

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5681431号
(P5681431)

(45) 発行日 平成27年3月11日(2015.3.11)

(24) 登録日 平成27年1月16日(2015.1.16)

(51) Int. Cl.		F I	
B O 1 J	35/04	(2006.01)	B O 1 J 35/04 3 O 1 P
B O 1 J	29/85	(2006.01)	B O 1 J 29/85 Z A B A
B O 1 D	53/86	(2006.01)	B O 1 D 53/36 C
B O 1 J	21/04	(2006.01)	B O 1 J 21/04 A
F O 1 N	3/28	(2006.01)	F O 1 N 3/28 3 O 1 P

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-221901 (P2010-221901)	(73) 特許権者	000000158 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22) 出願日	平成22年9月30日(2010.9.30)	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(65) 公開番号	特開2011-125848 (P2011-125848A)	(72) 発明者	佐藤 寛樹 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
(43) 公開日	平成23年6月30日(2011.6.30)	(72) 発明者	国枝 雅文 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
審査請求日	平成25年8月20日(2013.8.20)	(72) 発明者	手嶋 郁仁 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
(31) 優先権主張番号	特願2010-546121 (P2010-546121)		
(32) 優先日	平成21年11月19日(2009.11.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機粒子を含み、長手方向に沿って、第1の端面から第2の端面に延伸する複数のセルがセル壁により区画されたハニカムユニットを有するハニカム構造体であって、

前記ハニカムユニットは、さらに、ガラスフレーク、シリカフレーク、酸化亜鉛フレーク、複数のアルミナ繊維がガラスで結合されて構成されるアルミナ繊維体、およびペーサイト連晶粒子からなる群から選定された、少なくとも一つを含むことを特徴とするハニカム構造体。

【請求項2】

前記フレーク状物は、アスペクト比が3~250の範囲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】

前記無機粒子は、ゼオライトを含むことを特徴とする請求項1または2に記載のハニカム構造体。

【請求項4】

前記ゼオライトは、型ゼオライト、Y型ゼオライト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト、フォージサイト、ゼオライトA、およびゼオライトLのうちの少なくとも一つ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】

前記ゼオライトは、AlPO(アルミノリン酸塩)、またはSAPO(シリコアルミノ

10

20

リン酸塩)を含むことを特徴とする請求項3に記載の八ニカム構造体。

【請求項6】

前記ゼオライトは、FeまたはCuでイオン交換されていることを特徴とする請求項3乃至5のいずれか一つに記載の八ニカム構造体。

【請求項7】

前記無機粒子は、アルミナ、シリカ、セリア、ジルコニア、およびムライトのうちの少なくとも一つであることを特徴とする請求項1または2に記載の八ニカム構造体。

【請求項8】

当該八ニカム構造体は、さらに無機バインダを含み、

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、アタパルジャイトおよびペーマイトの群から選定された少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一つに記載の八ニカム構造体。

【請求項9】

当該八ニカム構造体は、複数の八ニカムユニットを接着層を介して接合することにより構成されることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一つに記載の八ニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガスを処理する八ニカム構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、一般に自動車用排ガス浄化に用いられる八ニカム構造体として、

複数の貫通孔を有し、少なくとも無機粒子と、無機繊維とを含み、該貫通孔に対し直交する面の断面積が5～50cm²である多孔質八ニカムユニットと、

二以上の前記多孔質八ニカムユニットを前記貫通孔が開口していない外面で接合するシール材層と、

を備えたものが提案されている(例えば特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開WO2005/063653号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に記載の従来の八ニカム構造体は、原料ペーストを押し出成形した後、得られた成形体を焼成することにより製造される。この八ニカム構造体は、無機粒子、無機繊維およびバインダを含む原料ペーストを押し出成形し、得られた成形体を焼成することにより製造される。なお、無機繊維は、最終的に得られる八ニカム構造体の強度を高めるため、原料ペースト中に添加される。

【0005】

無機繊維は、原料ペーストの成形によって得られる成形体において、押し出方向に略平行な方向に沿って配向されるため、最終的に得られる八ニカム構造体においても、無機繊維は、八ニカム構造体の長手方向に沿って延在することになる。このような無機繊維の分布が存在するので、八ニカム構造体の強度は、応力方向依存性を示すようになる。すなわち、八ニカム構造体は、長手方向に平行な方向における応力に対しては、無機繊維の存在により良好な強度を示すものの、長手方向に垂直な方向の応力に対しては、無機繊維の存在効果があまり発揮されず、比較的強度が低下する。

【0006】

本発明は、このような問題に鑑みなされたものであり、本発明では、従来の八ニカム構

10

20

30

40

50

造体に比べて、長手方向に略垂直な方向に対しても、比較的良好な強度を有する八ニカム構造体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】

【0007】

本発明では、

無機粒子を含み、長手方向に沿って、第1の端面から第2の端面に延伸する複数のセルがセル壁により区画された八ニカムユニットを有する八ニカム構造体であって、

前記八ニカムユニットは、さらにフレーク状物、テトラポッド状物、および3次元針状物のいずれか一つを少なくとも含むことを特徴とする八ニカム構造体が提供される。

【0008】

ここで、本発明による八ニカム構造体において、前記フレーク状物は、ガラスフレーク、雲母、アルミナフレーク、シリカフレーク、酸化亜鉛フレークからなる群から選定された、少なくとも一つであっても良い。

【0009】

また本発明による八ニカム構造体において、前記フレーク状物は、アスペクト比が3~250の範囲であっても良い。

【0010】

また本発明による八ニカム構造体において、前記テトラポッド状物または3次元針状物は、アルミナ、シリカ、炭化珪素、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、および酸化亜鉛からなる群から選定された、少なくとも一つ

【0011】

また本発明による八ニカム構造体において、前記無機粒子は、ゼオライトを含んでいても良い。

【0012】

また本発明による八ニカム構造体において、前記ゼオライトは、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト、フォージサイト、ゼオライトA、およびゼオライトLのうちの少なくとも一つであっても良い。

