

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2004/018174 A1**

- (51) 国際特許分類: **B28B 11/04**, B01J 35/04 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009182
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 18 日 (18.07.2003)
- (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2002-240853 2002 年 8 月 21 日 (21.08.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, 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, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, 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 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): 平井 貞昭 (HIRAI, Sadaaki) [JP/JP]; 〒467-8530 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).
- 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 MANUFACTURING 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 manufacturing a honeycomb structure wherein a formed article of a honeycomb shape having a plurality of partition walls is manufactured by the use of a body containing a ceramic raw material as a main component, a partition wall reinforcing agent is attached to said plurality of partition walls present in end portions of cell openings on at least one side of the formed article, and then the article is fired, which comprises using, as the partition wall reinforcing agent, a dispersion prepared by admixing a partition wall reinforcing material with a dispersion medium containing an amphipathic liquid compound having both a hydrophilic group and a hydrophobic group as a main component. The method allows the stable manufacture of a honeycomb structure excellent in isostatic strength and erosion resistance, with great improvement of productivity and significant lowering of the production cost thereof.

(57) 要約: セラミックス原料を主成分とした坯土を用いて、複数の隔壁を備えるハニカム状の成形体を作製し、この成形体の少なくとも一方のセル開口端部に存在する複数の隔壁に、隔壁強化材料と親水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分とする分散媒とを混合した隔壁強化剤を付着させた後、焼成する。この方法によれば、生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善しながら、アイソスタティック強度、及び耐エロージョン性に優れるハニカム構造体を安定して得ることができる。

WO 2004/018174 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、及びそれにより得られるハニカム構造体に関する。より詳しくは、1回の焼成で、セル開口端部等に存在する隔壁を強化したハニカム構造体を得られるハニカム構造体の製造方法に関する。

## 背景技術

排ガス浄化用の触媒担体等に広く用いられているハニカム構造体にあっては、年々強化される排ガス規制に対応すべく、より高い浄化性能が求められており、その一方で、低燃費化、高出力化等の要請から、圧力損失の低減も求められている。

このような状況下、ハニカム構造体の隔壁の厚さをいっそう薄くすることで、ハニカム構造体のセル開口端面における開口率を高めて圧力損失を低減し、かつ隔壁の熱容量を低減してエンジン始動後に早期に触媒を活性化させ、浄化性能を向上させる動きが強まっている。

他方、このようなハニカム構造体の薄壁化の進展にともない、排ガス中に混入する種々の異物が、ハニカム構造体のセル開口端部に存在する隔壁に衝突して隔壁が破損するエロージョン現象が、新たな問題となっている。

もっとも、この問題に対しても、既にセル開口端部に存在する隔壁に、他の隔壁部よりも強度を向上させた隔壁強化部を設けたハニカム構造体が提案されており（特開2000-51710公報等）、隔壁強化部を設ける方法についても種々検討されている。

従来、隔壁強化部を設ける方法としては、コージェライト化原料を主成分とするハニカム構造の基材を焼成した後、当該基材のセル開口端部に存在する隔壁に、コージェライト化原料を分散媒に分散させたスラリーを付着させ、その後、乾燥、焼成する方法が知られている（同号公報等）。

しかし、この方法は、長時間を要する焼成工程が、基材の焼成と、隔壁強化部

を設けるための焼成という2段階で必要となり、生産効率、製造コスト等の点で大きな課題を残すものであった。

これに対し、ハニカム構造の基材を焼成する前の成形体の段階で、セル開口端部に存在する隔壁に、隔壁強化材料を分散媒に分散させたスラリーを付着させ、その後、乾燥、焼成することにより、1回の焼成で、基材の焼成と隔壁強化部の形成を行う方法が示唆されている（同号公報）。

しかし、この方法については、現在のところ、焼成前の基材と焼成後の基材における材料組成の相違に関し、具体的な検討は何らなされていないのが現状である（同号公報）。特に、焼成前の基材では、通常、隔壁の強度を向上する等の目的で添加される有機バインダー等が存在しているが、この有機バインダーの多くが、メチルセルロース等の水溶性化合物である点については何ら考慮されていなかった。

