

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10088 A1

- (51) 国際特許分類: **C04B 35/00, 35/636** (74) 代理人: 渡邊一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 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).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04393
- (22) 国際出願日: 2001 年 5 月 25 日 (25.05.2001) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (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2000-232520 2000 年 7 月 31 日 (31.07.2000) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (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]; 〒467-8530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町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]. 牧野恭子 (MAKINO, Kyoko) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- 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。

(54) Title: METHOD 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 method for producing a honeycomb structure wherein a mixed raw material containing a raw material powder and a binder is added with water and then the resultant mixture is subjected to kneading to prepare a plastic mixture, the plastic mixture is formed into a honeycomb form, the resulting green honeycomb structure is dried in a process involving hot-air drying, and the resultant dried honeycomb structure is burned, characterized in that the binder comprises hydroxypropyl methylcellulose as a main component. The method allows the production of a high quality honeycomb structure being free of cracks with rapidity and at a low cost.

(57) 要約:

原料粉体にバインダーを混合した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、該可塑性混合物をハニカム状に成形して、得られたグリーンハニカム体を、熱風乾燥を含む工程により乾燥後、得られた乾燥ハニカム体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするバインダーを使用することにより、迅速且つ低コストで、クラックのない高品質のハニカム構造体を製造することができる。

WO 02/10088 A1

明細書

ハニカム構造体の製造方法

技術分野

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、迅速且つ低コストで、クラックのない高品質のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法に関する。

背景技術

ハニカム構造体は、薄い隔壁により蜂の巣状に複数の貫通孔が形成された構造を有するものであり、炭化ケイ素（SiC）等のセラミックス材料を用いたものは、ディーゼルエンジン等から排出されるガス中の微粒炭素を捕集、除去する排ガス浄化装置として利用されている。

従来、ハニカム構造体の製造方法としては、セラミック材料に、メチルセルローズを主成分とするバインダーを混合した混合原料に、媒液、通常は水を所定量添加、混練して可塑性混合物とし、この可塑性混合物をハニカム状に成形して、得られたグリーンハニカム体を熱風乾燥後、この乾燥ハニカム体を焼成するという方法が行われていた。

しかしながら、この製造方法では、グリーンハニカム体中の媒液成分を除去する速度が遅く、また、グリーンハニカム体の表面と内部との乾燥速度が著しく相違するため、グリーンハニカム体の表面と内部との乾燥収縮の相違による歪が成形体に生じて、乾燥ハニカム体に亀裂が発生してしまうという問題があった。

これに対して、グリーンハニカム体の乾燥を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工程により行い、マイクロ波乾燥又は誘電乾燥によりグリーンハニカム体中の媒液の大部分を除去する方法が提案されている。コーゼライト等の電気非伝導性セラミック材料を用いたハニカム構造体については、ハニカム構造体の全体を迅速且つ均一に乾燥することができるため、この方法は、乾燥による亀裂の発生を高度に抑制することができるという利点を有する。

2

しかし、この製造方法では、炭化ケイ素（S i C）等の電気伝導性セラミック材料を用いる場合には、グリーンハニカム体の表面でマイクロ波等が吸収されて、マイクロ波等が達しない内部では乾燥が不十分となる。このため、マイクロ波乾燥等によりグリーンハニカム体中の媒液の除去比率が高い場合、例えば、65%を超える場合には、グリーンハニカム体の表面と内部とで乾燥収縮の相違による歪が生じて、乾燥後の乾燥ハニカム体に亀裂が発生したり、グリーンハニカム体の表面で著しい発熱現象が起こり、乾燥工程中にバインダーが燃焼してしまうことがあった。

他方、マイクロ波乾燥等によりグリーンハニカム体中の媒液の除去比率が低い場合、すなわち、65%以下の場合、グリーンハニカム体からの媒液の除去速度が遅く、グリーンハニカム体の表面と内部とで乾燥速度の相違が生じるため、やはりグリーンハニカム体の表面と内部との乾燥収縮の相違による歪が成形体を生じて、乾燥ハニカム体に亀裂が発生してしまうことがあった。

