

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年5月4日 (04.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/046542 A1

- (51) 国際特許分類: 4678530 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).
C04B 35/195 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) *C04B 38/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019567
- (22) 国際出願日: 2005年10月25日 (25.10.2005)
- (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 2004-315326
 2004年10月29日 (29.10.2004) JP
- (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]; 〒4678530 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): 富田 崇弘 (TOMITA, Takahiro) [JP/JP]; 〒4678530 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). 高橋 香里 (TAKAHASHI, Kaori) [JP/JP]; 〒4678530 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). 森本 健司 (MORIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒4678530 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). 野口 康 (NOGUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 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).
- (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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
- 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 AND HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体

(57) Abstract: A method for producing a honeycomb structure where a body containing a forming formulation composed of a cordierite forming material and an organic binder is formed into a honeycomb shape to prepare a honeycomb formed article, and the honeycomb formed article is fired to obtain a honeycomb structure, wherein the forming formulation comprises two or more types of magnesium-containing materials containing at least talc (a first magnesium-containing material), and a magnesium-containing material except talc (a second magnesium-containing material) has an average particle diameter of 4 μm or less; and a honeycomb structure produced by the above method. The above method allows the production of a well formed honeycomb structure, even when the above body contains a small amount of an organic material.

(57) 要約: コージェライト形成材料からなる成形用調合物と有機バインダとを含有する坯土をハニカム形状に成形してハニカム成形体を作製し、ハニカム成形体を焼成してハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法であって、成形用調合物が、少なくともタルク (第1のマグネシウム含有物質) を含む2種以上のマグネシウム含有物質を含有し、マグネシウム含有物質の中で、タルク以外のマグネシウム含有物質 (第2のマグネシウム含有物質) の平均粒子径が4 μm以下であるハニカム構造体の製造方法。坯土中の有機物の含有量が少なくても、良好に成形されたハニカム構造体を得ることが可能なハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体を提供する。

WO 2006/046542 A1

明 細 書

ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体

技術分野

- [0001] 本発明は、ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体に関する。更に詳しくは、坏土中の有機物の含有量が少なくても、良好に成形されたハニカム構造体を得ることが可能なハニカム構造体の製造方法及びこの製造方法によって得られるハニカム構造体に関する。

背景技術

- [0002] 自動車の排ガスや廃棄物の焼却時に発生する焼却排ガス等に含有される、塵やその他の粒子状物質を捕集するため、更には上記排ガス中のNO_x、CO及びHC等を、担持した触媒により吸着・吸収するために、セラミックスからなるハニカム構造体を使用されている。このようなハニカム構造体の中でも、耐熱衝撃性に優れたものとして、コーゼライト質ハニカム構造体を使用されている(例えば、特許文献1, 2参照)。
- [0003] このようなコーゼライト質ハニカム構造体の製造方法としては、例えば、セラミックス原料(成形用調合物)、水、有機バインダ等を混練し、可塑性を向上させた坏土を押出成形し、乾燥し、焼成するセラミックス構造体の製造方法が開示されている(例えば、特許文献3参照)。このように、坏土中に有機バインダを含有させるのは、セラミックス原料粉末と水のみでは、これらの成形に必要な可塑性・保形性等が十分得られないためであり、有機バインダ等を添加して成形性を向上させている。

特許文献1:特開平11-92214号公報

特許文献2:特開平11-100259号公報

特許文献3:特許第3227039号公報

発明の開示

- [0004] コーゼライト質ハニカム構造体の成形性は、可塑性や保形性を付与する有機バインダの添加量が多くなるほど向上する。しかしながら、有機バインダは焼成時に焼失するため、有機バインダの添加量が多いと、有機バインダが成形時に占有していた空間が欠陥となる。そのため、有機バインダの添加量の増大に伴ってハニカム構造

