(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
2020年9月3日(03.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/175317 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 38/00 (2006.01)　*C04B 41/85* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/006815

(22) 国際出願日：　2020年2月20日(20.02.2020)

(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 2019-035084　2019年2月28日(28.02.2019)　JP

(71) 出願人: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).

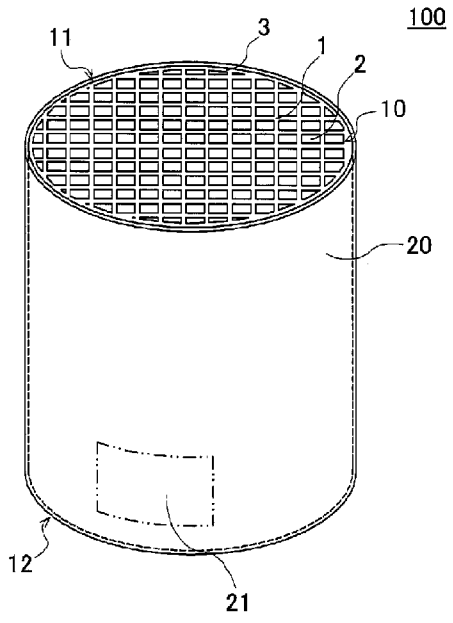
(72) 発明者:鈴木 裕明(**SUZUKI Hiroaki**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 渡邉　一平 (**WATANABE Kazuhira**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番３号 東京宝塚ビル１７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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** HONEYCOMB STRUCTURE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称： ハニカム構造体、及びその製造方法



(57) **Abstract:** Provided is a honeycomb structure capable of improving the readability of printed characters and symbols. The honeycomb structure comprises a tubular honeycomb structure part 10 provided with porous partition walls 1 that are disposed so as to surround a plurality of cells 2 extending from a first end face 11 to a second end face 12, and an outer peripheral coating layer 20 formed of an outer coating material that is applied to at least a part of the outer periphery of the honeycomb structure part 10, wherein: the outer peripheral coating

WO 2020/175317 A1

［続葉有］

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

layer 20 is provided, on the surface thereof, with a printing area 21 to be printed; the printing area 21 has a lightness (L) in the $L^*a^*b^*$ color space specified by the International Commission on Illumination (CIE) of 35 or more; and the surface roughness Ra of the printing area 21 is not more than 30 μm.

(57) 要約:印字された文字や記号の読み取り性を良好なものとすることが可能なハニカム構造体を提供する。第一端面１１から第二端面１２まで延びる複数のセル２を取り囲むように配置された多孔質の隔壁１を有する柱状のハニカム構造部１０と、ハニカム構造部１０の外周の少なくとも一部に塗布された外周コート材によって構成された外周コート層２０と、を備え、外周コート層２０は、その表面に、印字を施すための印字領域２１を有し、印字領域２１は、国際照明委員会(ＣＩＥ)によって規定されたＬ＊ａ＊ｂ＊色空間における明度(Ｌ)が３５以上であり、印字領域２１の表面粗さＲａが、３０μｍ以下である。

明　細　書

発明の名称 ： ハニカム構造体、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハニカム構造体、及びその製造方法に関する。更に詳しくは、その表面に表示を施すための表示領域を有する外周コート層を備えたハニカム構造体、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、セラミックス製のハニカム構造体は、自動車排ガス浄化用の触媒担体や、排ガス中の粒子状物質を除去するための浄化フィルタや、燃焼装置用の蓄熱体等の広範な用途に使用されている。例えば、ハニカム構造体は、一方の端面である第一端面から他方の端面である第二端面まで延びる複数のセルを取り囲むように配設された多孔質の隔壁を備えている。

[0003] 近年、ハニカム構造体の使用目的や使用対象が多岐に亘ることが多く、それぞれの用途等に応じて、多数のハニカム構造体が製造されている。そのため、これらのハニカム構造体を外観形状等から目視で識別することは困難となっている。そこで、ハニカム構造体の製造完了時に、以降の製品管理のために必要な情報（例えば、製品管理情報）がハニカム構造体に付されることがある。