これに対して、真空乾燥又は凍結乾燥によりグリーンハニカム体を乾燥させることにより、セラミック材料の種類によらずグリーンハニカム体の表面と内部を均一に乾燥することができるハニカム構造体の製造方法が提案されている（特許第2612878号公報、特許第3015402号公報等参照）。

しかしながら、これらの製造方法では、均一な乾燥を行うために、きわめて長時間の乾燥と乾燥条件の精密な制御が必要になるため、迅速な製造が困難であるだけでなく、製造コストが高くなるという問題があった。

発明の開示

本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、クラックを発生させることなく、迅速且つ低コストでハニカム構造体を製造することができる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。本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、特定の性状を有するヒドロキシプロピルメチルセルロース特に、40%以上の離水率のヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするバインダーを使用した混合原料から調製したグリーンハニカム体を乾燥することにより、原料粉体の種類によらずに迅速且つ均一なグリーンハニカム体の乾燥

を行うことができることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明によれば、原料粉体にバインダーを混合した混合原料に、媒液、すなわち、水を添加、混練して可塑性混合物とし、この可塑性混合物をハニカム状に成形して、得られたグリーンハニカム体を、熱風乾燥を含む工程により乾燥後、得られた乾燥ハニカム体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される（以下、この方法を単に「第一の態様」ということがある）。

本発明に係る製造方法においては、バインダーの主成分であるヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式（１）で規定される離水率が４０％以上であるものが好ましい。

$$\text{離水率} = (Wb - Wa) / (Wb) \times 100 \quad (1)$$

（但し、式中、 $W a$ は離水後のゲル重量を、 $W b$ は離水前のゲル重量をそれぞれ示す。）

また、バインダーは、更に、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からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有してなるものであってもよい。

また、この製造方法においては、混合原料が、原料粉末を６８～９８重量％、バインダーを２～１５重量％、添加物を０～３０重量％混合してなるものが好ましい。

また、この製造方法においては、乾燥工程が、グリーンハニカム体中の媒液の３５％以上を除去する熱風乾燥による工程を含むことが好ましく、更にマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥による工程を含むことがより好ましい。

また、本発明に係る製造方法においては、原料粉体がＳｉＣを５０％以上含むこと特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される（以下、「第二の態様」ということがある）。

この第二の態様においても、バインダーの主成分であるヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式（１）により規定される離水率が４０％以上であることが好ましい。

$$\text{離水率} = (Wb - Wa) / (Wb) \times 100 \quad (1)$$

(但し、式中、W a は離水後のゲル重量を、W b は離水前のゲル重量をそれぞれ示す。)

また、この態様においても、バインダーは、ヒドロキシプロピルメチルセルロースに加え、更に、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からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有しているものであってもよい。

また、この態様においては、混合原料が、S i Cを50%以上含む原料粉末を68～98重量%、バインダーを2～15重量%、添加物を0～30重量%混合して調製したものが好ましい。

また、この態様においては、グリーンハニカム体の乾燥が、グリーンハニカム体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥による工程を含むことが好ましく、更にマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥による工程を含むことがより好ましい。

また、本発明に係る製造方法においては、原料粉体がS i Cと金属を合計で90%以上含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される(以下、「第三の態様」ということがある)。

第三の態様においても、バインダーの主成分であるヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式(1)で規定される離水率が40%以上のものであることが好ましい。

$$\text{離水率} = (Wb - Wa) / (Wb) \times 100 \quad (1)$$

(但し、式中、W a は離水後のゲル重量を、W b は離水前のゲル重量をそれぞれ示す。)

勿論、この態様においても、バインダーは、ヒドロキシプロピルメチルセルロースに加え、更に、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からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するものであってもよい。

