

## (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11月26日(26.11.2009)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2009/141898 A1

(51) 国際特許分類:  
*B01J 35/04* (2006.01)      *F01N 3/02* (2006.01)  
*C04B 41/85* (2006.01)

〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北事業所内 Gifu (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059285

(74) 代理人: 伊東 忠彦(ITOH, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 恵比寿ガーデンプレイスタワー32階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2008年5月20日(20.05.2008)

(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.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(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,

(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

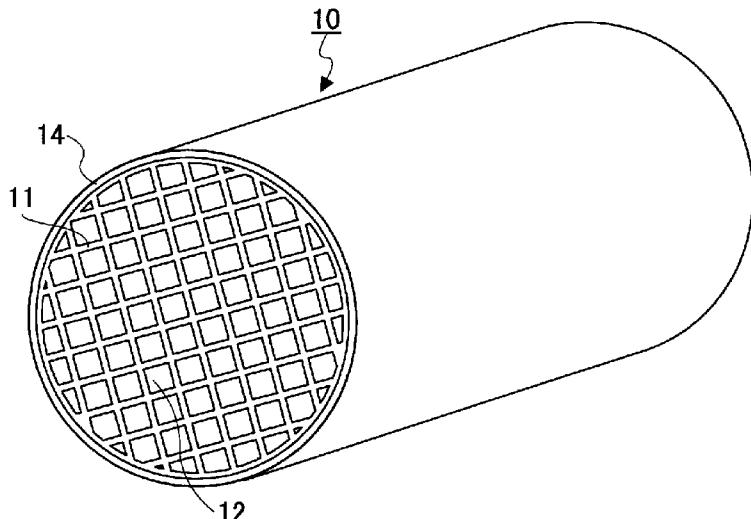
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大野 一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北事業所内 Gifu (JP). 国枝 雅文 (KUNIEDA, Masafumi) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北事業所内 Gifu (JP). 井戸 貴彦 (IDO, Takahiko) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体

[図1]



(57) Abstract: A honeycomb structure comprising a honeycomb unit containing inorganic particles and an inorganic binder and having multiple through-holes laid parallelly in the longitudinal direction thereof with a partition wall interposed therebetween and, provided on the periphery thereof, a coat layer. The coat layer has a specific heat capacity whose ratio to the specific heat capacity of the honeycomb unit is 1.0 or less.

(57) 要約: 本発明のハニカム構造体は、無機粒子と、無機バインダとを含み、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニットを有し、外周にコート層を有するハニカム構造体であつて、ハニカムユニットの比熱容量に対するコート層の比熱容量の比が1.0以下である。

WO 2009/141898 A1



PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, 添付公開書類:  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

## 明細書

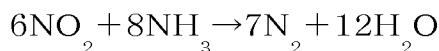
### ハニカム構造体

### 技術分野

[0001] 本発明は、ハニカム構造体に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、自動車の排ガスを浄化するシステムの一つとして、アンモニアを用いて、NO<sub>x</sub>を窒素と水に還元するSCR(Selective Catalytic Reduction)システムが知られている(下記参照)。



また、SCRシステムにおいて、アンモニアを吸着する材料として、ゼオライトが知られている。

[0004] 一方、特許文献1には、ハニカムユニットが無機粒子と、無機纖維及び／又はウイスカを含んでなり、無機粒子は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ムライト及びゼオライトからなる群より選択される一種以上であるハニカム構造体が開示されている。

特許文献1:国際公開第06/137149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

[0005] しかしながら、無機粒子を含むハニカム構造体は、強度を大きくするために、外周コート層を形成すると、ライトオフ温度が上昇するという問題がある。

[0006] 本発明は、上記の従来技術が有する問題に鑑み、外周コート層を形成した場合に、ライトオフ温度の上昇を抑制することが可能なハ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] 本発明のハニカム構造体は、無機粒子と、無機バインダとを含み、複数の貫通孔が

隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニットを有し、外周にコート層を有するハニカム構造体であつて、ハニカムユニットの比熱容量に対するコート層の比熱容量の比が1.0以下である。なお、ハニカムユニットにおける比熱容量とは、見掛けの体積当たりの熱容量を意味し、コート層の比熱容量とは、単位体積当たりの熱容量を意味する。

- [0008] また、上記の無機粒子は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、ムライト及びこれらの前駆体並びにゼオライトからなる群より選択される一種以上であることが望ましい。
- [0009] また、上記のハニカムユニットは、見掛けの体積当たりの上記のゼオライトの含有量が230g/L以上270g/L以下であることが望ましい。なお、ハニカムユニットの見掛けの体積は、貫通孔を含む体積を意味する。
- [0010] また、上記のゼオライトは、 $\beta$ 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及びゼオライトLからなる群より選択される一種以上であることが望ましい。
- [0011] また、上記のゼオライトは、アルミナに対するシリカのモル比が30以上50以下であることが望ましい。
- [0012] また、上記のゼオライトは、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag及びVからなる群より選択される一種以上でイオン交換されていることが望ましい。
- [0013] また、上記のゼオライトは、二次粒子を含み、二次粒子の平均粒径が0.5  $\mu$ m以上1.0  $\mu$ m以下であることが望ましい。
- [0014] また、上記の無機バインダは、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト及びアタパルジャイトからなる群より選択される一種以上に含まれる固形分であることが望ましい。
- [0015] また、上記のハニカムユニットは、無機纖維をさらに含むことが望ましく、無機纖維は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム及びホウ酸アルミニウムからなる群より選択される一種以上であることが望ましい。
- [0016] また、上記のハニカムユニットは、上記の長手方向に垂直な断面の開口率が50%以上65%以下であることが望ましい。

