

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年7月3日 (03.07.2008)

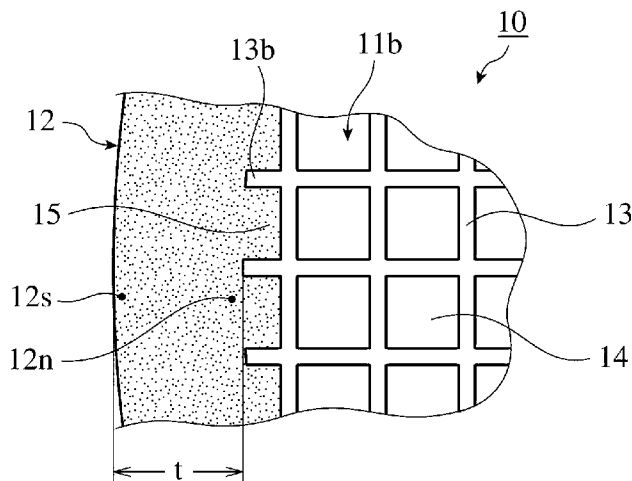
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/078748 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 41/85 (2006.01) B01D 46/00 (2006.01)
B01D 39/00 (2006.01) C04B 41/87 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) F01N 3/02 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/074849
 - (22) 国際出願日: 2007年12月25日 (25.12.2007)
 - (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 2006-351700
2006年12月27日 (27.12.2006) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦1丁目2-1 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡崎 俊二 (OKAZAKI, Shunji) [JP/JP]; 〒8000393 福岡県京都郡苅田町長浜町35番地 日立金属株式会社九州工場内 Fukuoka (JP).
 - (74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂6丁目67 神楽坂F Nビル5階 Tokyo (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, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: セラミックハニカム構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A ceramic honeycomb structure composed of a ceramic honeycomb main body having a multiplicity of cells extending in an axial direction, surrounded by cell walls, and a peripheral wall provided on the peripheral surface of the ceramic honeycomb main body, characterized in that the peripheral wall results from application of a coating material to concave grooves extending in the axial direction, provided by the cell wall lying on the peripheral surface of the ceramic honeycomb main body, and that in the direction of thickness of the peripheral wall, the hardness of portion on the peripheral side is higher than that of portion on the internal side.

(57) 要約: 隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体であって、前記外周壁は、セラミックハニカム

ム本体の外周面に位置する隔壁によって形成された軸方向に延びる凹溝にコート材を塗布してなり、前記外周壁の厚さ方向において、外周側部の硬度が内周側部の硬度よりも高いことを特徴とするセラミックハニカム構造体。

WO 2008/078748 A1

明 細 書

セラミックハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックハニカム構造体及びその製造方法に関し、詳しくは、セラミックハニカム体の周縁部を加工により除去して外周部を形成し、この外周部にコート材を塗布して外周壁を形成しているハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 地域環境や地球環境の保全面から、自動車などのエンジンの排気ガス中に含まれる有害物質を削減するため、セラミックハニカム構造体(以下「ハニカム構造体」ともいう)を使用した排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用のセラミックハニカムフィルタが使用されている。

[0003] 通常ハニカム構造体20は、図2に示すように、外周壁21と、この外周壁21の内周側に各々直交する隔壁23により形成された多数のセル24とからなる。このようなハニカム構造体20は、使用時には、金属製収納容器(図示せず)の内周面に配置された把持部材により外周壁21が強固に把持されて収納されている。

[0004] 従来、例えばコーージェライト質のハニカム構造体20は以下のような工程で製造される。まず、コーージェライト生成原料粉末、成形助剤、造孔剤及び水を混合及び混練してセラミック坯土とする。このセラミック坯土を、金型を通じて押出成形し、外周壁21と隔壁23とが一体に形成されたハニカム構造を有する成形体とする。この成形体を乾燥炉に入れて成形体中の水分などを蒸発乾燥させ、さらに焼成炉に入れて成形体中の成形助剤などを除去した後、焼成する。これにより、所定の形状と強度を有し、隔壁23に微細な細孔を有するハニカム構造体20が得られる。