また、この態様においては、混合原料が、S i Cと金属を合計で90%以上含む原料粉末を68～98重量%、バインダーを2～15重量%、添加物を0～30重量%混合してなるものが好ましい。

また、この態様においては、グリーンハニカム体の乾燥が、グリーンハニカム体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥による工程を含むことが好ましく、更にマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥による工程を含むことがより好ましい。

発明を実施するための最良な形態

以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

1. 第一の態様

本発明の第一の態様においては、まず、原料粉体に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするバインダーを混合して混合原料を調製する。

第一の態様で用いられる原料粉体は、無機酸化物、無機炭化物、無機窒化物、無機ホウ化物、半導体等のセラミックス材料の他、これらに金属等を混合したものを含むものである。

原料粉体中に含有させるセラミックス材料としては、例えば、ケイ素、チタン、ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ムライト、コージェライト化原料、チタン酸アルミニウム、サイアロン、カオリン、タルクからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなるもの等を挙げることができる。

これらセラミックス材料は、各種結晶質（例えば、 α 結晶質、 β 結晶質）、及び非晶質のいずれからなるものでもよく、2種以上の晶系が混合するものであってもよい。

原料粉体中に含有させる金属としては、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものを挙げることができ、これら金属は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

また、これら金属は、原料粉体中に、5～80重量%含有させるのが好ましく、10～60重量%含有させるのがより好ましく、20～40重量%含有させるのが特に好ましい。

6

本発明で用いられるバインダーは、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするものである。なお、主成分とは、本発明にかかる製造方法において、所望とする効果を発揮するに十分な量を含むことをいう。

ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とすることにより、特に、熱風乾燥において迅速且つ均一な乾燥を行うことができ、電気伝導性が低いコーゼライトを原料粉体に用いる場合はもちろん、電気伝導性が高いSiC等の原料粉体を用いる場合であっても後述する乾燥工程において迅速且つ均一な乾燥を行うことができ、クラックのない高品質のハニカム構造体を製造することができる。

従って、バインダーとしては、ヒドロキシプロピルメチルセルロースのみからなるもの、上記の効果が発揮できる限り、ヒドロキシプロピルメチルセルロースとその他のメチルセルロース等との混合物のいずれでもよいが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを70重量%以上含有してなるものが好ましく、80重量%以上含有してなるものがより好ましく、90重量%以上含有してなるものが特に好ましい。

70重量%未満であると、後述する熱風乾燥の際に、迅速且つ均一な乾燥を行うことが困難になるため、得られたハニカム構造体にクラックを生じることがある。

また、バインダーの主成分であるヒドロキシプロピルメチルセルロースは、離水率が40%以上であることが好ましい。

離水率が40%未満であると、後述する熱風乾燥による迅速な乾燥が困難となり、乾燥の際にグリーンハニカム体の内部と外部との乾燥収縮の相違による歪が発生して、得られたハニカム構造体にクラックを生じることがある。

ここで、離水率とは、セルロース誘導体の乾燥し易さの指標であり、以下に示す方法により測定したものである。

まず、メチルセルロース1重量%、評価するセルロース誘導体1重量%（総量2重量%）を含有する水溶液を調製し、このセルロース誘導体水溶液50gを密閉容器中で、90℃、1時間加熱した。この際、加熱によりゲル化したセルロース誘導体のゲルの重量を測定し、離水前のゲル重量とする。

次いで、セルロース誘導体のゲルを、網が内部に配設されている別の密封容器

中の網上に静置し、再び90℃、1時間加熱して、ゲルから水分を分離した。加熱により所定量の水分が分離したセルロース誘導体のゲルの重量を測定し、離水後のゲル重量とする。

最後に、得られた離水前後の重量から下記に示した式(1)より離水率を求める。

$$\text{離水率} = (W_b - W_a) / (W_b) \times 100 \quad (1)$$

(但し、式中、 W_a は離水後のゲル重量を、 W_b は離水前のゲル重量をそれぞれ示す。)