[0017] また、上記のハニカム構造体は、複数の上記のハニカムユニットが接着層を介して接着されていることが望ましい。

### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、外周コート層を形成した場合に、ライトオフ温度の上昇を抑制することが可能なハニカム構造体を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明のハニカム構造体の一例を示す斜視図である。

[図2A]本発明のハニカム構造体の他の例を示す斜視図である。

[図2B]図2Aのハニカムユニットを示す斜視図である。

[図3]ライトオフ温度の測定方法を説明する図である。

[図4]ハニカムユニットの比熱容量Aに対する外周コート層の比熱容量Bの比B/Aに対するライトオフ温度の関係を示すグラフである。

### 符号の説明

[0020] 10、20 ハニカム構造体11 ハニカムユニット12 貫通孔13 接着層14

外周コート層

100 ディーゼルエンジン

200、500 DOC

300 DPF

400 SCR

### 発明を実施するための最良の形態

[0021] 次に、本発明を実施するための最良の形態を図面と共に説明する。

[0022] 図1に、本発明のハニカム構造体の一例を示す。ハニカム構造体10は、ゼオライトと、無機バインダとを含み、複数の貫通孔12が隔壁を隔てて長手方向に並設された单一のハニカムユニット11の外周面に外周コート層14が形成されている。このとき、ハニカムユニット11の比熱容量に対する外周コート層14の比熱容量の比が1.0以下である。これにより、ライトオフ温度の上昇を抑制することができる。なお、ハニカム構造体10は、SCRシステム(例えば、尿素SCRシステム)に適用するこ

とができる。

- [0023] ハニカムユニット11の比熱容量に対する外周コート層14の比熱容量の比が0.7以上であることが好ましい。この比が0.7未満であると、ハニカムユニット11と外周コート層14の間に発生する熱応力によって亀裂が生じることがある。
- [0024] ハニカムユニット11は、比熱容量が335～375J/L/Kであることが好ましい。ハニカムユニット11の比熱容量が335J/L/K未満であると、ハニカムユニット11の温度がゼオライトの死活温度まで上昇することがあり、375J/L/Kを超えると、ライトオフ温度が上昇することがある。
- [0025] 外周コート層14は、比熱容量が270～370J/L/Kであることが好ましい。外周コート層14の比熱容量が335J/L/K未満であると、外周コート層14の温度がゼオライトの死活温度まで上昇することがあり、375J/L/Kを超えると、ライトオフ温度が上昇することがある。
- [0026] ハニカムユニット11は、見掛けの体積当たりのゼオライトの含有量が230～270g/Lであることが好ましい。ハニカムユニット11の見掛けの体積当たりのゼオライトの含有量が230g/L未満であると、十分なNOxの浄化率を得るためにハニカムユニット11の見掛けの体積を大きくしなければならないことがあり、270g/Lを超えると、ハニカムユニット11の強度が不十分になることがある。
- [0027] ゼオライトとしては、特に限定されないが、 $\beta$ 型ゼオライト、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、ゼオライトL等が挙げられ、二種以上併用してもよい。
- [0028] また、ゼオライトは、アルミナに対するシリカのモル比が30～50であることが好ましい。
- [0029] さらに、ゼオライトは、アンモニアの吸着能を大きくするために、イオン交換されてもよい。イオン交換されるカチオン種としては、特に限定されないが、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag、V等が挙げられ、二種以上併用してもよい。イオン交換量は、1.0～10.0重量%であることが好ましく、1.0～5.0重量%が特に好ましい。イオン交換量が1.0重量%未満であると、イオン交換によるアンモニアの吸着能の変化が不十分となることがあり、10.0重量%を超えると、熱を加えた際に、構造的に不安

定になることがある。なお、ゼオライトをイオン交換する際には、カチオンを含有する水溶液中にゼオライトを浸漬すればよい。

- [0030] また、ゼオライトは、二次粒子を含むことが好ましく、ゼオライトの二次粒子の平均粒径が0.5~10 $\mu$ mであることが好ましい。ゼオライトの二次粒子の平均粒径が0.5 $\mu$ m未満であると、無機バインダを多量に添加する必要があり、その結果、押出成形しにくくなることがあり、10 $\mu$ mを超えると、ゼオライトの比表面積が低下して、NOxの浄化率が低下することがある。
- [0031] さらに、ハニカムユニット11は、強度を向上させるために、ゼオライトを除く無機粒子をさらに含有してもよい。ゼオライトを除く無機粒子としては、特に限定されないが、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、ムライト及びこれらの前駆体等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナ、ジルコニアが特に好ましい。
- [0032] ゼオライトを除く無機粒子は、平均粒径が0.5~10 $\mu$ mであることが好ましい。この平均粒径が0.5 $\mu$ m未満であると、無機バインダを多量に添加する必要があり、その結果、押出成形しにくくなることがあり、10 $\mu$ mを超えると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が不十分になることがある。なお、ゼオライトを除く無機粒子は、二次粒子を含んでいてもよい。
- [0033] また、ゼオライトの二次粒子の平均粒径に対するゼオライトを除く無機粒子の二次粒子の平均粒径の比が1以下であることが好ましく、0.1~1がさらに好ましい。この比が1を超えると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が不十分になることがある。
- [0034] ハニカムユニット11は、ゼオライトを除く無機粒子の含有量が3~30重量%であることが好ましく、5~20重量%がさらに好ましい。この含有量が3重量%未満であると、ハニカムユニット11の強度が低下することがあり、30重量%を超えると、ハニカムユニット11中のゼオライトの含有量が低下して、NOxの浄化率が低下することがある。
- [0035] 無機バインダとしては、特に限定されないが、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、アタパルジャイト等に含まれる固形分が挙げられ、二種以上併用してもよい。
- [0036] ハニカムユニット11は、無機バインダの含有量が5~30重量%であることが好ましく