[0004] 具体的には、製品管理情報をレーザーマーキング等の印字技術を用いてハニカム構造体の外周面に直接印字することが行われている。これにより、外部からハニカム構造体の種類や品番等を直接視認することができる。ここで、製品管理情報としては、例えば、製品名、品番（型番）、製造番号（ロット番号）、製造時期、製造地、及び製造ライン番号等の種々の情報を挙げることができる。

[0005] また、複数の上記製品管理番号を一括して表示及び管理することを可能とするため、数字や文字を印字するものに代わり、周知のバーコードやＱＲコード（登録商標）のような二次元コードを、ハニカム構造体の外周面に印字

することが増えている。なお、本明細書において「印字」とは、文字や数字のような情報を直接表示するものだけでなく、一次元コードや二次元コードといった各種記号などを、所望の領域に再現することを意味する。

[0006] 外周面に印字された二次元コードは、専用のバーコードリーダー等の読み取り装置を用いることで、ハニカム構造体に関する情報を簡単に入手することができる。これにより、作業者や確認者は、認識可能な文字や数字に転換された情報を、表示画面等により確認することができる。

[0007] その結果、例えば、ハニカム構造体の製造完了時から、自動車等の一部品として搭載されるまでの間の、そのハニカム構造体に関する各種情報を容易かつ速やかに取得することができる。例えば、それぞれのハニカム構造体の移動経路、倉庫に搬入されてから実際に使用されるまでの間の在庫の数や保管期間、保管場所、及び現在の状態等を簡便に取得することができる。これにより、それぞれのハニカム構造体に関する情報の追跡（トレーサビリティ；ｔｒａｃｅａｂｉｌｉｔｙ）を行うことが可能となり、上記情報の速やかな入手・利用が可能となる。したがって、製品情報等をハニカム構造体の外周面に印字することは、製品管理の点において極めて有益なものである。

[0008] ハニカム構造体の外周面に対する二次元コード等の製品情報の印字は、例えば、レーザーマーキング或いはインクジェット印刷等の周知の印刷及び印字技術によってなされる。

[0009] 例えば、ハニカム構造体の外周面に、レーザー発色性の原料粉末を含んだ外周コート層を設け、この外周コート層の表面にレーザーマーキングを行う技術等が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２０１６－５５２８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 従来、ハニカム構造体の外周面に印字する方法としては、上述したような、レーザーマーキング或いはインクジェット印刷が多く用いられているが、いずれの方法においても、印字された文字等が読み取り難いという問題があった。特に、二次元コード等の記号は、読み取り装置により情報の解読が必要であり、読み取り装置による読み取りが困難な場合には、その情報の取得が極めて困難になる。例えば、文字や数字等の印字は、印字された文字の外観などから、その情報に関する予測を立てることができる場合もあるが、二次元コード等の記号については、読み取り装置による読み取りが困難な場合には、その情報の一切が取得できなくなってしまうことがある。なお、文字や数字等の印字について、情報に関する予測を立てることができる旨の説明をしたが、得られる情報の正確性についての疑義が残ってしまうため、文字や数字等の印字についても、読み取り性の良好な印字が求められている。

[0012] 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものである。本発明は、その表面に印字を施すための印字領域を有する外周コート層を備えたハニカム構造体を提供する。特に、外周コート層の印字領域に印字された文字や記号の読み取り性を良好なものとすることが可能なハニカム構造体、及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明によれば、以下に示すハニカム構造体、及びその製造方法が提供される。

[0014] ［１］ 第一端面から第二端面まで延びる複数のセルを取り囲むように配置された多孔質の隔壁を有する柱状のハニカム構造部と、

前記ハニカム構造部の外周の少なくとも一部に塗工された外周コート材によって構成された外周コート層と、を備え、

前記外周コート層は、その表面に、印字を施すための印字領域を有し、

前記印字領域は、国際照明委員会（ＣＩＥ）によって規定されたＬ＊ａ＊ｂ＊色空間（ＣＩＥ１９７６）における明度（Ｌ＊）が３５以上であり、

前記印字領域の表面粗さＲａが、３０μｍ以下である、ハニカム構造体。

[0015] ［２］　前記外周コート層は、複数の骨材粒子と、前記骨材粒子同士を結合するネック材とを含有する、前記［１］に記載のハニカム構造体。

[0016] ［３］　前記ハニカム構造部における前記セルは、前記ハニカム構造部の前記第一端面側又は前記第二端面側のいずれか一方の端部が、目封止部によって目封止されている、前記［１］又は［２］に記載のハニカム構造体。