離水率40%以上のヒドロキシプロピルメチルセルロースは、例えば、メトキシ置換度を29~30重量%、ヒドロキシプロピル置換度を9~12重量%にすることにより調製することができる。

バインダーとして、ヒドロキシプロピルメチルセルロース以外に使用可能なものとしては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種をヒドロキシプロピルメチルセルロースに混合したものを挙げるができる。

本発明に用いられる混合原料には、必要に応じてその他の添加物を混合することができる。

その他の添加物としては、例えば、結晶成長助剤、後述する媒液への分散を促進するための分散剤、気孔を形成する造孔材等を挙げるができる。

結晶成長助剤としては、例えば、マグネシア、シリカ、イットリア、酸化鉄等を挙げることができ、分散剤としては、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挙げることができ、造孔剤としては、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。

本発明に用いられる混合原料は、原料粉末を68~98重量%、バインダーを2~15重量%、添加物を0~30重量%混合してなるものが好ましく、原料粉末を70~95重量%、バインダーを3~10重量%、添加物を0~25重量%混合してなるものがより好ましく、原料粉末を75~90重量%、バインダーを

3～8重量%、添加物を0～20重量%混合してなるものが特に好ましい。

原料粉体の含有率が、68%未満であると十分に焼結しないことがあり、98%を超えると成形できないことがある。また、バインダーの含有率が、2%未満であると成形できないことがあり、15%を超えると焼成でクラックが入ることがある。また、添加物の含有率が、30%を超えると焼成でクラックが入ることがある。

本発明のハニカム構造体の製造方法では、次いで、前述した混合原料に、所定の水を添加、混練して可塑性混合物とする。

添加する水は、混合原料100重量部に対して、10～40重量部が好ましく、15～35重量部がより好ましく、15～30重量部が特に好ましい。

10重量部未満であると、原料組成物の可塑性が不十分となるため成形が困難となり、40重量部を超えると、原料組成物が流動性を有するに至り、やはり成形が困難となる。

本発明のハニカム構造体の製造方法では、次いで前述の可塑性混合物を、成形してハニカム状のグリーンハニカム体とする。

成形方法について特に制限はないが、量産性の点で、押出し成形が好ましい。

具体的には、例えば、真空土練機で、シリンダー状に成形した後、ラム式押出し成形機でハニカム状に成形すること等を挙げることができる。

本発明のハニカム構造体の製造方法では、次いで、熱風乾燥を含む工程、好ましくは、グリーンハニカム体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥を含む工程によりグリーンハニカム体を乾燥する。

本発明では、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするバインダーを用いているため、熱風乾燥を含む工程（特に、グリーンハニカム体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥を含む工程）の場合であっても、迅速且つ均一な乾燥を行うことができ、迅速且つ低コストでクラックのないハニカム構造体を製造することができる。

乾燥工程は、この他に、例えば、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥からなる群から選ばれる少なくとも1種の工程を含むものであってもよい。

中でも、より迅速な乾燥を行う点からマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥を含むことが好ましい。

本発明のハニカム構造体の製造方法は、最後に、上述の乾燥工程で得られた乾燥ハニカム体を焼成する。

焼成方法については特に制限はなく、通常の方法で行うことができる。

2. 第二の態様

本発明の第二の態様においては、まず、炭化ケイ素（SiC）を50重量%以上含む原料粉体に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするバインダーを混合して混合原料を調製する。

これにより、機械的強度が極めて高い一方で電気伝導性が高くマイクロ波乾燥及び誘電乾燥が困難な炭化ケイ素（SiC）を50重量%以上含む原料粉体を用いてハニカム構造体を製造する場合であっても、後述する様にグリーンハニカム体の乾燥を迅速且つ均一に行うことができる。

第二の態様で用いられる原料粉体には、炭化ケイ素（SiC）の他、ケイ素、チタン、ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ムライト、コージェライト化原料、チタン酸アルミニウム、サイアロン、カオリン、タルクからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなるセラミックス材料を含ませることができる。