、10～20重量%がさらに好ましい。無機バインダの含有量が5重量%未満であると、ハニカムユニット11の強度が低下することがあり、30重量%を超えると、成形が困難になることがある。

[0037] ハニカムユニット11は、強度を向上させるために、無機纖維をさらに含むことが好ましい。

[0038] 無機纖維としては、ハニカムユニット11の強度を向上させることが可能であれば、特に限定されないが、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、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等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0039] 無機纖維は、アスペクト比が2～1000であることが好ましく、5～800がさらに好ましく、10～500が特に好ましい。アスペクト比が2未満であると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が小さくなることがある。一方、アスペクト比が1000を超えると、押出成形等の成形時に金型に目詰まり等が発生することがあり、また、成形時に無機纖維が折れて、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が小さくなることがある。

[0040] ハニカムユニット11は、無機纖維の含有量が3～50重量%であることが好ましく、3～30重量%がさらに好ましく、5～20重量%が特に好ましい。無機纖維の含有量が3重量%未満であると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が小さくなることがあり、50重量%を超えると、ハニカムユニット11中のゼオライトの含有量が低下して、NOxの浄化率が低下することがある。

[0041] ハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の開口率が50～65%であることが好ましい。開口率が50%未満であると、ゼオライトがNOxの浄化に有効に使用されなくなることがあり、65%を超えると、ハニカム構造体10の強度が不十分となることがある。

[0042] ハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の貫通孔12の密度が15. 5～124個/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、31～93個/cm<sup>2</sup>がさらに好ましい。貫通孔12の密度が15. 5個/cm<sup>2</sup>未満であると、排ガスとゼオライトが接触しにくくなつて、ハニカムユニット11のNOx浄化能が低下することがあり、124個/cm<sup>2</sup>を超えると、ハニカムユニット11の圧力損失が増大することがある。

- [0043] ハニカムユニット11の貫通孔12を隔てる隔壁は、厚さが0.10～0.50mmであることが好ましく、0.15～0.35mmさらに好ましい。隔壁の厚さが0.10mm未満であると、ハニカムユニット11の強度が低下することがあり、0.50mmを超えると、排ガスが隔壁の内部まで浸透しにくくなつて、ゼオライトがNOxの浄化に有効に使用されないことがある。
- [0044] 外周コート層14は、厚さが0.1～2mmであることが好ましい。外周コート層14の厚さが0.1mm未満であると、ハニカム構造体10の強度を向上させる効果が不十分になることがあり、2mmを超えると、ハニカム構造体10の単位体積当たりのゼオライトの含有量が低下して、ハニカム構造体10のNOx浄化能が低下することがある。
- [0045] ハニカム構造体10は、円柱状であるが、本発明のハニカム構造体の形状としては、特に限定されず、角柱状、楕円柱状等が挙げられる。
- [0046] さらに、貫通孔12の形状は、四角柱状であるが、本発明において、貫通孔の形状としては、特に限定されず、三角柱状、六角柱状等が挙げられる。
- [0047] 次に、ハニカム構造体10の製造方法の一例について説明する。まず、ゼオライト及び無機バインダを含み、必要に応じて、ゼオライトを除く無機粒子、無機纖維等をさらに含む原料ペーストを用いて押出成形等の成形を行い、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された生のハニカム成形体を作製する。これにより、焼成温度を低くしても、十分な強度を有する円柱状のハニカムユニット11が得られる。
- [0048] なお、無機バインダは、原料ペースト中に、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、アタパルジャイト等として添加されており、二種以上併用されていてもよい。
- [0049] また、原料ペーストには、有機バインダ、分散媒、成形助剤等を、必要に応じて、適宜添加してもよい。
- [0050] 有機バインダとしては、特に限定されないが、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、エポキシ樹脂等が挙げられ、二種以上併用してもよい。なお、有機バインダの添加量は、ゼオライト、ゼオライトを除く無機粒子、無機纖維及び無機バインダの総重量に対して、1～10%であることが好ましい。

- [0051] 分散媒としては、特に限定されないが、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、二種以上併用してもよい。
- [0052] 成形助剤としては、特に限定されないが、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、二種以上併用してもよい。
- [0053] 原料ペーストを調製する際には、混合混練することが好ましく、ミキサー、アトライタ等を用いて混合してもよく、ニーダー等を用いて混練してもよい。
- [0054] 次に、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、凍結乾燥機等の乾燥機を用いて、得られたハニカム成形体を乾燥する。
- [0055] さらに、得られたハニカム成形体を脱脂する。脱脂条件は、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ことができるが、400°Cで2時間であることが好ましい。
- [0056] 次に、得られたハニカム成形体を焼成することにより、円柱状のハニカムユニット11が得られる。焼成温度は、600～1200°Cであることが好ましく、600～1000°Cが特に好ましい。焼成温度が600°C未満であると、焼結が進行せず、ハニカム構造体10の強度が低くなることがあり、1200°Cを超えると、焼結が進行しすぎて、ゼオライトの反応サイトが減少することがある。
- [0057] 次に、円柱状のハニカムユニット11の外周面に外周コート層用ペーストを塗布し、乾燥固化する。外周コート層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダ及び無機粒子の混合物、無機バインダ及び無機纖維の混合物、無機バインダ、無機粒子及び無機纖維の混合物等が挙げられる。
- [0058] また、外周コート層用ペーストは、有機バインダを含有してもよい。有機バインダとしては、特に限定されないが、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、二種以上併用してもよい。
- [0059] 外周コート層用ペーストは、造孔剤を含有してもよい。造孔剤としては、特に限定されないが、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、グラファイト等が挙げられ、二種以上併用してもよい。また、バルーンとしては、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。