体中の欠陥の数が増加し、ハニカム構造体としての機械的強度が低下するという問題があった。また、大型のハニカム構造体においては、有機バインダが焼成時に燃焼する際、燃焼熱によりハニカム構造体内部が外部より高温となるため、ハニカム構造体の内外温度差により大きな熱応力が生じ、それによりクラック等の欠陥が多数発生する。そのため、ハニカム構造体としての機械的強度が低下するだけでなく、歩留まりが大幅に低下するという問題があった。更に、焼成時に、有機バインダの燃焼によってCO₂や有害ガスが発生して大気に放出されるため、大気汚染、地球温暖化等の環境面での大きな問題があった。

- [0005] 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、坏土中の有機物、特に有機バインダの含有量が少なくても、良好に成形されたハニカム構造体を得ることが可能なハニカム構造体の製造方法及びこの製造方法によって得られるハニカム構造体を提供することを特徴とする。
- [0006] 上記課題を達成するため、本発明によって以下のハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体が提供される。
- [0007] [1] コージェライト形成材料からなる成形用調合物と有機バインダとを含有する坏土をハニカム形状に成形してハニカム成形体を作製し、前記ハニカム成形体を焼成してハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法であって、前記成形用調合物が、少なくともタルク(第1のマグネシウム含有物質)を含む2種以上のマグネシウム含有物質を含有し、前記マグネシウム含有物質の中で、タルク以外のマグネシウム含有物質(第2のマグネシウム含有物質)の平均粒子径が4 μm以下であるハニカム構造体の製造方法。
- [0008] [2] 前記有機バインダの含有率が前記成形用調合物全体に対して3質量%以下である[1]に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [0009] [3] 前記成形用調合物中に、前記第2のマグネシウム含有物質が、前記第1のマグネシウム含有物質と前記第2のマグネシウム含有物質との合計量に対して、40質量%以下含有される[1]又は[2]に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [0010] [4] 前記第2のマグネシウム含有物質が、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、タルク以外のマグネシウム珪酸塩及びマグネシウムアルミン酸塩

からなる群から選ばれる少なくとも1種である[1]～[3]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

- [0011] [5] 前記成形用調合物中に、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム及びシリカが含有される[1]～[4]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [0012] [6] [1]～[5]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法によって得られるハニカム構造体。
- [0013] [7] 熱膨張係数が $1.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下である[6]に記載のハニカム構造体。
- [0014] 本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、成形用調合物中に、コーージェライトを形成するためのマグネシウム源として、タルク(第1のマグネシウム含有物質)と、平均粒子径が $4 \mu\text{m}$ 以下の所定の第2のマグネシウム含有物質とが含有されているため、坏土中の有機バインダの含有量が少なくとも成形性が向上する。これにより、ハニカム成形体を良好に成形することが可能となり、高品質のハニカム構造体を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、「実施の形態」という)を具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。
- [0016] 本発明のハニカム構造体の製造方法は、コーージェライト形成材料からなる成形用調合物を含有する坏土をハニカム形状に成形してハニカム成形体を作製し、そのハニカム成形体を焼成してハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法であって、上記成形用調合物が、少なくともタルク(第1のマグネシウム含有物質)を含む2種類以上のマグネシウム含有物質を含有し、上記マグネシウム含有物質の中で、タルク以外のマグネシウム含有物質(第2のマグネシウム含有物質)の平均粒子径が $4 \mu\text{m}$ 以下である。そして、上記有機バインダの含有率が成形用調合物全体に対して3質量%以下であることが好ましい。
- [0017] 本発明において、上記コーージェライト形成材料からなる成形用調合物は、焼成したときにコーージェライトを形成するように、所定のセラミック原料を調合してコーージェライト

と同じ組成(コーゼライト組成)になるようにしたものである。コーゼライトの好適な組成としては、例えば、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ を挙げることができる。そして、第1のマグネシウム含有物質であるタルクと、第2のマグネシウム含有物質とは、上記コーゼライトのマグネシウム源となる(マグネシウムと共にアルミニウム又は珪素を含有する場合には、マグネシウム源であると同時にアルミニウム源又は珪素源でもある)。