[0017] ［４］　前記外周コート層は、前記ハニカム構造部の外周を囲繞するように配設されている、前記［１］～［３］のいずれかに記載のハニカム構造体。

[0018] ［５］　前記外周コート層は、レーザーによって元の色とは異なる色に発色するレーザー発色成分を含む、前記［１］～［４］のいずれかに記載のハニカム構造体。

[0019] ［６］　前記外周コート層は、多孔体によって構成されている、前記［１］～［５］のいずれかに記載のハニカム構造体。

[0020] ［７］　前記外周コート層の前記印字領域を構成する部位において、その構成成分１００質量％に対して、炭化珪素、金属珪素、酸化マグネシウム、及び酸化アルミニウムのうちの少なくとも１つの成分の含有割合が２０質量％以上である、前記［１］～［６］のいずれかに記載のハニカム構造体。

[0021] ［８］　前記印字領域に施される印字が、情報コードである、前記［１］～［７］のいずれかに記載のハニカム構造体。

[0022] ［９］　前記情報コードが、二次元コードである、前記［８］に記載のハニカム構造体。

[0023] ［１０］　前記二次元コードのドットサイズが、０．３～１．０ｍｍである、前記［９］に記載のハニカム構造体。

[0024] ［１１］　前記［１］～［１０］のいずれかに記載のハニカム構造体を製造する方法であって、

前記ハニカム構造部の外周の少なくとも一部に前記外周コート材を塗工する工程を備え、

前記外周コート材が、骨材粒子として、平均粒子径が１～５μｍの微粒炭化珪素粒子、酸化アルミニウム粒子、コージェライト粒子、酸化チタン粒子

、及び窒化アルミニウム粒子からなる群より選択される少なくとも１種を含む、ハニカム構造体の製造方法。

[0025] ［１２］　前記外周コート材は、温度２５℃において、回転式粘度計で、回転速度２．０ｓ$^{-1}$となる条件で測定したせん断応力（Ｐａ）が、２０～２５０Ｐａとなるように調製されたものである、前記［１１］に記載のハニカム構造体の製造方法。

発明の効果

[0026] 本発明のハニカム構造体は、外周コート層の印字領域に印字された文字や記号の読み取り性を良好なものとすることができる。特に、二次元コード等の記号を印字した場合において、読み取り装置による読み取りエラーが生じ難く、より確かな情報の取得を実現することができる。本発明のハニカム構造体の製造方法は、上述した本発明のハニカム構造体を簡便に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明のハニカム構造体の一の実施形態を模式的に示す斜視図である。
[図2]本発明のハニカム構造体の他の実施形態を模式的に示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態について説明する。しかし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。したがって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施形態に対し適宜変更、改良等が加えられ得ることが理解されるべきである。

[0029] （１）ハニカム構造体：

本発明のハニカム構造体の一の実施形態は、図１に示すようなハニカム構造体１００である。図１は、本発明のハニカム構造体の一の実施形態を模式的に示す斜視図である。ハニカム構造体１００は、ハニカム構造部１０と、ハニカム構造部１０の外周に配設された外周コート層２０と、を備えたものである。

[0030] ハニカム構造部１０は、多孔質の隔壁１を有する柱状のものである。隔壁

１は、ハニカム構造部１０の第一端面１１から第二端面１２まで延びる複数のセル２を取り囲むように配置されている。本発明において、セル２とは、隔壁１によって取り囲まれた空間のことを意味する。

[0031] 外周コート層２０は、ハニカム構造部１０の外周の少なくとも一部に塗工された外周コート材によって構成されている。図１に示すハニカム構造体１００において、ハニカム構造部１０は、その外周部分に、隔壁１を囲繞するように配設された外周壁３を有している。そして、外周コート層２０は、ハニカム構造部１０の外周壁３の表面に塗工された外周コート材によって構成されている。なお、ハニカム構造部１０は、その外周部分に外周壁３を有していなくともよい。このような場合には、ハニカム構造部１０を構成する格子状に配列した隔壁１の外周部分に対して、直接、外周コート層２０が配設されていてもよい。