- [0060] 本発明においては、有機バインダや造孔剤を用いることにより、外周コート層14の比熱容量を調整することができる。
- [0061] 次に、外周コート層用ペーストが塗布されたハニカムユニット11の集合体を乾燥固化することにより、円柱状のハニカム構造体10が得られる。このとき、外周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は、脱脂することが好ましい。脱脂条件は、有機物の種類や量によって適宜選択することができるが、700°Cで20分間であることが好ましい。
- [0062] 図2A及び図2Bに、本発明のハニカム構造体の他の例を示す。なお、ハニカム構造体20は、複数の貫通孔12が隔壁を隔てて長手方向に並設された单一のハニカムユニット11が接着層13を介して複数個接着されている以外は、ハニカム構造体10と同様である。
- [0063] ハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の断面積が5～50cm<sup>2</sup>であることが好ましい。断面積が5cm<sup>2</sup>未満であると、ハニカム構造体10の比表面積が低下すると共に、圧力損失が増大する THERE があり、断面積が50cm<sup>2</sup>を超えると、ハニカムユニット11に発生する熱応力に対する強度が不十分になることがある。
- [0064] ハニカムユニット11を接着させる接着層13は、厚さが0.5～2mmであることが好ましい。接着層13の厚さが0.5mm未満であると、接着強度が不十分になることがある。一方、接着層13の厚さが2mmを超えると、ハニカム構造体10の比表面積が低下すると共に、圧力損失が増大する THERE がある。
- [0065] また、ハニカムユニット11は、四角柱状であるが、本発明において、ハニカムユニットの形状としては、特に限定されず、ハニカムユニット同士を接着しやすい形状であることが好ましく、例えば、六角柱状等が挙げられる。
- [0066] 次に、ハニカム構造体20の製造方法の一例について説明する。まず、ハニカム構造体10と同様にして、四角柱状のハニカムユニット11を作製する。次に、ハニカムユニット11の外周面に接着層用ペーストを塗布して、ハニカムユニット11を順次接着させ、乾燥固化することにより、ハニカムユニット11の集合体を作製する。このとき、ハニカムユニット11の集合体を作製した後に、円柱状に切削加工し、研磨してもよい。また、断面が扇形状や正方形形状に成形されたハニカムユニット11を接着させて円柱

状のハニカムユニット11の集合体を作製してもよい。

- [0067] 接着層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダ及び無機粒子の混合物、無機バインダ及び無機纖維の混合物、無機バインダ、無機粒子及び無機纖維の混合物等が挙げられる。
- [0068] また、接着層用ペーストは、有機バインダを含有してもよい。有機バインダとしては、特に限定されないが、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、二種以上併用してもよい。
- [0069] 次に、円柱状のハニカムユニット11の集合体の外周面に外周コート層用ペーストを塗布する。外周コート層用ペーストは、特に限定されないが、接着層用ペーストと同じ材料を含有してもよいし、異なる材料を含有してもよい。また、外周コート層用ペーストは、接着層用ペーストと同一の組成であってもよい。
- [0070] 外周コート層用ペーストは、造孔剤を含有してもよい。造孔剤としては、特に限定されないが、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、グラファイト等が挙げられ、二種以上併用してもよい。また、バルーンとしては、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。
- [0071] 次に、外周コート層用ペーストが塗布されたハニカムユニット11の集合体を乾燥固化することにより、円柱状のハニカム構造体20が得られる。このとき、接着層用ペースト及び／又は外周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は、脱脂することが好ましい。脱脂条件は、有機物の種類や量によって適宜選択することができるが、700°Cで20分間であることが好ましい。
- [0072] なお、ハニカム構造体10及び20は、イオン交換されていないゼオライトを含む原料ペーストを用いてハニカム構造体を作製した後、カチオンを含有する水溶液にハニカム構造体を含浸させてゼオライトをイオン交換することにより作製してもよい。
- [0073] 以上、無機粒子として、ゼオライトを含むハニカム構造体及びゼオライトと、ゼオライトを除く無機粒子を含むハニカム構造体について説明したが、無機粒子として、ゼオライトを除く無機粒子のみを含むハニカム構造体についても同様の効果が得られると考えられる。

## 実施例

### [0074] [実施例1]

まず、Feで3重量%イオン交換された、平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 、シリカ／アルミナ比が40、比表面積が $110\text{m}^2/\text{g}$ である $\beta$ 型ゼオライト2600g、無機バインダ含有成分としての、固形分20重量%のアルミナゾル2600g、無機纖維としての、平均纖維径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 、平均纖維長が $100\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ纖維780g、有機バインダとしての、メチルセルロース410gを混合混練して、原料ペースト1を得た。なお、ゼオライト粒子を硝酸鉄水溶液に含浸させることにより、Feでイオン交換した。また、ゼオライトのイオン交換量は、ICPS-8100(島津製作所社製)を用いて、IPC発光分析することにより求めた。次に、押出成形機を用いて、原料ペースト1を押出成形し、生の円柱状のハニカム成形体を得た。そして、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて、ハニカム成形体を乾燥させた後、 $400^\circ\text{C}$ で5時間脱脂した。次に、 $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成し、直径143mm、長さ150mmの円柱状のハニカムユニット11を得た。得られたハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の開口率が60%、貫通孔の密度が $78\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが0.25mm、見掛けの体積当たりのゼオライトの含有量が $250\text{g/L}$ であった。

[0075] ここで、開口率は、光学顕微鏡を用いて、ハニカムユニット11の10cm角の領域の貫通孔の面積を算出することにより求めた。また、貫通孔の密度は、光学顕微鏡を用いて、ハニカムユニット11の10cm角の領域の貫通孔の数を計測することにより求めた。さらに、隔壁の厚さは、光学顕微鏡を用いて、ハニカムユニット11の隔壁の厚さ(5箇所)を測定することにより得られた平均値である。