[0018] 成形用調合物の中で、マグネシウム源としては、通常、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)が好適に使用される。これは、得られるコーゼライトの熱膨張係数を小さくすることができるためである。しかし、タルクは、その表面が疎水性で水に濡れない性質がある。成形用調合物を水で混練して坏土を作製し、その坏土を使用して押出成形する場合には、このように水に濡れない性質の原料が多く含まれると、成形性が悪くなり、得られるハニカム構造体に変形したりクラックが入ったりササクレが生じたりすることがある。そのために、タルクの調合割合に対応した量の有機バインダを使用することにより成形性の向上が図られているが、有機バインダは、ハニカム構造体の強度低下や環境汚染等の原因となるため、その使用量はできるだけ削減されることが好ましい。

[0019] 本発明のハニカム構造体の製造方法においては、このように有機バインダの使用量を削減しながらハニカム構造体の成形性を向上させるために、タルクの添加量を減らし、代わりに平均粒子径が小さいマグネシウム源(第2のマグネシウム含有物質)を使用する。そして、第2のマグネシウム含有物質はタルクよりも、水によく濡れるものであることが好ましい。水によく濡れる第2のマグネシウム含有物質を使用することにより、坏土の可塑性が向上するため、成形性を向上させることができ、更に、第2のマグネシウム含有物質がハニカム成形体の形状を保持する保形剤としての機能も果たす。それにより、高品質のハニカム構造体を製造することができる。

[0020] ここで、各物質の水に対する濡れ性の指標としては、接触角を挙げることができる。接触角とは、静止液体の自由表面が固体壁(表面)に接する場所で液面と固体面とのなす角(液の内部にある角をとる)をいい、接触角が小さいほど濡れ易い。粉体の接触角として、下記に示す「見掛けの接触角」を定義し、それを接触角ひいては濡れ性の指標とした。「見掛けの接触角」は、被試験粉体を一軸加圧成形($10^4\text{N}/\text{cm}^2$)

したペレット(φ20mm×t5mm)に、蒸留水の液滴(約0.1cm³)をたらし、ペレット上の液滴の様子をビデオカメラにて撮影した。液滴がペレットに接地した直後の液滴の形を解析して、接触角を測定し、これを「見掛けの接触角」とした。各マグネシウム含有物質の接触角としては、タルク40~70°、水酸化マグネシウム5~35°、酸化マグネシウム7~35°、炭酸マグネシウム8~35°、マグネシウム珪酸塩10~38°、マグネシウムアルミン酸塩5~37°である。第2のマグネシウム含有物質の「見掛けの接触角」の値としては、40°未満であることが好ましく、35°以下であることが更に好ましい。

- [0021] 第2のマグネシウム含有物質としては粉体を使用し、その平均粒子径は、4μm以下であり、3.5μm以下であることが好ましく、3.0μm以下であることが更に好ましい。4μmより大きいと、焼成してコージュライトを形成させるときにコージュライト単相が得られ難く、更に、得られるコージュライト(ハニカム構造体)の熱膨張係数が大きくなる。平均粒子径は、レーザー回折散乱法(JIS R 1629に準拠)により測定した値である。
- [0022] 第2のマグネシウム含有物質としては、好ましくは、水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム(MgCO₃)、タルク以外のマグネシウム珪酸塩及びマグネシウムアルミン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム及び炭酸マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である。これらは、いずれも、タルクより、水に対してよく濡れる性質があるため、成形性を向上させることができる。タルク以外のマグネシウム珪酸塩としては、エンスタタイト(MgSiO₃)やフォルステライト(Mg₂SiO₄)等を挙げることができる。また、マグネシウムアルミン酸塩としては、スピネル(MgAl₂O₄)等を挙げることができる。
- [0023] 成形用調合物中に含有される第1のマグネシウム含有物質と第2のマグネシウム含有物質との含有比率は、第2のマグネシウム含有物質が、第1のマグネシウム含有物質と第2のマグネシウム含有物質との合計量に対して、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることが更に好ましい。40質量%より多いと、焼成してコージュライトを形成させるときにコージュライト単相が得られ難く、更に、得られるコージ