[0005] 例えばディーゼルエンジン用のように、図2における外径Dが150 mm以上及び長さLが150 mm以上の大型のセラミックハニカムフィルタを製造する場合には、坯土を押出成形してハニカム構造を有する成形体を形成する際に、自重により外周壁21の周縁部の隔壁23が潰れて変形する問題や、焼成後の強度が十分でないといった問題が発生する。

[0006] このような問題を解決しようとして、特開2004-75524号は、ハニカム体の周縁部を加工により除去し、この外周面にコーゼライト粒子及び/又はセラミックファイバーからなるセラミック粒子100重量部と、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナからなる無機バインダー3~35重量部とを配合してなるコート材を塗布して外周壁を形成したハニカム構造体を開示している。特開2004-75524号は、このコート材により、外周壁の耐剥離性が改善され、耐熱性及び耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体が得られると記載している。しかしながら、特開2004-75524号に記載のハニカム構造体の外周壁は、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナが、外周壁の外周側へ移動するのを抑制していることから、外周側だけでなく内周側の強度も高くなってしまい、隔壁に受けた熱衝撃が緩和され難くなり、外周壁の耐熱衝撃性が不十分となる。

[0007] 特開2006-255542号は、平均粒径20~50 μ mのセラミック粒子を含むコート材からなる外周壁を有するハニカム構造体であって、前記外周壁の最外周面上に、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナ等のコロイド状セラミックを主成分とするコート剤を塗布し、厚み1~50 μ mの表面緻密層又は厚み10~300 μ mの浸透緻密層を形成したハニカム構造体を開示している。特開2006-255542号は、このような表面緻密層又は浸透緻密層を設けたハニカム構造体は、外周壁の厚み方向における中央部の気孔率に対して外側の気孔率が小さい構造を有しており、外周壁を構成するセラミック粒子の離脱が少なく、耐久性及び耐磨耗性に優れると記載している。しかしながら、特開2006-255542号に記載のハニカム構造体の外周壁はバインダーを含有しないため、平均粒径20~50 μ mのセラミック粒子を含むコート材を塗布した際に、コート材中の水分がハニカム構造体に吸収され易く、外周壁の内周側が緻密化してしまう。その結果、内周側の強度も高くなってしまい、隔壁に受けた熱衝撃が緩和され難くなり、耐熱衝撃性の低下を招く。

[0008] 特開平5-269388号は、コーゼライト粒子及び/又はセラミックファイバー100重量部と、コロイド状酸化物3~35重量部とを主成分として含むコート材で外周壁を形成するセラミックハニカム構造体の製造方法を開示している。この方法により、乾燥工程で発生する外周壁の割れを防止できるとともに、耐熱衝撃性、強度及び信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体の外周壁を形成できると記載している。しかしながら

、特開平5-269388号に記載のハニカム構造体の外周壁は、大気中で24時間放置して乾燥しているため、コロイド状酸化物が外周壁の外周側へ移動することがなく、外周側だけでなく内周側の強度も高くなってしまふ。このため隔壁に受けた熱衝撃が緩和され難くなり、外周壁の耐熱衝撃性が不十分となる。

[0009] さらに、ディーゼルエンジン用セラミックハニカムフィルタに用いられるような、外径が150 mm以上、長さが150 mm以上の大型のハニカム構造体の場合は、質量が重くなることから、エンジンの振動や路面振動の影響を受けやすく、前記特開2004-75524号、特開2006-255542号及び特開平5-269388号に記載の外周壁では硬度が不十分であり、使用中に外周壁が破損するという問題が発生する。特に、建設機械等に用いられるディーゼルエンジン用のセラミックハニカムフィルタは、使用中に非常に大きな振動や衝撃を受けるため、外周壁の破損が起こりやすい。破損を防止するために、外周壁を厚く形成して硬度を確保しようとする、熱衝撃が加わった場合にキレツが発生しやすくなり、耐熱衝撃性が低下してしまふ。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 従って本発明の目的は、隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなり、非常に大きな振動や衝撃を受けても外周壁の硬度を確保しつつ、耐熱衝撃性を確保することができるセラミックハニカム構造体、及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、ハニカム構造体の外周壁の硬度を、その厚み方向に適切に変化させることで、硬度と耐熱衝撃性とを両立できることを見出し、本発明に想到した。