このため、隔壁強化材料を水に分散したスラリーを用いて、従来の焼成後に行っていた隔壁強化部形成工程をそのまま焼成前に行ったのでは、有機バインダーが溶解、膨潤して、得られるハニカム構造体の隔壁等に変形を生じてしまい、アイソスタティック強度の低下等により実用に耐え得ないのが現状であった。

一方、タルク等の隔壁強化材料を灯油等の非水溶性分散媒に分散させたスラリーを用いると、隔壁に変形等が発生する問題は解決されるものの、タルク等の隔壁強化材料の分散性が悪く、沈降、凝集し易い為、一定量の隔壁強化材料を安定して隔壁に付着することが困難であった。このため、この製造方法では、形成される隔壁強化部の強度、気孔率等が不均一となり易く、安定して所望の耐エロージョン性を有するハニカム構造体を得られないという問題があった。

本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善しながら、所望のアイソスタティック強度及び耐エロージョン性を有するハニカム構造体を安定して製造することができる製造方法を提供することにある。

## 発明の開示

本発明者は、上述の問題点に鑑みて鋭意検討した結果、隔壁強化剤として、親

水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分とする媒体に隔壁強化材料を分散させた混合液を用いたところ、有機バインダーの溶解、膨潤等を生じることなく、隔壁強化材料の分散性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、セラミックス原料を主成分とした坯土を用いて、複数の隔壁を備えるハニカム状の成形体を作製し、得られた成形体の少なくとも一方のセル開口端部に存在する複数の隔壁に、隔壁強化剤を付着させた後、焼成するハニカム構造体の製造方法であって、隔壁強化剤として、隔壁強化材料を親水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分（「分散性に最も寄与する成分」という意味である。以下同様である。）とする分散媒に混合した分散液を用い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。

本発明においては、両親媒性液状化合物が、非イオン両親媒性液状化合物であることが好ましく、親水性有機基を導入した変性シリコーンオイルであることがより好ましい。

また、当該変性シリコーンオイルとしては、ポリエーテル変性シリコーンオイル、若しくは親水性特殊変性シリコーンオイルの1種、又は混合物が好ましい。

また、本発明においては、隔壁強化材料が、シリカ、マグネシア、タルク、若しくはカオリンの1種又は2種以上の混合物からなるコージェライト融点低下材料であることが好ましい。

また、本発明においては、坯土に、主成分であるセラミックス原料に加え、水溶性有機バインダーを含有させる場合に、特にその効果が大きく、具体的な水溶性有機バインダーとしては、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、及びポリビニルアセタールよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなるものを挙げることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

本発明の製造方法は、セラミックス原料を主成分とした坯土を用いて、複数の

隔壁を備えるハニカム状の成形体を作製し、その成形体の少なくとも一方のセル開口端部に存在する複数の隔壁に、隔壁強化材料を、親水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分とする分散媒に混合した隔壁強化剤を付着し、その後、焼成するものである。

本発明では、1回の焼成により、成形体自体の焼成と、隔壁強化部の形成を同時に行うことができるため、生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善することができる。加えて、隔壁強化剤の分散媒が、親水性有機基を導入した変性シリコーンオイル等の親水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分とするため、隔壁強化剤を隔壁に付着した際に、水溶性有機バインダーが溶解及び膨潤することがなく、セルよれ等の隔壁変形のない所望のアイソスタティック強度を有するハニカム構造体を得られる。

更に、タルク等の隔壁強化材料を、親水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分とする分散媒に混合することで、隔壁強化材料の分散性が非常に高くなり、常に、一定量の隔壁強化材料を安定して各隔壁に付着させることができ、所望の耐エロージョン性を有するハニカム構造体を安定して製造することができる。以下、各工程毎に具体的に説明する。

本発明においては、まず、セラミックス原料を主成分とする坯土を用いて、複数の隔壁を備えるハニカム構造の成形体を作製する。

本発明においては、セラミックス原料について特に制限はなく、例えば、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、アルミナ、ジルコニア、ムライト、コージェライト化原料、チタン酸アルミニウム、及びサイアロンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

