

(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
2009年9月3日(03.09.2009)

PCT

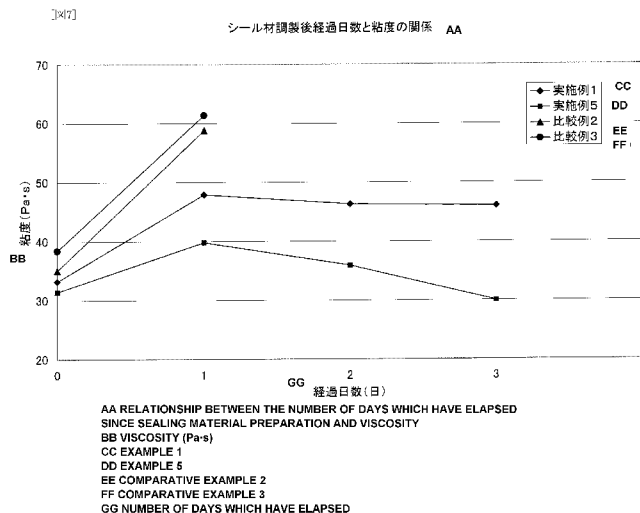
(10) 国際公開番号
WO 2009/107230 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 37/00 (2006.01) C04B 41/85 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053638
- (22) 国際出願日: 2008年2月29日(29.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水野秀昭 (MIZUNO, Hideaki) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 宮田明和 (MIYATA, Akikazu) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 瀧洋介 (FUCHI, Yosuke) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 新大阪MT-2ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SEALING MATERIAL FOR HONEYCOMB STRUCTURE, HONEYCOMB STRUCTURE, AND PROCESS FOR PRODUCING HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体用シール材、ハニカム構造体、及び、ハニカム構造体の製造方法



(57) Abstract: A sealing material for honeycomb structures which contains inorganic fibers having satisfactory biosolubility and which has satisfactory applicability to ceramic blocks, etc. even after the lapse of a long time since paste preparation. The sealing material for honeycomb structures comprises inorganic fibers, an oxide sol, and inorganic particles. It is characterized in that the inorganic fibers are made of at least one member selected from the group consisting of alkali metal compounds, alkaline earth metal compounds, and boron compounds, and that the sealing material has a pH of 4-6.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2009/107230 A1



本発明は、無機繊維の生体溶解性が良好であって、かつ、ペーストの調製後に長時間が経過してもセラミックブロック等への塗布性が良好であるハニカム構造体用シール材を提供することを目的とするものであり、本発明のハニカム構造体用シール材は、無機繊維、酸化物ゾル、及び、無機粒子を含むハニカム構造体用シール材であって、上記無機繊維は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種であり、上記ハニカム構造体用シール材の pH は、4～6であることを特徴とする。

明 細 書

ハニカム構造体用シール材、ハニカム構造体、及び、ハニカム構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハニカム構造体用シール材、ハニカム構造体、及び、ハニカム構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中のパーティキュレート等を除去するフィルタとして、又は、排ガス中のHC、CO等の有害成分を除去する触媒担体として用いられるハニカム構造体においては、種々の構成部材の材料として無機繊維が用いられている。

具体的には、例えば、複数のハニカム焼成体を結束してセラミックブロックとする際のシール材(接着材)や、セラミックブロックの外周に形成するシール材(外周シール材)として無機繊維が含まれるシール材が用いられている。

[0003] このような無機繊維が体内、特に肺等に残存すると、人体に悪影響を及ぼすおそれがある。そのため、シール材に使用される無機繊維は、人体に対する安全性に優れている材料であることが望ましい。

[0004] 特許文献1には、無機繊維としてアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びホウ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むシール材が記載されている。

[0005] 特許文献1に記載された無機繊維を構成する上記化合物は、いわゆる生体溶解性ファイバーである。生体溶解性ファイバーは、生理食塩水に対して溶解する性質を有するために、体内に取り込まれたとしても溶解し、体外に排出されることになるため、人体に対する安全性に優れているとされている。

特許文献1:国際公開第05/110578号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記シール材は、セラミックブロックやハニカム焼成体に塗布して使用されるため、上記無機繊維に、無機バインダ、有機バインダ、無機粒子、及び、水等が混合されてペースト状に調製される。

[0007] しかしながら、無機繊維として上記生体溶解性ファイバーを用い、無機バインダとして酸化物ゾルを用いてシール材を調製すると、シール材を調製した後に時間の経過とともにシール材が凝集又はゲル化を起こしてしまい、ペーストの流動性が低下し、ペーストの粘度が上昇することがあった。

そして、シール材の凝集又はゲル化といった現象が生じると、シール材をセラミックブロック等に塗布することが困難となるという問題があった。

[0008] 本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、無機繊維の生体溶解性が良好であって、かつ、ペーストの調製後に長時間が経過してもセラミックブロック等への塗布性が良好であるハニカム構造体用シール材を提供することを目的とする。

また、上記ハニカム構造体用シール材を用いて製造されたハニカム構造体を提供すること、及び、上記ハニカム構造体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、シール材の凝集又はゲル化が生じる原因について検討を重ねた。その結果、ペーストがアルカリ性の場合、特にpHが6を超えた場合に、酸化物ゾルがゲル化することによるシール材のゲル化が起こりやすくなることを見出した。

[0010] なお、本明細書においてゲル化とは、pH等の変化によって、ゾル中に分散していた固体成分が凝集して、粘度が上昇する現象のことをいうこととする。

[0011] 通常、シール材に含まれる無機粒子及び酸化物ゾルの表面には、電気2重層が形成されており、これによって無機粒子及び酸化物ゾルは分散して安定に存在しているものと考えられている。

しかし、pHが6を超えていると、生体溶解性ファイバーに含まれる多価金属イオン(Ca²⁺、Mg²⁺)が溶出して、これらの多価金属イオンが酸化物ゾルの表面電荷に干渉するため、酸化物ゾルの表面の電荷のバランスが崩れて、酸化物ゾルが集合するためにシール材のゲル化が生じるものと推測される。

ペーストのpHは多価金属イオンと酸化物ゾルの反応速度に影響すると考えられ、pHが高くなると上記反応速度が速くなるためにシール材のゲル化が進みやすくなるものと考えられる。

- [0012] また、本発明者らは、ペーストが酸性の場合、特にpHが4未満の場合にペースト中の無機粒子の凝集が起こりやすくなることも見出した。
- [0013] このような検討結果を踏まえて、本発明者らは、ハニカム構造体用シール材のpHを適切な範囲に制御することによって、ペーストの調製後に長時間が経過してもセラミックブロック等への塗布性が良好であるハニカム構造体用シール材とすることができることを見出し、本発明を完成した。
- [0014] すなわち、請求項1に記載のハニカム構造体用シール材は、無機繊維、酸化物ゾル、及び、無機粒子を含むハニカム構造体用シール材であって、
上記無機繊維は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種であり、
上記ハニカム構造体用シール材のpHは、4～6であることを特徴とする。
- [0015] 請求項1に記載のハニカム構造体用シール材に含まれる無機繊維は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物からなる。これらの化合物はいわゆる生体溶解性ファイバーであるため、人体に対する安全性に優れたハニカム構造体用シール材とすることができる。
- [0016] また、ハニカム構造体用シール材のpHが4以上であるため、ペーストを調製した後に無機粒子が凝集することがない。また、ハニカム構造体用シール材のpHが6以下であるため、ペーストの調製後にシール材のゲル化が生じることがない。
そのため、ペーストの調製後に長時間が経過してもペーストの流動性が低下すること、及び、粘度が上昇することを防止することができる。
従って、ペーストの調製後に長時間が経過してもセラミックブロック等への塗布性が良好であるハニカム構造体用シール材とすることができる。
- [0017] 請求項2に記載のハニカム構造体用シール材は、アルカリ性の上記酸化物ゾルと、上記無機繊維と、上記無機粒子とを含むアルカリ性混合物に酸性溶液が混合されて

なる。

また、請求項3に記載のハニカム構造体用シール材において、上記酸性溶液のpHは1～3である。また、請求項4に記載のハニカム構造体用シール材において、上記酸性溶液は、乳酸水溶液である。

[0018] 請求項5に記載のハニカム構造体用シール材において、上記酸化物ゾルの平均粒子径は、5～30nmである。

酸化物ゾルの平均粒子径が5～30nmであると、ハニカム構造体用シール材を用いてセラミックブロックの外周面に外周シール材層を形成した場合に、セラミックブロックと外周シール材層との間の接着強度を高くすることができる。

[0019] また、酸化物ゾルの平均粒子径が5～30nmであると、ハニカム構造体用シール材をハニカム焼成体間を接着するための接着材として使用した場合に、ハニカム焼成体間の接着強度を高くすることができる。

[0020] 請求項6に記載のハニカム構造体用シール材において、上記酸化物ゾルは、シリカゾルである。

[0021] 請求項7に記載のハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の、1つ又は複数個のハニカム焼成体からなるセラミックブロックと、上記セラミックブロックの外周面に形成された外周シール材層と、からなるハニカム構造体であって、

アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる無機繊維と、酸化物ゾルと、無機粒子とを含み、pHが4～6であるハニカム構造体用シール材を乾燥固化させることによって、上記外周シール材層が形成されてなることを特徴とする。

[0022] 請求項7に記載のハニカム構造体用シール材に含まれる無機繊維は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物からなり、外周シール材層にもこれらの化合物からなる無機繊維が含まれる。これらの化合物はいわゆる生体溶解性ファイバーであるため、人体に対する安全性に優れたハニカム構造体とすることができる。

[0023] 請求項8に記載のハニカム構造体において、上記セラミックブロックは、複数個の上

記ハニカム焼成体と、上記ハニカム焼成体の側面間に形成された接着材層とからなる。

[0024] また、請求項9に記載のハニカム構造体において、上記接着材層は、上記ハニカム構造体用シール材を乾燥固化させることによって形成されている。

接着材層に含まれる無機繊維は生体溶解性ファイバーであるため、人体に対する安全性に優れ、かつ、複数個のハニカム焼成体が接着材層を介して結束されてなるハニカム構造体とすることができる。

[0025] 請求項10に記載のハニカム構造体において、上記ハニカム構造体用シール材は、アルカリ性の上記酸化物ゾルと、上記無機繊維と、上記無機粒子とを含むアルカリ性混合物に酸性溶液が混合されてなる。

また、請求項11に記載のハニカム構造体において、上記酸性溶液のpHは1～3である。また、請求項12に記載のハニカム構造体において、上記酸性溶液は、乳酸水溶液である。

[0026] 請求項13に記載のハニカム構造体において、上記酸化物ゾルの平均粒子径は、5～30nmである。

ハニカム構造体用シール材中の酸化物ゾルの平均粒子径が5～30nmであると、セラミックブロックと外周シール材層との間の接着強度を高くすることができる。

[0027] また、セラミックブロックが複数個のハニカム焼成体と、ハニカム焼成体の側面間に形成された接着材層とからなり、ハニカム構造体用シール材を乾燥固化させることによって、接着材層が形成されてなる場合に、ハニカム構造体用シール材中の酸化物ゾルの平均粒子径が5～30nmであると、ハニカム焼成体間の接着強度を高くすることができる。

[0028] 請求項14に記載のハニカム構造体において、上記酸化物ゾルは、シリカゾルである。

[0029] 請求項15に記載のハニカム構造体の製造方法は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の、1つ又は複数個のハニカム焼成体からなるセラミックブロックと、上記セラミックブロックの外周面に形成された外周シール材層とからなるハニカム構造体の製造方法であって、

アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる無機繊維と、酸化物ゾルと、無機粒子とを含み、pHが4～6であるハニカム構造体用シール材を調製するハニカム構造体用シール材調製工程と、

上記ハニカム構造体用シール材からなる外周シール材ペースト層を上記セラミックブロックの外周面に形成し、上記ハニカム構造体用シール材を乾燥固化させて上記外周シール材層を形成する外周シール材層形成工程と、を含むことを特徴とする。

[0030] 請求項15に記載のハニカム構造体の製造方法では、ハニカム構造体用シール材調製工程において調製するハニカム構造体用シール材のpHが4以上であるため、ペーストを調製した後無機粒子が凝集することがない。また、ハニカム構造体用シール材のpHが6以下であるため、ペーストの調製後にシール材のゲル化が生じることがない。

そのため、ペーストの調製後に長時間が経過してもペーストの流動性が低下すること、及び、粘度が上昇することを防止することができ、外周シール材層形成工程において外周シール材ペースト層をセラミックブロックの外周面に形成する際の作業性を向上させることができる。

[0031] また、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物からなる無機繊維を含む外周シール材層を形成することができる。これらの化合物はいわゆる生体溶解性ファイバーであるため、人体に対する安全性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

[0032] 請求項16に記載のハニカム構造体の製造方法では、上記外周シール材層形成工程において、上記セラミックブロックの外周面に上記ハニカム構造体用シール材を塗布することによって上記外周シール材ペースト層を形成する。

[0033] 請求項17に記載のハニカム構造体の製造方法は、複数個の上記ハニカム焼成体の側面に接着材を塗布して、複数個の上記ハニカム焼成体を積層した後、上記接着材を乾燥固化させて接着材層を形成して、複数個の上記ハニカム焼成体を上記接着材層を介して接着する結束工程、又は、複数個の上記ハニカム焼成体を一定の間隔を保持するように配置し、上記ハニカム焼成体の間に形成された空間に接着材を