ェライト(ハニカム構造体)の熱膨張係数が大きくなる。

- [0024] 第1のマグネシウム含有物質であるタルクについても、通常は粉体を使用し、その平均粒子径は特に限定されるものではないが、0.1~50 μm が好ましく、0.5~40 μm が更に好ましい。
- [0025] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法において、成形用調合物に含有される物質としては、上述した第1のマグネシウム含有物質及び第2のマグネシウム含有物質の他には、成形用調合物全体としてコーゼライト組成($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)となるような物質を適宜選択して使用することができる。例えば、カオリン($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、アルミナ(Al_2O_3)、水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)及びシリカ(SiO_2)を含有することが好ましい。これらの物質以外にはムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)、ペーマイト(AlOOH)、仮焼カオリン等を使用することができる。
- [0026] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、上述した第1のマグネシウム含有物質、第2のマグネシウム含有物質等の原料を混合してコーゼライト形成材料からなる成形用調合物とする。混合装置としては、粉体を混合するために通常使用する装置を使用することができる。
- [0027] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、成形用調合物に有機バインダを加えて混練し、坏土とするが、有機バインダ以外にも、造孔剤、界面活性剤等の有機物と水とを加えて混練し、坏土を作製することが好ましい。
- [0028] 有機バインダは、坏土の可塑性、成形性を向上させると共に、ハニカム成形体の形状を保持する保形剤としての機能を果たすものである。一方、有機バインダは、成形時に有機バインダが占有していた空間が欠陥となる、あるいは、ハニカム構造体にクラック等の欠陥を発生させ、ハニカム構造体の強度を低下させるという問題があり、その坏土中の含有量は必要最小限に抑えることが好ましい。また、環境問題という観点からも、有機バインダの含有量は最小限に抑えることが好ましい。このことから、本発明においては、有機バインダの含有割合は、坏土全体に対して、3質量%以下であることが好ましく、2.5質量%以下であることが更に好ましく、2質量%以下であることが特に好ましい。また、0質量%でもよい。
- [0029] このような有機バインダとしては、例えば、有機高分子を挙げることができる。具体

的には、ヒドロキシプロポキシメチルセルロース、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等を挙げることができる。有機バインダは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0030] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法において、高気孔率のハニカム構造体を製造する場合には、坯土中に造孔剤を含有させることが好ましい。このような造孔剤は、所望の形状、大きさ、分布の気孔を、ハニカム構造体に形成し、気孔率を増大させ、高気孔率のハニカム構造体を得ることができる。このような造孔剤としては、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、又は発泡樹脂(アクリロニトリル系プラスチックバルーン等)等を挙げることができる。これらは気孔を形成する代わりに自身は焼失する。中でも、CO₂や有害ガスの発生及びクラックの発生を抑制する観点から、発泡樹脂が好ましい。なお、造孔剤を用いる場合、造孔剤の含有割合については特に制限はないが、坯土全体に対して、15質量%以下とすることが好ましく、13質量%以下とすることが更に好ましい。15質量%より多いと、得られたハニカム構造体の強度が低下することがある。

[0031] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、坯土中に界面活性剤を含有させることが好ましい。界面活性剤は、原料粒子の分散性を向上させるとともに、押出成形時には原料粒子を配向しやすくさせる働きがある。もちろん、タルク粒子の疎水性表面に作用して水に対する濡れ性を向上させる働きもある。界面活性剤としては、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性、両イオン性のいずれであってもよいが、陰イオン性界面活性剤の、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリカルボン酸塩、ポリアクリル酸塩や、非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン(又はソルビトール)脂肪酸エステル等を挙げることができる。特にラウリン酸カリウムが粒子の配向性の観点から好ましい。

[0032] また、坯土中に分散媒として水を含有させることが好ましい。分散媒を含有させる割

合は、成形時における坯土が適当な硬さを有するものとなるようにその量を調整することができるが、好ましくは、成形用調合物全体に対して、10～50質量%である。本実施の形態のハニカム構造体の製造方法は、成形用調合物等に水を含有させて混練して坯土を作製する場合に特に優れた効果を発揮する。分散媒として水を使用し、マグネシウム含有物質の一部(第2のマグネシウム含有物質)を水に濡れ易いものとするにより、成形用調合物等が水と、より良好に馴染むようになり、それにより成形性が向上するためである。