[0076] 次に、無機粒子としての、平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ の $\gamma$ アルミナ29重量部、無機纖維としての、平均纖維径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 、平均纖維長が $100\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ纖維7重量部、無機バインダ含有成分としての、固形分20重量%のアルミナゾル34重量部、有機バインダとしての、メチルセルロース5重量部、水25重量部を混合混練して、外周コート層用ペースト1を得た。

[0077] さらに、ハニカムユニット11の外周面に、外周コート層14の厚さが0.4mmになるように外周コート層用ペースト1を塗布した後、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用

いて、120°Cで乾燥固化し、400°Cで2時間脱脂して、ハニカム構造体10を作製した。なお、ハニカムユニット11の比熱容量A及び外周コート層14の比熱容量Bは、それぞれ335J/L/K及び330J/L/Kであった(表1参照)。

[0078] ここで、比熱容量A及びBは、示差走査熱量計EVO/DSC8230(Rigaku社製)を用いて測定した。

[0079] [実施例2]

平均粒径が2μmのγアルミナ24重量部、平均纖維径が6μm、平均纖維長が100μmのアルミナ纖維7重量部、固形分20重量%のアルミナゾル34重量部、造孔剤としての、平均粒径が0.4μmのアクリル樹脂5重量部、メチルセルロース5重量部、水25重量部を混合混練して、外周コート層用ペースト2を得た。

[0080] 外周コート層用ペースト1の代わりに、外周コート層用ペースト2を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0081] [実施例3]

平均粒径が2μmのγアルミナ19重量部、平均纖維径が6μm、平均纖維長が100μmのアルミナ纖維7重量部、固形分20重量%のアルミナゾル34重量部、平均粒径が0.4μmのアクリル樹脂10重量部、メチルセルロース5重量部、水25重量部を混合混練して、外周コート層用ペースト3を得た。

[0082] 外周コート層用ペースト1の代わりに、外周コート層用ペースト3を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0083] [実施例4]

まず、Feで3重量%イオン交換された、平均粒径が2μm、シリカ/アルミナ比が4.0、比表面積が110m<sup>2</sup>/gであるβ型ゼオライト2250g、固形分20重量%のアルミナゾル2600g、ゼオライトを除く無機粒子としての、平均粒径が2μmのγアルミナ550g、平均纖維径が6μm、平均纖維長が100μmのアルミナ纖維780g、メチルセルロース410gを混合混練して、原料ペースト2を得た。次に、押出成形機を用いて、原料ペースト2を押出成形し、生の円柱状のハニカム成形体を得た。そして、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて、ハニカム成形体を乾燥させた後、400°Cで5時間脱脂した。次に、700°Cで5時間焼成し、直径143mm、長さ150mmの円柱状のハニ

カムユニット11を得た。得られたハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の開口率が60%であり、貫通孔の密度が78個/cm<sup>2</sup>であり、隔壁の厚さが0.25mmであり、見掛けの体積当たりのゼオライトの含有量が250g/Lであった。

- [0084] 次に、平均粒径が2μmのγアルミナ29重量部、平均纖維径が6μm、平均纖維長が100μmのアルミナ纖維7重量部、固形分20重量%のシリカゾル13重量部、固形分20重量%のアルミナゾル21重量部、メチルセルロース5重量部、水25重量部を混合混練して、外周コート層用ペースト4を得た。
- [0085] さらに、ハニカムユニット11の外周面に、外周コート層14の厚さが0.4mmになるように外周コート層用ペースト4を塗布した後、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて、120°Cで乾燥固化し、400°Cで2時間脱脂して、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。
- [0086] [実施例5]  
外周コート層用ペースト4の代わりに、外周コート層用ペースト1を用いた以外は、実施例4と同様にして、ハニカム構造体10を得た(表1参照)。
- [0087] [実施例6]  
外周コート層用ペースト4の代わりに、外周コート層用ペースト2を用いた以外は、実施例4と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。
- [0088] [実施例7]  
外周コート層用ペースト4の代わりに、外周コート層用ペースト3を用いた以外は、実施例4と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。
- [0089] [比較例1]  
平均粒径が2μmのγアルミナ5重量部、平均纖維径が10μm、平均纖維長が100μmのシリカーアルミナ纖維7重量部、固形分20重量%のシリカゾル34重量部、メチルセルロース5重量部、水25重量部を混合混練して、外周コート層用ペースト5を得た。
- [0090] 外周コート層用ペースト1の代わりに、外周コート層用ペースト5を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。
- [0091] [比較例2]

外周コート層用ペースト4の代わりに、外周コート層用ペースト5を用いた以外は、実施例4と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0092] [比較例3]

外周コート層用ペースト1の代わりに、外周コート層用ペースト4を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0093] [表1]

	原料 ペースト	外周コート 層用 ペースト	ハニカムユニットの 比熱容量A [J/L/K]	外周コート層の 比熱容量B [J/L/K]	B/A	ライトオフ温度 [°C]
実施例1	1	1	335	330	0.99	158
実施例2	1	2	335	305	0.91	155
実施例3	1	3	335	273	0.81	145
実施例4	2	4	370	365	0.99	158
実施例5	2	1	370	330	0.89	153
実施例6	2	2	370	305	0.82	148
実施例7	2	3	370	273	0.74	140
比較例1	1	5	335	500	1.49	195
比較例2	2	5	370	500	1.35	185
比較例3	1	4	335	365	1.09	175