充填した後、上記接着材を乾燥固化させて接着材層を形成して、複数個の上記ハニカム焼成体を上記接着材層を介して接着する結束工程をさらに含む。

[0034] また、請求項18に記載のハニカム構造体の製造方法では、上記接着材として上記ハニカム構造体用シール材を用いる。

接着材として上記ハニカム構造体用シール材を用いることによって、ハニカム構造体用シール材の流動性が低下すること、及び、粘度が上昇することを防止することができる。

そのため、ハニカム焼成体の側面に接着材を塗布する際の作業性、及び、ハニカム焼成体の間に形成された空間に接着材を充填する際の作業性を向上させることができる。

[0035] また、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物からなる無機繊維を含む接着材層を形成することができる。これらの化合物はいわゆる生体溶解性ファイバーであるため、人体に対する安全性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

[0036] 請求項19に記載のハニカム構造体の製造方法では、複数個の上記ハニカム焼成体を、上記ハニカム焼成体の間に一定の間隔を保持するように、かつ、上記ハニカム焼成体と筒状体の間に一定の間隔を保持するように、筒状体内に配置し、上記ハニカム焼成体の間に形成された空間、及び、上記ハニカム焼成体と上記筒状体の間に形成された空間に上記ハニカム構造体用シール材を充填し、上記ハニカム構造体用シール材を乾燥固化することによって上記ハニカム焼成体間の接着材層及び上記外周シール材層を形成する。

このような方法によると、ハニカム焼成体間の接着材層及び外周シール材層を同時に、かつ、簡便に形成することができる。

[0037] 請求項20に記載のハニカム構造体の製造方法では、上記ハニカム構造体用シール材調製工程において、アルカリ性の上記酸化物ゾルと、上記無機繊維と、上記無機粒子とを含むアルカリ性混合物に酸性溶液を混合する。

また、請求項21に記載のハニカム構造体の製造方法において、上記酸性溶液のpHは1～3である。また、請求項22に記載のハニカム構造体の製造方法において、上

記酸性溶液は、乳酸水溶液である。

- [0038] ハニカム構造体用シール材のpHをpH4～6の範囲に調整する場合、pHを調整する前の溶液のpHが低く、特にpHが4未満である場合には、アルカリ溶液を用いてシール材のpHを調整する必要が生じるが、作業時の安全性を考慮すると、アルカリ溶液の使用は避けることが望ましい。

請求項20に記載のハニカム構造体の製造方法のように、アルカリ性混合物に酸性溶液を混合してハニカム構造体用シール材を調製する場合、アルカリ溶液の使用を避けてシール材のpHをpH4～6の範囲に制御することが容易となる。

また、酸性溶液として乳酸溶液を使用するとハニカム構造体用シール材調製工程における作業時の安全性をより高くすることができる。

- [0039] 請求項23に記載のハニカム構造体の製造方法において、上記酸化物ゾルの平均粒子径は、5～30nmである。

ハニカム構造体用シール材中の酸化物ゾルの平均粒子径が5～30nmであると、セラミックブロックと外周シール材層との間の接着強度の高いシール材層を形成することができる。

- [0040] また、ハニカム焼成体間に接着材層を形成する場合において、ハニカム構造体用シール材中の酸化物ゾルの平均粒子径が5～30nmであると、ハニカム焼成体間の接着強度の高い接着材層を形成することができる。

- [0041] 請求項24に記載のハニカム構造体の製造方法において、上記酸化物ゾルは、シリカゾルである。

発明を実施するための最良の形態

- [0042] (第一実施形態)

以下、本発明のハニカム構造体用シール材、ハニカム構造体、及び、ハニカム構造体の製造方法の実施形態について図面を参照しながら説明する。

- [0043] まず、ハニカム構造体用シール材について説明する。

本実施形態のハニカム構造体用シール材は、無機繊維、酸化物ゾル、及び、無機粒子を含む。

上記無機繊維は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化

合物からなる群から選ばれた少なくとも一種である。

上記アルカリ金属化合物としては、例えば、Na、Kの酸化物等が挙げられ、上記アルカリ土類金属化合物としては、Mg、Ca、Baの酸化物等が挙げられる。上記ホウ素化合物としては、Bの酸化物等が挙げられる。

[0044] また、ハニカム構造体用シール材に含まれる無機繊維の含有量の下限は、固形分で、10重量%が望ましく、20重量%がより望ましい。一方、上記無機繊維の含有量の上限は、固形分で、70重量%が望ましく、40重量%がより望ましく、30重量%がさらに望ましい。上記無機繊維の含有量が10重量%未満では、弾性が低下することがあり、一方、70重量%を超えると、熱伝導性の低下を招くとともに、接着強度が低下することがある。

[0045] また、上記無機繊維の繊維長の下限は、0.1 μm が望ましく、上限は、1000 μm が望ましく、100 μm がより望ましく、50 μm がさらに望ましい。

繊維長が0.1 μm 未満では、弾性を有するハニカム構造体を形成することが難しく、1000 μm を超えると、毛玉のような形態をとりやすくなるため、接着材層又は外周シール材層の厚さを薄くすることが難しくなる。また、無機粒子の分散が悪くなる。

[0046] また、ハニカム構造体用シール材に含まれる酸化物ゾルの含有量の下限は、固形分で、1重量%が望ましく、5重量%がより望ましい。一方、上記酸化物ゾルの含有量の上限は、固形分で、30重量%が望ましく、15重量%がより望ましく、9重量%がさらに望ましい。上記酸化物ゾルの含有量が1重量%未満では、接着強度の低下を招くことがあり、一方、30重量%を超えると、熱伝導率の低下を招くことがある。

[0047] また、ハニカム構造体用シール材に含まれる無機粒子の含有量の下限は、固形分で3重量%が望ましく、10重量%がより望ましく、20重量%がさらに望ましい。一方、上記無機粒子の含有量の上限は、固形分で80重量%が望ましく、60重量%がより望ましく、40重量%がさらに望ましい。上記無機粒子の含有量が3重量%未満では、熱伝導率の低下を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、接着材層又は外周シール材層が高温にさらされた場合に、接着強度の低下を招くことがある。

[0048] 上記無機粒子の粒径の下限は、0.01 μm が望ましく、0.1 μm がより望ましい。一方、上記無機粒子の粒径の上限は、100 μm が望ましく、15 μm がより望ましく、10

μm がさらに望ましい。無機粒子の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、コストが高くなること
があり、一方、無機粒子の粒径が $100\mu\text{m}$ を超えると、接着強度及び熱伝導性の低
下を招くことがある。

[0049] また、上記無機繊維は、シリカをさらに60～85重量%含むことが望ましく、70～80
重量%含むことがより望ましい。上記シリカとは SiO 又は SiO_2 である。

また、上記無機繊維は、 37°C における生理食塩水に対する溶解度が0.03%以上
であることが望ましい。

[0050] 上記酸化物ゾルとしては、シリカゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル等が挙げられる
。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。この中でもシリカゾルが
望ましい。

[0051] また、上記酸化物ゾルの平均粒子径が5～30nmであることが望ましい。

上記酸化物ゾルの平均粒子径が小さいほどハニカム焼成体との接着強度が向上す
る傾向にあるが、上記酸化物ゾルの平均粒子径が5nm未満のものは、作製が困難
であり、入手することが難しい。また、上記酸化物ゾルの平均粒子径が30nmを超え
ると、ハニカム焼成体との接着強度が低下しやすくなる。

[0052] なお、上記酸化物ゾルの平均粒子径は、例えば、下記のような方法で測定することが
できる。

具体的には、上記酸化物ゾルがシリカゾルである場合には、まず、シリカゾルを乾燥
させて、そのBET比表面積を測定する。

そして、シリカゾル中のシリカ粒子が緻密体の球形粒子であると仮定して、下記計算
式(1)より粒子径を算出する。

$$\text{BET比表面積} = (6000 / \rho) / \text{粒子径} \cdots (1)$$

(式中、 ρ は、シリカの実密度($2.2\text{g}/\text{cm}^3$)である)

この方法で求めた粒子径を、シリカゾルの平均粒子径とする。

また、上記酸化物ゾルの平均粒子径は、例えば、TEM(透過型電子顕微鏡)等を用
いて直接測定することも可能である。

[0053] 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には
、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスカ等を挙げることが

できる。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。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れるため炭化珪素が望ましい。

なお、本明細書においてウイスカは無機粒子に含まれることとする。

[0054] また、本実施形態のハニカム構造体用シール材は、有機バインダを含むことが望ましい。有機バインダとしては、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、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。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。上記有機バインダの中では、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

[0055] 本実施形態のハニカム構造体用シール材は、そのpHが4～6である。

シール材のpHを4～6に調整してハニカム構造体用シール材を調製する方法としては、例えば以下のような方法が挙げられる。

まず、無機繊維と、無機粒子と、有機バインダを混合して混合物を調製し、さらにアルカリ性の酸化物ゾル、及び、適量の水を加えて、アルカリ性混合物を調製する。

アルカリ性の酸化物ゾルのpHは特に限定されるものではないが、pHが8.5～10.5であることが望ましい。

また、アルカリ性の酸化物ゾルとしては、アルカリ性のシリカゾルを好適に使用することができる。

[0056] そして、アルカリ性混合物に酸性溶液を混合して、pHを4～6に調整する。

酸性溶液のpHは特に限定されるものではないが、pHが1～3であることが望ましい。

アルカリ性混合物にpHが1～3である酸性溶液を混合することによって、pHを4程度にまで容易に調整することができるためである。

また、酸性溶液の種類は特に限定されるものではないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、乳酸、酢酸又は蟻酸等が挙げられる。この中では特に乳酸水溶液であることが望ましい。乳酸水溶液を用いると、混合作業時の安全性が高いためである。

[0057] また、アルカリ性混合物に酸性溶液を加えることによってpHを4～6に調整する方法を用いると、強いアルカリ溶液を用いることなくシール材のpHを調整することができる。

そのため、混合作業を安全に行うことができる。

最後に、pHを調整したペーストをさらに混合、混練することによって、ハニカム構造体用シール材を調製することができる。

[0058] 続いて、ハニカム構造体について説明する。

本実施形態のハニカム構造体は、上述した本実施形態のハニカム構造体用シール材を用いて製造されている。

図1は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、図2(a)は、本発明のハニカム構造体を構成するハニカム焼成体の一例を模式的に示した斜視図であり、図2(b)は、図2(a)に示すハニカム焼成体のA-A線断面図である。

[0059] 図1に示すハニカム構造体100では、多孔質炭化ケイ素からなる、図2(a)及び図2(b)に示すような形状のハニカム焼成体110が接着材層101を介して複数個結束されてセラミックブロック103を構成し、さらに、このセラミックブロック103の外周に外周シール材層102が形成されている。

[0060] 図2(a)及び図2(b)に示すハニカム焼成体110には、多数のセル111がセル壁113を隔てて長手方向(図2(a)中、aの方向)に並設されており、セル111のいずれかの端部が封止材112で封止されている。従って、一方の端面が開口したセル111に流入した排ガスGは、必ずセル111を隔てるセル壁113を通過した後、他方の端面が開口した他のセル111から流出するようになっている。

従って、セル壁113がPM等を捕集するためのフィルタとして機能する。

[0061] 本実施形態のハニカム構造体100においては、接着材層101と外周シール材層102が、上述した本実施形態のハニカム構造体用シール材を用いて形成されている。本実施形態のハニカム構造体用シール材を用いてハニカム構造体を製造する、本発明のハニカム構造体の製造方法の実施形態について、以下に説明する。

[0062] まず、複数のハニカム焼成体間に接着材層を形成して複数個のハニカム焼成体を接着材層を介して接着する結束工程、及び、セラミックブロックの外周面に外周シール材層を形成する外周シール材層形成工程について説明し、その後ハニカム構造体の全製造工程について説明する。

[0063] 初めに、結束工程について説明する。

結束工程においてハニカム焼成体間に接着材層を形成する方法は特に限定される

ものではないが、一例として、ハニカム焼成体間に本実施形態のハニカム構造体用シール材からなる接着材を充填して、接着材を乾燥固化させて接着材層を形成する方法について説明する。

[0064] 図3は、ハニカム焼成体の並列体の一例をその長手方向に対して垂直な方向に切断した断面を模式的に示した断面図である。

まず、図3に示すように、ハニカム焼成体同士の間形成する接着材層の厚さと同等の厚さに設計したスペーサ410を介してハニカム焼成体110を縦横に複数個並列する。従って、ハニカム焼成体間にはスペーサの厚さ分の空隙420が形成される。本実施形態では縦横に4列ずつ、16個のハニカム焼成体を並列してハニカム焼成体の並列体180を作製する。

[0065] 続いて、並列させたハニカム焼成体間の空隙に、充填装置を用いて接着材を充填する。

図4は、内部空間にハニカム焼成体の並列体が設置された充填装置の一例を長手方向に平行な方向に切断した断面を模式的に示した断面図である。

充填装置500は、筒状体501とペースト供給器503を備えている。筒状体501は、内部にハニカム焼成体の並列体180を設置し得る内部空間502を備えている。ペースト供給器503は、本実施形態のハニカム構造体用シール材からなるペースト状の接着材10を収容するためのペースト室520と接着材10をペースト室外に押し出す押出機構525を備えている。

ハニカム焼成体間の空隙に接着材を充填させる際には、ハニカム焼成体の並列体180を筒状体501の内部空間502内に設置し、ペースト供給器503を筒状体501の端面に取り付ける。そして、押出機構525を用いてペースト供給器503のペースト室520内から接着材10を押し出して、接着材10をハニカム焼成体間の空隙420に充填する。