[0012] すなわち、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体であつて、前記外周壁は、セラミックハニカム本体の外周面に位置する隔壁によって形成された軸方向に延びる

凹溝にコート材を塗布してなり、前記外周壁の厚さ方向において、外周側部の硬度が内周側部の硬度よりも高いことを特徴とする。

[0013] 前記外周壁のB型デュロメータ硬度(ASTM D2240規格)は、前記外周側部が90～95、前記内周側部が85～90であるのが好ましく、前記外周側部から前記内周側部に漸減しているのがさらに好ましい。

[0014] 本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁の厚さは0.5～5 mmであるのが好ましい。

[0015] セラミックハニカム構造体を製造する本発明の方法は、隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体の製造方法であって、前記外周壁は、セラミックハニカム本体の外周面に位置する隔壁によって形成された軸方向に延びる凹溝に、100質量部のセラミック粒子と2～30質量部の平均粒径4～60 nmのコロイダルシリカとを有するコート材を塗布後、100～500℃で熱風乾燥することにより形成することを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明のセラミックハニカム構造体は、外周壁の外周側部の硬度が内周側部の硬度よりも高いことにより、非常に大きな振動や衝撃を受けても外周壁の硬度を確保しつつ、耐熱衝撃性を確保することができるため、特に大型のセラミックハニカムフィルタに好適である。

[0017] また本発明の方法により、高い硬度及び耐熱衝撃性を有する前述のセラミックハニカム構造体を簡単に、低コストで製造することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1(a)]本発明のセラミックハニカム構造体の一例を示す斜視図である。

[図1(b)]図1(a)のA部分の拡大断面図である。

[図2]従来のセラミックハニカム構造体の一例を示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] [1]ハニカム構造体

本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセル

を有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体であって、前記外周壁は、セラミックハニカム本体の外周面に位置する隔壁によって形成された軸方向に延びる凹溝にコーティング材を塗布してなり、前記外周壁の厚さ方向において、外周側部の硬度が内周側部の硬度よりも高いことを特徴とする。外周壁の外周側部の硬度が高いことで、例えば建設機械等の使用中に生じる非常に大きな振動や衝撃を受けた場合でも破損が生じ難くなるとともに、熱衝撃を受けた場合であっても、硬度が相対的に低い内周側部が、外周壁と隔壁とのクッションの役割を果たすため熱衝撃が緩和される。このため触媒コンバータやセラミックハニカムフィルタとして使用したときの耐熱衝撃性を確保することができる。つまり、外周壁の硬度を確保しつつ耐熱衝撃性をも確保することができる。

- [0020] 外周壁の外周側部12sとは、図1(b)に示すように、外周壁12において外表面近傍を指し、外周壁の内周側部12nとは、外周壁12の厚さ方向において、セラミックハニカム本体11bの最外周に位置する凹溝を形成する隔壁13bの近傍を指す。
- [0021] 外周壁のB型デュロメータ硬度(ASTM D2240規格)は、外周側部が90~95、内周側部が85~90であるのが好ましい。外周側部の硬度が90未満の場合、非常に大きな振動や衝撃により外周壁に破損が生じ、一方95を超えると耐熱衝撃性が低下する。内周側部の硬度が85未満の場合、非常に大きな振動や衝撃により外周壁に破損が生じ、一方90を越えると内周側部が外周壁と隔壁とのクッションの役割を果たさなくなり、耐熱衝撃性が低下する。
- [0022] 外周壁の硬度は、外周側部から内周側部に向かって漸減しているのが好ましい。このような構成にすることにより、非常に大きな振動や衝撃による破損がより防止できるとともに、耐熱衝撃性をさらに高めることができる。
- [0023] 外周壁の厚さは0.5~5 mmであるのが好ましい。外周壁の厚さが0.5 mm未満であると、破損が生じやすくなり、外周壁の強度を十分に確保できなくなる。一方、外周壁の厚さが5 mm超であると、外周壁の乾燥時にコロイダルシリカが外周壁側へ移動し難くなるため、外周側と内周側との硬度の差が小さくなる。このため熱衝撃を受けた場合に、外周壁の内周側部が、外周壁と隔壁とのクッションの役割を果たし難くなり、熱衝