### [ライトオフ温度の測定]

図3に示すように、ディーゼルエンジン(1. 6L直噴エンジン)100を、排気管を介して、ディーゼル酸化触媒(DOC)200、ディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF)300、SCR400、ディーゼル酸化触媒(DOC)500を直列に接続した状態で、回転数3000rpm、トルク170N・mの条件で運転させ、SCR400の直前の排気管で尿素水を噴射した。このとき、MEXA-1170NX(HORIBA社製)を用いて、一酸化窒素(NO)と二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )のSCR400への流入量及びSCR400からの流出量を測定し、式

$$(\text{NOxの流入量} - \text{NOxの流出量}) / (\text{NOxの流入量}) \times 100$$

で表されるNOx浄化率[%]を測定し(検出限界0. 1ppm)、NOx浄化率が50%となる温度(ライトオフ温度)を求めた。なお、ライトオフ温度は、SCR400の直前の排気管で測定した。また、DOC200、DPF300、SCR400及びDOC500としては、それぞれ直径143. 8mm、長さ7. 35mmのハニカム構造体(市販品)、直径143. 8mm、長さ152. 4mmのハニカム構造体(市販品)、実施例1～7又は比較例1～3のハニカム構造体及び直径143. 8mm、長さ50. 8mmのハニカム構造体(市販品)を、周囲にシール材(マット)を配置した状態で、金属容器(シェル)に収納したもの用いた。測定結果を表1に示す。

- [0094] さらに、図4に、ハニカムユニットの比熱容量Aに対する外周コート層の比熱容量Bの比B/Aに対するライトオフ温度の関係を示す。図4より、実施例1～7のハニカム構造体は、比較例1～3のハニカム構造体よりも、ライトオフ温度が低いことがわかる。
- [0095] 以上のことから、ハニカムユニット11の比熱容量に対する外周コート層14の比熱容量の比が1. 0以下であることにより、ライトオフ温度の上昇を抑制できることがわかる。

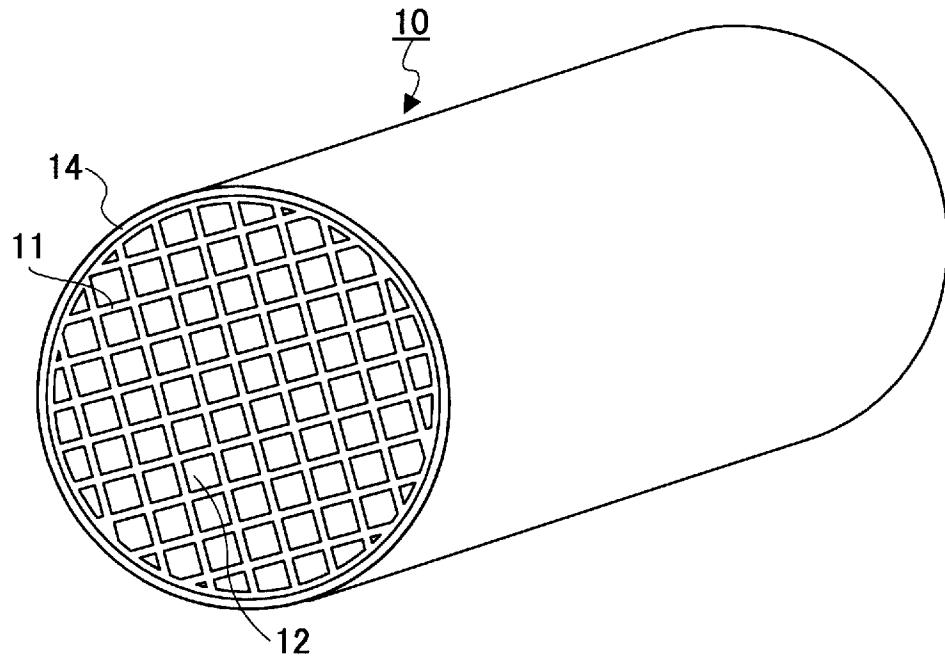
## 請求の範囲

- [1] 無機粒子と、無機バインダとを含み、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニットを有し、外周にコート層を有するハニカム構造体であって、該ハニカムユニットの比熱容量に対する該コート層の比熱容量の比が1.0以下であることを特徴とするハニカム構造体。
- [2] 前記無機粒子は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、ムライト及びこれらの前駆体並びにゼオライトからなる群より選択される一種以上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。
- [3] 前記ハニカムユニットは、見掛けの体積当たりの前記ゼオライトの含有量が230g/L以上270g/L以下であることを特徴とする請求項2に記載のハニカム構造体。
- [4] 前記ゼオライトは、 $\beta$ 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及びゼオライトLからなる群より選択される一種以上であることを特徴とする請求項2又は3に記載のハニカム構造体。
- [5] 前記ゼオライトは、アルミナに対するシリカのモル比が30以上50以下であることを特徴とする請求項2乃至4のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [6] 前記ゼオライトは、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag及びVからなる群より選択される一種以上でイオン交換されていることを特徴とする請求項2乃至5のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [7] 前記ゼオライトは、二次粒子を含み、該二次粒子の平均粒径が0.5  $\mu$ m以上10  $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項2乃至6のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [8] 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、セピオライト及びアタパルジャイトからなる群より選択される一種以上に含まれる固形分であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [9] 前記ハニカムユニットは、無機纖維をさらに含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [10] 前記無機纖維は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム及びホウ酸アルミニウムからなる群より選択される一種以上であることを特徴とす