【0013】

また本発明による八ニカム構造体において、前記ゼオライトは、AlPO(アルミノリン酸塩)、またはSAPO(シリコアルミノリン酸塩)を含んでいても良い。

【0014】

また本発明による八ニカム構造体において、前記ゼオライトは、FeまたはCuでイオン交換されていても良い。

【0015】

また本発明による八ニカム構造体において、前記無機粒子は、アルミナ、シリカ、セリア、ジルコニア、およびムライトのうちの少なくとも一つであっても良い。

【0016】

また、当該八ニカム構造体は、さらに無機バインダを含み、

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、アタパルジャイトおよびベーマイトの群から選定された少なくとも一つを含んでいても良い。

【0017】

また、当該八ニカム構造体は、複数の八ニカムユニットを接着層を介して接合することにより構成されても良い。

【発明の効果】

【0018】

本発明では、従来の八ニカム構造体に比べて、長手方向に略垂直な方向に対しても、比較的良好な強度を有する八ニカム構造体を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 本発明の八ニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

【 図 2 】 図 1 の八ニカム構造体を構成する八ニカムユニットの一例を模式的に示した斜視図である。

【 図 3 】 フレーク状物、テトラポッド状物、および 3 次元針状物の一例を示した模式図である。

【 図 4 】 本発明の八ニカム構造体の別の構成例を模式的に示した斜視図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

以下、図面により本発明の特徴を説明する。

10

【 0 0 2 1 】

図 1 には、本発明による八ニカム構造体を模式的に示す。また、図 2 には、図 1 に示した八ニカム構造体の基本単位である、八ニカムユニットの一例を模式的に示す。

【 0 0 2 2 】

図 1 に示すように、本発明の八ニカム構造体 1 0 0 は、2 つの端面 1 1 0 および 1 1 5 を有する。また、通常の場合、八ニカム構造体 1 0 0 の両端面を除く外周面には、コート層 1 2 0 が設置される。

【 0 0 2 3 】

八ニカム構造体 1 0 0 は、例えば、図 2 に示す柱状のセラミック製八ニカムユニット 1 3 0 を、接着層 1 5 0 を介して複数個（図 1 の例では、縦横 4 列ずつ 1 6 個）接合させた後、外周側を所定の形状（図 1 の例では、円柱状）に沿って切削加工することにより構成される。

20

【 0 0 2 4 】

図 2 に示すように、八ニカムユニット 1 3 0 は、該八ニカムユニットの長手方向に沿って一端から他端まで延伸し、両端面で開口された複数のセル（貫通孔）1 2 1 と、該セルを区画するセル壁 1 2 3 とを有する。これに限られるものではないが、図 2 の例では、セル 1 2 1 の長手方向（Z 方向）に垂直な断面は、実質的に正方形状となっている。

【 0 0 2 5 】

八ニカムユニットに含まれる無機粒子として、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、ムライト、またはゼオライトを使用した場合、そのような八ニカムユニットを有する八ニカム構造体は、CO、HC、および/または NO_x を浄化するための触媒担体として、使用することができる。特に、無機粒子としてゼオライトを使用した八ニカムユニットを有する八ニカム構造体は、SCR システムの触媒担体に有意に使用することができる。

30

【 0 0 2 6 】

ゼオライトを含んで構成された八ニカムユニットを有する八ニカム構造体 1 0 0 は、例えば、尿素タンクを有する尿素 SCR システムの触媒担体として使用される。

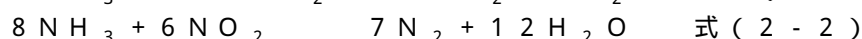
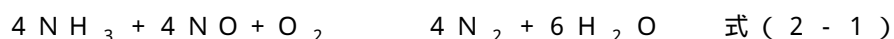
【 0 0 2 7 】

このように構成された八ニカム構造体 1 0 0 を、触媒担体として備える尿素 SCR システムにおいて、システム内に排ガスが流通されると、尿素タンクに収容されている尿素が排ガス中の水と反応して、アンモニアが生じる（式（1））。

40



このアンモニアが、NO_x を含む排ガスとともに、八ニカム構造体 1 0 0 の一方の端面（例えば端面 1 1 0）から、各セルに流入した場合、セル壁に含まれているゼオライト等の触媒の作用により、以下の式（2-1）式および（2-2）の反応が生じる。



50

その後、浄化された排ガスは、八ニカム構造体 100 の他方の端面（例えば端面 115）から排出される。このように、八ニカム構造体 100 内に排ガスを流通させることにより、排ガス中の NO_x を処理することができる。

【0028】

八ニカム構造体 100 を構成する八ニカムユニットに含まれる無機繊維は、原料ペーストの押出成形後に得られる成形体において、押出方向に略平行な方向に沿って配向されるため、最終的に得られる八ニカム構造体においても、無機繊維は、八ニカム構造体の長手方向に沿って延在することになる。

【0029】

しかしながら、このような無機繊維の分布では、八ニカム構造体の強度は、応力方向依存性を示すようになる。すなわち、八ニカム構造体は、長手方向に平行な方向における応力に対しては、無機繊維の存在により良好な強度を示すものの、長手方向に垂直な方向の応力に対しては、無機繊維の存在効果があまり発揮されず、比較的強度が低下するという問題がある。

【0030】

また、このような八ニカム構造体を触媒担体として使用する場合、八ニカム構造体は、金属ケース中に装着される。しかしながら、この状態では、八ニカム構造体に対して、比較的強度が低い方向、すなわち長手方向に垂直な方向に対して、大きな圧縮応力が負荷されることになる。従って、八ニカム構造体を金属ケース中に装着する際、あるいはその後、八ニカム構造体がワレたり、破損したりすることが起こり得る。

【0031】

これに対して、本発明による八ニカム構造体 100 では、八ニカムユニット 130 が鱗片状物質、いわゆる「フレーク状物」、「テトラポッド状物」、および「3次元針状物」のいずれか一つを少なくとも含む。

【0032】

図3には、本発明に係るフレーク状物、テトラポッド状物、および3次元針状物の一例を示す。

【0033】

ここで、「フレーク状物」、「テトラポッド状物」、および「3次元針状物」とは、従来の八ニカムユニットに添加される、通常の「無機繊維」とは異なる添加物であることに留意する必要がある。「フレーク状物」は、厚さが 0.2 μm ~ 5 μm の範囲（図3（a）の1c）にあり、最大長さが 10 μm ~ 160 μm の範囲（図3（a）の1c）にあり、アスペクト比（最大長さの比/厚さ）が 3 ~ 250 の範囲にあることが好ましい。