また、これらセラミックス材料は、例えば、 α 結晶質、 β 結晶質等の各種結晶質、或いは、非晶質のいずれでもよく、2種以上の晶系が混合するものであってもよい。

この態様に用いられるバインダーは、第一の態様で説明したのと同様であるが、電気伝導性が高い原料粉体を用いるため、離水率が40%以上のヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするのが好ましい。

この態様では、次いで、上述した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、この可塑性混合物をハニカム状に成形して、グリーンハニカム体を得る。

。

これら可塑性混合物の調製方法、成形方法は、第一の製造方法と同様である。

本発明の第二の態様では、次いで、得られたグリーンハニカム体を乾燥する。

グリーンハニカム体の乾燥は、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥からなる群から選ばれる少なくとも1種の工程を含むもので行うことができる。

中でも、グリーンハニカム体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥を含む工程が好ましく、より迅速な乾燥を行う点からマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥を更に含むことがより好ましい。

本発明のこの態様では、最後に、上述の乾燥工程で得られた乾燥ハニカム体を焼成する。

焼成方法については、第一の態様と同様である。

3. 第三の態様

本発明の第三の態様においては、まず、原料粉体がSiCと金属を合計で90%以上含む原料粉体に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするバインダーを混合して混合原料を調製する。

これにより、電気伝導性が特に高くマイクロ波乾燥及び誘電乾燥が困難なSiCと金属とを合計で90%以上含む原料粉体を用いてハニカム構造体を製造する場合であっても、後述する熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥等の各種乾燥を迅速且つ均一に行うことができる。

原料粉体中に含有させる金属としては、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものを挙げることができ、これら金属は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

また、これら金属は、原料粉体中に、5～80重量%含有させるのが好ましく、10～60重量%含有させるのがより好ましく、20～40重量%含有させるのが特に好ましい。

第三の態様で用いられる原料粉体には、SiCと金属の他、例えば、ケイ素、チタン、ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジル

コニウム、ムライト、コーゼライト化原料、チタン酸アルミニウム、サイアロン、カオリン、タルク等からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなるセラミックス材料を含ませることができる。

これらセラミックス材料は、例えば、 α 結晶質、 β 結晶質等の各種結晶質、或いは、非晶質のいずれでもよく、2種以上の晶系が混合するものであってもよい。

第三の態様に用いられるバインダーは、第一の態様で説明したのと同様であるが、電気伝導性が特に高い原料粉体を用いるため、離水率が40%以上のヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするのが好ましい。

本発明の第三の態様では、上記第二の態様と同じように、次いで、上述した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、この可塑性混合物をハニカム状に成形して、グリーンハニカム体を得る。

これら可塑性混合物の調製方法、成形方法は、第一の態様と同様である。

次いで、かくして得られた、グリーンハニカム体を乾燥する。

グリーンハニカム体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥からなる群から選ばれる少なくとも1種の工程を含むもので行うことができる。

中でも、グリーンハニカム体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥を含む工程が好ましく、より迅速な乾燥を行う点からマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥を更に含むことがより好ましい。

本発明の第三の態様では、最後に、上述の乾燥工程で得られた乾燥ハニカム体を焼成する。

焼成方法、焼成条件などについては、第一の態様と同様である。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何等限定されるものではない。

(実施例1)

セラミックス原料として炭化ケイ素(SiC)300kgと、離水率37%の

ヒドロキシプロピルメチルセルロースからなるバインダー 25 kg と、界面活性剤（ラウリン酸カリウム） 1.2 kg とからなる混合原料と、水 85 kg とを、ニーダーで 50 分混練し、真空土練機でシリンダー状に成形した後、ラム式押出し成形機で、直径 150 mm、スリット幅 0.3 mm、セル密度 47 セル/cm² のハニカム状に成形した。得られたグリーンハニカム体を 200 mm の長さで切断した後、1.6 kW のマイクロ波乾燥機で 15 分乾燥した。

