タルクH	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	12	16
	カオリンA	22	22	–	22	22	22	–	22	–	8	8	12	22	16	–	–
	カオリンB	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	17	23
	カオリンC（仮焼）	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	24	28	19	22
	アルミナA	19	–	26	19	19	19	26	19	26	–	–	–	–	–	–	–
	アルミナB	–	19	–	–	–	–	–	–	–	–	4	–	11	8	–	–
	アルミナC	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7	–	6	–	–	–	–
	アルミナD	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6	6
	水酸化アルミナA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7	10	–	–	–	–
	水酸化アルミナB	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6	–	–
	水酸化アルミナC	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15	10
	シリカA	15	15	27	15	–	–	–	7.5	–	–	–	–	–	–	–	–
	シリカB	–	–	–	–	15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	シリカC	–	–	–	–	–	15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	シリカD	–	–	–	–	–	–	27	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	シリカE	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	–	–	–	–	–	–
	シリカF	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.5	–	–	–	–	–
	シリカG	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.5	–	–	–	–	–
	シリカH	–	–	–	–	–	–	–	7.5	26	–	–	10	–	–	–	–
	シリカI	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1	1	4	–
	ハイドロタルサイト	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3	–	–	–	–
造孔材	コークス	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3	2	–	–	–	–
	発泡樹脂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	65	57	36	–	–	–	–

[0071] [表2]

原材料名	体積粒度［μm］			体積粒度分布比
	Ｖ１０	Ｖ５０	Ｖ９０	Ｖ９０／Ｖ１０
タルクＡ	4.4	11.8	25.0	5.7
タルクＢ	3.3	11.1	22.2	6.7
タルクＣ	5.6	11.1	20.2	3.6
タルクＤ	7.3	24.9	50.1	6.9
タルクＥ	2.3	10.0	31.8	13.8
タルクＦ	3.2	12.9	38.7	12.1
タルクＧ	2.7	9.8	27.1	10.0
タルクＨ	2.4	8.0	18.8	7.8
カオリンＡ	3.4	11.0	28.1	8.3
カオリンＢ	3.2	10.3	22.7	7.1
カオリンＣ（仮焼）	0.9	2.8	9.1	10.1
アルミナＡ	7.2	13.2	22.2	3.1
アルミナＢ	1.9	6.1	15.1	7.9
アルミナＣ	0.5	2.6	8.1	16.2
アルミナＤ	1.7	4.6	8.3	4.9
水酸化アルミナＡ	1.0	3.0	7.7	7.7
水酸化アルミナＢ	0.5	1.0	1.8	3.6
水酸化アルミナＣ	0.7	2.0	5.0	7.1
シリカＡ	2.3	15.2	32.0	13.9
シリカＢ	3.6	9.7	18.4	5.1
シリカＣ	3.3	11.1	22.2	6.7
シリカＤ	4.8	12.8	24.2	5.0
シリカＥ	18.5	39.9	103.0	5.6
シリカＦ	9.5	54.6	118.8	12.5
シリカＧ	3.6	27.3	72.2	20.1
シリカＨ	2.1	19.0	74.4	35.4
シリカＩ	1.0	3.7	11.0	11.0
ハイドロタルサイト	0.3	0.6	1.7	5.7
コークス	2.9	15.7	47.9	16.5
発泡樹脂	20.3	40.5	77.0	3.8

[0072] このようにして得られたコーディエライト化原料全体の体積粒度分布比（$V_{all}90／V_{al}10$）は8．3である。表3に、得られたコーディエライト化原料全体の体積粒度分布比（$V_{all}90／V_{all}10$）と、10体積％、50体積％、及び90体積％での粒度（$V_{all}10$, $V_{all}50$, $V_{all}90$）［μm］、及び体積粒度分布幅（$V_{all}90－V_{all}10$）［μm］をそれぞれ示す。