このようにすることによって、16個のハニカム焼成体間にハニカム構造体用シール材からなる接着材が充填されてなるハニカム焼成体の積層体を作製する。

[0066] 続いて、このハニカム焼成体の積層体を乾燥機等を用いて加熱して接着材を乾燥固化することによって接着材層を形成してハニカム焼成体同士を接着する。

このような工程によって、16個のハニカム焼成体からなる角柱状のセラミックブロックを作製することができる。

[0067] さらに、セラミックブロックの側面をダイヤモンドカッター等を用いて加工して円柱状にする外周加工工程を行う。

[0068] 次に、外周シール材層形成工程について説明する。

セラミックブロックの外周面に外周シール材層を形成する方法は特に限定されるものではないが、例えば、本実施形態のハニカム構造体用シール材をセラミックブロックの外周面にスキージを用いて塗布して外周シール材ペースト層を形成し、さらにハニカム構造体用シール材を乾燥固化させる方法を用いることができる。

[0069] このような方法によって、本実施形態のハニカム構造体用シール材を用いて、複数のハニカム焼成体間に接着材層を形成し、また、セラミックブロックの外周面に外周シール材層を形成することができる。

[0070] 続いて、ハニカム構造体を製造する全製造工程について説明する。

まず、セラミック原料として平均粒子径の異なる炭化ケイ素粉末と有機バインダと、液状の可塑剤と潤滑剤と水とを混合して成形体製造用の湿潤混合物を調製する。

[0071] 続いて、上記湿潤混合物を押出成形機に投入する。

上記湿潤混合物を押出成形機に投入すると、湿潤混合物は押出成形により所定の形状のハニカム成形体となる。

[0072] 次に、ハニカム成形体を所定の長さに切断し、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定のセルに封止材となる封止材ペーストを充填して上記セルを目封じする封止工程を行う。

[0073] 次に、ハニカム成形体中の有機物を脱脂炉中で加熱する脱脂工程を行い、焼成工程を行ってハニカム焼成体を作製する。

以上の工程によって、ハニカム焼成体を製造することができる。

なお、切断工程、乾燥工程、封止工程、脱脂工程及び焼成工程の条件としては、従来からハニカム焼成体を作製する際に用いられている条件を適用することができる。

[0074] この後は、上述したように、製造したハニカム焼成体を用いて結束工程、外周加工工程及び外周シール材層形成工程を行うことによって、ハニカム構造体を製造する。

[0075] 以下、本実施形態のハニカム構造体用シール材、ハニカム構造体及びハニカム構造体の製造方法の作用効果について列挙する。

(1)本実施形態のハニカム構造体用シール材に含まれる無機繊維は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物からなる。これらの化合物はいわゆる生体溶解性ファイバーであるため、人体に対する安全性に優れたハニカム構造体用シール材とすることができる。

また、本実施形態のハニカム構造体用シール材を用いて製造されたハニカム構造体は、人体に対する安全性に優れたハニカム構造体となる。

[0076] (2)また、ハニカム構造体用シール材のpHが4以上であるため、ペーストを調製した後に無機粒子が凝集することがない。また、ハニカム構造体用シール材のpHが6以下であるため、ペーストの調製後にシール材のゲル化が生じることがない。そのため、ペーストの調製後に長時間が経過してもペーストの流動性が低下すること、及び、粘度が上昇することを防止することができる。

従って、ペーストの調製後に長時間が経過してもセラミックブロック等への塗布性が良好であるハニカム構造体用シール材とすることができる。

[0077] (3)また、ハニカム構造体用シール材中の酸化物ゾルの平均粒子径は、5～30nmである。酸化物ゾルの平均粒子径が5～30nmであると、酸化物ゾルの作製又は入手が容易である。

また、セラミックブロックと外周シール材層との間の接着強度を高くすることができる。また、ハニカム焼成体間の接着強度を高くすることができる。

[0078] (4)また、ハニカム構造体用シール材層を調製する際に、アルカリ性混合物に酸性溶液を混合してハニカム構造体用シール材を調製するため、アルカリ溶液の使用を避けてシール材のpHをpH4～6の範囲に制御することが容易となる。

また、酸性溶液として乳酸溶液を使用するとハニカム構造体用シール材調製工程における作業時の安全性をより高くすることができる。

[0079] (5)また、接着材層を形成する際に、本実施形態のハニカム構造体用シール材をハニカム焼成体間に充填する。本実施形態のハニカム構造体用シール材はペーストの

調製後に長時間が経過してもペーストの流動性が低下すること、及び、粘度が上昇することがないため、接着材としてのハニカム構造体用シール材の充填を簡便に行うことができる。

[0080] (6)また、外周シール材層形成工程において、本実施形態のハニカム構造体用シール材をセラミックブロックの外周面に塗布する。本実施形態のハニカム構造体用シール材はペーストの調製後に長時間が経過してもペーストの流動性が低下すること、及び、粘度が上昇することがないため、外周シール材層形成工程において外周シール材ペースト層をセラミックブロックの外周面に形成する際の作業性を向上させることができる。

実施例

[0081] 以下、本発明の第一実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0082] 各実施例等においては、平均粒子径が5～40nmの酸化物ゾルと表1に示す組成の無機繊維A、Bのいずれかを用いて、ハニカム構造体用シール材を調製した。各実施例等において用いた酸化物ゾルは、いずれもアルカリ性のシリカゾルであり、酸化物ゾルの組成は、 SiO_2 20.4重量%、 Na_2O 0.11重量%、 Al_2O_3 0.17重量%、 H_2O 79.3重量%である。また、各酸化物ゾルのpHは8.8である。

また、無機繊維A、Bは共に生体溶解性ファイバーであり、無機繊維Aはアルカリ土類金属化合物として主にCaOを含み、無機繊維Bはアルカリ土類金属化合物として主にMgOを含む。

[0083] [表1]

	無機繊維A	無機繊維B
SiO_2 (wt%)	70.8	74.8
MgO (wt%)	0.6	17.9
CaO (wt%)	25.9	4.4
Al_2O_3 (wt%)	0.8	1.3
その他	1.9	1.6

[0084] (実施例1)

(ハニカム構造体用シール材の調製)

無機繊維としての無機繊維Aを43.9重量部、無機粒子としてのSiC粉末を36.8重量部、有機バインダとしてのカルボキシメチルセルロース(CMC)を0.5重量部混合して混合物を調製し、さらに、平均粒子径が $12\mu\text{m}$ であるアルカリ性の酸化物ゾルを20.4重量部、水を15.7重量部加えてアルカリ性混合物を調製した。

このアルカリ性混合物のpHは8.5であった。

[0085] このアルカリ性混合物に、酸性溶液としての乳酸水溶液(pH2.0)を0.7重量部加えて、pHを5.0に調整し、さらに混合、混練することによってハニカム構造体用シール材を調製した。

[0086] (実施例2、3、比較例1、2)

乳酸水溶液の量を変更することによってハニカム構造体用シール材のpHを表2に示すように変更した他は実施例1と同様にしてハニカム構造体用シール材を調製した。

[0087] (比較例3)

乳酸水溶液を加えなかった他は実施例1と同様にしてハニカム構造体用シール材を調製した。

実施例1~3、及び、比較例1~3においてハニカム構造体用シール材の調製に使用した酸化物ゾルの平均粒子径、無機繊維、酸性溶液の種類等について、まとめて表2に示した。

[0088] [表2]

	酸化物ゾル		無機繊維 種類	酸性溶液		pH	評価結果					
	平均粒子径 (nm)	種類		種類	配合量 (重量部)		流動性 (N)	粘度 (Pa·s)	一日後 外観	充填性	接着強度 (N)	外周シール 材層外観
実施例1	12	A	乳酸	0.7	6.95	47.9	○	○	○	320	○	
実施例2	12	A	乳酸	11.0	6.05	42.4	○	○	○	270	○	
実施例3	12	A	乳酸	0.5	7.88	50.3	○	○	○	274	○	
比較例1	12	A	塩酸	1.0	4.12	25.6	x	x	x	-	-	
比較例2	12	A	乳酸	0.3	測定不可	58.8	x	x	x	-	-	
比較例3	12	A	なし	-	測定不可	61.4	x	x	x	-	-	

[0089] (実施例4~6、参考例1)

酸化物ゾルの種類を変更して、ハニカム構造体用シール材に含まれる酸化物ゾルの

平均粒子径を表3に示すように5 μ m、23 μ m、30 μ m又は40 μ mに変更した他は実施例1と同様にしてハニカム構造体用シール材を調製した。

実施例4～6、及び、参考例1においてハニカム構造体用シール材の調製に使用した酸化物ゾル、無機繊維、酸性溶液の種類等について、まとめて表3に示した。

[0090] [表3]

	酸化物ゾル		無機繊維 種類	酸性溶液		pH	評価結果					
	平均粒子径 (nm)	種類		種類	配合量 (重量部)		流動性 (N)	粘度 (Pa·s)	一日後 外観	充填性	接着強度	
											(N)	(N)
実施例4	5	A	乳酸	0.7	7.23	51.4	○	○	○	388	○	
実施例5	23	A	乳酸	0.7	6.71	39.8	○	○	○	272	○	
実施例6	30	A	乳酸	0.7	5.48	29.5	○	○	○	244	○	
参考例1	40	A	乳酸	0.7	4.30	27.4	○	○	○	60	×	

[0091] (実施例7~9)

実施例7においては無機繊維の種類を変更し、また、実施例8及び9においては酸

性溶液の種類を変更した他は実施例1と同様にしてハニカム構造体用シール材を調製した。

実施例7～9においてハニカム構造体用シール材の調製に使用した酸化物ゾル、無機繊維、酸性溶液の種類等について、まとめて表4に示した。

[0092] [表4]

	酸化物ゾル		無機繊維 種類	酸性溶液		pH	評価結果				
	平均粒子径 (nm)	種類		種類	配合量 (重量部)		流動性 (N)	粘度 (Pa·s)	一日後 外観	充填性	接着強度 (MPa)
			種類			種類					
実施例7	12	B	乳酸	0.7	6.14	43.5	○	○	○	○	○
実施例8	12	A	リン酸	0.7	6.87	46.9	○	○	○	○	○
実施例9	12	A	酢酸	0.7	7.22	48.8	○	○	○	○	○

[0093] 各実施例、参考例及び比較例で調製したハニカム構造体用シール材について、以下の方法により評価を行った。

なお、ハニカム構造体用シール材の評価においては、ハニカム焼成体を製造して使用した。まずハニカム焼成体の製造について説明し、その後で各評価方法について説明する。

[0094] (ハニカム焼成体の製造)

平均粒子径 $22\mu\text{m}$ を有する炭化ケイ素の粗粉末52.8重量%と、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ の炭化ケイ素の微粉末22.6重量%とを混合し、得られた混合物に対して、アクリル樹脂2.1重量%、有機バインダ(メチルセルロース)4.6重量%、潤滑剤(日本油脂社製 ユニループ)2.8重量%、グリセリン1.3重量%、及び、水13.8重量%を加えて混練して湿潤混合物を得た後、押出成形する押出成形工程を行い、図2(a)に示した形状と略同様の形状であって、セルの目封じをしていない生のハニカム成形体を作製した。

[0095] 次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記生のハニカム成形体を乾燥させ、ハニカム成形体の乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定のセルに充填し、再び乾燥機を用いて乾燥させた。

[0096] ハニカム成形体の乾燥体を 400°C で脱脂する脱脂工程を行い、常圧のアルゴン雰囲気下 2200°C 、3時間の条件で焼成工程を行い、気孔率が45%、平均気孔径が $15\mu\text{m}$ 、大きさが $34.3\text{mm}\times 34.3\text{mm}\times 150\text{mm}$ 、セルの数(セル密度)が300個/ inch^2 、セル壁の厚さが 0.25mm (10mil)の炭化ケイ素焼結体からなるハニカム焼成体を製造した。

[0097] (ハニカム構造体用シール材の流動性評価)

各実施例等で調製したハニカム構造体用シール材について、調製直後、1日後、2日後、3日後の流動性を流動性測定装置を用いて測定した。

[0098] 図5(a)は、流動性測定方法を模式的に示す側面図であり、図5(b)は、シール材を注入する様子を模式的に示す斜視図である。

図5(a)に示す、流動性を測定するための流動性測定装置700は、流動性の測定対象となる液状の物質を入れるシリンダ711及び上記液状の物質を押し出すピストン712を有するシリンジ710と、ピストン712を所定速度で動かすと共にピストン712に加わる荷重を測定するロードセル720を有する。

流動性の測定の際には、シリンジ710内のシリンダ711にハニカム構造体用シール材10を所定量投入し、図5(b)に示すようにシリンジ710の先端をハニカム焼成体110のセル111の開口に接触させる。

なお、ハニカム焼成体としては、所定の長さ(30mm程度)に切断したものをを用いる。そして、ロードセル720を10mm/秒の速度で10mm動かして、シリンジ710の先端からハニカム構造体用シール材10を押し出してセル111内に注入する。

そして、ハニカム構造体用シール材を注入する際にピストンに加わった荷重(N)を測定し、荷重の最大値を流動性の値とする。

すなわち、流動性の値が高いほど、ハニカム構造体用シール材が流動しにくく、流動性が悪いといえる。

[0099] 表2~4には、ハニカム構造体用シール材の調製後1日経過後に測定した流動性を示した。

また、図6には、実施例1、5及び比較例2、3のハニカム構造体用シール材について、ハニカム構造体用シール材調製後の経過日数と流動性との関係を示した。

実施例1及び5のハニカム構造体用シール材は、調製後3日が経過しても流動性が殆ど変化しなかったが、比較例2及び3のハニカム構造体用シール材は、時間の経過と共に流動性の値が高くなる(流動に要する荷重が大きくなる)と共にゲル化が進み、シール材調製後1日が経過した後ではハニカム構造体用シール材をシリンジから押し出すことができなかつたため、流動性を測定することができなかつた。