- [0033] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、成形用調合物に有機物(有機バインダ、造孔剤、界面活性剤等)及び水を加えて混練して坯土を調製する方法としては特に制限はなく、例えば、ニーダー、真空土練機等を用いる方法を挙げることができる。
- [0034] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、得られた坯土をハニカム形状に成形し、それを乾燥してハニカム成形体とすることが好ましい。作製するハニカム成形体の形状としては特に制限はなく、例えば、ハニカム形状の隔壁によって二つの端面間を貫通して複数のセルが形成されたものを挙げることができる。DPF等のフィルタ用途に用いる場合は、セルの端部が二つの端面部分で互い違いに目封止されていることが好ましい。ハニカム成形体の全体形状としては特に制限はなく、例えば、円筒状、四角柱状、三角柱状等を挙げることができる。また、ハニカム成形体のセル形状(セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状)についても特に制限はなく、例えば、四角形、六角形、三角形等を挙げることができる。
- [0035] ハニカム成形体を作製する方法としては、特に制限はなく、押出成形、射出成形、プレス成形等の従来公知の成形法を用いることができる。中でも、上述のように調製した坯土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法等を好適例として挙げることができる。乾燥の方法も特に制限はなく、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、凍結乾燥等の従来公知の乾燥法を用いることができる。中でも、成形体全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、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方法が好ましい。

[0036] 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、ハニカム成形体を焼成(本焼成)する前に仮焼してもよい。「仮焼」とは、ハニカム成形体中の有機物(バインダ、造孔剤、界面活性剤等)を燃焼させて除去する操作を意味し、脱脂、脱バインダ等ともいう。一般に、有機バインダの燃焼温度は100~300℃程度、造孔剤の燃焼温度は200~800℃程度、界面活性剤の燃焼温度は100~400℃程度であるので、仮焼温度は100~800℃程度とすればよい。仮焼時間としては特に制限はなく、通常は、1~20時間程度であるが、本発明においては、有機バインダの使用量を少なくすることができるため、仮焼時間は短くすることができる。具体的には0.5~10時間程度である。これにより、製造時間を短くすることができ、生産効率が向上する。

[0037] 最後に、上述のようにして得られた仮焼体を焼成(本焼成)することによってハニカム構造体を得る。「本焼成」とは、仮焼体中の成形原料を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作を意味する。焼成条件(温度・時間)としては、セラミックス成形体を、1300~1500℃で焼成することが好ましく、1350~1450℃で焼成することがさらに好ましい。1300℃未満であると、目的のコーージェライト単相が得られ難いことがあり、1500℃を超えると、融解してしまうことがある。また、焼成の雰囲気は、大気雰囲気、任意の割合で酸素と窒素を混合した雰囲気等を挙げることができる。また、1~12時間程度焼成することが好ましい。

[0038] 本発明のハニカム構造体は、上述のハニカム構造体の製造方法によって得られるものであり、高品質(欠陥やクラックが少なく、熱膨張係数が小さい)なハニカム構造体である。

[0039] 本発明のハニカム構造体は、その熱膨張係数が $1.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $1.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下であることが更に好ましい。 $1.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ より大きいと、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が悪くなり、使用時に熱応力による破損等が生じることがある。

実施例

[0040] 以下、本発明を実施例によって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。

[0041] (実施例1~15)

第1のマグネシウム含有物質であるタルクと、表1に示す第2のマグネシウム含有物質(第2のMg源)とを、第2のMg源の含有割合がタルクと第2のMg源との合計量に対して表1に示すそれぞれの値(第2のMg源の割合(質量%))となるように混合した。使用した第2のMg源の平均粒子径(粒径)(μm)は表1に示す通りである。これに、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム及びシリカを加えてコージュライト形成材料(成形用調合物)を調製した。コージュライト形成材料は、焼成するとコージュライトとなるような組成の原料(材料)である。平均粒子径は、レーザー回折散乱法(JIS R 1629に準拠)により測定した値である。

[0042] 次に、成形用調合物に、有機バインダとしてのメチルセルロースを、成形用調合物全体に対して表1に示す値(有機バインダ(質量%))だけ添加し、更に、界面活性剤としてのラウリン酸カリウムを成形用調合物全体に対して0.5質量%、水を成形用調合物全体に対して30質量%それぞれ添加して、混練し、坏土を得た。