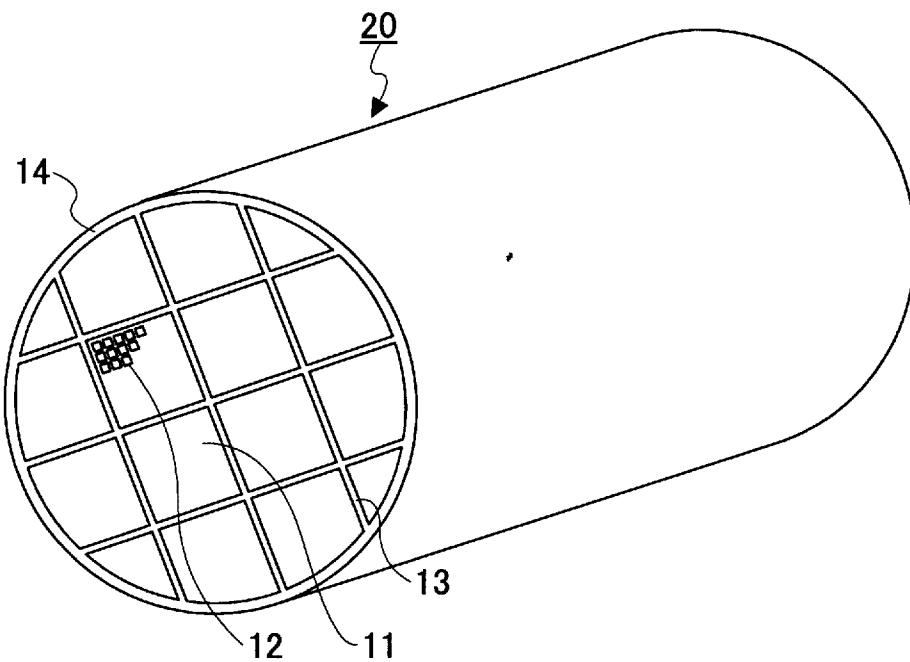
る請求項9に記載のハニカム構造体。

- [11] 前記ハニカムユニットは、前記長手方向に垂直な断面の開口率が50%以上65%以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [12] 複数の前記ハニカムユニットが接着層を介して接着されていることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

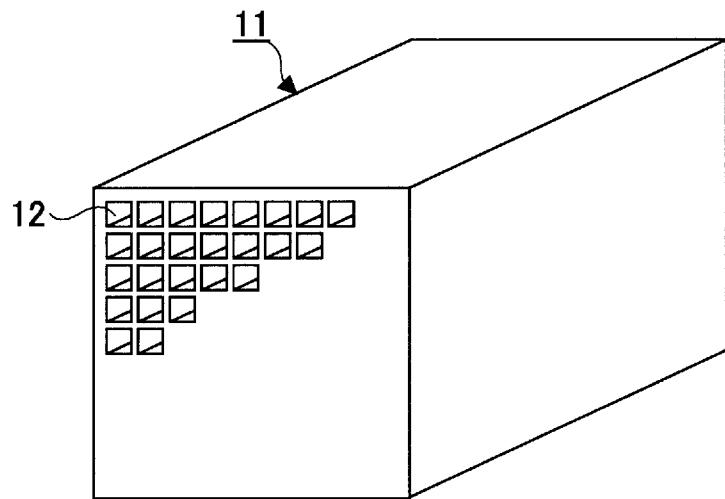
[図1]



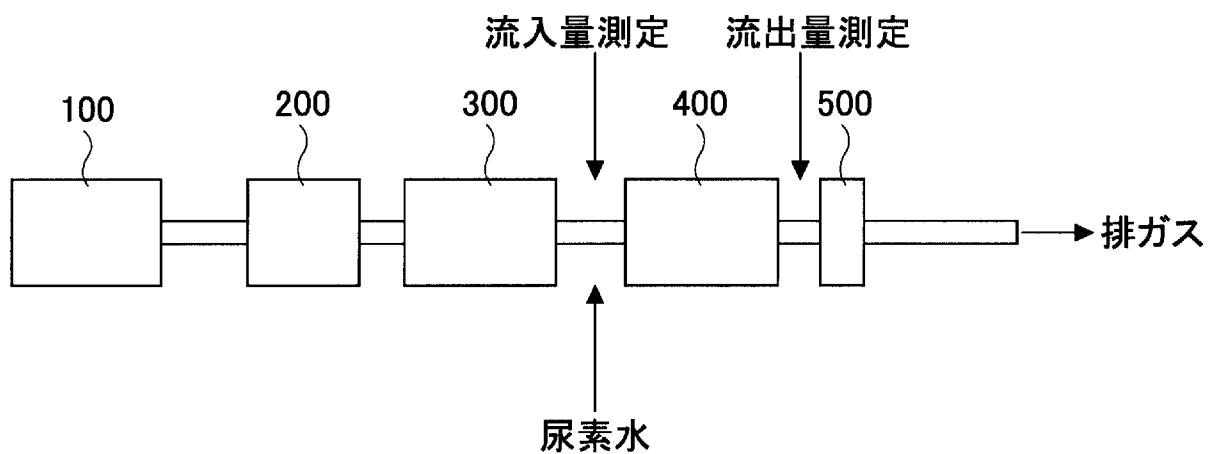
[図2A]