撃が緩和され難くなるので耐熱衝撃性が低下する。

[0024] [2]製造方法

本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁は、セラミックハニカム本体の外周面に位置する隔壁によって形成された軸方向に延びる凹溝に、100質量部のセラミック粒子と2～30質量部の平均粒径4～60 nmのコロイダルシリカとを有するコート材を塗布後、100～500℃で熱風乾燥することにより形成する。平均粒径4～60 nmのコロイダルシリカを使用することにより、乾燥時に外周壁の内周側から外周側へ水分の移動が生じ、その水分の移動に伴いコロイダルシリカも外周壁の外周側へ移動する。その結果、外周壁の外周側部にコロイダルシリカが濃縮し、外周壁の厚さ方向における外周側部の強度が内周側部の強度よりも高くなる。

[0025] コロイダルシリカの平均粒径が4 nm未満の場合、コロイダルシリカとセラミック粒子との結合力が強すぎるため、乾燥又は焼成後の外周壁の硬度が内周側部まで高くなり、内周側部が外周壁と隔壁とのクッションの役割を果たさなくなり、耐熱衝撃性が不十分となる。一方、コロイダルシリカの平均粒径が60 nmを超える場合、コロイダルシリカとセラミック粒子との結合力が弱くなり、乾燥又は焼成後の外周壁の硬度が不十分となり、非常に大きな振動や衝撃により外周壁が破損しやすくなる。コロイダルシリカの平均粒径は10～40 nmであるのがさらに好ましい。

[0026] 100質量部のセラミック粒子に対して30質量部を超えるコロイダルシリカを含む場合、乾燥又は焼成後の外周壁の硬度が内周側部まで高くなり、内周側部が外周壁と隔壁とのクッションの役割を果たし難くなり、耐熱衝撃性が不足する。一方、セラミック粒子に対して2質量部未満のコロイダルシリカしか含まない場合、乾燥又は焼成後の外周壁の硬度が不十分となり、非常に大きな振動や衝撃により外周壁に破損が生じる。コロイダルシリカの添加量は、100質量部のセラミック粒子に対して5～25質量部であるのがさらに好ましい。

[0027] コート材を塗布後、100～500℃で熱風乾燥を行うのが好ましい。乾燥温度が100℃未満の場合、コロイダルシリカの移動が不十分となり、外周壁の外周側部へのコロイダルシリカの濃縮が起こりにくくなる。乾燥温度が500℃超の場合、乾燥時のキレツが発生しやすくなる。熱風乾燥の温度は、120～400℃であるのがさらに好ましい。

- [0028] コート材を塗布後、平均粒径4 nm～60 nmのコロイダルシリカのみを外周壁に塗布することで、外周壁の強度がより高くなるとともに、耐熱衝撃性が確保できる。
- [0029] コート材に含有するセラミック粒子としては、コージェライト、アルミナ、ムライト、シリカ、アルミニウムチタネート、炭化珪素等を用いることができるが、中でも非晶質シリカを用いるのが好ましい。非晶質シリカは、他のセラミック粒子に比べて高い硬度を有するので、より外周壁の硬度を高めることができる。
- [0030] 前記コート材は、 -80 kPa以下の減圧条件下で混練することで、コート材の内部に含有された空気が放出され、外周壁の硬度がより高くなるので好ましい。さらに好ましくは -90 kPa以下である。
- [0031] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
- [0032] 実施例1
- カオリン、タルク、シリカ及びアルミナの粉末を調整し、50質量%の SiO_2 、35質量%の Al_2O_3 、及び13質量%の MgO を含むコージェライト生成原料粉末とし、バインダーとしてメチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロース、潤滑剤、及び造孔材としてグラファイトを添加し、乾式で十分混合した後、水を添加し、十分な混練を行って可塑化したセラミック杯土を作製した。
- [0033] このセラミック杯土を押出成形し、所定長さに切断し、周縁部と隔壁とが一体に形成されたハニカム構造を有する成形体を得た。この成形体を乾燥及び焼成し、図1に示すような、外径Dが280 mm、全長Lが300 mm、隔壁厚が0.3 mm、セルピッチが1.5 mmのコージェライト質のハニカム焼成体を得た。このハニカム焼成体の周縁部を、円筒研削盤を用いて除去して隔壁で囲まれた多数のセル14のうち、最外周に位置するセルが外部との間の隔壁13を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝15を形成しているセラミックハニカム本体11bを得た。
- [0034] 次に、コージェライトに対し、4 nmの平均粒径を有するコロイダルシリカを20質量%配合し、有機バインダー及び水を加え、大気圧で混練し、ハニカム焼成体に塗布可能なペースト状のコート剤を調整した。このコート剤を、セラミックハニカム本体11bの凹溝15に約1.5 mmの厚さで塗布して外周壁を形成し、 150°C 10分で乾燥し、外径26