[0032] 外周コート層２０は、柱状のハニカム構造部１０の外周の一部に配設されていてもよいし、柱状のハニカム構造部１０の外周全域を覆うように配設されていてもよい。外周コート層２０は、ハニカム構造部１０の外周全域を覆うように配設され、ハニカム構造体１００と外部との境界を構成するための外壁となっていることが好ましい。即ち、外周コート層２０は、ハニカム構造部１０の外周を囲繞するように配設されていることが好ましい。

[0033] 外周コート層２０は、その表面に、印字を施すための印字領域２１を有する。この印字領域２１は、例えば、ハニカム構造体１００の製品管理情報などを印字するための領域である。印字領域２１の大きさは特に制限はなく、ハニカム構造体１００に付す印字の大きさに応じて適宜決定することができる。例えば、印字領域２１の大きさは、一方向の長さが８０ｍｍで、当該一方向に直交する方向の長さが６０ｍｍの範囲であることが好ましい。また、印字領域２１の面積としては、４５００～５５００ｍｍ^{2}であることが好ましい。なお、外周コート層２０の表面全域を、印字領域２１としてもよい。

[0034] 外周コート層２０の印字領域２１は、国際照明委員会（ＣＩＥ）によって規定されたＬ＊ａ＊ｂ＊色空間（ＣＩＥ１９７６）における明度（Ｌ＊）が３５

以上である。また、外周コート層２０は、印字領域２１の表面粗さＲａが、３０μｍ以下である。このように構成することによって、外周コート層２０の印字領域２１に印字された文字や記号の読み取り性を良好なものとすることができる。特に、二次元コード等の記号を印字した場合において、読み取り装置による読み取りエラーが生じ難く、より確かな情報の取得を実現することができる。なお、外周コート層２０の印字領域２１の明度（Ｌ*）が３５以上であるということは、外周コート層２０が、明度（Ｌ*）が３５以上となる所定の範囲（面積）の印字領域２１を有しているということを意味する。

[0035] 印字領域２１の明度（Ｌ*）は、国際照明委員会（ＣＩＥ）によって規定されたＬ*ａ*ｂ*色空間（ＣＩＥ１９７６）におけるＬ*値である。なお、Ｌ*値は、色の明度を０～１００の値で表し、０に近いほど暗く、１００に近いほど明るいことを示している。ａ*値は、色の赤緑位置を表し、正の数値は赤寄りの色を、負の数値は緑寄りの色を示している。ｂ*値は、色の黄青位置を表し、正の数値は黄寄りの色を、負の数値は青寄りの色を示している。印字領域２１の明度（Ｌ*）は、分光測色計にて測定することができる。分光測色計としては、例えば、コニカミノルタ社製の「ＣＭ－２６００ｄ／２５００ｄ（商品名）」を用いることができる。印字領域２１の明度（Ｌ*）は、国際照明委員会（ＣＩＥ）によって規定された方法、又は、その方法に準拠した方法（例えば、日本工業規格のＪＩＳ　Ｚ　８７８１－４及びＪＩＳ　Ｚ　８７８１－５）に従い測定することができる。

[0036] 上述したように、明度（Ｌ*）の理論的な上限値は１００であるが、外周コート層２０の印字領域２１の明度（Ｌ*）の実質的な上限値としては、例えば、８０を挙げることができる。したがって、印字領域２１の明度（Ｌ*）は、３５～８０であることが好ましい。また、印字領域２１の明度（Ｌ*）の下限値については、４０であることが好ましく、４５であることが更に好ましく、５０であることが特に好ましい。

[0037] ハニカム構造体１００において、外周コート層２０は、印字領域２１の表面粗さＲａが、３０μｍ以下である。このように構成することによって、外

周コート層２０の印字領域２１に印字された文字や記号の読み取り性を良好なものとすることができる。特に、二次元コード等の記号を印字した場合において、読み取り装置による読み取りエラーが生じ難く、より確かな情報の取得を実現することができる。

[0038] 印字領域２１の表面粗さＲａ（算術平均粗さ）は、接触式表面粗さ計によって算出することができる。例えば、表面粗さＲａの測定装置として、例えば、テーラーホブソン（ＴＡＹＬＯＲ　ＨＯＢＳＯＮ）社製の「Ｆｏｒｍ　Ｔａｌｙｓｕｒｆ　Ｓ５Ｋ（商品名）」を用いることができる。