【0034】

また、「テトラポッド状物」の針状部の平均針状長は、5 μm ~ 30 μm の範囲（図3（b）の2a）が好ましく、平均径は、0.5 μm ~ 5 μm の範囲（図3（b）の2b）が好ましい。

【0035】

さらに、「3次元針状物」が、繊維同士がそれぞれの繊維の中央付近で、ガラス等の無機物によって結合されて構成される、図3（c）に示すような構造である場合は、繊維部の平均繊維長（結合部より先の繊維部）は、5 ~ 30 μm の範囲（図3（c）の3a）が好ましく、繊維部の平均繊維長は、1 ~ 10 μm の範囲（図3（c）の3b）が好ましい。

【0036】

さらに、「3次元針状物」が、図3（d）に示すような多方向針状部の結合部付近に針状部がある針状物の場合は、単位粒子の平均粒子径が 0.5 μm ~ 50 μm の範囲（図3（d）のL）にあり、針状部の太さ（平均直径）が 0.1 μm ~ 5.0 μm の範囲（図3（d）のq）にあり、針状部の長さが 0.3 μm ~ 30 μm の範囲（図3（d）のp）にあり、アスペクト比（針状部の長さ/針状部の太さの比）が、1.4 ~ 50 の範囲にある

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

【0037】

なお、フレーク状物の厚さおよび最大長さ、または、テトラポッド状物の平均針状長および針状部の結合付近の平均径は、いずれも、フレーク状物またはテトラポッド状物のSEM写真から求めた平均値である。このうち、フレーク状物の厚さは、フレーク状物20個について求めた平均値である。またフレーク状物の最大長さは、フレーク状物を(扁平)粒子に近似したときの最大直径を、フレーク状物20個について求めた平均値である。

【0038】

また、3次元針状物の平均繊維長および平均繊維径は、3次元針状物中の20個の繊維から求めた値である。

10

【0039】

さらに、3次元針状物の繊維部の平均繊維長および繊維部の平均繊維径または3次元針状物の別の形態(多方向針状部で構成されている場合)の粒子径、針状部の太さ、および針状部の長さは、3次元針状物のSEM写真から求めた平均値である。このうち、3次元針状物の太さは、3次元針状物中の20個の針状部から求めた平均値である。また針状部の長さは、選定された3次元針状物中の20本の針状部において、最先端部から最初の分岐部までの距離を求め、これらを平均した値である。

【0040】

なお、3次元針状物の粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定器で求めることもできる。テトラポッド状物の粒子径および3次元針状物で繊維が無機物で結合している形状の場合の粒子径は、針状部または針状部の長さから結合部が無機物で結合している形状の場合の粒子径は、針状部または繊維部の長さから結合部が小さいので結合部を無視して計算することができる。

20

【0041】

図3(a)および(b)には、それぞれ、フレーク状物およびテトラポッド状物の一例を示す。

【0042】

このようなフレーク状物は、従来の無機繊維とは異なり、原料ペーストの押出成形後に得られるハニカムユニットの成形体において、特定の方向に配列される傾向は少ない。換言すれば、フレーク状物は、ハニカムユニットの成形体中において、長手方向に配向されるが、フレーク状物1は、長さ1a、幅1b、および厚さ1cからなるため、フレーク状物の幅が長手方向に対して垂直に、ランダムな配向で分散される傾向にある。テトラポッド状物2は、針状部分2aが3次元形状に延びているため、テトラポッド状物の針状部がハニカムユニットの長手方向および垂直方向にランダムな配向で分散される。

30

【0043】

また、図3(c)に示す3次元針状物の別の例では、複数の繊維が各繊維の長手方向の中心付近で結合した繊維体3が示されている。複数の繊維部3aが3次元形状になっているため、ハニカムユニットの長手方向および垂直方向にランダムに繊維部が配向される。

【0044】

図3(d)に示す3次元針状物の別の一例を示す。この3次元針状物4は、無機繊維の複数の針状部4aが3次元的に連なって構成される。なお、各針状部4aは、より微細な複数の針状部4bを有する。

40

【0045】

このような3次元針状物においても、針状部4a、4bが3次元的に延びているため、ハニカムユニットに分散された際には、ハニカムユニットの長手方向および垂直方向に針状部がランダムに配向されるようになる。

【0046】

上記のように、フレーク状物の幅、テトラポッド状物の針状部、3次元針状物の繊維部、または3次元針状物の針状部がランダムに配向しているため、ハニカム構造体の長手方向に略垂直な方向に対しても、強度を向上させることができる。

50

【 0 0 4 7 】

具体的には、フレーク状物の幅が八ニカムユニットの長手方向に対して垂直な方向に、無秩序に配向すること、またはテトラポッド状物および3次元針状物の針状部もしくは繊維部が八ニカムユニットの長手方向および垂直方向に無秩序に配向することにより、八ニカムユニットの強度は、応力方向依存性を示しにくくなる。従って、本発明では、従来の八ニカム構造体に比べて、長手方向に略垂直な方向に対しても、比較的良好な強度を有する八ニカム構造体を提供することが可能となる。さらに、これにより、八ニカム構造体を金属ケース中に装着する際、あるいはその後、八ニカム構造体がワレたり、破損したりする危険性が軽減される。

【 0 0 4 8 】

図3(b)のようなテトラポッド状物としては、単結晶体、ウイスカー等が挙げられ、図3(c)のような3次元針状物としては、繊維、ウイスカー等が挙げられる。また、図3(d)のような3次元針状物としては、連晶繊維等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

なお、図3(d)は、模式的に3次元針状物の一例を示した図であり、針状部4aと針状部4bとは結合しており、針状部の形状は、円柱、円錐、四角柱等のどのような形状であっても良い。

【 0 0 5 0 】

例えば、フレーク状物は、ガラスフレーク、雲母、アルミナフレーク、シリカフレーク、酸化亜鉛フレーク等からなる群から選定された、少なくとも一つが好ましい。

【 0 0 5 1 】

例えば、テトラポッド状物または3次元針状物は、アルミナ、シリカ、炭化珪素、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、ペーサイト、および酸化亜鉛等からなる群から選定された、少なくとも一つが好ましい。