[0100] (ハニカム構造体用シール材の粘度測定)

各実施例等で調製したハニカム構造体用シール材について、調製直後、1日後、2日後、3日後の粘度をB型粘度計を用いて回転数10rpmで測定した。

表2~4には、ハニカム構造体用シール材の調製後1日経過後に測定した粘度を示した。

また、図7には、実施例1、5及び比較例2、3のハニカム構造体用シール材について、ハニカム構造体用シール材調製後の経過日数と粘度との関係を示した。

実施例1及び5のハニカム構造体用シール材は、調製後3日が経過しても粘度が殆ど変化しなかった。一方、比較例2及び3のハニカム構造体用シール材は、時間の経

過と共に粘度が上昇すると共にゲル化が進み、シール材調製後2日が経過した後では粘度を測定することができなかった。

[0101] (調製後1日経過したハニカム構造体用シール材の外観の観察)

各実施例等で調製したハニカム構造体用シール材について、調製から1日経過した後の外観を目視観察した。観察後の外観を表2~4に示した。

各表においては、ハニカム構造体用シール材のゲル化又は無機粒子の凝集が生じていたものを「×」で、外観が良好であったものを「○」で示した。

外観を観察した結果、比較例1のハニカム構造体用シール材は、無機粒子の凝集を起こしていた。この現象はハニカム構造体用シール材のpHが3.0と低かったために生じたものと推測される。

また、比較例2及び3のハニカム構造体用シール材は、ゲル化を起こしていた。この現象はハニカム構造体用シール材のpHが7.0又は8.5と高かったために生じたものと推測される。

これに対し、各実施例及び各参考例のハニカム構造体用シール材は無機粒子の凝集又はゲル化が生じることが無く、調製直後と同様の外観が保たれていた。

[0102] (ハニカム構造体用シール材の充填性の観察)

ハニカム焼成体16個を、縦に4個、横に4個、スペーサを介して組み上げてハニカム焼成体の並列体を作製した。

そして、ハニカム焼成体の並列体を充填装置内に設置するとともに、充填装置のペーパースト室内に各実施例等において調製したハニカム構造体用シール材を投入した。

そして、押出機構を用いてハニカム構造体用シール材に800gf(7.85N)の力を加え、ハニカム構造体用シール材をハニカム焼成体間の空隙に充填した。

表2~4には、ハニカム構造体用シール材が良好に充填され、ハニカム構造体用シール材が押出機構と逆側の端面にまで達したものを「○」で、ハニカム構造体用シール材が途中までしか充填されず、ハニカム構造体用シール材が押出機構と逆側の端面にまで達しなかったものを「×」で示した。

なお、ハニカム構造体用シール材としては、調製から一日経過したものをを用いた。

[0103] 充填性を観察した結果、各実施例及び各参考例で調製したハニカム構造体用シール材

ル材を用いた場合には、ハニカム焼成体間にハニカム構造体用シール材が良好に充填されていた。

これに対し各比較例で調製したハニカム構造体用シール材を用いた場合には、ハニカム構造体用シール材が途中までしか充填されておらず、充填性が充分ではなかった。

- [0104] (ハニカム焼成体間の接着強度の評価、及び、セラミックブロックと外周シール材層の接着強度の評価)

上記充填性の観察試験(各実施例及び各参考例)において、ハニカム焼成体間にハニカム構造体用シール材が良好に充填されたサンプル(ハニカム焼成体の積層体)を乾燥機内で120°Cに加熱することによってハニカム構造体用シール材を固化させて接着材層とし、セラミックブロックを作製した。

- [0105] 続いて、セラミックブロックの側面をダイヤモンドカッターを用いて円柱状に加工し、加工したセラミックブロックの外周面に、スキージを用いて各実施例及び各参考例で調製したハニカム構造体用シール材を塗布して外周シール材ペースト層を形成した。続いて、乾燥機内で120°Cに加熱することによってハニカム構造体用シール材を固化させて外周シール材層を形成し、ハニカム構造体を作製した。

- [0106] 得られたハニカム構造体から、真ん中の部分の鉛直方向に接着材層が存在するとともに、接着材層を挟んだ両側にハニカム焼成体が存在するように、寸法が34.3mm×34.3mm×25mmのハニカム焼成体2つと、ハニカム焼成体の間の接着材層(厚み1mm)とからなるサンプル(幅69mm×奥行き34.3mm×高さ25mm)を切り出した。

続いて、作製した各サンプルについて、JIS R 1601に準じて3点曲げ試験を行い、ハニカム焼成体間の接着強度(荷重)を測定した。

接着強度の測定の際には、接着材層の部分に荷重点がくるように設定し、インストロン試験機を用いて3点曲げ試験を行い、破断時の荷重(N)を測定した。なお、支点間距離は57mmとした。

この荷重を接着強度(N)として表2~4に示した。

また、実施例1、4~6及び参考例1の接着強度測定の結果から、酸化物ゾルの平均

粒子径とハニカム焼成体間の接着強度との関係を図8に示した。

[0107] 接着強度を測定した結果、ハニカム構造体用シール材に含まれる酸化物ゾルの平均粒子径が30nm以下である場合、接着強度が200N以上と高くなっていた。

これに対し、ハニカム構造体用シール材に含まれる酸化物ゾルの平均粒子径が30nmを超えている場合には、接着強度が60Nとやや低くなっていた。

[0108] また、作製したハニカム構造体について、セラミックブロックと外周シール材層の接着強度を評価した。

セラミックブロックと外周シール材層と間の接着強度の評価装置としては、2L(リットル)のコモンレール式ディーゼルエンジンと、各ハニカム構造体に接続されエンジンからの排ガスを流通する排ガス管と、金属ケーシング内に各ハニカム構造体が収納されたハニカム構造体とから構成されている装置を用いた。

この装置において、エンジンを回転数が 2000min^{-1} 、トルクが47Nmとなるように運転し、エンジンからの排ガスをハニカム構造体に流通させ、500km走行相当の運転ごとに10分間ポストインジェクション方式によりハニカム構造体の再生処理を行い、これを1サイクルとした。

このサイクルを200サイクル繰り返した後に外周シール材層とセラミックブロックの外周面との間の剥離状況を目視で観察した。

表2~4には、外周シール材層とセラミックブロックの外周面との間に剥離が観察されなかったものを「○」で、剥離が観察されたものを「×」で示した。

[0109] その結果、ハニカム構造体用シール材に含まれる酸化物ゾルの平均粒子径が30nm以下である場合、外周シール材層とセラミックブロックの外周面との間に剥離が生じていなかった。

これに対し、ハニカム構造体用シール材に含まれる酸化物ゾルの平均粒子径が30nmを超えている場合では、外周シール材層とセラミックブロックの外周面との間に剥離が生じていた。

[0110] このような接着強度の評価結果は、酸化物ゾルの粒子径が30nm以下であると、酸化物ゾルとハニカム焼成体との間に働くアンカー効果が高くなるために生じたものと推測される。

[0111] また、酸化物ゾルとして、その組成が SiO_2 30.6重量%、 Al_2O_3 0.23重量%、 H_2O 69.2重量%であり、平均粒子径が5~40nm、pH10.0のアルカリ性のシリカゾルを用いてハニカム構造体用シール材を調製して、各実施例、参考例及び比較例と同様の試験を行った。その結果、各実施例、参考例及び比較例と同様の結果が得られた。

[0112] なお、本実施例及び参考例で製造したハニカム構造体用シール材について測定した流動性、粘度、充填性等の各評価結果は、生体溶解性ファイバを用いていない従来用いられているハニカム構造体用シール材(例えば、生体溶解性でないシリカ-アルミナファイバ、炭化ケイ素、メチルセルロース、シリカゾル及び水を含むハニカム構造体用シール材)について測定した流動性、粘度、充填性等の各評価結果と同様であった。このことから、本実施例及び参考例で製造した、生体溶解性ファイバを含むハニカム構造体用シール材は、従来用いられているハニカム構造体用シール材と同様に使用できることがわかった。

[0113] (第二実施形態)

以下、本発明の一実施形態である第二実施形態について説明する。

本実施形態は、ハニカム構造体用シール材及びハニカム構造体の構成は第一実施形態と同様であるが、ハニカム構造体の製造方法において接着材層を形成する方法が第一実施形態と異なる。

[0114] 図9は、ハニカム焼成体の側面に接着材を塗布する方法を模式的に示す説明図である。

図9に示すように、ハニカム焼成体110が斜めに傾斜した状態で積み上げることができるように、上部の断面がV字形状に構成された台400の上に、ハニカム焼成体110を傾斜した状態で載置する。その後、上側を向いた2つの側面110a、110bに、ハニカム構造体用シール材からなるペースト状の接着材10を均一な厚さで塗布する。そして、この接着材10の上に順次他のハニカム焼成体110を積層する工程を繰り返す。

このような方法により、ハニカム焼成体の側面に接着材が塗布されてなるハニカム焼成体の積層体を作製する。続いてハニカム構造体の積層体を乾燥機等を用いて加

熱して接着材を乾燥固化することによって、ハニカム焼成体間に接着材層を形成する。

[0115] 本実施形態では第一実施形態において説明した効果(1)～(4)及び(6)を発揮することができるとともに、以下の効果を発揮することができる。

(7)本実施形態のハニカム構造体の製造方法では、接着材層を形成する際に、第一実施形態で説明したハニカム構造体用シール材をハニカム焼成体の側面に塗布する。上記ハニカム構造体用シール材はペーストの調製後に長時間が経過してもペーストの流動性が低下すること、及び、粘度が上昇することがないため、ハニカム焼成体の側面に接着材を塗布する際の作業性を向上させることができる。

[0116] (第三実施形態)

以下、本発明の一実施形態である第三実施形態について説明する。

本実施形態では、ハニカム構造体用シール材の構成は第一実施形態と同様であり、ハニカム構造体の形状は第一実施形態とほぼ同様であるが、ハニカム構造体の製造方法において用いるハニカム焼成体の形状、及び、接着材層と外周シール材層を形成する方法が第一実施形態と異なる。

[0117] 図10は、ハニカム焼成体の並列体の別の一例をその長手方向に対して垂直な方向に切断した断面を模式的に示した断面図である。

本実施形態のハニカム構造体の製造方法では、その長手方向に垂直な断面の形状が異なる3種類のハニカム焼成体120、130、140を作製する。ハニカム焼成体120は断面が2本の直線と1本の曲線とで囲まれた形状であり、ハニカム焼成体130は断面が3本の直線と1本の曲線とで囲まれた形状であり、ハニカム焼成体140は断面が4本の直線で囲まれた形状である。

断面の形状の異なるこれらのハニカム焼成体は、押出形成において用いるダイスの形状を変更することにより作製することができる。

[0118] そして、これら3種のハニカム焼成体120、130、140をスペーサ410を介して縦横に複数個並列することにより、その長手方向に垂直な断面の形状が略円形である、ハニカム焼成体の並列体280を作製する。

このとき、各ハニカム焼成体の間にはスペーサの厚さ分の空隙420が形成される。

[0119] 続いて、円筒状の筒状体を有する充填装置内にハニカム焼成体の並列体を設置し、ハニカム焼成体の間に形成された空間、及び、ハニカム焼成体と筒状体の間に形成された空間にハニカム構造体用シール材を充填する。

[0120] 図11は、内部空間にハニカム焼成体の並列体が設置された充填装置の別の一例を長手方向に平行な方向に切断した断面を模式的に示した断面図である。

図11には、ハニカム焼成体130とハニカム焼成体140を含む断面で切断した断面を示している。

本実施形態において用いる充填装置600は、円筒状の筒状体601とペースト供給器603を備えている。筒状体601の内径は設置するハニカム焼成体の並列体280の直径より少し大きくなっており、ハニカム焼成体の並列体280を筒状体601の内部空間602に設置した際に、筒状体601とハニカム焼成体の並列体280との間に空隙430が形成されるように構成されている。

[0121] ペースト供給器603及び押出機構625の構成は図4に示すペースト供給器503及び押出機構525とほぼ同様であり、ペースト室620に收容されたハニカム構造体用シール材10をハニカム焼成体間の空隙420と、筒状体601とハニカム焼成体の並列体280の間の空隙430に同時に充填することができるように構成されている。

[0122] 本実施形態のハニカム構造体の製造方法においては、これまで説明したようなハニカム焼成体の並列体と充填装置を用いて、ハニカム焼成体の間の空間、及び、ハニカム焼成体と筒状容器の間に形成された空間にハニカム構造体用シール材を充填する。続いてハニカム構造体用シール材を乾燥固化させることによってハニカム焼成体間の接着材層と外周シール材層とを同時に形成する。

[0123] 本実施形態では第一実施形態において説明した効果(1)～(4)を発揮することができるとともに、以下の効果を発揮することができる。

(8)本実施形態のハニカム構造体の製造方法においては、接着材層及び外周シール材層を形成する際に、第一実施形態で説明したハニカム構造体用シール材をハニカム焼成体の間の空間、及び、ハニカム焼成体と筒状容器の間に形成された空間に充填する。上記ハニカム構造体用シール材はペーストの調製後に長時間が経過してもペーストの流動性が低下すること、及び、粘度が上昇することがないため、ハニカ

ム焼成体間の接着材層及び外周シール材層を同時に、かつ、簡便に形成することができる。

[0124] (第四実施形態)