[0043] 得られた坏土を、セル構造として、セル隔壁が $300\mu\text{m}$ 、セル数が $300\text{セル}/\text{inch}^2$ ($=46.5\text{セル}/\text{cm}^2$)となるような口金を使用して、ハニカム状に押出成形した。得られたハニカム形状の成形体は、成形圧力の異常や、欠陥、クラックのないものであった。その成形時の様子を表1に示す。次に、得られたハニカム状の成形体を誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、ハニカム成形体を作製し、得られたハニカム成形体を大気雰囲気中 1420°C 、4時間の条件で焼成してハニカム構造体を得た(実施例1~15)。

[0044] [表1]

	第2の Mg源	第2の Mg源の 粒径 (μm)	第2の Mg源の 割合 (質量%)	有機バインダ (質量%)	成形時の 様子	熱膨張係数 ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)
実施例1	MgO	1	5	2	良好	1.1
実施例2	MgO	1	10	2	良好	1.3
実施例3	MgO	1	20	2	良好	1.3
実施例4	MgO	1	40	2	良好	1.4
実施例5	Mg(OH) ₂	0.6	5	2	良好	1.0
実施例6	Mg(OH) ₂	0.6	10	2	良好	1.2
実施例7	Mg(OH) ₂	0.6	20	2	良好	1.4
実施例8	Mg(OH) ₂	0.6	40	2	良好	1.4
実施例9	MgCO ₃	1.2	5	2	良好	1.1
実施例10	MgCO ₃	1.2	10	2	良好	1.2
実施例11	MgCO ₃	1.2	20	2	良好	1.3
実施例12	MgCO ₃	1.2	40	2	良好	1.5
実施例13	MgO	1	50	2	良好	1.7
実施例14	Mg(OH) ₂	0.6	50	2	良好	1.6
実施例15	MgCO ₃	1.2	50	2	良好	1.7
比較例1	MgO	1	50	6	良好	2.0
比較例2	MgO	5	40	6	良好	1.8
比較例3	Mg(OH) ₂	0.6	50	6	良好	1.9
比較例4	Mg(OH) ₂	6	40	6	良好	1.8
比較例5	MgCO ₃	1.2	50	6	良好	1.9
比較例6	MgCO ₃	6	40	6	良好	2.0
比較例7	MgO	5	40	2	圧力上昇	—
比較例8	Mg(OH) ₂	6	40	2	圧力上昇	—
比較例9	MgCO ₃	6	40	2	圧力上昇	—
比較例10	なし	—	—	6	良好	0.9
比較例11	なし	—	—	2	圧力上昇	—

[0045] 得られたハニカム構造体の結晶相をX線回折により同定したところ、コージェライト

が主相であった。得られたハニカム構造体の熱膨張係数は表1に示すように、全て $1.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下であった。

[0046] (比較例1~9)

第1のマグネシウム含有物質であるタルクと、表1に示す第2のマグネシウム含有物質(第2のMg源)とを、第2のMg源の含有割合がタルクと第2のMg源との合計量に対して表1に示すそれぞれの値(第2のMg源の割合(質量%))となるように混合した。使用した第2のMg源の平均粒子径(μm)は表1に示す通りである。これに、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム及びシリカを加えてコージュライト形成材料(成形用調合物)を調製した。

[0047] 次に、成形用調合物に、有機バインダとしてのメチルセルロースを、成形用調合物全体に対して表1に示す値(有機バインダ(質量%))だけ添加し、更に、界面活性剤としてのラウリン酸カリウムを成形用調合物全体に対して0.5質量%、水を成形用調合物全体に対して30質量%それぞれ添加して、混練し、坏土を得た。