【 0 0 5 2 】

3次元針状物が複数の繊維からなる繊維体(図3(c)参照)で構成される場合、これらの繊維は、ガラス等が溶融、固化して形成された結合材(固定材)(3b)等で結合されていることが好ましい。なお、繊維体は、複数の繊維と結合材(固定材)とで構成されるため、「繊維体の材料」という表現は、繊維の材質を意味することにする。

【 0 0 5 3 】

なお、3次元針状物は、3次元形状になっていれば、どのような形状であっても良い。

【 0 0 5 4 】

また、本発明において、八ニカムユニット130は、アルミナ(例えばアルミナ)、セリア、シリカ、ジルコニア、またはムライト等を含む材料で構成されても良い。この場合、そのセル壁123には、触媒として、例えば白金等の貴金属触媒が担持される。

【 0 0 5 5 】

さらに、八ニカムユニット130は、SAPO(シリコアルミノリン酸塩)を含んでも良い。ここで、SAPOとは、AlPO(アルミノリン酸塩)のAl(アルミニウム)およびP(リン)の一部がSi⁴⁺で置換された物質の総称である。学術的には、SAPOは、AlPOとともにゼオライトの類似体として分類される場合があるが、本願では、これらを含めて「ゼオライト」と称することにする。

【 0 0 5 6 】

一般に、SAPOは、吸湿した際にある特定の軸に沿って、体積が変化する特徴を有する。従って、従来の八ニカム構造体を構成する八ニカムユニットとして、SAPOおよび無機繊維を含む八ニカムユニットを使用した場合、八ニカムユニットの吸湿によって、SAPOが体積変化すると、これにより、八ニカムユニットに、無機繊維の配向方向に沿った局所的なワレ(裂け)が生じるおそれがある。

【 0 0 5 7 】

これに対して、本発明による八ニカム構造体100では、八ニカムユニット130がSAPOを含む場合であっても、フレーク状物またはテトラポッド状物が、特定の方向にお

10

20

30

40

50

けるハニカムユニット130の収縮もしくは膨脹を抑制または軽減する。SAPOが収縮または膨脹する際に、フレーク状物があると、SAPOの粒子に対してフレーク状物の面（長さおよび幅で形成される厚さ方向の面）が障壁となり、テトラポッド状物があると、針状部または繊維部が3次元形状を有しているため、ハニカムユニット全体の収縮または膨脹を抑えることができる。従って、本発明によるハニカム構造体100では、SAPOの吸湿によるハニカムユニット130のワレ（裂け）およびクラックの発生を抑制することができる。

【0058】

ハニカムユニット130に含まれるフレーク状物、テトラポッド状物、および3次元針状物の含有量は、例えば、1wt%～20wt%の範囲が好ましい。フレーク状物、テトラポッド状物および3次元針状物の含有量が1wt%未満では、強度向上効果が得られにくくなる場合がある。一方、フレーク状物、テトラポッド状物および3次元針状物の含有量が20wt%を超えると、触媒として機能する無機粒子が少なくなるという問題がある。

10

【0059】

（ハニカム構造体100の構成）

次に、本発明によるハニカム構造体100の構成について、より詳しく説明する。

【0060】

（ハニカムユニット130）

以下、特に、ハニカムユニット130がゼオライトを主体とする材料で構成される場合について説明する。ただし、ハニカムユニット130がアルミナ等、他の材料で構成される場合も、以下の説明の一部が適用され得ることは、当業者には明らかである。

20

【0061】

ハニカムユニット130は、ゼオライトと、フレーク状物、テトラポッド状物、および3次元針状物のいずれか一つを少なくとも加えて、さらに、無機バインダを含む。また、ハニカムユニット130は、ゼオライト以外の無機粒子を含んでも良い。さらに、ハニカムユニット130は、無機繊維を含んでも良い。

【0062】

ハニカムユニットに含まれるゼオライトは、例えば、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト、フォージサイト、ゼオライトA、またはゼオライトLである。またゼオライトは、AIPO（アルミノリン酸塩）、またはSAPO（シリコアルミノリン酸塩）であっても良い。また、ゼオライトは、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、AgまたはVでイオン交換されたものであっても良い。これらの元素の中では、特に、FeまたはCuが好ましい。

30

【0063】

ハニカムユニットに含まれる無機バインダとしては、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、およびペーマイトからなる群から選択された少なくとも1種が望ましい。

【0064】

ゼオライト以外の無機粒子としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ムライト等からなる粒子が望ましい。これらの粒子は、単独で用いてもよく、2種以上併用しても良い。

40

【0065】

ハニカムユニットに含まれるゼオライトを含む無機粒子の量について、望ましい下限は30重量%であり、より望ましい下限は40重量%であり、さらに望ましい下限は50重量%である。一方、望ましい上限は90重量%であり、より望ましい上限は80重量%であり、さらに望ましい上限は75重量%である。ゼオライトを含む無機粒子の含有量が30重量%未満では、浄化に寄与するゼオライトの量が相対的に少なくなる。一方、ゼオライトを含む無機粒子の含有量が90重量%を超えると、ハニカムユニットの強度が低下する可能性がある。

50

【0066】

また、八ニカムユニットに無機繊維を加える場合、無機繊維の材料としては、アルミナ、シリカ、炭化珪素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウムまたはホウ酸アルミニウム等が望ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記材料の中では、アルミナが特に望ましい。

【0067】

八ニカムユニットに含まれるフレーク状物、テトラポッド状物および3次元針状物の含有量の望ましい下限は、3重量%であり、より望ましい下限は5重量%であり、さらに望ましい下限は8重量%である。一方、望ましい上限は50重量%であり、より望ましい上限は40重量%であり、さらに望ましい上限は30重量%である。フレーク状物、テトラポッド状物および3次元針状物の含有量が3重量%未満では、八ニカムユニットの強度向上の効果が得られにくくなり、50重量%を超えると浄化に寄与するゼオライトの量が相対的に少なくなる。八ニカムユニットに、フレーク状物、テトラポッド状物および3次元針状物に加えて、さらに無機繊維を加える場合、両者の和は、上記範囲(3重量%~50重量%)であることが好ましい。