[0073] ［表3］

	体積粒度分布[μm]			体積粒度分布比	体積粒度分布幅[μm]
	V_{all10}	V_{all50}	V_{all90}	V_{all90}/V_{all10}	$V_{all90}-V_{all10}$
実施例1	2.7	9.4	22.3	8.3	19.6
実施例2	3.6	10.9	22.7	6.3	19.1
実施例3	3.7	11.4	22.7	6.1	19.0
実施例4	2.8	9.9	20.8	7.4	18.0
実施例5	4.3	9.8	19.0	4.4	14.7
実施例6	3.6	10.2	21.1	5.9	17.5
実施例7	4.9	9.5	17.7	3.6	12.8
実施例8	3.5	10.9	24.1	6.9	20.6
実施例9	3.6	11.6	28.1	7.8	24.5
比較例1	4.8	29.9	73.5	15.3	68.7
比較例2	4.0	27.6	62.3	15.6	58.3
比較例3	1.6	19.7	52.9	33.1	51.3
比較例4	1.4	6.9	22.8	16.3	21.4
比較例5	1.3	6.2	19.1	14.7	17.8
比較例6	1.3	5.4	16.5	12.7	15.2
比較例7	1.2	5.9	16.9	14.1	15.7

[0074] 次に、このコーディエライト化原料100質量部に対して、水30～40質量部、及びバインダ6質量部を混練機に投入し、60分混練し坏土を得た。

[0075] 次に、得られた坏土を真空土練機に投入、混練して、シリンダー状の坏土を作製し、この坏土を押出し成形機に投入して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム状に成形してハニカム成形体を得た。次に、得られたハニカム成形体を、誘

電乾燥の後、熱風乾燥し、所定の寸法に両端面を切断してハニカム乾燥体を得た。

[0076] 次に、得られたハニカム乾燥体のセルの一方の開口部と他方の開口部とに、上述したコーディエライト化原料と同様の組成のコーディエライト化原料からなる目封止スラリーを充填して目封止部を形成した。

[0077] 次に、最高温度1425℃で15時間保持、100時間の焼成スケジュールで焼成して、円筒状のハニカムフィルターを製造した。ハニカムフィルターの全体形状は、端面(セル開口面)形状が70mmφの円形、長さが100mmであり、隔壁の厚さが300μm、セル密度が30セル／cm^2である。なお、700mmφの他、300mmφ及び150mmφで、それぞれ体積が200Lのものを作成し評価したが、本実施例のハニカム構造体と同様の結果が得られた。

[0078] 得られたハニカム構造体の気孔率[%]を、水銀圧入法によって測定されるハニカム構造体の全細孔容積(V)と、ハニカム構造体の構成材料の真比重(d_t)(コーディエライトの場合であれば、d_t＝2．52g／cm^3)とから、上記式(1)によって算出した。結果を表4に示す。

[0079] [表4]

	細孔径分布[μm]			細孔分布幅 [μm]	気孔率
	Ｄ１０	Ｄ５０	Ｄ９０	Ｄ９０－Ｄ１０	[%]
実施例１	5.7	9.7	15.5	9.8	48
実施例２	6.8	14.8	24.5	17.7	51
実施例３	7.5	17.3	25.2	17.7	62
実施例４	6.0	11.5	16.4	10.4	49
実施例５	7.0	9.2	12.5	5.5	68
実施例６	10.3	14.9	21.6	11.3	65
実施例７	10.3	14.4	20.1	9.8	69
実施例８	5.9	11.1	20.5	14.6	44
実施例９	5.5	12.5	23.2	17.7	42
比較例１	13.9	24.6	46.7	32.8	65
比較例２	7.0	16.8	31.0	24.0	60
比較例３	5.2	12.4	27.2	22.0	51
比較例４	1.8	5.1	16.4	14.6	34
比較例５	1.9	4.9	14.1	12.2	32
比較例６	1.6	3.0	11.4	9.8	33
比較例７	1.5	2.7	13.9	12.4	27

[0080] また、得られたハニカム構造体の細孔径[μm]と細孔容積[cc／g]とを、水銀圧入法にて測定した。ここで、図2は、ハニカム構造体の細孔径[μm]とLog微分細孔容

積[cc／g]との関係(細孔径分布)を示すグラフであり、横軸が細孔径[μm]を示し、縦軸がLog微分細孔容積[cc／g]を示している。なお、図2おける四角印(白抜き)が後述する実施例5、三角印(白抜き)が実施例7のハニカム構造体の測定値である。

[0081] (実施例2～9)

コーディエライト化原料全体を構成する各原料の配合処方を表1及び表2に示すように変えた以外は、実施例1と同様の方法によって、ハニカム構造体を製造し、得られたハニカム構造体の気孔率[%]を測定した。測定結果を表3に示す。

[0082] (比較例1～7)