[0048] 得られた坏土を、セル構造として、セル隔壁が $300 \mu\text{m}$ 、セル数が300セル/inch²(=46.5セル/cm²)となるような口金を使用して、ハニカム状に押出成形した。比較例1~6においては、得られたハニカム形状の成形体は、成形圧力の異常や、欠陥、クラックのないものであったが、比較例7~9においては、成形圧力の異常(圧力上昇)が認められ、成形体が得られなかった。その成形時の様子を表1に示す。次に、得られたハニカム状の成形体を誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、ハニカム成形体を作製し、得られたハニカム成形体を大気雰囲気中1420°C、4時間の条件で焼成してハニカム構造体を得た。

[0049] 得られたハニカム構造体の結晶相をX線回折により同定したところ、コージュライトが主相であった。得られたハニカム構造体の熱膨張係数は表1に示すように、全て $1.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ より大きかった。

[0050] (比較例10, 11)

第1のマグネシウム含有物質であるタルクに、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム及びシリカを加えてコージュライト形成材料(成形用調合物)を調製した(第2のマグネシウム含有物質は使用しなかった。)

- [0051] 次に、成形用調合物に、有機バインダとしてのメチルセルロースを、成形用調合物全体に対して表1に示す値(有機バインダ(質量%))だけ添加し、更に、界面活性剤としてのラウリン酸カリウムを成形用調合物全体に対して0.5質量%、水を成形用調合物全体に対して30質量%それぞれ添加して、混練し、坏土を得た。
- [0052] 得られた坏土を、セル構造として、セル隔壁が $300\ \mu\text{m}$ 、セル数が $300\ \text{セル}/\text{inch}^2$ ($=46.5\ \text{セル}/\text{cm}^2$)となるような口金を使用して、ハニカム状に押出成形した。比較例10においては、得られたハニカム形状の成形体は、成形圧力の異常や、欠陥、クラックのないものであったが、比較例11においては、成形圧力の異常(圧力上昇)が認められ、成形体を得られなかった。その成形時の様子を表1に示す。次に、得られたハニカム状の成形体を誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、ハニカム成形体を作製し、得られたハニカム成形体を大気雰囲気中 1420°C 、4時間の条件で焼成してハニカム構造体を得た。
- [0053] 得られたハニカム構造体の結晶相をX線回折により同定したところ、コーージェライトが主相であった。得られたハニカム構造体の熱膨張係数は表1に示すように、 $1.7 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ 以下であった。

産業上の利用可能性

- [0054] 本発明は、化学、電力、鉄鋼、産業廃棄物処理等の種々の分野において、環境汚染、地球温暖化を防止する対策として有効な、各種分離・浄化装置に好適に用いられるハニカム構造体を製造するために利用することができる。

請求の範囲

- [1] コージェライト形成材料からなる成形用調合物と有機バインダとを含有する坯土をハニカム形状に成形してハニカム成形体を作製し、前記ハニカム成形体を焼成してハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法であって、
前記成形用調合物が、少なくともタルク(第1のマグネシウム含有物質)を含む2種以上のマグネシウム含有物質を含有し、
前記マグネシウム含有物質の中で、タルク以外のマグネシウム含有物質(第2のマグネシウム含有物質)の平均粒子径が $4\mu\text{m}$ 以下であるハニカム構造体の製造方法。
- [2] 前記有機バインダの含有率が前記成形用調合物全体に対して3質量%以下である請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [3] 前記成形用調合物中に、前記第2のマグネシウム含有物質が、前記第1のマグネシウム含有物質と前記第2のマグネシウム含有物質との合計量に対して、40質量%以下含有される請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [4] 前記第2のマグネシウム含有物質が、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、タルク以外のマグネシウム珪酸塩及びマグネシウムアルミン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [5] 前記成形用調合物中に、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム及びシリカが含有される請求項1～4のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法によって得られるハニカム構造体。
- [7] 熱膨張係数が $1.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下である請求項6に記載のハニカム構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C04B35/195 (2006.01), B01D39/20 (2006.01), B01J35/04 (2006.01), C04B38/06 (2006.01)		
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) C04B35/00-35/84 (2006.01)		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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	JP 11-92214 A (Corning Inc.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims 1, 2, 15; Par. Nos. [0012], [0015], [0017], [0032]; examples & US 6004501 A & EP 894776 A1 & DE 69817945 D & CN 1210836 A	1-7
X	JP 11-100259 A (Corning Inc.), 13 April, 1999 (13.04.99), Claims 1, 11; Par. No. [0036]; examples & US 60048490 A & EP 894777 A1 & CN 1210835 A	1-7
A	JP 2002-219319 A (NGK Insulators, Ltd.), 06 August, 2002 (06.08.02), Full text (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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 11 November, 2005 (11.11.05)	Date of mailing of the international search report 27 December, 2005 (27.12.05)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019567