6.7 mm及び全長300 mmのセラミックハニカム構造体10を作製した。

[0035] 実施例2～11、従来例1～2及び比較例1～2

外周壁を形成するためのコート剤のセラミック粒子、コロイダルシリカの平均粒径及び配合量、混練時の圧力、並びに乾燥条件を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、セラミックハニカム構造体を作製した。なお従来例1は特開2004-75524号に記載のコート材であり、従来例2は特開2006-255542号に記載のコート材で表面緻密層を形成したものである。

[0036] [表1]

例 No.	コート材 セラミック粒子	コロイダルシリカ		混練圧力 ⁽²⁾ (kPa)	乾燥条件
		平均粒径 (nm)	配合量 ⁽¹⁾ (%)		
実施例 1	コーゼライト	4	20	大気圧	150℃ 10分
実施例 2	コーゼライト	4	20	-80	150℃ 10分
実施例 3	コーゼライト	10	20	-80	150℃ 10分
実施例 4	コーゼライト	25	20	-80	150℃ 10分
実施例 5	コーゼライト	30	20	-80	150℃ 10分
実施例 6	コーゼライト	50	20	-80	150℃ 10分
実施例 7	コーゼライト	60	20	-80	150℃ 10分
実施例 8	非晶質シリカ	4	2	-80	150℃ 10分
実施例 9	非晶質シリカ	20	20	-80	150℃ 10分
実施例 10	非晶質シリカ	40	25	-80	150℃ 10分
実施例 11	非晶質シリカ	60	30	-80	150℃ 10分
従来例 1	コーゼライト	20	20	大気圧	90℃ 2時間
従来例 2	コーゼライト	20	20	大気圧	110℃ 10分
比較例 1	非晶質シリカ	3	1	大気圧	90℃ 10分
比較例 2	非晶質シリカ	70	50	-80	150℃ 10分

注(1):コート剤セラミック粒子に対する配合量(質量%)。

注(2): 大気圧からの差圧であり、マイナスは減圧していることを意味する。

[0037] 得られたハニカム構造体の硬度測定、アイソスタティック強度試験及び耐熱衝撃性の評価試験を以下の方法により行った。結果を表2に示す。

[0038] <硬度測定>

ハニカム構造体10の外周壁12の硬度はB型デュロメータ硬度計(ASTM D2240に準拠)で測定した。高分子計器株式会社製のアスカーゴム硬度計B型を使用して、外周壁12の厚み方向における外周側部12sと内周側部12nとの2カ所の測定を行った。外周側部12sの硬度は、外周壁12の表面に押針を押し付けて測定し、内周側部12nの硬度は、内周側部12nの位置(ほぼ深さtの位置)まで外周壁を削って露出した面に押針を押し付けて測定した。

[0039] <アイソスタティック強度試験>

アイソスタティック強度試験は、社団法人自動車技術会発行の自動車規格(JASO) M505-87に基づいて行った。セラミックハニカム構造体の軸方向両端面に厚さ20 mmのアルミ板を当接して両端を密閉するとともに、外壁部表面を厚さ2 mmのゴムで密着したものを圧力容器に入れ、圧力容器内に水を注入して、外壁部表面から静水圧を加え、破壊したときの圧力を測定して、アイソスタティック強度とした。アイソスタティック強度の評価は以下の基準で行った。