コーディエライト化原料全体を構成する各原料の配合処方を表1及び表2に示すように変えた以外は、実施例7と同様の方法によって、ハニカム構造体を製造し、得られたハニカム構造体の気孔率[%]を測定した。測定結果を表4に示す。

[0083] なお、比較例1～3においては、コーディエライト化原料に、表1に示すような造孔材(コークス、発泡樹脂)を更に加えて坏土の調整を行った。

[0084] また、得られたハニカム構造体の細孔径[μm]と細孔容積[cc]とについても実施例7と同様の方法にて測定した。図2は、ハニカム構造体の細孔径[μm]とLog微分細孔容積[cc／g]との関係(細孔径分布)を示すグラフである。図2おける四角印(塗りつぶし)が比較例1のハニカム構造体の測定値であり、三角印(塗りつぶし)が比較例4のハニカム構造体の測定値である。

[0085] (考察)

表4に実施例1～9及び比較例1～7の細孔径分布結果を示す。ここで、D10は細孔容積の10体積%での細孔径[μm]、D50は細孔容積の50体積%での細孔径[μm]、D90は90体積%での細孔径[μm]であり、細孔径分布のシャープさを細孔径分布幅(D90－D10)で定義した。この細孔径分布幅が小さいほど細孔径分布がシャープであることを示している。この細孔径分布幅(D90－D10)は20μm以下であることが望ましい。実施例1～9によって得られたハニカム構造体は、高い気孔率(40%以上)であった。ハニカム構造体をフィルターとして用いる場合には、微粒子の捕捉効率を高くするために、細孔が微小で分布がシャープであり、細孔容積が大きいことが望まれており、表4の細孔径分布幅からも分かるように、実施例1～9によって

得られたハニカム構造体は細孔が小さく、分布がシャープ((D90－D10)が20μm以下)で細孔容積が大きく、フィルターとして好適に用いることが可能な細孔特性を有していた。

[0086] 一方で、比較例1～3によって得られたハニカム構造体は、造孔材を用いているために、気孔率は高い値であったが、表4の細孔径分布幅に示すように、細孔径の分布がブロード((D90－D10)が20μmを超える)となっており、フィルターとして用いた場合に、微粒子状物質の捕捉性能が低くなっている。また、比較例4～7によって得られたハニカム構造体は、気孔率が極めて低いものであった。なお、表4の細孔径分布幅からも分かるように、比較例4～7によって得られたハニカム構造体は、細孔は微小で細孔径分布はシャープであるが、造孔材を使用していないため細孔容積が小さく(分布が小さく)気孔率が低くなっており、フィルターとしては好ましくないものであった。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明のハニカム構造体は、自動車排ガスをはじめとした各種内燃機関排気ガスの浄化触媒用担体や脱臭用触媒担体、各種濾過機器用フィルター、熱交換器ユニット、或いは燃料電池の改質触媒用担体等の化学反応機器用担体として好適に用いられる。また、本発明のハニカム構造体の製造方法は、本発明のハニカム構造体を簡便に製造することができる。

請求の範囲

[1] アルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源を含むコーディエライト化原料から坏土を得、得られた前記坏土をハニカム形状に成形してハニカム構造体を製造するハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミナ源、前記シリカ源、及び前記マグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度(V50)[μm]が、それぞれ1～25μmであるものを用いるとともに、

前記コーディエライト化原料として、前記コーディエライト化原料全体の体積粒度分布における、10体積%での粒度($V_{all}10$)[μm]に対する、90体積%での粒度($V_{all}90$)[μm]の割合(体積粒度分布比($V_{all}90/V_{all}10$))が10以下で、且つ前記90体積%での粒度($V_{all}90$)[μm]と前記10体積%での粒度($V_{all}10$)[μm]との差(体積粒度分布幅($V_{all}90-V_{all}10$))が25μm以下であるものを用いるハニカム構造体の製造方法。