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-284582 A (NGK Insulators, Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 52-123408 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 October, 1977 (17.10.77), Full text & US 4295892 A & GB 1497379 A & DE 2631875 A & FR 2347321 A & SE 7614038 A & CA 1076543 A	1-7
A	JP 11-309380 A (Nippon Soken, Inc.), 09 November, 1999 (09.11.99), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2004-284950 A (Denso Corp.), 14 October, 2004 (14.10.04), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2002-530262 A (Corning Inc.), 17 September, 2002 (17.09.02), Full text & US 6319870 B1 & EP 1133457 A1 & WO 2000/030995 A1	1-7

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/195 (2006.01), B01D39/20 (2006.01), B01J35/04 (2006.01), C04B38/06 (2006.01)</p>															
<p>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. C04B35/00-35/84 (2006.01)</p>															
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2005年														
日本国実用新案登録公報	1996-2005年														
日本国登録実用新案公報	1994-2005年														
<p>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)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th colspan="2">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 11-92214 A (コーニング インコーポレイテッド) 1999.04.06, 請求項 1, 2, 15 【0012】 【0015】 【0017】 【0032】 実施例 & US 6004501 A & EP 894776 A1 & DE 69817945 D & CN 1210836 A</td> <td colspan="2">1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 11-100259 A (コーニング インコーポレイテッド) 1999.04.13, 請求項 1, 11 【0036】, 実施例 & US 60048490 A & EP 894777 A1 & CN 1210835 A</td> <td colspan="2">1-7</td> </tr> </tbody> </table>				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	JP 11-92214 A (コーニング インコーポレイテッド) 1999.04.06, 請求項 1, 2, 15 【0012】 【0015】 【0017】 【0032】 実施例 & US 6004501 A & EP 894776 A1 & DE 69817945 D & CN 1210836 A	1-7		X	JP 11-100259 A (コーニング インコーポレイテッド) 1999.04.13, 請求項 1, 11 【0036】, 実施例 & US 60048490 A & EP 894777 A1 & CN 1210835 A	1-7	
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	JP 11-92214 A (コーニング インコーポレイテッド) 1999.04.06, 請求項 1, 2, 15 【0012】 【0015】 【0017】 【0032】 実施例 & US 6004501 A & EP 894776 A1 & DE 69817945 D & CN 1210836 A	1-7													
X	JP 11-100259 A (コーニング インコーポレイテッド) 1999.04.13, 請求項 1, 11 【0036】, 実施例 & US 60048490 A & EP 894777 A1 & CN 1210835 A	1-7													
<p><input checked="" 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。</p>															
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日 11.11.2005</p>		<p>国際調査報告の発送日 27.12.2005</p>													
<p>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</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 増山 淳子 電話番号 03-3581-1101 内線 3465</p>													
		4T	9830												

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	JP 2002-219319 A (日本碍子株式会社) 2002.08.06, 全文参照 ファ ミリーなし	1-7
A	JP 2002-284582 A (日本碍子株式会社) 2002.10.03, 全文参照 ファ ミリーなし	1-7
A	JP 52-123408 A (日本碍子株式会社) 1977.10.17, 全文参照 & US 4295892 A & GB 1497379 A & DE 2631875 A & FR 2347321 A & SE 7614038 A & CA 1076543 A	1-7
A	JP 11-309380 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1999.11.09, 全文参照 ファミリーなし	1-7
A	JP 2004-284950 A (株式会社デンソー) 2004.10.14, 全文参照 ファ ミリーなし	1-7
A	JP 2002-530262 A (コーニング インコーポレイテッド) 2002.09.17, 全文参照 & US 6319870 B1 & EP 1133457 A1 & WO 2000/030995 A1	1-7