以下、本発明の一実施形態である第四実施形態について説明する。

本実施形態では、ハニカム構造体用シール材の構成は第一実施形態と同様であるが、ハニカム構造体の形状、及び、ハニカム構造体の製造方法が第一実施形態と異なる。

[0125] 図12は、本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図である。

図12に示すハニカム構造体150は、多数のセル151がセル壁152を隔てて長手方向に並設された柱状の1つのハニカム焼成体からなるセラミックブロック155を有し、セラミックブロック155の周囲に外周シール材層154が形成されてなる。

[0126] 本実施形態のハニカム構造体の製造方法においては、押出成形に用いるダイスの形状を変更して、略円柱状のハニカム成形体を作製する他は第一実施形態と同様にしてハニカム焼成体を作製する。

このハニカム焼成体は、結束工程を行うことなくセラミックブロックとなる。

そして、セラミックブロックの外周面に第一実施形態のハニカム構造体用シール材を用いて外周シール材層を形成する外周シール材層形成工程を行う。

[0127] 外周シール材層形成工程においては、第一実施形態のようにセラミックブロックの外周面にスキージを用いてハニカム構造体用シール材を塗布する方法を用いてもよく、また、第三実施形態のような充填装置を用いて、セラミックブロックの外周面と筒状体との間に形成された空間にハニカム構造体用シール材を充填する方法を用いてもよい。

[0128] 本実施形態においても、第一実施形態において説明した効果(1)～(4)を發揮することができるとともに、以下の効果を發揮することができる。

(9)本実施形態のハニカム構造体の製造方法では、外周シール材層形成工程において、第一実施形態で説明したハニカム構造体用シール材を、1つのハニカム焼成体からなるセラミックブロックの外周面に形成する。

本実施形態のハニカム構造体用シール材はペーストの調製後に長時間が経過して

もペーストの流動性が低下すること、及び、粘度が上昇することがないため、外周シール材層形成工程において外周シール材ペースト層をセラミックブロックの外周面に形成する際の作業性を向上させることができる。

[0129] (その他の実施形態)

本発明のハニカム構造体において、接着材層の形成のために用いるハニカム構造体用シール材と、外周シール材層の形成のために用いるハニカム構造体用シール材は、同じ材料であってもよいし、異なる材料であっても良い。

また、接着材としては、本発明のハニカム構造体用シール材の他に、従来からハニカム構造体の製造に用いられていた接着材ペーストを用いることもできる。

[0130] また、ハニカム焼成体の形状は、特に限定されるものではないが、ハニカム焼成体同士を結束させてハニカム構造体を作製する際に結束しやすい形状であることが好ましく、その断面形状としては、正方形、長方形、六角形、扇状等が挙げられる。

[0131] また、本発明のハニカム構造体の形状は、円柱形状に限定されるものでなく、例えば、楕円柱形状、角柱形状等の任意の形状であっても良い。

[0132] 上記ハニカム焼成体の気孔率は特に限定されないが、35～60%であることが望ましい。

気孔率が35%未満であると、本発明のハニカム構造体がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が60%を超えると、ハニカム焼成体の強度が低下して容易に破壊されることがあるからである。

[0133] 上記ハニカム焼成体の平均気孔径は5～30 μm であることが望ましい。

平均気孔径が5 μm 未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがあり、一方、平均気孔径が30 μm を超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがあるからである。

[0134] なお、上記気孔率及び気孔径は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等の従来公知の方法により測定することができる。

[0135] 上記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面におけるセル密度は特に限定されないが、望ましい下限は、31.0個/cm²(200個/in²)、望ましい上限は、93個/cm

2 (600個/in 2)、より望ましい下値は、38.8個/cm 2 (250個/in 2)、より望ましい上限は、77.5個/cm 2 (500個/in 2)である。

また、上記ハニカム構造体のセル壁の厚さは、特に限定されるものではないが、0.1~0.4mmであることが望ましい。

[0136] ハニカム構造体の構成材料の主成分は、炭化ケイ素に限定されるわけではなく、他のセラミック原料として、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タンゲステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト、チタン酸アルミニウム等の酸化物セラミック等のセラミック粉末が挙げられる。

これらのなかでは、非酸化物セラミックが好ましく、炭化ケイ素が特に好ましい。耐熱性、機械強度、熱伝導率等に優れるからである。なお、上述したセラミックに金属ケイ素を配合したケイ素含有セラミック、ケイ素やケイ酸塩化合物で結合されたセラミック等のセラミック原料も構成材料として挙げられ、これらのなかでは、炭化ケイ素に金属ケイ素が配合されたもの(ケイ素含有炭化ケイ素)が望ましい。

特に、炭化ケイ素を60wt%以上含むケイ素含有炭化ケイ素質セラミックが望ましい。

[0137] また、セラミック粉末の粒径は特に限定されないが、後の焼成工程を経て作製されたハニカム焼成体の大きさが、脱脂されたハニカム成形体の大きさに比べて小さくなる場合が少ないものが好ましい。

[0138] 湿潤混合物における有機バインダとしては特に限定されず、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等が挙げられる。これらのなかでは、メチルセルロースが望ましい。有機バインダの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1~10重量部が望ましい。

湿潤混合物における可塑剤は、特に限定されず、例えば、グリセリン等が挙げられる。また、潤滑剤は特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン系化合物等が挙げられる。

潤滑剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンモノブチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル等が挙げられる。

なお、可塑剤、潤滑剤は、場合によっては、混合原料粉末に含まれていなくてもよい。

[0139] また、湿潤混合物を調製する際には、分散媒液を使用してもよく、分散媒液としては、例えば、水、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール等が挙げられる。さらに、湿潤混合物中には、成形助剤が添加されていてもよい。

成形助剤としては特に限定されず、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、ポリアルコール等が挙げられる。

[0140] さらに、湿潤混合物には、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や、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)、ムライトバルーン等が挙げられる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。

[0141] セルを封止する封止材ペーストとしては特に限定されないが、後工程を経て製造される封止材の気孔率が30～75%となるものが望ましく、例えば、湿潤混合物と同様のものを用いることができる。

[0142] ハニカム構造体には、排ガスを浄化するための触媒を担持させてもよく、担持させる触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属が望ましく、このなかでは、白金がより望ましい。また、その他の触媒として、例えば、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、バリウム等のアルカリ土類金属を用いることもできる。これらの触媒は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0143] これまで、ハニカム構造体としては、セルのいずれか一方の端部が封止されているハニカム構造体(ハニカムフィルタ)について説明を行ったが、本発明のハニカム構造体は、セルの端部が封止されていなくてもよい。このようなハニカム構造体は、触媒担体として好適に使用することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0144] [図1]本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

[図2]図2(a)は、本発明のハニカム構造体を構成するハニカム焼成体の一例を模式的に示した斜視図であり、図2(b)は、図2(a)に示すハニカム焼成体のA-A線断面

図である。

[図3]ハニカム焼成体の並列体の一例をその長手方向に対して垂直な方向に切断した断面を模式的に示した断面図である。

[図4]内部空間にハニカム焼成体の並列体が設置された充填装置の一例を長手方向に平行な方向に切断した断面を模式的に示した断面図である。

[図5]図5(a)は、流動性測定方法を模式的に示す側面図であり、図5(b)は、シール材を注入する様子を模式的に示す斜視図である。

[図6]実施例等において調製したハニカム構造体用シール材について、ハニカム構造体用シール材調製後の経過日数と流動性との関係を示すグラフである。

[図7]実施例等において調製したハニカム構造体用シール材について、ハニカム構造体用シール材調製後の経過日数と粘度との関係を示すグラフである。

[図8]酸化物ゾルの平均粒子径とハニカム焼成体間の接着強度との関係を示すグラフである。

[図9]ハニカム焼成体の側面に接着材を塗布する方法を模式的に示す説明図である。

[図10]ハニカム焼成体の並列体の別の一例をその長手方向に対して垂直な方向に切断した断面を模式的に示した断面図である。

[図11]内部空間にハニカム焼成体の並列体が設置された充填装置の別の一例を長手方向に平行な方向に切断した断面を模式的に示した断面図である。

[図12]本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図である。

符号の説明

[0145] 10 ハニカム構造体用シール材(接着材)

100、150 ハニカム構造体

101 接着材層

102、154 外周シール材層

103、155 セラミックブロック

110、120、130、140 ハニカム焼成体

111、151 セル

113、152 セル壁

501 筒状体

G 排ガス

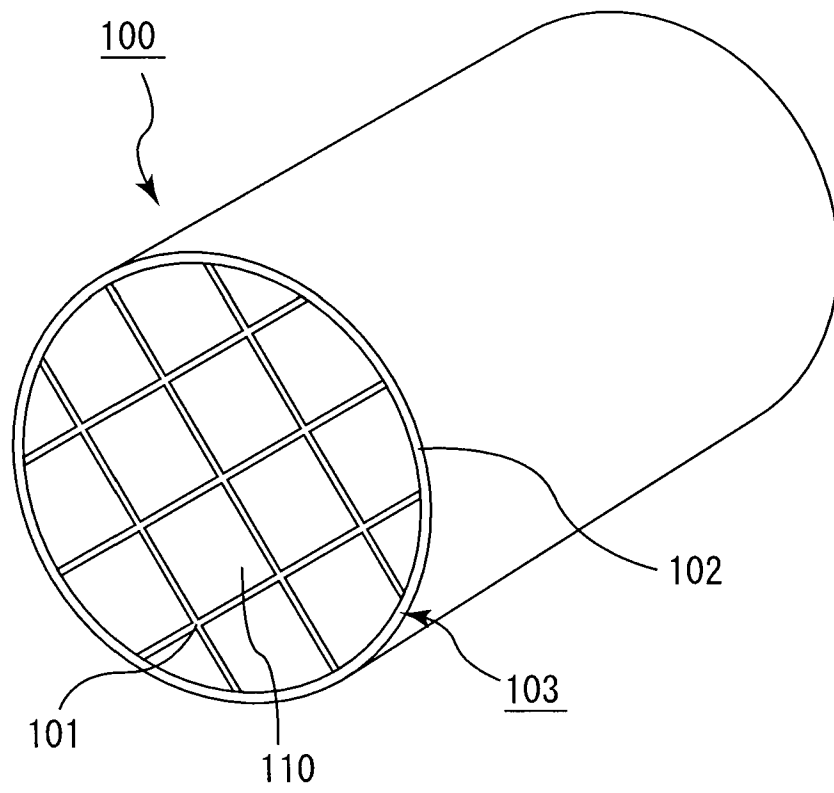
請求の範囲

- [1] 無機繊維、酸化物ゾル、及び、無機粒子を含むハニカム構造体用シール材であつて、
前記無機繊維は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種であり、
前記ハニカム構造体用シール材のpHは、4～6であることを特徴とするハニカム構造体用シール材。
- [2] アルカリ性の前記酸化物ゾルと、前記無機繊維と、前記無機粒子とを含むアルカリ性混合物に酸性溶液が混合されてなる請求項1に記載のハニカム構造体用シール材。
- [3] 前記酸性溶液のpHは1～3である請求項2に記載のハニカム構造体用シール材。
- [4] 前記酸性溶液は、乳酸水溶液である請求項2又は3に記載のハニカム構造体用シール材。
- [5] 前記酸化物ゾルの平均粒子径は、5～30nmである請求項1～4のいずれかに記載のハニカム構造体用シール材。
- [6] 前記酸化物ゾルは、シリカゾルである請求項1～5のいずれかに記載のハニカム構造体用シール材。
- [7] 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の、1つ又は複数個のハニカム焼成体からなるセラミックブロックと、
前記セラミックブロックの外周面に形成された外周シール材層と、からなるハニカム構造体であつて、
アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる無機繊維と、酸化物ゾルと、無機粒子とを含み、pHが4～6であるハニカム構造体用シール材を乾燥固化させることによって、前記外周シール材層が形成されてなることを特徴とするハニカム構造体。
- [8] 前記セラミックブロックは、複数個の前記ハニカム焼成体と、前記ハニカム焼成体の側面間に形成された接着材層とからなる請求項7に記載のハニカム構造体。
- [9] 前記接着材層は、前記ハニカム構造体用シール材を乾燥固化させることによって形成されている請求項8に記載のハニカム構造体。