本発明においては、必要に応じて他の添加物を坯土に含有させてもよく、例えば、バインダー、結晶成長助剤、分散剤、又は造孔剤等を含有させてもよい。また、バインダーとしては、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、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアセタール等の水溶性有機バインダーを挙げることができる。また、結晶成長助剤としては、例えば、マグネシア、シリ

力、イットリア、又は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、脂肪酸石鹼、又はポリアルコール等を挙げることができる。また、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、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。なお、これら添加物は、目的に応じて1種又は2種以上混合させて含有させることができる。

また、本発明では、既に述べたように隔壁強化剤として、隔壁強化材料を、親水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分とする分散媒に混合したものをを用いるため、隔壁に付着した際に、水溶性有機バインダーが溶解及び膨潤することがなく、セルよれ等の隔壁変形を生じることはない。従って、上記水溶性有機バインダーを坯土に含有させる製造方法に特に好ましく適用することができる。

また、坯土は、通常の方法で作製すればよく、例えば、セラミックス原料に水溶性有機バインダー等の添加物を添加したものに、水等を所定量混合し、必要に応じて他の添加物を加えた後、ニーダー、加圧ニーダー、真空土練機等で混練して得ることができる。

本発明においては、ハニカム状の成形体を作製する方法についても特に制限はないが、量産性に優れる点で、押出成形が好ましく、例えば、ラム式押出成形装置、又は2軸スクリー式連続押出成形装置等の押出成形装置を用いて、押出成形することが好ましい。

また、ハニカム構造体の隔壁厚さ、セル密度、セル形状等についても特に制限はなく、例えば、隔壁厚さを0.05mm以下としても、隔壁に変形を生じさせることなく、所望のハニカム構造体を得ることができる。

次に、本発明においては、焼成前の段階で、得られたハニカム構造の成形体におけるセル開口端部に存在する複数の隔壁に、隔壁強化材料と親水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分とする分散媒とを混合して調製した隔壁強化剤を付着させる。

本発明における隔壁強化材料としては、成形体への付着により、焼成時における成形体構成材料の融点を低下させるもの、又は隔壁表面に更にセラミックスか

らなる層を形成し、隔壁を一般部より厚肉化するもの等を挙げることができる。

また、前者の隔壁強化材料としては、例えば、成形体をコージェライト化原料で作製した場合には、コージェライトの融点を下げる成分であるタルク、シリカ、マグネシア、及びカオリンからなる群から選ばれる少なくとも1種、又はその混合物であって、その組成比が、コージェライト理論組成値と異なるものを挙げることができる。また、後者の隔壁強化材料としては、成形体を構成するセラミックス原料と同一組成の材料を挙げることができる。

他方、本発明における親水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分とする分散媒としては、親水性基の種類によって、例えば、非イオン両親媒性液状化合物、アニオン両親媒性液状化合物、カチオン両親媒性液状化合物、又は両イオン両親媒性液状化合物を主成分とする分散媒を挙げることができる。

中でも、隔壁強化材料の分散性に優れ、水溶性有機バインダーに対して溶解、膨潤等の影響が小さい点で、非イオン両親媒性液状化合物を主成分とする分散媒が好ましい。また、非イオン両親媒性液状化合物としては、親水性基が非イオン性の両親媒性液状化合物が総て含まれるが、中でも、上記の隔壁強化材料の分散性と水溶性有機バインダーに対する影響力という観点から、親水性有機基を導入（置換、付加等の総ての導入態様を含む。）した変性シリコーンオイルが好ましい。

ここで、「変性シリコーンオイル」とは、ジアルキルシリコーンオイルのアルキル基の一部に他の有機基を付加したもの、又は当該アルキル基の一部を置換したものをいい、本発明においては、親水性有機基の1種、又は2種以上をシリコーンオイルのアルキル基の一部に付加した構造のもの、又は当該親水性有機基の1種、又は2種以上で、アルキル基の一部を置換した構造のものをいう。