2 MPaの圧力でも破損しなかった(強度を十分に有する)もの・・・○

1.5 MPaの圧力でも破損しなかった(実使用に耐えられる)もの・・・△

1.5 MPa未満の圧力で破損した(実使用に耐えられない)もの・・・×

[0040] <耐熱衝撃性の評価試験>

耐熱衝撃性の評価試験は、ハニカム構造体10を電気炉で500°Cに30分間加熱し、その後室温に急冷してクラックの発生の有無を目視で観察することにより行った。クラックが発見されない場合は、電気炉の温度を25°C上昇させて同様の試験を行い、クラックが発生するまで繰り返した。各試料につき試験数を3個で行い、少なくとも1個のハニカム構造にクラックが発生した温度と室温の差(加熱温度－室温)を耐熱衝撃温度とし、以下の基準で評価した。

耐熱衝撃温度が600°C以上であったもの・・・○

耐熱衝撃温度が550°C以上600°C未満であったもの・・・△

耐熱衝撃温度が550°C未満であったもの・・・×

[0041] [表2]

例 No.	硬度		評価	
	外周側部	内周側部	アイソスタティック強度	耐熱衝撃性
実施例 1	96	89	○	△
実施例 2	99	92	○	△
実施例 3	95	90	○	○
実施例 4	93	87	○	○
実施例 5	92	87	○	○
実施例 6	91	85	△	△
実施例 7	90	85	△	△
実施例 8	95	90	○	○
実施例 9	93	88	○	○
実施例 10	91	87	○	○
実施例 11	90	86	○	○
従来例 1	85	85	×	△
従来例 2	100	100	○	×
比較例 1	99	99	○	×
比較例 2	87	87	△	×

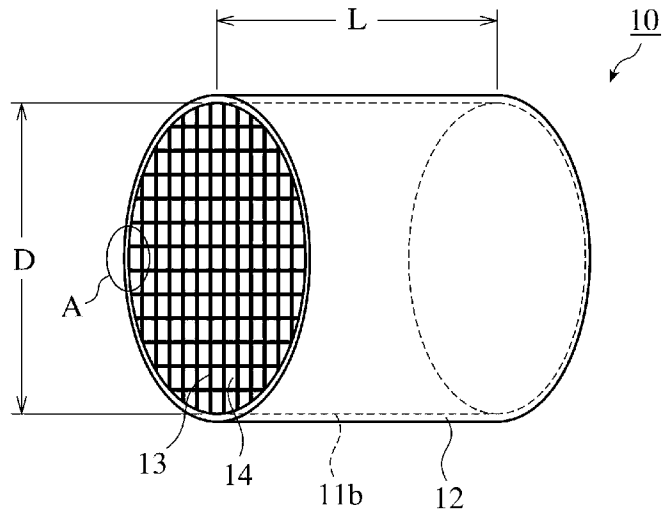
[0042] 表2から、実施例1～11のハニカム構造体は、外周壁12の厚みt方向における外周側部12sの硬度が、内周側部12nの硬度よりも高く、そのため外周壁が高い硬度を有しているのもかわらず、耐熱衝撃性にも優れていることがわかる。中でもセラミック粒子として非晶質シリカを使用し、平均粒径4 nm～60 nmのコロイダルシリカを2～30質量%含むコート材を塗布して外表面を形成した実施例8～11のセラミックハニカム構造体は、外周壁の硬度及び耐熱衝撃性に優れていることがわかる。比較例1～2及