10

【0068】

八ニカムユニット130のセル密度は、 $15.5 \sim 186$ 個/cm²(100~1200cps)の範囲であることが好ましく、 $46.5 \sim 170$ 個/cm²(300~1100cps)の範囲であることがより好ましく、 $62 \sim 155$ 個/cm²(400~1000cps)の範囲であることがさらに好ましい。

20

【0069】

八ニカムユニット130のセル壁123の厚さは、特に限定されないが、強度の点から望ましい下限は、0.1mmであり、浄化性能の観点から望ましい上限は、0.4mmである。

【0070】

(接着層150)

八ニカム構造体100の接着層150は、接着層用ペーストを原料として形成される。接着層用ペーストとしては、特に限定されるものではないが、例えば、無機粒子と無機バインダを混ぜたものや、無機バインダと無機繊維を混ぜたものや、無機粒子と無機バインダと無機繊維を混ぜたものなどを用いることができる。また、これらにさらに有機バインダを加えても良い。また、接着層用ペーストには、前述のようなフレーク状物、テトラポッド状物、または3次元針状物を添加しても良い。

30

【0071】

無機粒子、無機バインダ、無機繊維、フレーク状物、テトラポッド状物、および/または3次元針状物としては、前述のような八ニカムユニットを構成する材料と同様のものを使用することができる。また、有機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースなどから選ばれる1種以上が挙げられる。有機バインダの中では、特にカルボキシメチルセルロースが望ましい。

【0072】

接着層の厚さは、0.3~2mmの範囲であることが好ましい。接着層の厚さが0.3mm未満では十分な接合強度が得られないおそれがあるためである。また接着層の厚さが2mmを超えると、八ニカム構造体の圧力損失が大きくなることがある。なお、接合させる八ニカムユニットの数は、八ニカム構造体の大きさに合わせて適宜選定される。

40

【0073】

(コート層120)

八ニカム構造体100のコート層120は、前述のような八ニカムユニットを構成する材料と同様の無機粒子、無機バインダ、無機繊維、フレーク状物、テトラポッド状物、および3次元針状物の少なくとも一つを含み、さらに有機バインダを含むペーストを原料として形成される。コート層120は、接着層150と同じ材料であっても、異なる材料で

50

あっても良い。コート層 120 および / または接着層 150 の原料となるペーストには、必要に応じて、酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーン、球状アクリル粒子、またはグラファイト等の造孔剤を添加しても良い。コート層の最終的な厚さは、0.1 mm ~ 2.0 mm が好ましい。

【0074】

なお、以上の説明は、図 1 のような、接着層 150 を介して複数の八ニカムユニット 130 を接合することにより構成される八ニカム構造体 100 に基づくものである。

【0075】

図 4 には、本発明の八ニカム構造体の別の構成例を示す。この図に示すように、八ニカム構造体 200 は、複数のセル 122 がセル壁 124 を隔てて長手方向に並設された、単一の八ニカムユニットから構成されるという特徴を有する。ただし、このような特徴を除き、八ニカム構造体 200 は、八ニカム構造体 100 と同様の構造を有する。なお、図 4 の例では、八ニカム構造体 200 の外周面に、コート層 120 が設置されているが、このコート層は、設置しても、設置しなくても良い。

(八ニカム構造体の作製方法)

次に、本発明の八ニカム構造体の製造方法を説明する。なお、ここでは、前述の図 1 のような、複数の八ニカムユニットから構成される八ニカム構造体 100 の製造方法を例に説明する。また、以降の記載では、ゼオライトを主体とする八ニカムユニット 130 を使用して、八ニカム構造体を製作する場合を例に説明する。

【0076】

まず、無機粒子としてのゼオライトと、フレーク状物、テトラポッド状物、および 3 次元針状物の少なくとも一つ、ならびに無機バインダを主成分とし、さらに必要に応じて無機繊維を添加した原料ペーストを用いて押出成形等を行い、八ニカムユニット成形体を作製する。

【0077】

原料ペーストには、これらの他に有機バインダ、分散媒および成形助剤を成形性にあわせて適宜加えてもよい。有機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば、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、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂等から選ばれる 1 種以上の有機バインダが挙げられる。有機バインダの配合量は、無機粒子、無機バインダ、フレーク状物、テトラポッド状物、および 3 次元針状物 (無機繊維が添加される場合は、無機繊維を含む) の合計 100 重量部に対して、1 ~ 10 重量部が好ましい。

【0078】

分散媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、有機溶媒 (ベンゼンなど) およびアルコール (メタノールなど) などを挙げることができる。成形助剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼およびポリアルコール等を挙げることができる。

【0079】

原料ペーストは、特に限定されるものではないが、混合および混練することが好ましく、例えば、ミキサーやアトライタなどを用いて混合してもよく、ニーダーなどで十分に混練してもよい。原料ペーストを成形する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、押出成形などによってセルを有する形状に成形することが好ましい。

【0080】

次に、得られた成形体は、乾燥することが好ましい。乾燥に用いる乾燥機は、特に限定されるものではないが、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機および凍結乾燥機などが挙げられる。また、得られた成形体は、脱脂することが好ましい。脱脂する条件は、特に限定されず、成形体に含まれる有機物の種類や量によって適宜選択するが、おおよそ 400、2 時間が好ましい。更に、得られた成形体は、焼成することが好ましい。焼成条件としては、特に限定されるものではないが、600 ~ 1200 が好ましく、600 ~ 1000 がより好ましい。この理由は、焼成温度が 600

10

20

30

40

50

未満では、焼結が進行せず八ニカムユニットとしての強度が低くなり、1200を超えると、焼結が過剰に進行し、排ガスの浄化率が低くなることがあるからである。

【0081】

次に、以上の工程で得られた八ニカムユニットの側面に、後に接着層となる接着層用ペーストを均一な厚さで塗布した後、この接着層用ペーストを介して、順次他の八ニカムユニットを積層する。この工程を繰り返し、所望の寸法の（例えば、八ニカムユニットが縦横4個ずつ配列された）八ニカム構造体を作製する。