本発明において用いられる親水性有機基を導入した変性シリコーンオイルとしては、 $C_2H_4O-$ 、 $C_3H_6O-$ 等のアルコキシル基をシリコーンオイルのアルキル基の一部に付加、若しくは当該アルコキシル基でアルキル基の一部を置換した構造を有する（ポリ）エーテル変性シリコーンオイル、シリコーンオイルのアルキル基の一部をアミノアルキル基で置換した構造を有するアミノ変性シリコーンオイル、シリコーンオイルのアルキル基の一部をカルボキシル基で置換した構造

を有するカルボキシル変性シリコーンオイル、及び $C_2H_4O-$ 、 $C_3H_6O-$ 等のアルコキシル基をシリコーンオイルのアルキル基の一部に付加、若しくは当該アルコキシル基でアルキル基の一部を置換するとともに、更に、シリコーンオイルのアルキル基の一部をアミノアルキル基、エポキシ基、脂肪酸エステル、又はスルホン酸ナトリウムの少なくとも1種で置換若しくは付加した構造を有する親水性特殊変性シリコーンオイルからなる群より選ばれる1種又は2種以上を含むものが好ましい。

なお、シリコーンオイルを構成する「アルキル基」の代表例としては、メチル基を挙げることができ、その他のものとして、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、又はブチル基等を挙げることができる。

本発明においては、これら変性シリコーンオイルの中でも、分散性及び水溶性有機バインダーに対する非溶解性等で特に優れる、ポリエーテル変性シリコーンオイル、及び親水性特殊変性シリコーンオイルからなる群から選ばれる少なくとも1種、又はその混合物が特に好ましい。

本発明において、上記変性シリコーンオイルは、前述した分散媒に求められる両特性の点で、HLB（親水性・親油性バランス）が8～16の範囲のものが好ましく、HLB（親水性・親油性バランス）が10～14の範囲のものがより好ましく、HLB（親水性・親油性バランス）が11～13の範囲のものが特に好ましい。

また、分散媒の粘度が大きいと最終的に調製される隔壁強化剤の粘度も大きくなり、隔壁に隔壁強化剤を均一に付着させることが困難になるので、分散媒自体の絶対粘度は、1～1000 mPa・sが好ましく、10～300 mPa・sがより好ましい。

本発明における分散媒は、主成分たる両親媒性液状化合物のみで構成してもよいが、その他の成分として、例えば、結合剤、分散剤、消泡剤、又は希釈剤等を含有させることもできる。

また、本発明における隔壁強化剤は、隔壁強化剤を隔壁に効率的に均一の厚さで付着するためには、絶対粘度が1～10000 mPa・sのものが好ましく、10～1000 mPa・sのものがより好ましい。

本発明において隔壁強化剤を隔壁へ付着する際には、隔壁強化剤中にハニカム構造体をセル開口端面から所望の高さまで浸漬して行うことが、簡単に総ての隔壁に均一に隔壁強化剤を付着することができ、しかも隔壁強化部を設ける領域を任意にコントロールすることが容易な点で好ましい。但し、均一に隔壁強化剤を付着するためには、浸漬後、過剰に付着した隔壁強化剤を圧縮空気等により、除去することが好ましい。なお、スプレー塗布でも隔壁強化剤の均質塗布は可能であるが、隔壁強化部を設ける領域を任意にコントロールすることが難しい。

次に、本発明においては、隔壁強化剤を付着したハニカム構造の基材を、1回の焼成工程により、基材の焼成と隔壁強化部の形成を同時に行う。

本発明においては、焼成に際して、隔壁強化剤を付着した成形体を予め乾燥しておくことが好ましく、乾燥方法としては、送風乾燥、熱風乾燥、又はマイクロ波乾燥等を挙げることができる。

また、焼成する際の条件については、基材及び隔壁強化剤の種類により適宜所望の条件を選択することが好ましく、例えば、成形体がコージェライト化材料を主成分とし、隔壁強化剤が、隔壁強化材料としてタルク等の融点低下成分を含有する場合は、1300～1500℃で焼成すればよい。