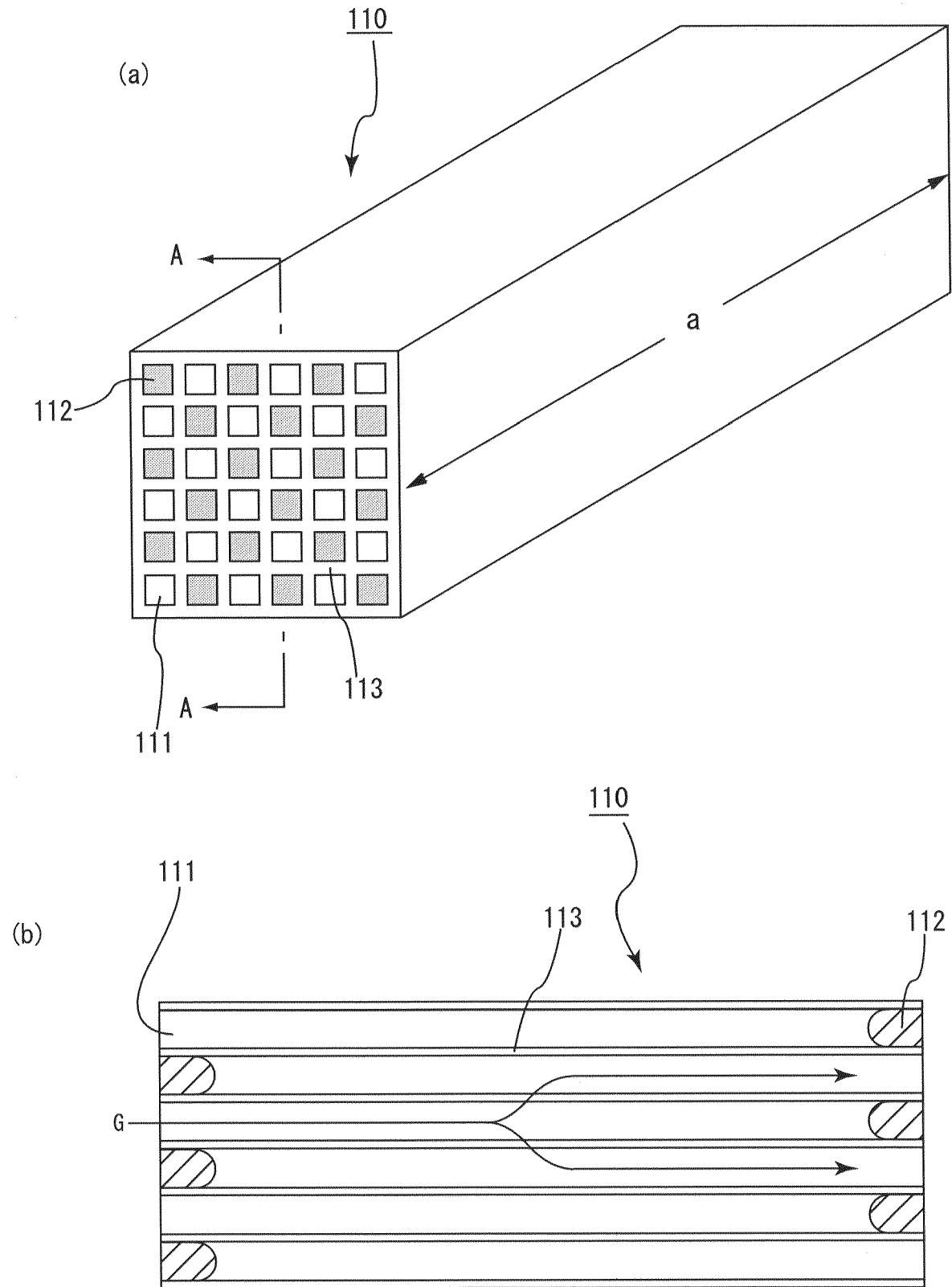
- [10] 前記ハニカム構造体用シール材は、アルカリ性の前記酸化物ゾルと、前記無機繊維と、前記無機粒子とを含むアルカリ性混合物に酸性溶液が混合されてなる請求項7～9のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [11] 前記酸性溶液のpHは1～3である請求項10に記載のハニカム構造体。
- [12] 前記酸性溶液は、乳酸水溶液である請求項10又は11に記載のハニカム構造体。
- [13] 前記酸化物ゾルの平均粒子径は、5～30nmである請求項7～12のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [14] 前記酸化物ゾルは、シリカゾルである請求項7～13のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [15] 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の、1つ又は複数個のハニカム焼成体からなるセラミックブロックと、前記セラミックブロックの外周面に形成された外周シール材層とからなるハニカム構造体の製造方法であって、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び、ホウ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる無機繊維と、酸化物ゾルと、無機粒子とを含み、pHが4～6であるハニカム構造体用シール材を調製するハニカム構造体用シール材調製工程と、前記ハニカム構造体用シール材からなる外周シール材ペースト層を前記セラミックブロックの外周面に形成し、前記ハニカム構造体用シール材を乾燥固化させて前記外周シール材層を形成する外周シール材層形成工程と、を含むハニカム構造体の製造方法。
- [16] 前記外周シール材層形成工程において、前記セラミックブロックの外周面に前記ハニカム構造体用シール材を塗布することによって前記外周シール材ペースト層を形成する請求項15に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [17] 複数個の前記ハニカム焼成体の側面に接着材を塗布して、複数個の前記ハニカム焼成体を積層した後、前記接着材を乾燥固化させて接着材層を形成して、複数個の前記ハニカム焼成体を前記接着材層を介して接着する結束工程、又は、複数個の前記ハニカム焼成体を一定の間隔を保持するように配置し、前記ハニカム焼成体の間に形成された空間に接着材を充填した後、前記接着材を乾燥固化させて接着材

- 層を形成して、複数個の前記ハニカム焼成体を前記接着材層を介して接着する結束工程をさらに含む請求項15又は16に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [18] 前記接着材として前記ハニカム構造体用シール材を用いる請求項17に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [19] 複数個の前記ハニカム焼成体を、前記ハニカム焼成体の間に一定の間隔を保持するように、かつ、前記ハニカム焼成体と筒状体の間に一定の間隔を保持するように、筒状体内に配置し、
前記ハニカム焼成体の間に形成された空間、及び、前記ハニカム焼成体と前記筒状体の間に形成された空間に前記ハニカム構造体用シール材を充填し、
前記ハニカム構造体用シール材を乾燥固化することによって前記ハニカム焼成体間の接着材層及び前記外周シール材層を形成する請求項15に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [20] 前記ハニカム構造体用シール材調製工程において、アルカリ性の前記酸化物ゾルと、前記無機繊維と、前記無機粒子とを含むアルカリ性混合物に酸性溶液を混合する請求項15～19のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [21] 前記酸性溶液のpHは1～3である請求項20に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [22] 前記酸性溶液は、乳酸水溶液である請求項20又は21に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [23] 前記酸化物ゾルの平均粒子径は、5～30nmである請求項15～22のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [24] 前記酸化物ゾルは、シリカゾルである請求項15～23のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

[図1]

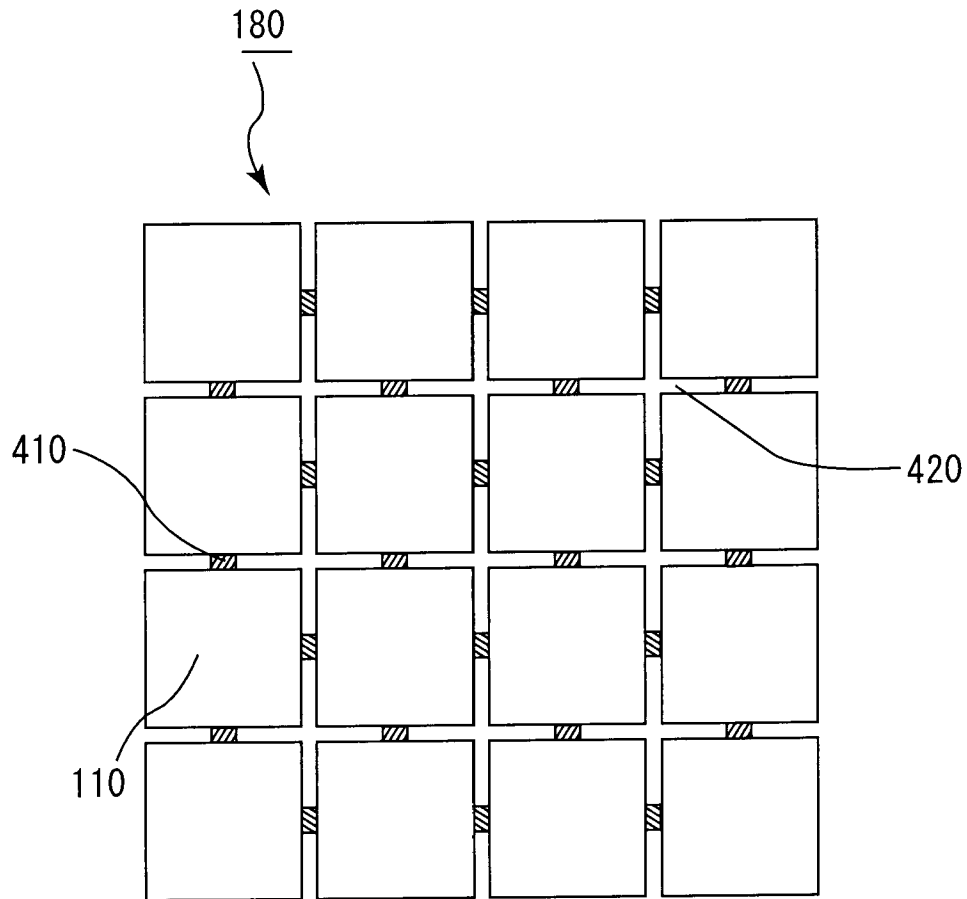


[図2]

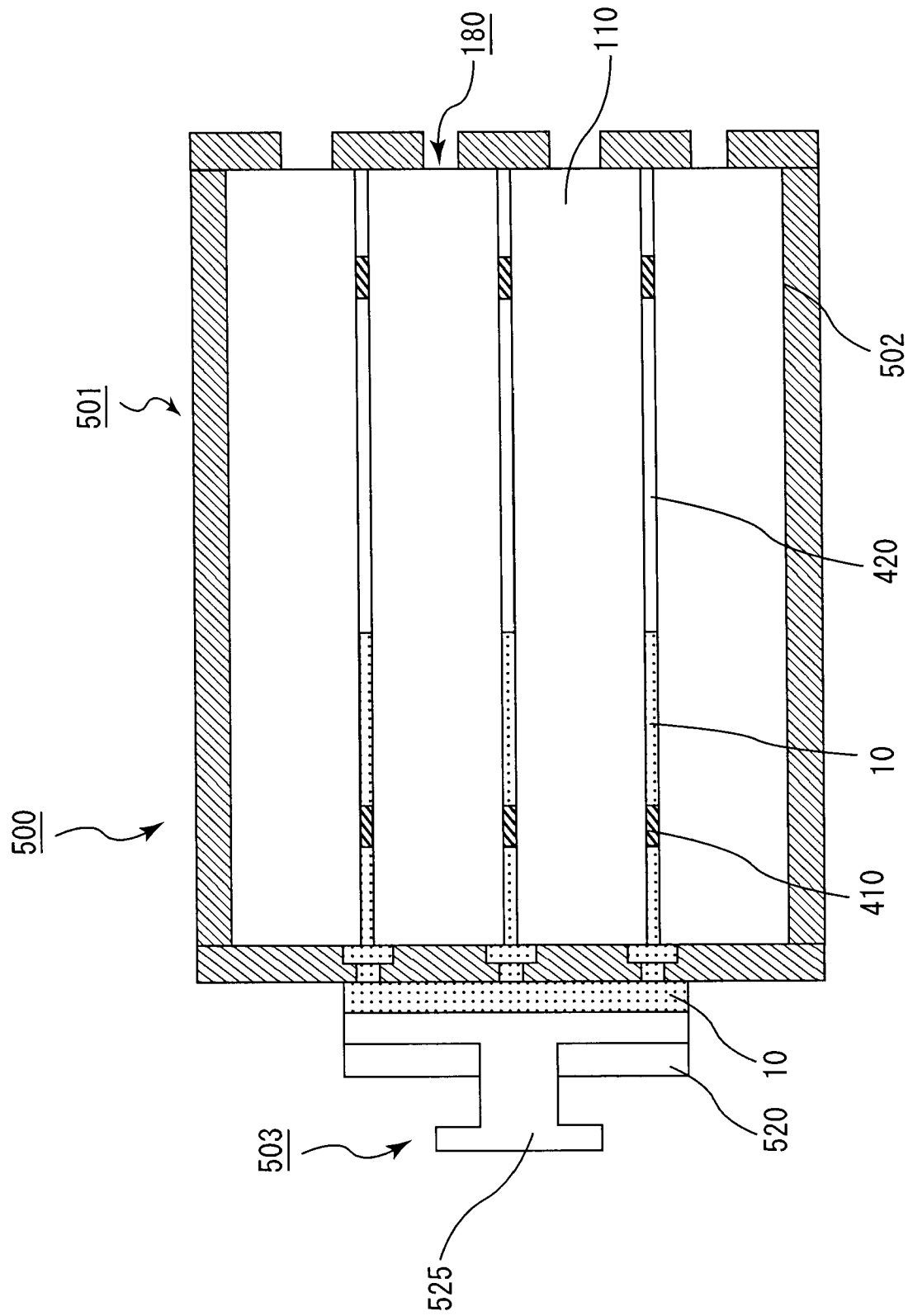


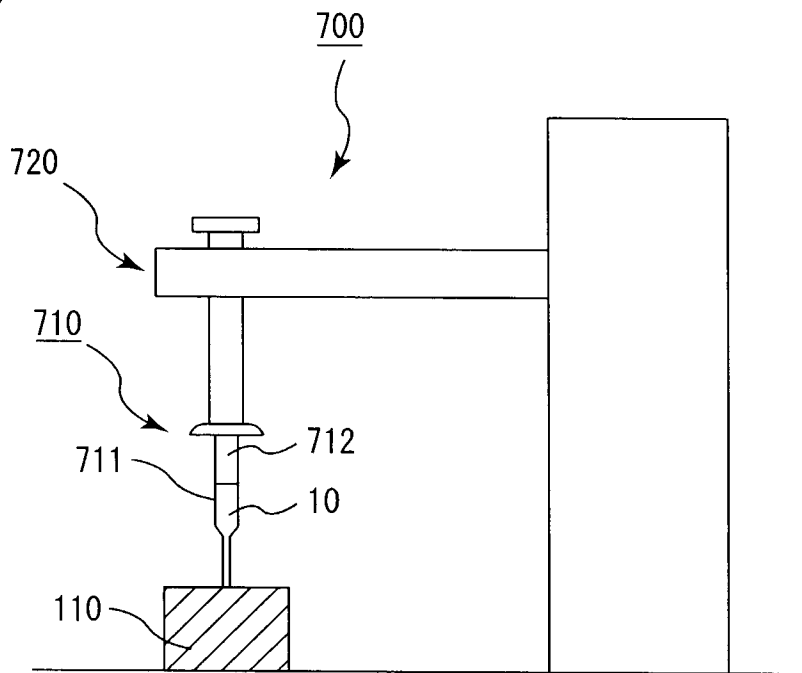
A - A 線断面図

[図3]