【0082】

次にこの八ニカム構造体を加熱して、接着層用ペーストを乾燥、固化させて、接着層を形成させるとともに、八ニカムユニット同士を固着させる。

10

【0083】

次にダイヤモンドカッター等を用いて、八ニカム構造体を、例えば円柱状に切削加工し、必要な外周形状の八ニカム構造体を作製する。

【0084】

次に、八ニカム構造体の外周面（側面）にコート層用ペーストを塗布後、これを乾燥、固化させて、コート層を形成する。

【0085】

複数の八ニカムユニットを接着層によって接合させた後（ただし、コート層を設けた場合は、コート層を形成させた後）に、この八ニカム構造体を脱脂することが好ましい。この処理により、接着層用のペーストおよび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、これらの有機バインダを脱脂除去することができる。脱脂条件は、含まれる有機物の種類や量によって適宜選定されるが、およそ700、2時間が好ましい。

20

【0086】

以上の工程により、図1に示す八ニカム構造体を作製することができる。

【実施例】

【0087】

以下、実施例により本発明を詳しく説明する。

【0088】

（実施例1）

まず、SAPO粒子（平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ）41wt%、フレーク状物6.4wt%、無機バインダ（ベーマイト）11.8wt%、有機バインダ（メチルセルロース）5.0wt%、潤滑剤（オレイン酸）3.7wt%、イオン交換水32.1wt%を混合、混練して混合組成物を得た。なお、フレーク状物としては、ガラスフレーク（アルミノホウケイ酸ガラス）を使用した。ガラスフレークは、平均粒子径が $15\mu\text{m}$ であり、平均厚さが $5\mu\text{m}$ であり、アスペクト比が3（平均粒子径/平均厚さ、以下同様）であった。

30

【0089】

次に、この混合組成物を押出成形機により押出成形を行い、図2に示すような角柱状の八ニカムユニットの成形体を得た。

【0090】

次に、マイクロ波乾燥機および熱風乾燥機を用いてこれらの成形体を十分乾燥させ、400で2時間保持して脱脂した。その後、700で2時間保持して焼成を行い、八ニカムユニット（縦 34.3mm ×横 34.3mm ×全長 100mm ）を得た。八ニカムユニットのセル壁123の厚さは、 0.2mm であった。セル密度は、 $124\text{個}/\text{cm}^2$ であった。

40

【0091】

（実施例2）

実施例1と同様の工程により、実施例2に係る八ニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、ガラスフレークとして、平均粒子径が $160\mu\text{m}$ 、平均厚さが $5\mu\text{m}$ 、アスペクト比が32のアルミノホウケイ酸ガラスを使用した。その他の作製条件は、実施例1と同じである。

50

【 0 0 9 2 】

(実施例 3)

実施例 1 と同様の工程により、実施例 3 に係るハニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、フレーク状物として、白雲母を使用した。この白雲母の平均粒子径は、 $23\ \mu\text{m}$ 、平均厚さは、 $0.3\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比は、77であった。その他の作製条件は、実施例 1 と同じである。

【 0 0 9 3 】

(実施例 4)

実施例 3 と同様の工程により、実施例 4 に係るハニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、白雲母として、平均粒子径が $47\ \mu\text{m}$ 、平均厚さが $0.6\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比が 78 のものを使用した。その他の作製条件は、実施例 1 と同じである。

【 0 0 9 4 】

(実施例 5)

実施例 1 と同様の工程により、実施例 5 に係るハニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、フレーク状物として、アルミナフレークを使用した。このアルミナフレークの平均粒子径は、 $10\ \mu\text{m}$ 、平均厚さは、 $0.3\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比は、33であった。その他の作製条件は、実施例 1 と同じである。

【 0 0 9 5 】

(実施例 6)

実施例 1 と同様の工程により、実施例 6 に係るハニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、フレーク状物に替えて、テトラポッド状物として、酸化亜鉛（単結晶針状体）を使用した。この酸化亜鉛の平均繊維長（図 3（b）の針状部分 2a を意味する）は、 $20\ \mu\text{m}$ であった。その他の作製条件は、実施例 1 と同じである。

【 0 0 9 6 】

(実施例 7)

実施例 1 と同様の工程により、実施例 7 に係るハニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、フレーク状物に替えて、3次元針状物として、アルミナ繊維体（複数のアルミナ繊維がガラスで結合されたもの）を使用した。このアルミナ繊維体の平均繊維長（図 3（c）の繊維部分 3a を意味する）は、 $50\ \mu\text{m}$ 、平均繊維径は、 $6\ \mu\text{m}$ であった。その他の作製条件は、実施例 1 と同じである。

【 0 0 9 7 】

(実施例 8)

実施例 1 と同様の工程により、実施例 8 に係るハニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、SAPPO 粒子の代わりに、アルミナ粒子（平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ ）を使用した。その他の作製条件は、実施例 1 と同じである。

【 0 0 9 8 】

(実施例 9)

実施例 1 と同様の工程により、実施例 9 に係るハニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、SAPPO 粒子（粒子径 $2\ \mu\text{m}$ ） $36.9\ \text{wt}\%$ 、フレーク状物 $12.4\ \text{wt}\%$ 、無機バインダ（ペーマイト） $11.4\ \text{wt}\%$ 、有機バインダ（メチルセルロース） $4.8\ \text{wt}\%$ 、潤滑剤（オレイン酸） $3.6\ \text{wt}\%$ 、イオン交換水 $30.9\ \text{wt}\%$ を混合、混練して、混合組成物を得た。なお、フレーク状物としては、ガラスフレーク（アルミノホウケイ酸ガラス）を使用した。ガラスフレークは、平均粒子径が $15\ \mu\text{m}$ であり、平均厚さが $5\ \mu\text{m}$ であり、アスペクト比が 3 であった。

【 0 0 9 9 】

その他の作製条件は、実施例 1 と同じである。

【 0 1 0 0 】

(実施例 1 0)

実施例 9 と同様の工程により、実施例 10 に係るハニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、フレーク状物として、白雲母を使用した。この白雲母の平均粒子径

10

20

30

40

50

は、 $23\ \mu\text{m}$ 、平均厚さは、 $0.3\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比は、 77 であった。その他の作製条件は、実施例9と同じである。

【0101】

(実施例11)