以上、本発明の製造方法について各工程毎に説明したが、本発明の製造方法は、アイソスタティック強度、及び耐エロージョン性に優れるハニカム構造体を、安定して製造することができるものである。また、このような高精度の製造方法ながらも、1回の焼成工程でハニカム構造体の製造を可能としており、高生産性及び製品の大幅な低コスト化を達成できるものである。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、各実施例及び各比較例で得られたハニカム構造体について、以下のようにして評価した。

#### (1) 隔壁強化部における気孔率の平均値及び標準偏差

各実施例及び各比較例により得られたハニカム構造体各10個について、その隔壁強化部を、ハニカム構造体端面のほぼ全面である70cm<sup>2</sup>の範囲で切出し測定用試料とした。次いで、各試料について水銀ポロシメーターにより細孔容積を測定し、コージェライトの真比重を2.52g/ccとして、各隔壁強化部全体

の気孔率を算出するとともに、各実施例及び各比較例により得られた10個のハニカム構造体における気孔率の平均値及び標準偏差を求めた。

## (2) アイソスタティック強度

ハニカム構造体と同径の金属製の板で、ハニカム構造体の両端部を覆い、更に、ハニカム構造体と同径のゴムチューブで、ハニカム構造体全体の外周部を覆って、ハニカム構造体に、圧媒である水が入らないように密閉した。

次に、この状態で、ハニカム構造体を水中に沈め、ハニカム構造体が破損するまで水圧を上昇させ、破損した水圧値をアイソスタティック強度として評価した。なお、評価は、各実施例及び各比較例で得られたハニカム構造体5個について行った。

## (3) 隔壁強化材料の沈降開始時間

各実施例及び各比較例で用いた隔壁強化剤200ccをメスシリンダーに入れた後、放置して、隔壁強化材料と分散媒が分離開始（隔壁強化材料の沈降開始）する時間を目視観察し、評価した。

## (4) 隔壁強化剤付着後における成形体の破壊強度

各実施例及び各比較例で用いた隔壁強化剤中に、12mm×12mm×12mmのブロック状に切り出したハニカム成形体を1分間浸漬した直後、圧縮試験機を用いて、複数の隔壁に対する直角方向より荷重を加え、ハニカム成形体の破壊強度を評価した。なお、測定は、ブロック状に切り出したハニカム成形体各5個について実施し、平均値を算出した。

### (実施例1)

コージェライト化原料からなるセラミックス原料100重量部に対して、メチルセルロース8重量部、ラウリン酸カリ石鹼0.5重量部、ポリエーテル2重量部、水28重量部を混合したものを、連続押出し成形機に投入し、ハニカム状の成形体を作製した。

次に、ポリエーテル変性シリコンオイル（信越化学工業株式会社製、商品名：KF618、HLB：11、絶対粘度：20mPa・s）からなる分散媒85質量%に、SiO<sub>2</sub>15質量%混合して隔壁強化剤を調製し、当該隔壁強化剤に、得られた成形体を、セル開口端面から軸方向に5mmの深さで浸漬して、成形

体のセル開口端部に存在する隔壁に隔壁強化剤を付着させた。また、その直後、室温の圧縮空気を送風して、過剰に付着した隔壁強化剤を排除した。

次に、セル開口端部に存在する隔壁に隔壁強化剤を付着させたハニカム構造の基材を、 $1400^{\circ}\text{C}$ で4時間焼成して、隔壁厚さ $50\mu\text{m}$ 、直径 $100\text{mm}$ 、高さ $100\text{mm}$ で、四角セルを $140\text{セル}/\text{cm}^2$ の密度で有する、開口率 $88\%$ の円柱状のハニカム構造体（焼成体）を製造した。

#### （実施例2）

隔壁強化剤の分散媒として、絶対粘度の異なるポリエーテル変性シリコーンオイル（信越化学工業株式会社製、商品名：KF355A、HLB：12、絶対粘度： $140\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ハニカム構造体を製造した。

#### （比較例1）

隔壁強化剤の分散媒として水を用い、分散剤としてアルキルアセタール化ポリビニルアルコール（積水化学工業株式会社製、商品名：エレックKW-3）を分散媒 $100$ 質量部に対して $0.5$ 質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして、ハニカム構造体を製造した。