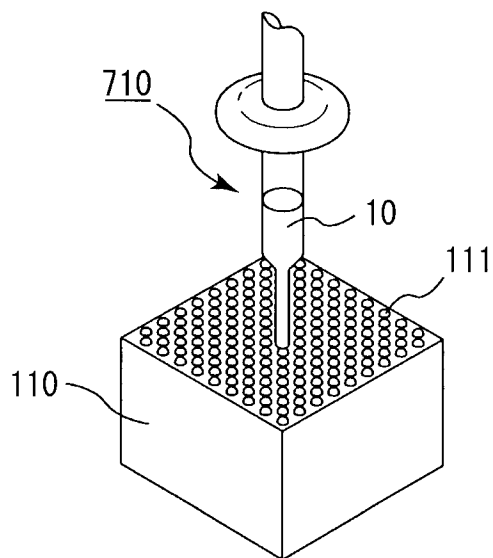


[図4]



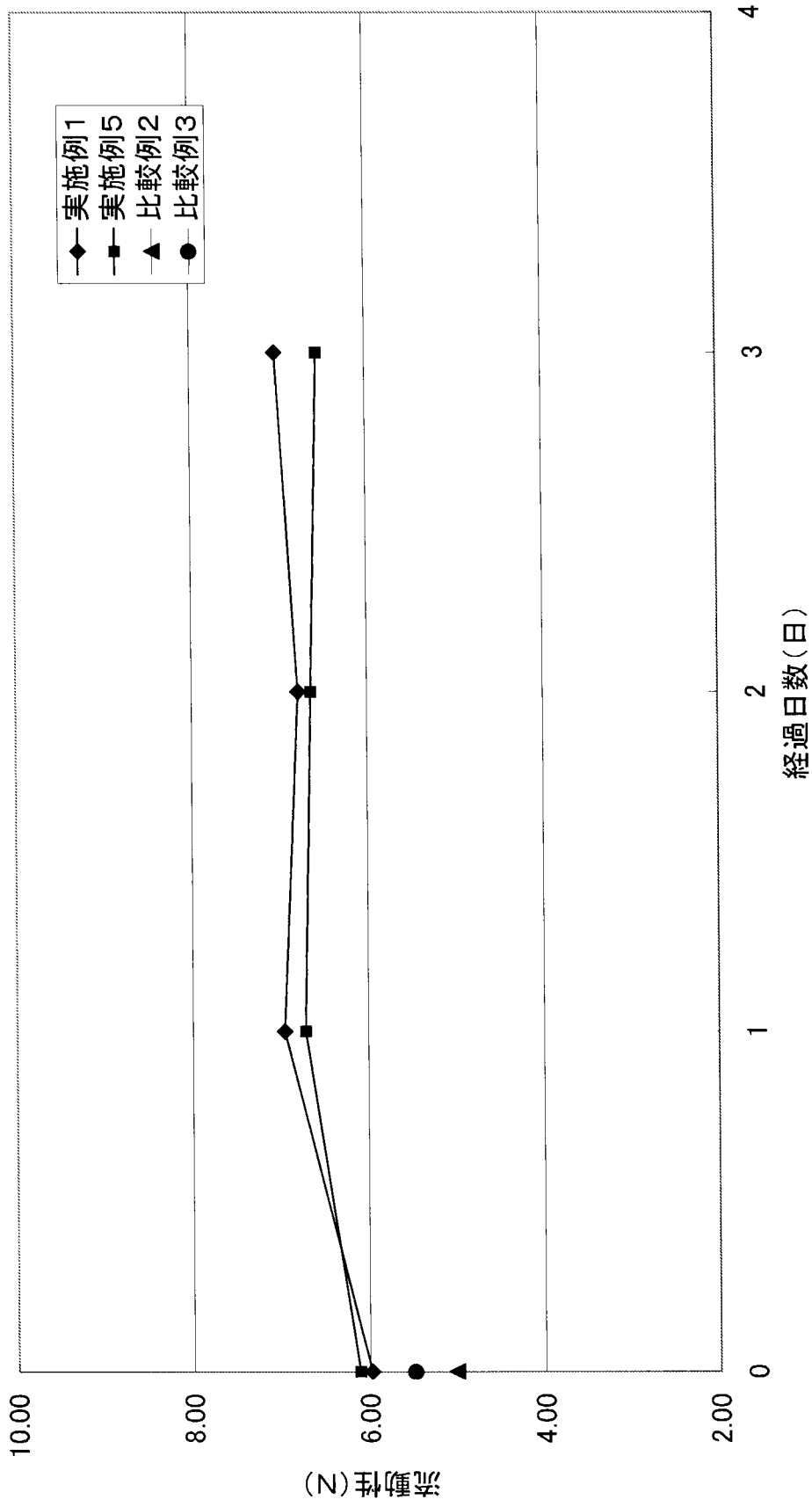
[図5]
(a)

(b)



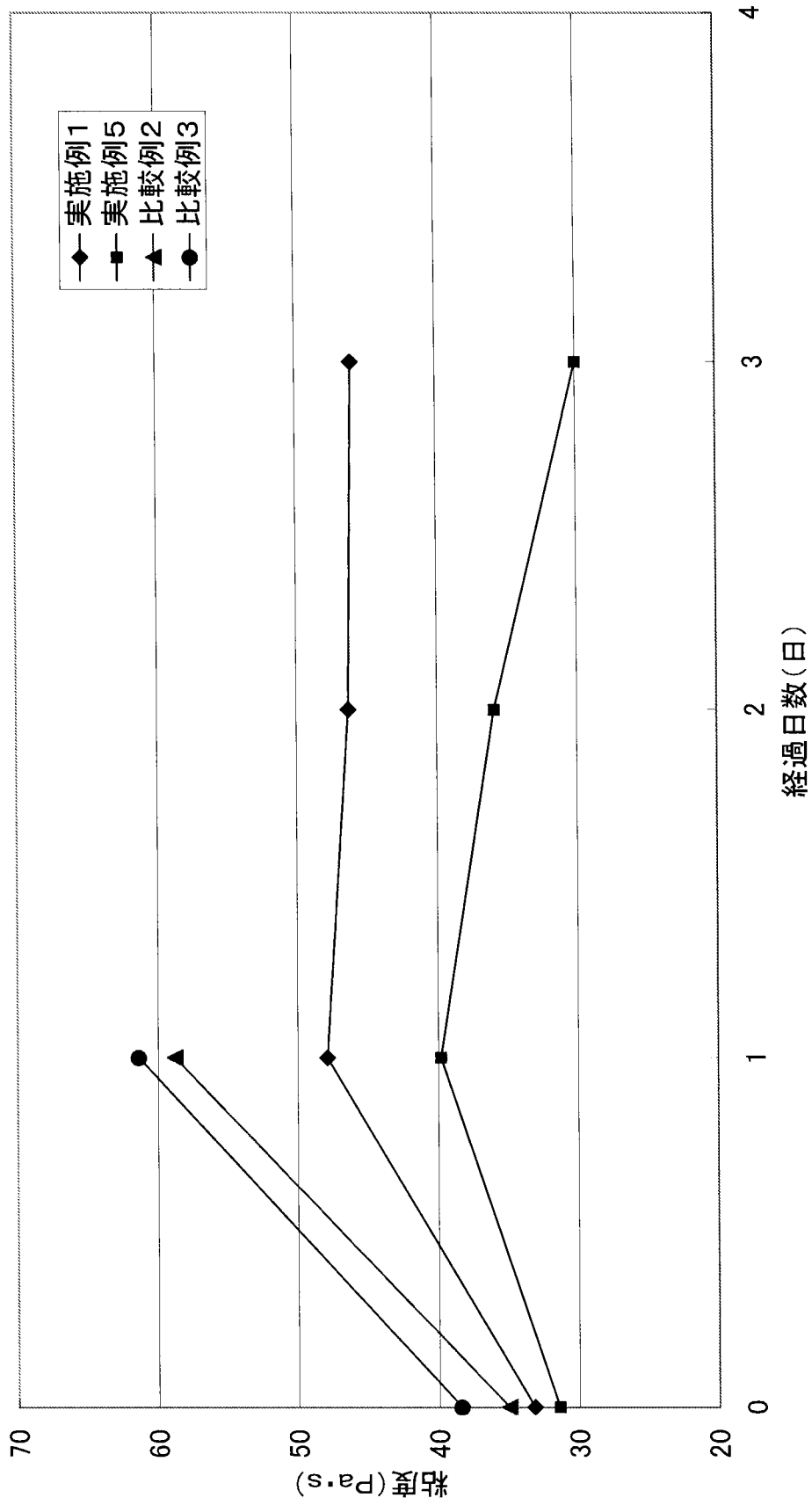
[図6]

シール材調製後経過日数と流動性の関係

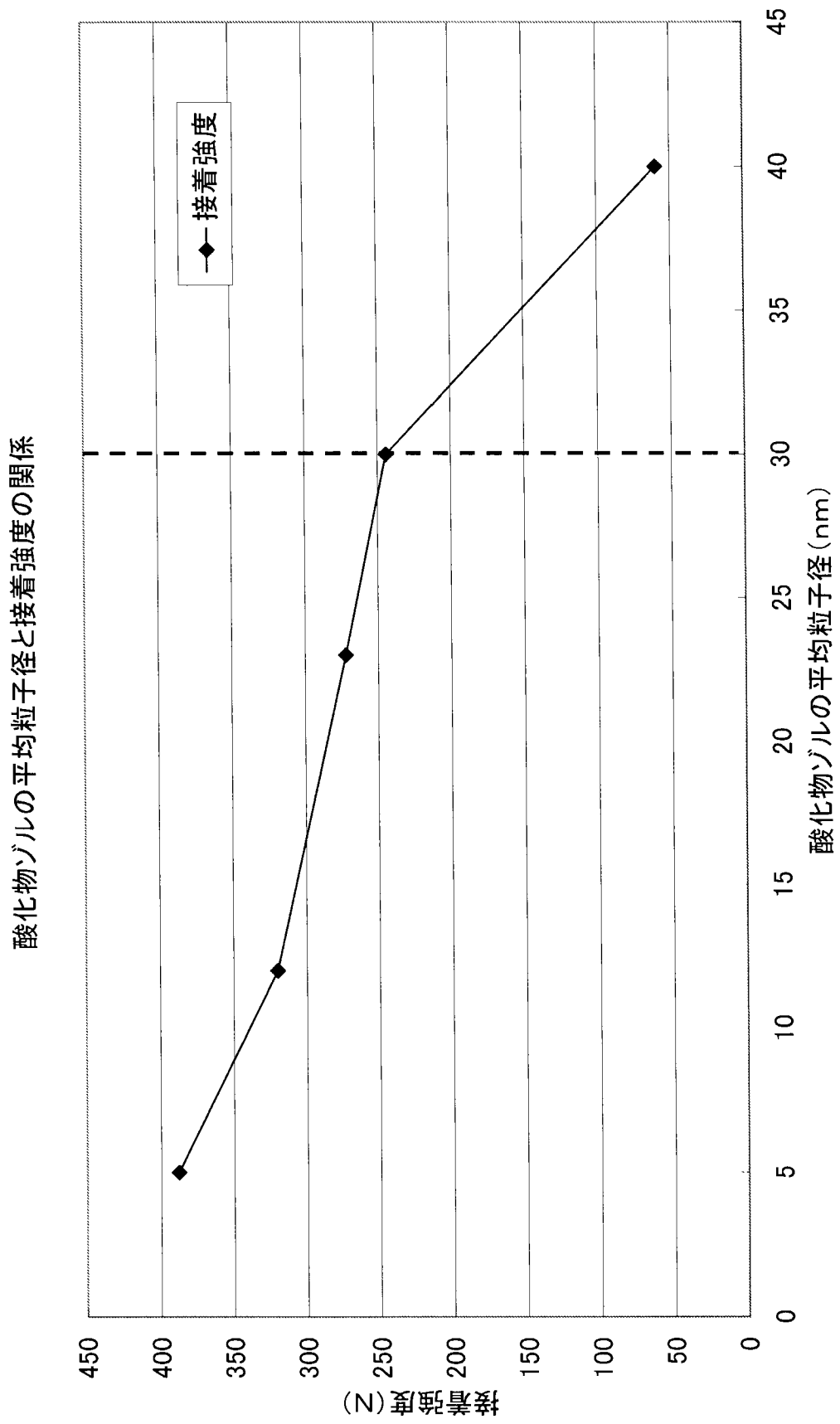


[図7]