実施例1と同様の工程により、実施例11に係る八ニカムユニットを作製した。ただし、この実施例では、フレーク状物に替えて、3次元針状物として、図3(d)に示した形状のペーサイト連晶粒子を使用した。このペーサイト粒子の平均粒子径は、 $20\ \mu\text{m}$ であり、針状部4bの太さqは、 $0.2\ \mu\text{m}$ であり、針状部4bのアスペクト比は、 25 であった。その他の作製条件は、実施例1と同じである。

【0102】

(比較例1)

実施例1と同様の工程により、比較例1に係る八ニカムユニットを作製した。ただし、この比較例1では、フレーク状物は、使用せず、代わりに、アルミナ繊維を使用した。アルミナ繊維の平均繊維長は、 $120\ \mu\text{m}$ であり、平均繊維径は、 $6\ \mu\text{m}$ であった。その他の作製条件は、実施例1と同じである。

【0103】

(比較例2)

比較例1と同様の工程により、比較例2に係る八ニカムユニットを作製した。ただし、この比較例2では、アルミナ繊維の代わりに、ガラス繊維を使用した。ガラス繊維の平均繊維長は、 $85\ \mu\text{m}$ であり、平均繊維径は、 $6\ \mu\text{m}$ であった。その他の作製条件は、比較例1と同じである。

【0104】

(比較例3)

比較例1と同様の工程により、比較例3に係る八ニカムユニットを作製した。ただし、この比較例では、SAP0粒子の代わりに、アルミナ粒子(平均粒径 $2\ \mu\text{m}$)を使用した。その他の作製条件は、比較例1と同じである。

【0105】

表1には、各実施例における八ニカムユニットの主材料、八ニカムユニットに使用したフレーク状物、テトラポッド状物、または3次元針状物の材質、フレーク状物、テトラポッド状物、または3次元針状物の含有量、フレーク状物の平均粒子径、フレーク状物の平均厚さ、フレーク状物のアスペクト比、テトラポッド状物の平均針状長(平均繊維長)、3次元針状物の平均繊維径、3次元針状物の平均粒子径、3次元針状物の針状部の平均厚さ(太さ)、3次元針状物の針状部のアスペクト比、ならびに各比較例における八ニカムユニットの主材料、八ニカムユニットに使用した無機繊維の材質、無機繊維の平均繊維長、および平均繊維径をまとめて示した。

【0106】

10

20

30

【 表 1 】

	主材料	フレーク状物、テトラポッド状物、3次元針状物、または無機繊維					曲げ強度 (MPa)	吸湿試験結果
		形態	フレーク状物の含有量 (wt%)	平均粒子径または平均繊維長 (μm)	平均厚さまたは平均繊維径 (μm)	アスペクト比		
実施例1	SAPO	ガラスフレーク	6.4	15	5	3	1.2	異常なし
実施例2	SAPO	ガラスフレーク	6.4	160	5	32	1.1	異常なし
実施例3	SAPO	白雲母	6.4	23	0.3	77	1.1	異常なし
実施例4	SAPO	白雲母	6.4	47	0.6	78	1.1	異常なし
実施例5	SAPO	アルミナフレーク	6.4	10	0.3	33	1.1	異常なし
実施例6	SAPO	酸化亜鉛針状体	6.4	20*	-	-	1.2	異常なし
実施例7	SAPO	アルミナ繊維体	6.4	50*	6	-	1.0	異常なし
実施例8	γ アルミナ	ガラスフレーク	6.4	15	5	3	1.6	-
実施例9	SAPO	ガラスフレーク	12.4	15	5	3	1.4	異常なし
実施例10	SAPO	白雲母	12.4	23	0.3	77	1.3	異常なし
実施例11	SAPO	ペーライト連晶粒子	6.4	20	0.2	25	1.6	異常なし
比較例1	SAPO	アルミナ繊維	-	120	6	-	0.7	クワックあり
比較例2	SAPO	ガラス繊維	-	85	6	-	0.7	クワックあり
比較例3	γ アルミナ	アルミナ繊維	-	120	6	-	1.3	-

※ 針状部分の平均針状長(μm)又は繊維部分の平均繊維長(μm)

(4点曲げ試験)

前述の方法で作製した各実施例および比較例の八ニカムユニットを用いて、4点曲げ試

10

20

30

40

50

験を行い、八ニカムユニットの強度を評価した。4点曲げ試験は、JIS R 1601（ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法）に準拠する方法で実施した。より具体的には、上面荷重点間距離を20mmとし、下面支点間距離を85mmとして、八ニカムユニットに対して荷重を加え、八ニカムユニットが破壊するときの強度を測定した。荷重負荷装置には、インストロン5582を使用し、荷重の変化速度は、10mm/分とした。試験数は、各八ニカムユニットにつき10個とした。

【0107】

4点曲げ試験で測定した曲げ強度(MPa)の試験結果を表1に示す。SAPOを主材料とし、さらにフレーク状物、テトラポッド状物、または3次元針状物を添加した実施例1~7、11における八ニカムユニットの4点曲げ強度は、1.0MPa~1.2MPaであった。一方、フレーク状物、テトラポッド状物、または3次元針状物を使用していない比較例1~2における八ニカムユニットの4点曲げ強度は、いずれも0.7MPaであった。

10

【0108】

また、アルミナを主材料とし、さらにフレーク状物を添加した実施例8における八ニカムユニットの4点曲げ強度は、1.6MPaであった。一方、フレーク状物、テトラポッド状物、または3次元針状物を使用していない比較例3における八ニカムユニットの4点曲げ強度は、1.3MPaであった。

【0109】

これらの結果から、主材料の種類に関わらず、フレーク状物、テトラポッド状物、または3次元針状物を添加することにより、八ニカムユニットの強度が向上することがわかった。

20

【0110】

また、SAPOを主材料とする八ニカムユニットにおいて、フレーク状物の含有量をさらに高めた、実施例9および10に係る八ニカムユニットでは、4点曲げ強度は、1.3MPa、1.4MPaとなった。このことから、フレーク状物の含有量とともに、八ニカムユニットの強度が向上することがわかった。テトラポッド状物または3次元針状物の含有量を変えても、同様の結果が得られると考えられる。

【0111】

(吸湿試験)