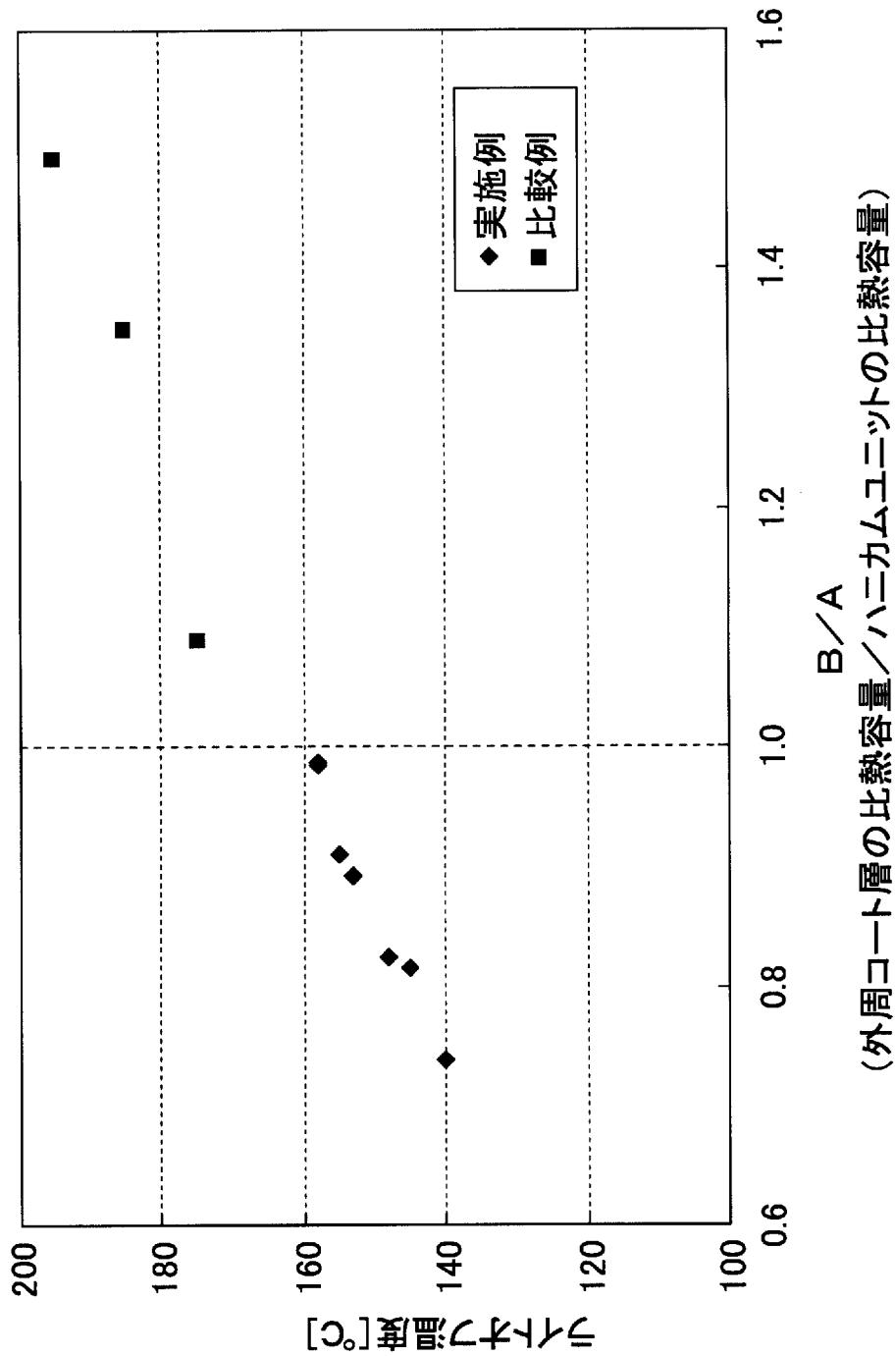
[図2B]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059285

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*B01J35/04 (2006.01)i, C04B41/85 (2006.01)n, F01N3/02 (2006.01)n*

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)

*B01J35/04, C04B41/85, F01N3/02*

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2008</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2008</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2008</i>

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.
X Y	WO 2003/067041 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 14 August, 2003 (14.08.03), Claims; page 8, line 47 to page 11, line 23; page 22, line 2 to page 24, line 16; examples & US 2005/0076626 A1 & EP 1719881 A2 & CN 1628210 A	1,2,8-12 3-7
Y	JP 2004-202426 A (Toyota Motor Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claims; Par. No. [0019]; examples (Family: none)	3-7
A	JP 2002-079083 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims; examples (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August, 2008 (12.08.08)

Date of mailing of the international search report

02 September, 2008 (02.09.08)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/059285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/068394 A1 (ICT Co., Ltd.), 21 August, 2003 (21.08.03), Claims; examples & US 2005/0095188 A1 & EP 1475151 A1 & CN 1630556 A	1-12
A	JP 2007-054822 A (Ibiden Co., Ltd.), 08 March, 2007 (08.03.07), Claims; Par. Nos. [0022] to [0024]; examples (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J35/04 (2006.01)i, C04B41/85 (2006.01)n, F01N3/02 (2006.01)n

## 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. B01J35/04, C04B41/85, F01N3/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008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
X	WO 2003/067041 A1 (イビデン株式会社) 2003.08.14, 特許請求の範囲、8頁47行-11頁23行、22頁2行-24頁16行、実施例 & US 2005/0076626 A1 & EP 1719881 A2 & CN 1628210 A	1, 2, 8-12
Y	JP 2004-202426 A (トヨタ自動車株式会社) 2004.07.22, 特許請求の範囲、【0019】、実施例 (ファミリーなし)	3-7
Y	JP 2004-202426 A (トヨタ自動車株式会社) 2004.07.22, 特許請求の範囲、【0019】、実施例 (ファミリーなし)	3-7
A	JP 2002-079083 A (東洋紡績株式会社) 2002.03.19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12

 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  12.08.2008	国際調査報告の発送日  02.09.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 横山 敏志 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 4G 4034

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
A	WO 2003/068394 A1 (株式会社アイシーティー) 2003.08.21, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0095188 A1 & EP 1475151 A1 & CN 1630556 A	1-12
A	JP 2007-054822 A (イビデン株式会社) 2007.03.08, 特許請求の範囲、【0022】-【0024】、実施例（ファミリーなし）	1-12