その後、熱風乾燥機で約 120℃、2 時間乾燥してグリーンハニカム体中の水分を完全に除去し、乾燥ハニカム体を得た。

（実施例 2～18 及び比較例 1～6）

表 1 及び 2 に示す原料、及びバインダーを用いたこと、並びに表 2 に示す時間でマイクロ波乾燥を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして乾燥ハニカム体を得た。

表 1

バインダー種	バインダー組成物	2%水溶液の20°Cにおける粘度(mPa・s)	メキシル基(wt%)	ヒドロキシプロポキシル基(wt%)	離水率(%)
A	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	29000	28.1	5.7	37
B	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	4000	29.0	9.3	42
C	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	28000	29.5	9.4	46
D	メチルセルロース	8000	28.4	-	25
E	ヒドロキシエチルセルロース	5000	-	-	ゲルにならず 測定不能
F	カルボキシメチルセルロース	700	-	-	ゲルにならず 測定不能

表2

	原料粉体	使用バインダー種	マイクロ波 乾燥時間(分)	マイクロ波 乾燥率(%)	熱風乾燥率(%)	乾燥クラック
実施例1	SiC	A	15	55	45	無し
実施例2	SiC	B	14	50	50	無し
実施例3	SiC	C	16	58	42	無し
実施例4	SiC:70wt%+Si3N4:30wt%	B	12	45	55	無し
実施例5	SiC:50wt%+ガラス:50wt%	A	16	65	35	無し
実施例6	SiC:70wt%+AlN:30wt%	B	14	51	49	無し
実施例7	SiC:70wt%+TiC:30wt%	C	13	48	52	無し
実施例8	SiC:70wt%+ZrC:30wt%	C	14	46	54	無し
実施例9	SiC:70wt%+B4C:30wt%	B	16	59	41	無し
実施例10	SiC:80wt%+Si:20wt%	B	19	63	37	無し
実施例11	SiC:60wt%+Si:40wt%	C	19	55	45	無し
実施例12	SiC:40wt%+Si:60wt%	C	16	47	53	無し
実施例13	SiC:80wt%+Cu:20wt%	C	18	56	44	無し
実施例14	SiC:80wt%+Al:20wt%	C	17	57	43	無し
実施例15	SiC:80wt%+Fe:20wt%	C	17	52	48	無し
実施例16	SiC:80wt%+Ni:20wt%	C	17	51	49	無し
実施例17	コーデライト化原料	C	12	53	47	無し
実施例18	アルミナ	C	10	41	59	無し
比較例1	SiC	D	15	56	44	有り
比較例2	SiC:80wt%+Si:20wt%	D	13	44	56	有り
比較例3	コーデライト化原料	D	17	78	22	無し
比較例4	コーデライト化原料	D	12	55	45	有り
比較例5	コーデライト化原料	E	13	60	40	有り
比較例6	コーデライト化原料	F	12	57	43	有り

コーデライト化原料:カオリン:48wt%+タルク:39wt%+アルミナ:13wt%

(評価方法、及び評価)

1. 評価方法

(1) マイクロ波乾燥率、熱風乾燥率

実施例1～18及び比較例1～6において、押出し成形機で、ハニカム状にしたグリーンハニカム体を200mmの長さで切断した時点で重量(W1)を測定し、次いで、マイクロ波乾燥機で乾燥した時点で重量(W2)を測定し、最後に、熱風乾燥機で完全に乾燥した時点で重量(W3)を測定した。得られた各重量(W1、W2、W3)から下記式(2)及び(3)によりマイクロ波乾燥率、熱風乾燥率を求めた：