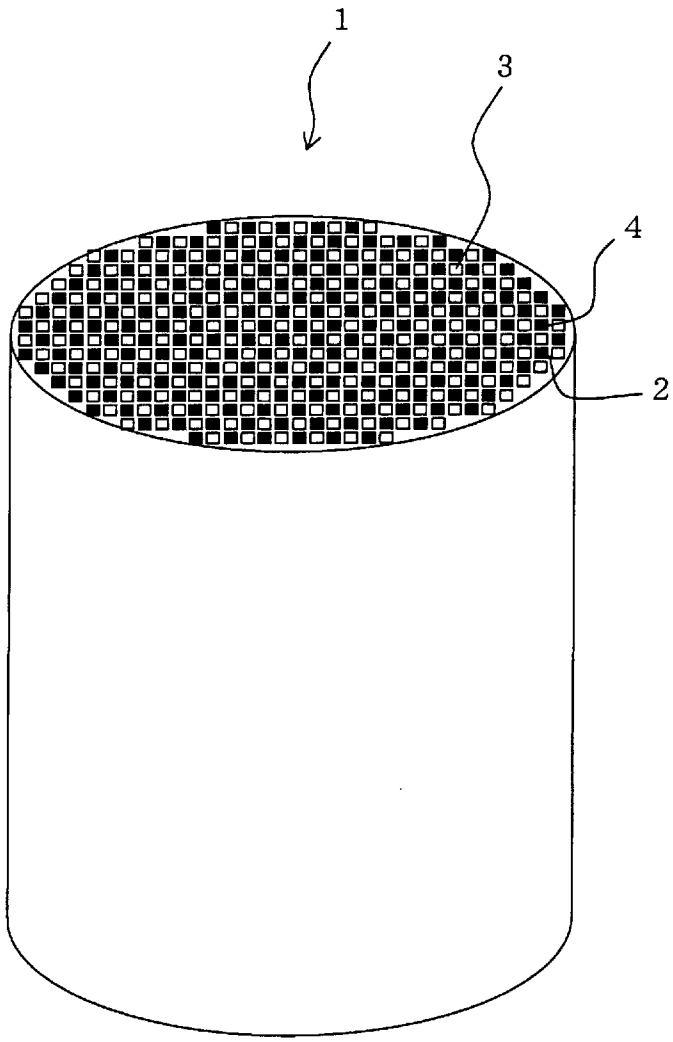
[2] 前記アルミナ源、前記シリカ源、及び前記マグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度(V50)[μm]が、それぞれ5～20μmであるものを用いる請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。

[3] 前記アルミナ源、前記シリカ源、及び前記マグネシア源として、それぞれの体積粒度分布における、50体積%での粒度(V50)[μm]が、それぞれ10～20μmであるものを用いる請求項2に記載のハニカム構造体の製造方法。

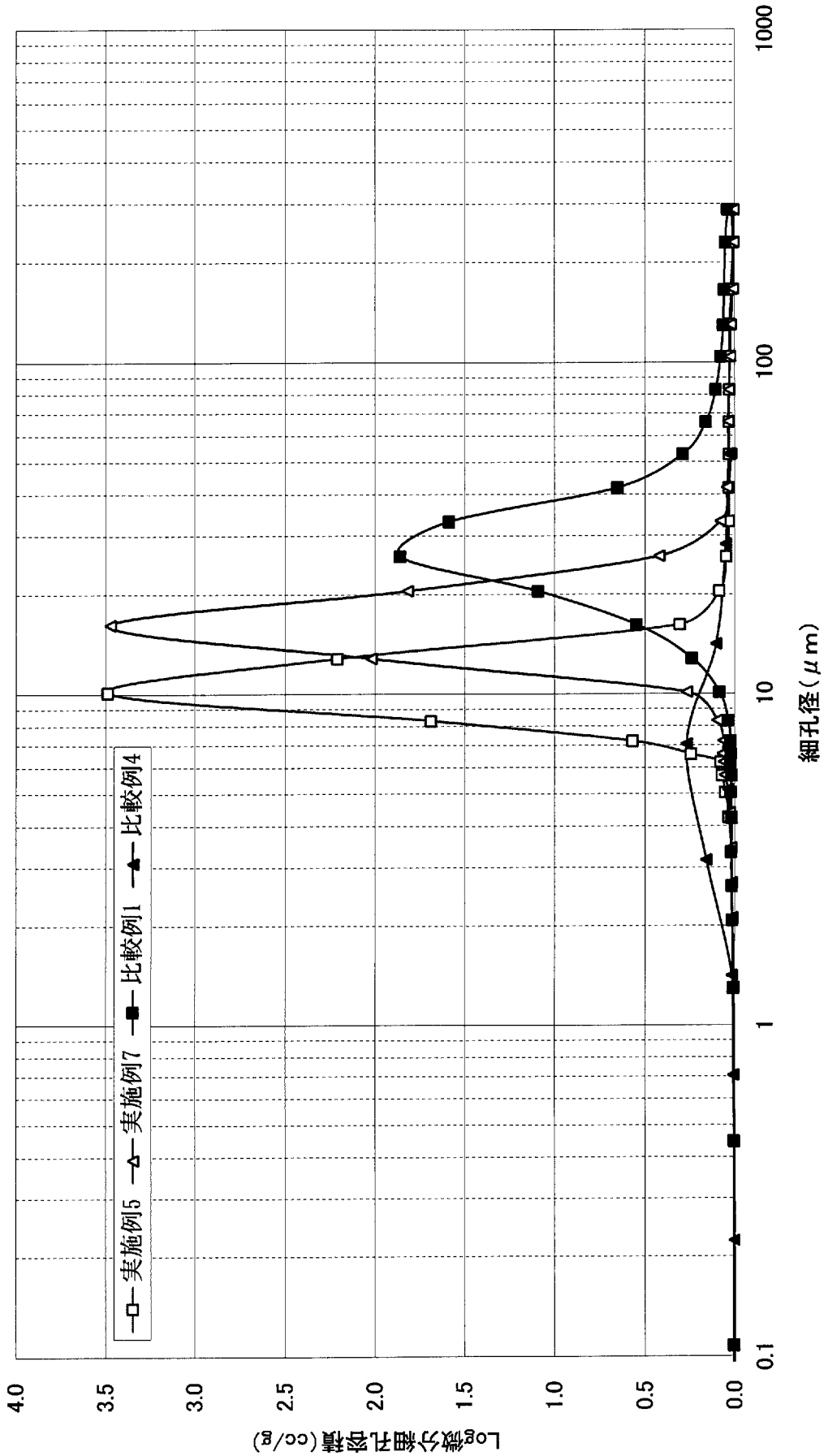
[4] 造孔材を含めることなく得られた前記坏土を成形して前記ハニカム構造体を製造する請求項1～3のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