#### （比較例2）

隔壁強化剤の分散媒として灯油を用い、分散剤としてポリオキシアルキレン基高分子（日本油脂株式会社製、商品名：マリアリムAKM-0531）を分散媒 $100$ 質量部に対して $0.5$ 質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして、ハニカム構造体を製造した。

#### （評価）

各実施例及び各比較例の何れの製造方法でも、得られたハニカム構造体の隔壁強化部で、平均気孔率が $20.9\sim 21.2\%$ となり、一般部の気孔率 $28\%$ に比較して約 $7\%$ 気孔率が低下していた。

但し、隔壁強化剤として、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）粉末を水に分散したものを用いた比較例1の製造方法では、得られたハニカム構造体の隔壁に、肉眼ではっきり確認できる程度の著しい変形が認められ、焼成前の成形体の破壊強度が $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下、焼成後のハニカム構造体（焼成体）のアイソスタティック強度

が、 $5 \text{ kg/cm}^2$ 以下と何れも極めて小さかった。また、水に分散したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 粉末の沈降開始時間が約25分と早く、10個のハニカム構造体間で、隔壁強化部における平均気孔率の標準偏差が0.84%とばらつきが大きかった。

また、隔壁強化剤として、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 粉末を灯油に分散したものを用いた比較例2の製造方法では、隔壁の変形は認められず、ハニカム構造体（焼成体）のアイソスタティック強度についても実用上問題のない強度が得られた。但し、灯油に分散したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 粉末の沈降開始時間が1分以下と非常に早く、ハニカム構造体（焼成体）間における隔壁強化部の平均気孔率の標準偏差が1.46%と、ばらつきが非常に大きかった。

これに対して、隔壁強化剤として、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 粉末をポリエーテル変性シリコーンオイルに分散したものを用いた実施例1、2の製造方法では、隔壁の変形がなく、隔壁強化剤を付着した成形体の破壊強度が $7 \text{ kg/cm}^2$ 以上、焼成後のハニカム構造体（焼成体）のアイソスタティック強度が、 $22 \text{ kg/cm}^2$ 以上と実用上全く問題はなかった。また、ポリエーテル変性シリコーンオイルに分散したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 粉末の沈降開始時間は、約55分と非常に遅く、ハニカム構造体（焼成体）間における隔壁強化部の気孔率の標準偏差が0.42%以下と、ばらつきが極めて小さかった。各実施例及び各比較例について、用いた隔壁強化剤及び評価結果を表1にまとめて示す。

(表 1)

|       | 隔壁強化剤の主な組成                                         | 隔壁強化部の気孔率 (%)<br>n=10 |      |      |      | アイソスタテ<br>イック強度の<br>平均値<br>(kg/cm <sup>2</sup> )<br>n=5 | 隔壁強化材料の<br>沈降開始時間 | 成形体の破壊強度<br>の平均値<br>(kg/cm <sup>2</sup> )<br>n=5 |
|-------|----------------------------------------------------|-----------------------|------|------|------|---------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------|
|       |                                                    | 平均値                   | 最大値  | 最小値  | 標準偏差 |                                                         |                   |                                                  |
| 実施例 1 | KF618 <sup>*1</sup> (85%) /SiO <sub>2</sub> (15%)  | 20.9                  | 21.4 | 20.5 | 0.33 | 23.5                                                    | 約 55 分            | 7.0                                              |
| 実施例 2 | KF355A <sup>*2</sup> (85%) /SiO <sub>2</sub> (15%) | 20.9                  | 21.7 | 20.4 | 0.42 | 22.2                                                    | 約 60 分            | 7.5                                              |
| 比較例 1 | 水 <sup>*3</sup> (85%) /SiO <sub>2</sub> (15%)      | 20.9                  | 22.0 | 19.9 | 0.84 | 5.0 以下                                                  | 約 25 分            | 0.5 以下                                           |
| 比較例 2 | 灯油 <sup>*4</sup> (85%) /SiO <sub>2</sub> (15%)     | 21.2                  | 23.5 | 19.2 | 1.46 | 22.9                                                    | 1 分以下             | 7.0                                              |