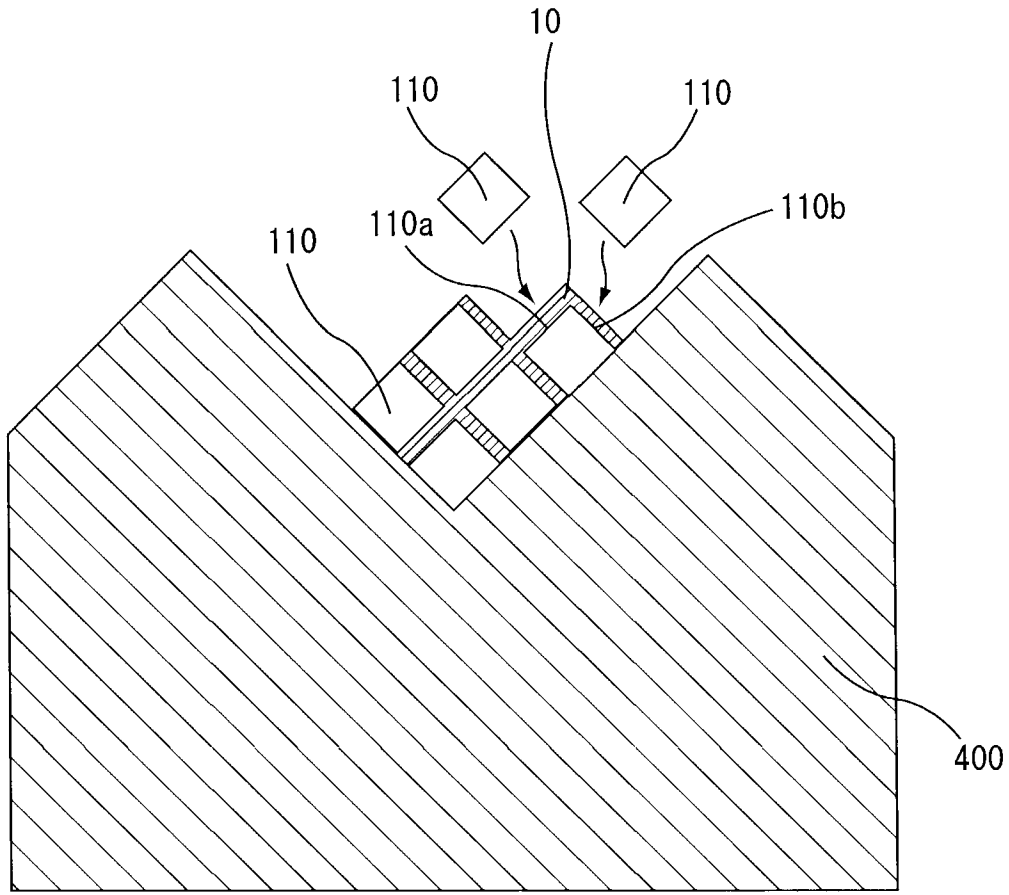
シール材調製後経過日数と粘度の関係



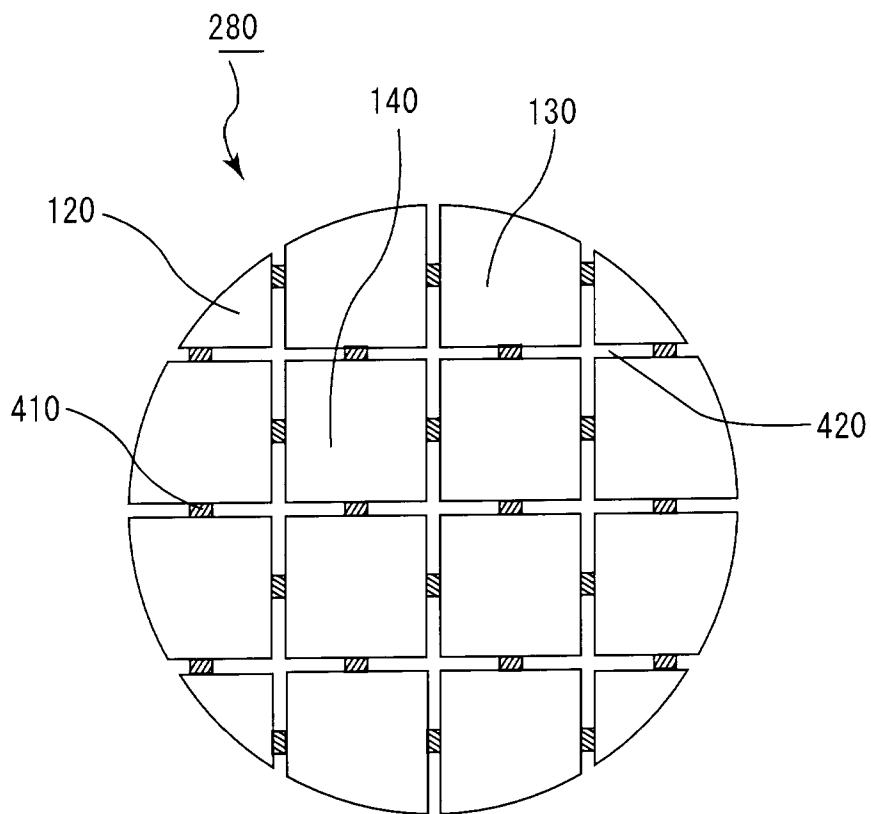
[図8]



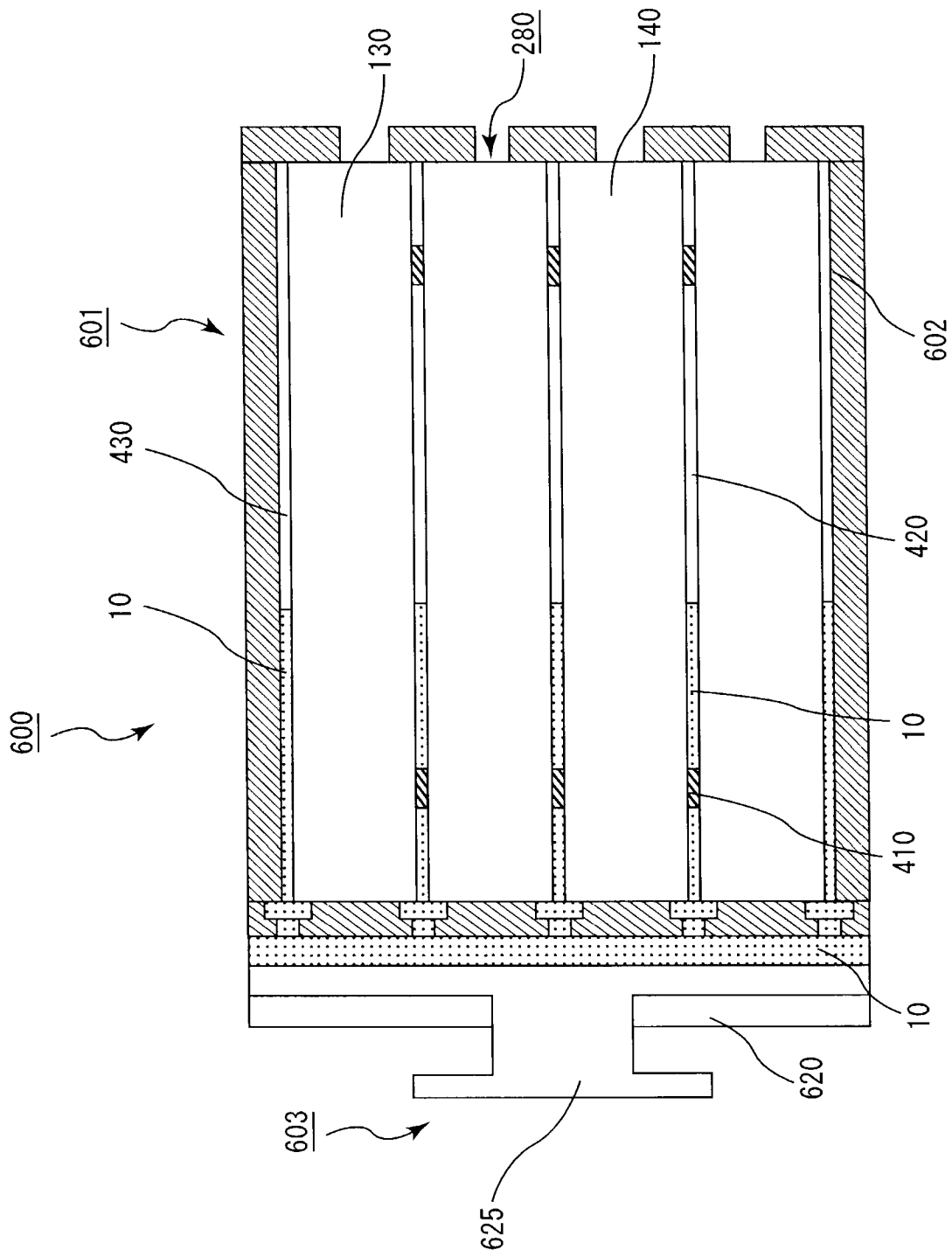
[図9]



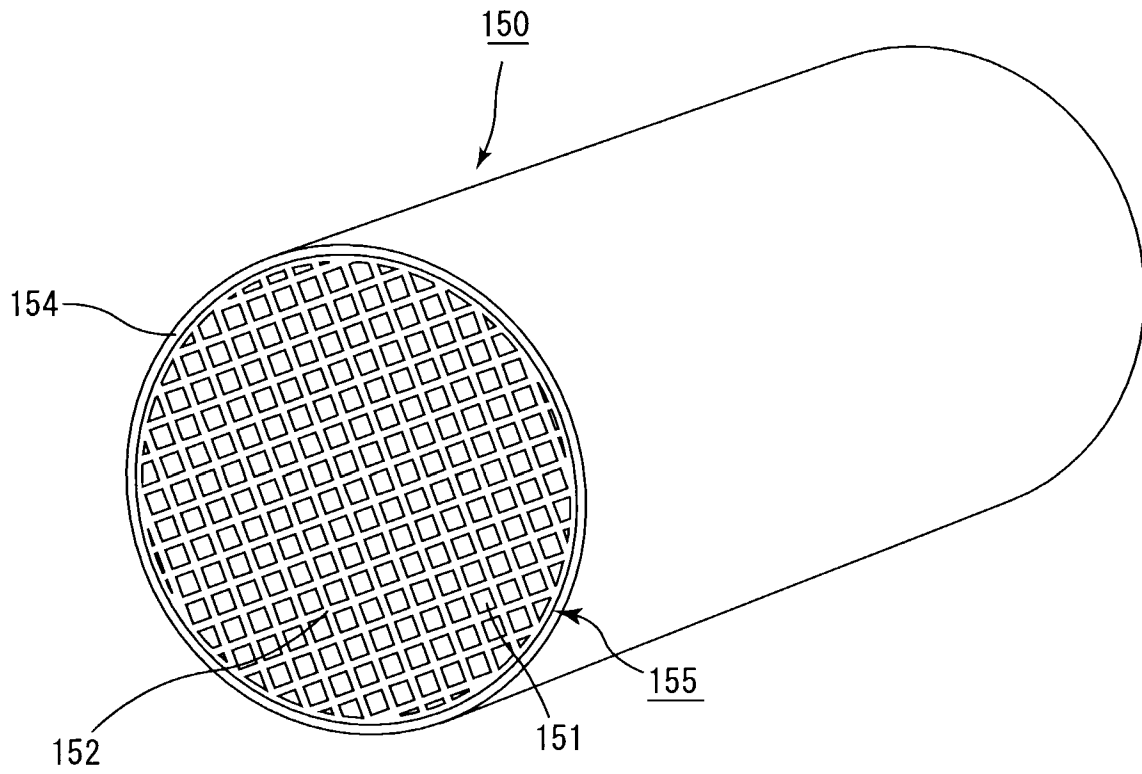
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/053638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B37/00(2006.01) i, C04B41/85(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)
C04B37/00, B01D39/20, C04B41/85-41/88

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/110578 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 24 November, 2005 (24.11.05), Par. Nos. [0059] to [0066], [0080] to [0081] & US 2005/0272602 A1 & EP 1743685 A1	1-24
Y	JP 07-010650 A (Corning Inc.), 13 January, 1995 (13.01.95), Par. No. [0029] & US 5346722 A & EP 625371 A1	1-24
Y	JP 2002-095964 A (Nichias Corp.), 02 April, 2002 (02.04.02), Par. No. [0003] & US 2002/0061812 A1 & EP 1190766 A1	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 April, 2008 (07.04.08)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2008 (15.04.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053638

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 2007-534483 A (GEO2 Technologies, Inc.), 29 November, 2007 (29.11.07), Par. No. [0371] & WO 2005/113126 A1 & EP 1740300 A1	1-24
Y	WO 2005/047210 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 26 May, 2005 (26.05.05), Par. Nos. [0076] to [0084] & US 2005/0178098 A1 & EP 1698604 A1 & EP 1790623 A1 & WO 2005/047210 A1	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C04B37/00(2006.01)i, C04B41/85(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. C04B37/00, B01D39/20, C04B41/85-41/88

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 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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	WO 2005/110578 A1 (イビデン株式会社) 2005. 11. 24, [0059]-[0066], [0080]-[0081] & US 2005/0272602 A1 & EP 1743685 A1	1-24
Y	JP 07-010650 A (コーニングインコーポレイテッド) 1995. 01. 13, [0029] & US 5346722 A & EP 625371 A1	1-24
Y	JP 2002-095964 A (ニチアス株式会社) 2002. 04. 02, [0003] & US 2002/0061812 A1 & EP 1190766 A1	1-24

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 07. 04. 2008	国際調査報告の発送日 15. 04. 2008
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 村守 宏文	4 T	9 7 2 9
	電話番号 03-3581-1101 内線 3465		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-534483 A (ジオ 2 テクノロジーズ, インク.) 2007. 11. 29, [0371] & WO 2005/113126 A1 & EP 1740300 A1	1-24
Y	WO 2005/047210 A1 (イビデン株式会社) 2005. 05. 26, [0076]-[0084] & US 2005/0178098 A1 & EP 1698604 A1 & EP 1790623 A1 & WO 2005/047210 A1	1-24