[5] 気孔率が40%以上の前記ハニカム構造体を製造する請求項4に記載のハニカム構造体の製造方法。

[図1]



[図2]


Log微分細孔容積(cc/g)
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.1
1
10
100
1000
細孔径(μm)
実施例5
実施例7
比較例1
比較例4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/055458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/195(2006.01)i, *B01D39/20*(2006.01)i, *B01J35/04*(2006.01)i, *F01N3/02*(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)
C04B35/195, B01D39/20, B01J35/04, F01N3/02

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 2003-534229 A (Corning Inc.), 18 November, 2003 (18.11.03), Par. Nos. [0002], [0031], [0052], [0053], [0055], [0081] & WO 2001/091882 A1 & US 2002/0004445 A1	1-5
Y	JP 2002-159811 A (NGK Insulators, Ltd.), 04 June, 2002 (04.06.02), Par. Nos. [0001], [0082], [0084], [0097] & US 2004/0053005 A1 & EP 1340530 A1	1-5
Y	JP 2001-079321 A (NGK Insulators, Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Par. Nos. [0018] to [0020] (Family: none)	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 April, 2007 (23.04.07)	15 May, 2007 (15.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/055458

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 2001-340718 A (NGK Insulators, Ltd.), 11 December, 2001 (11.12.01), Par. Nos. [0023] to [0026] (Family: none)	1-5
Y	JP 2001-205082 A (Hitachi Metals, Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Par. No. [0023] (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５５４５８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/195(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, F01N3/02(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.　C04B35/195, B01D39/20, B01J35/04, F01N3/02

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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
Y	JP 2003-534229 A (コーニング　インコーポレイテッド) 2003.11.18, 【０００２】、【００３１】、【００５２】、【００５３】、【００５５】、【００８１】 & WO 2001/091882 A1 & US 2002/0004445 A1	1-5
Y	JP 2002-159811 A (日本碍子株式会社) 2002.06.04, 【０００１】、【００８２】、【００８４】、【００９７】 & US 2004/0053005 A1 & EP 1340530 A1	1-5

☑ 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	国際調査報告の発送日
２３．０４．２００７	１５．０５．２００７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
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	長部　淳子	４Ｇ　３７６７
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６	

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 2001-079321 A（日本碍子株式会社）2001.03.27,【００１８】～【００２０】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2001-340718 A（日本碍子株式会社）2001.12.11,【００２３】～【００２６】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2001-205082 A（日立金属株式会社）2001.07.31,【００２３】（ファミリーなし）	1-5