マイクロ波乾燥率 = $(W1 - W2) / (W1 - W3) \times 100$ (2)、及び、

熱風乾燥率 = $(W2 - W3) / (W1 - W3) \times 100$ (3)。

(2) クラック発生の有無

熱風乾燥機による乾燥終了後、肉眼により乾燥ハニカム体のクラックの有無を観察した。

2. 評価

バインダーにヒドロキシプロピルメチルセルロースを用いた実施例1～18では、いずれも熱風乾燥率が35%以上であるにもかかわらず、乾燥後の乾燥生形体にクラックは発生しなかった。特に、金属粉末を含有し、電気伝導性が実施例1～9より高い原料粉体を用いた実施例10～16では、離水率が40%以上のヒドロキシプロピルメチルセルロースからなるバインダーB、Cを用いたため、熱風乾燥率が35%以上であるにもかかわらず、乾燥クラックのない乾燥体を得ることができた。

これに対して、バインダーにヒドロキシプロピルメチルセルロースを用いなかった比較例1～6では、セラミックス原料にコーゼライト化原料を用い、マイクロ波乾燥率が78%、熱風乾燥率が22%である比較例2ではクラックが発生

しなかったものの熱風乾燥率が35%以上であるその他の比較例では、いずれもクラックが発生した。

産業上の利用可能性

本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、迅速且つ低コストで、クラックのない高品質のハニカム構造体を製造することができるので、産業上の利用可能性は高いと考えられる。

請求の範囲

1. 原料粉体にバインダーを混合した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、該可塑性混合物をハニカム状に成形して、グリーンハニカム体を得、このものを熱風乾燥を含む工程により乾燥後、得られた乾燥ハニカム体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、

前記バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

2. 前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式(1)に示す離水率を40%以上としたものである請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法：

$$\text{離水率} = (Wb - Wa) / (Wb) \times 100 \quad (1)$$

(但し、式中、Waは離水後のゲル重量を、Wbは離水前のゲル重量をそれぞれ示す。)

3. 前記バインダーが、更に、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。

4. 前記グリーンハニカム体の乾燥が、熱風乾燥により前記グリーンハニカム体中の水分の35%以上を除去する工程を含む請求項1～3のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法。

5. 前記グリーンハニカム体の乾燥が、更にマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥より前記グリーンハニカム体中の水分を除去する工程を含む請求項4に記載のハニカム構造体の製造方法。

6. 前記混合原料が、前記原料粉体を68～98重量%、前記バインダーを2～15重量%、その他添加物を0～30重量%混合してなる請求項1～5のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法。

7. 前記原料粉体がSiCを50%以上含むものであることを特徴とする請求項6に記載のハニカム構造体の製造方法。

8. 前記原料粉体がSiCと金属を合計で90%以上含むことを特徴とする請求項6に記載のハニカム構造体の製造方法。

9. 前記金属が、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでなる請求項8に記載のハニカム構造体の製造方法

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/00, 35/636

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/00~35/22, 35/622~35/636

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

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 59-30761 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 February, 1984 (18.02.84), Claims (Family: none)	1-9
Y	JP 61-31341 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 13 February, 1986 (13.02.86), Claims (Family: none)	1-9
Y	EP 700718 A1 (Corning Incorporated), 13 March, 1996 (13.03.96), Claims; page 4, column 5, lines 33 to 35 & JP 8-253376 A	1-9

☐ 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 document 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
08 August, 2001 (08.08.01)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2001 (21.08.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B35/00, 35/636

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. ⁷ C04B35/00~35/22, 35/622~35/636

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001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	J P 59-30761 A (信越化学工業株式会社) 18. 2 月. 1984 (18. 02. 84), クレーム (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 61-31341 A (松下電器産業株式会社) 13. 2 月. 1986 (13. 02. 86), クレーム (ファミリーなし)	1-9
Y	E P 700718 A1 (CORNING INCORPORATED) 13. 3月. 1996 (13. 03. 96), クレーム, PAGE4, COLUMN5, L33-35 & J P 8-253376 A	1-9

☐ 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

08. 08. 01

国際調査報告の発送日

21.08.01

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)

米田 健志

4 T

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3465