び従来例1～2のハニカム構造体10は、外周壁12の強度又は耐熱衝撃性が劣っていた。

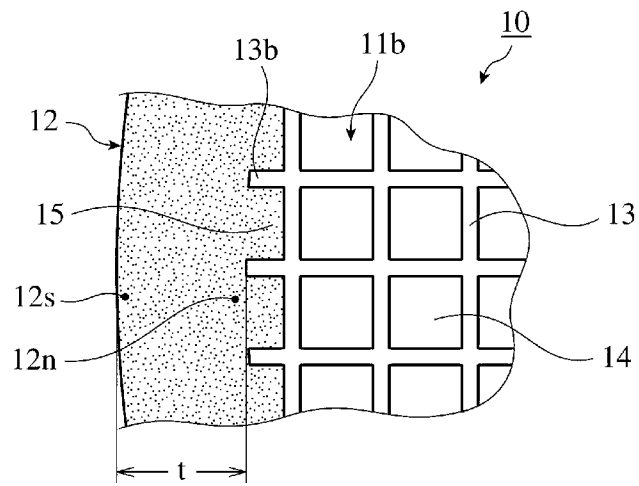
請求の範囲

- [1] 隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体であって、前記外周壁は、セラミックハニカム本体の外周面に位置する隔壁によって形成された軸方向に延びる凹溝にコート材を塗布してなり、前記外周壁の厚さ方向において、外周側部の硬度が内周側部の硬度よりも高いことを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [2] 請求項1に記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁のB型デュロメータ硬度(ASTM D2240規格)は、前記外周側部が90～95、前記内周側部が85～90であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [3] 請求項1又は2に記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁の硬度は、前記外周側部から前記内周側部に漸減していることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [4] 請求項1～3のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、前記外周壁の厚さが0.5～5 mmであることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [5] 隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体の製造方法であって、前記外周壁は、セラミックハニカム本体の外周面に位置する隔壁によって形成された軸方向に延びる凹溝に、100質量部のセラミック粒子と2～30質量部の平均粒径4～60 nmのコロイダルシリカとを有するコート材を塗布後、100～500℃で熱風乾燥することにより形成することを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

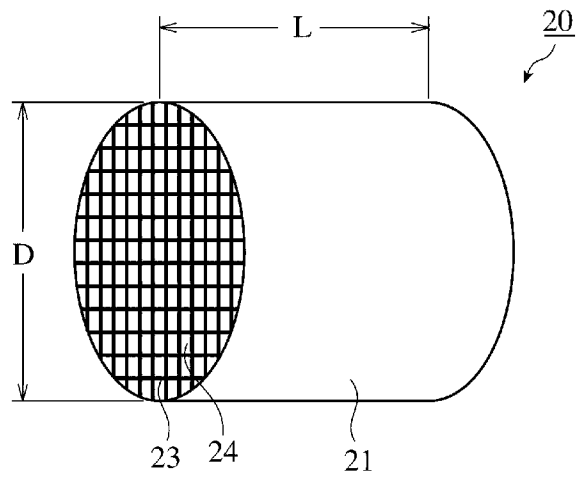
[図1(a)]



[図1(b)]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/074849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B41/85(2006.01) i, B01D39/00(2006.01) i, B01D39/20(2006.01) i, B01D46/00(2006.01) i, C04B41/87(2006.01) i, F01N3/02(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)
C04B41/85, B01D39/00, B01D39/20, B01D46/00, C04B41/87, F01N3/02

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.
X Y	JP 2004-175654 A (Hitachi Metals, Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Par. Nos. [0022] to [0029], [0036] to [0038] & WO 2003/106028 A1 & US 2006/0105139 A1 & US 2007/0158879 A1 & EP 1533032 A1	1-3, 5 4
X Y	JP 2004-075524 A (Hitachi Metals, Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Par. Nos. [0032] to [0047] (Family: none)	1-5 4

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 25 February, 2008 (25.02.08)	Date of mailing of the international search report 11 March, 2008 (11.03.08)
---	---

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. C04B41/85(2006.01)i, B01D39/00(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, C04B41/87(2006.01)i, F01N3/02(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. C04B41/85, B01D39/00, B01D39/20, B01D46/00, C04B41/87, 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 Y	JP 2004-175654 A (日立金属株式会社) 2004.06.24, 【0022】 ～【0029】、【0036】～【0038】 & WO 2003/106028 A1 & US 2006/0105139 A1 & US 2007/0158879 A1 & EP 1533032 A1	1-3, 5 4
X Y	JP 2004-075524 A (日立金属株式会社) 2004.03.11, 【0032】 ～【0047】 (ファミリーなし)	1-5 4

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 25.02.2008	国際調査報告の発送日 11.03.2008
--------------------------	--------------------------

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) 武石 卓	4T	3767
	電話番号 03-3581-1101 内線 3465		