次に、実施例1~7および9~11、ならびに比較例1~2に係る八ニカムユニットを用いて、以下の方法で、吸湿試験を行った。

30

【0112】

まず、平均繊維径が0.5 μ mで、平均繊維長が15 μ mのアルミナ繊維767g、シリカガラス2500g、カルボキシセルロース17g、固形分30質量%のシリカゾル600g、ポリビニルアルコール167g、界面活性剤160g、およびアルミナバルーン17gを混合混練して、耐熱性の接着層用ペーストならびにコート層用ペーストを作製した。

【0113】

接着層用ペーストを用いて、実施例および比較例と同一方法で製作した八ニカムユニットを、縦横4列ずつになるように接合する。次に、この接合体を120℃まで加熱して、接着層用ペーストを乾燥、固化させて、接着層を形成させるとともに、八ニカムユニット同士を固着させる。その後、ダイヤモンドカッター等を用いて、接合体を、例えば円柱状に切削加工し、外周面(側面)にコート層用ペーストを塗布後、120℃まで加熱して、これを乾燥、固化させて、コート層を形成して、直径143.8mm \times 全長100mmの円柱状八ニカム構造体を作製する。

40

【0114】

以上の工程により、図1に示すような形状の八ニカム構造体を作製する。

【0115】

次に、この八ニカム構造体の外周面に、無機繊維のマット材(厚さ10mm)を巻き回

50

し、ハニカム構造体にマット材を固定した後、このハニカム構造体を、内径が160mmの金属ケース中に装着させる。そのままの状態、室内(25℃、湿度55%)で2時間保持する(ハニカムユニットが空気中の水分を吸収する)。その後、金属ケースからハニカム構造体を取り外し、ハニカム構造体の状態を目視で観察した。

【0116】

試験結果を表1の右端の欄に示す。SAPPOを主材料とし、さらにフレーク状物、テトラポッド状物または3次元針状物を添加した実施例1~7、9~11におけるハニカムユニットでハニカム構造体を構成した場合、吸湿試験後のハニカム構造体に、異常(ワレ、クラック)は認められなかった。これに対して、フレーク状物、テトラポッド状物、または3次元針状物を使用していない(無機繊維を使用したもの)比較例1~2におけるハニカムユニットで構成されたハニカム構造体では、吸湿試験後に、ハニカムユニットの端面にクラックが発生した。

10

【0117】

このことから、ハニカムユニットにフレーク状物、テトラポッド状物、および3次元針状物のいずれか一つを少なくとも含むことにより、ワレ、クラック等の発生を避けることができることがわかる。

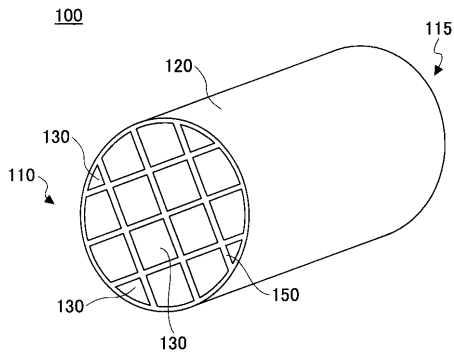
【符号の説明】

【0118】

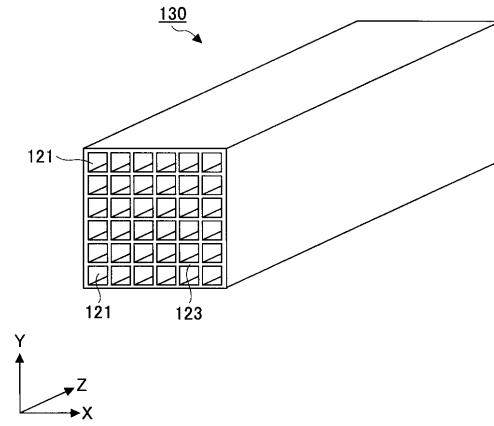
- 100 ハニカム構造体
- 110 第1の端面
- 115 第2の端面
- 120 コート層
- 121、122 セル
- 123、124 セル壁
- 130 ハニカムユニット
- 150 接着層
- 200 別のハニカム構造体。

20

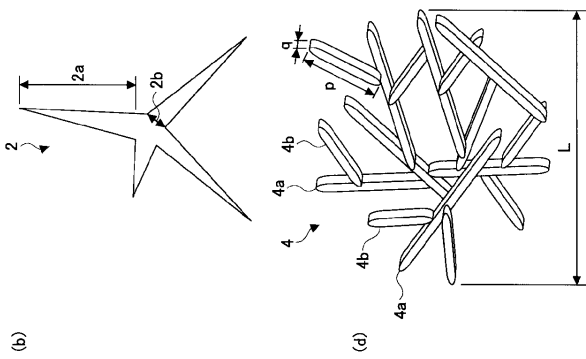
【 図 1 】



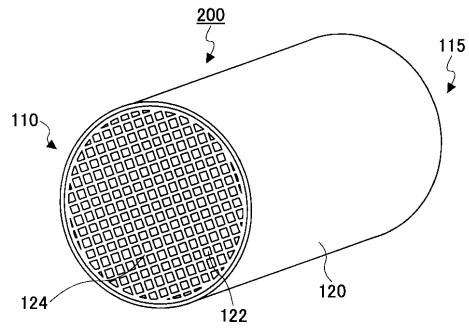
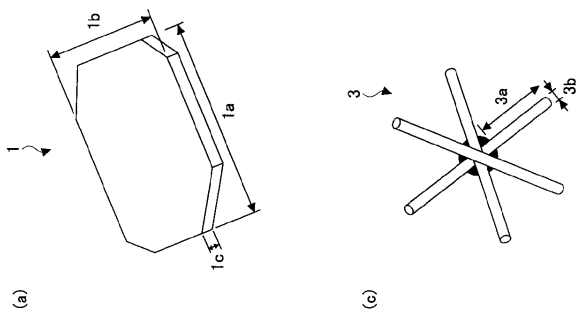
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 祐基

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

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 特開2007-001836(JP,A)

特開平03-101835(JP,A)

特開2009-255034(JP,A)

特開平08-266906(JP,A)

特開2000-025021(JP,A)

特開2001-261331(JP,A)

特開2003-238150(JP,A)

特開昭50-075611(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

B01D 53/86-53/96