\*1 : KF618 は、ポリエーテル変性シリコーンオイル (信越化学工業株式会社製) /HLB11 である。  
\*2 : KF355A は、ポリエーテル変性シリコーンオイル (信越化学工業株式会社製) /HLB12 である。  
\*3 : 分散剤として、アルキルアセタール化ポリビニルアルコール (積水化学工業株式会社製 イソック KW-3) を、水 100 質量部に対して 0.5 質量部を含有している。  
\*4 : 分散剤として、ポリオキシアルキレン基高分子 (日本油脂株式会社製 マリウム AKM-0531) を、灯油 100 質量部に対して 0.5 質量部を含有している。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善しながら、アイソスタティック強度、及び耐エロージョン性に優れるハニカム構造体を安定して得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. セラミックス原料を主成分とした坯土を用いて、複数の隔壁を備えるハニカム状の成形体を作製し、該成形体の少なくとも一方のセル開口端部に存在する該複数の隔壁に、隔壁強化剤を付着させた後、焼成するハニカム構造体の製造方法であって、

該隔壁強化剤として、隔壁強化材料を、親水基と疎水基の両方を有する両親媒性液状化合物を主成分とする分散媒に混合した分散液を用いることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

2. 前記両親媒性液状化合物が、非イオン両親媒性液状化合物である請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。

3. 前記両親媒性液状化合物が、親水性有機基を導入した変性シリコーンオイルである請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。

4. 前記変性シリコーンオイルが、ポリエーテル変性シリコーンオイル、及び親水性特殊変性シリコーンオイルからなる群から選ばれる少なくとも1種、又はその混合物である請求項3に記載のハニカム構造体の製造方法。

5. 前記隔壁強化材料が、シリカ、マグネシア、タルク、及びカオリンからなる群から選ばれる少なくとも1種、又はその混合物からなるコージェライト融点低下材料である請求項1～4のいずれか一項に記載のハニカム構造体の製造方法。

6. 前記セラミックス原料を主成分とした坯土が、水溶性有機バインダーを含有する請求項1～5のいずれか一項に記載のハニカム構造体の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B28B11/04, B01J35/04

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> B28B11/04, B01J35/04, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, A      | WO 03/24893 A1 (NGK Insulators, Ltd.),<br>27 March, 2003 (27.03.03),<br>Claims<br>& JP 2003-95768 A<br>Claims          | 1-6                   |
| P, A      | JP 2003-145523 A (NGK Insulators, Ltd.),<br>20 May, 2003 (20.05.03),<br>Claims<br>(Family: none)                       | 1-6                   |
| A         | US 6242072 B1 (DENSO CORP.),<br>05 June, 2001 (05.06.01),<br>Claims<br>& JP 2000-51710 A<br>Claims<br>& DE 19925391 A1 | 1-6                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document 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  
09 October, 2003 (09.10.03)

Date of mailing of the international search report  
28 October, 2003 (28.10.03)

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. <sup>7</sup> B28B11/04, B01J35/04                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                    |                                                        |
| 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. <sup>7</sup> B28B11/04, B01J35/04, F01N3/28                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                    |                                                        |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                    |                                                        |
| 日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2003年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2003年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2003年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                    |                                                        |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                    |                                                        |
| WPI                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                    |                                                        |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                    |                                                        |
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号                                       |
| P, A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | WO 03/24893 A1 (日本碍子株式会社) 2003. 03. 27, 特許請求の範囲 & JP 2003-95768 A, 特許請求の範囲                         | 1-6                                                    |
| P, A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | JP 2003-145523 A (日本碍子株式会社) 2003. 05. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                                        | 1-6                                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 6242072 B1 (DENSO CORPORATION) 2001. 06. 05, CLAIMS & JP 2000-51710 A, 特許請求の範囲 & DE 19925391 A1 | 1-6                                                    |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                    |                                                        |
| 国際調査を完了した日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 09. 10. 03                                                                                         | 国際調査報告の発送日                                             |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号 100-8915<br>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)<br>塩見 篤史<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3465 |