[0039] 印字領域２１の表面粗さＲａは、例えば、ハニカム構造部１０の外周に塗工する外周コート材の粘度を調節することによって調整することができる。外周コート材は、外周コート層２０を構成する骨材粒子に、骨材粒子同士を結合するための結合材、水、各種の有機バインダー等を加えることによって調製することができる。この際、水や有機バインダーの添加量を変化させることにより、外周コート材の粘度を調節することができる。結合材は、外周コート層２０においてネック材となる。有機バインダーは、外周コート材を塗布するための適度な粘性、保形性、保水性を付与するための材料である。なお、外周コート材の粘度は、外周コート材のせん断応力（Ｐａ）を測定することによって規定することができる。外周コート材のせん断応力（Ｐａ）は、温度２５℃において、回転式粘度計で、回転速度２．０s^{-1}となる条件で測定した値である。外周コート材は、せん断応力（別言すれば、粘度）が２０～２５０Ｐａとなるように調製されたものが好ましく、５０～１５０Ｐａに調製されたものが特に好ましい。外周コート材のせん断応力が２０Ｐａ未満、又は２５０Ｐａを超えると、印字領域２１の表面粗さＲａが３０μｍを超えやすくなる。

[0040] 外周コート層２０は、印字領域２１を含む、その表面全域において、表面粗さＲａが３０μｍ以下であることがより好ましい。

[0041] 外周コート層２０における印字領域２１の位置については特に制限はない。例えば、印字領域２１は、外周コート層２０の表面において、第一端面１

１又は第二端面１２のいずれか一方の端面側寄りに配置されていることが好ましい。

[0042] 外周コート層２０は、複数の骨材粒子と、この骨材粒子同士を結合するネック材とを含有するものであることが好ましい。また、上記した骨材粒子が、粒子径が１～５μｍの微粒炭化珪素粒子、酸化アルミニウム粒子、コージェライト粒子、酸化チタン粒子、及び窒化アルミニウム粒子からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが更に好ましい。

[0043] 上述した群より選択される少なくとも１種を含むことにより、外周コート層２０の明度（Ｌ*）が低くなる。例えば、粒子径が１～５μｍの微粒炭化珪素粒子は、この微粒炭化珪素粒子よりも粒子径が大きい粗粒炭化珪素粒子に比して、白色に近い色を示す傾向がある。例えば、粗粒炭化珪素粒子は、比較的に黒色を示し、粒子径が１～５μｍの微粒炭化珪素粒子は、比較的に灰色を示す。また、酸化アルミニウム粒子は、比較的に白色を示す。コージェライト粒子は、比較的に薄い灰黄色を示す。酸化チタン粒子及び窒化アルミニウム粒子は、比較的に白色を示す。このように、外周コート材の骨材粒子として、上述した群より選択される少なくとも１種の含有割合を調節することで、外周コート層２０の印字領域２１の明度（Ｌ*）をより高い値（例えば、３５以上）とすることができる。なお、上記した各骨材粒子を適量含むことにより、印字領域２１の明度（Ｌ*）を３５以上とすることができれば、例えば、外周コート材には、骨材粒子として、粒子径が５μｍ超の粗粒炭化珪素粒子やその他の材料を更に含んでいてもよい。前述したその他の材料としては、例えば、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、窒化珪素、セラミックスファイバー、炭化珪素系ハニカム構造体の研削屑又は粉砕粉等を挙げることができる。

[0044] 外周コート層２０は、レーザーによって元の色とは異なる色に発色するレーザー発色成分を含んでいてもよい。例えば、レーザー発色成分としては、炭化珪素、酸化チタン、窒化アルミニウム等を挙げることができる。このようなレーザー発色成分を含むことにより、外周コート層２０にレーザーを照

射することで、外周コート層２０に対して所望の印字を良好に行うことができる。特に、上述した各レーザー発色成分は、レーザー照射時の発色性（即ち、レーザーによる印字性）を良好なものとすることができる。例えば、外周コート層２０の印字領域２１に対して、赤外線レーザー等の所定波長のレーザーの照射を行うことにより、当該レーザーの照射を受けた照射部位のみが、黒色に発色し、変化する。

[0045] 外周コート層２０は、上述したようなレーザー発色成分を含んでいなくともよい。例えば、外周コート層２０がレーザー発色成分を含んでいない場合には、インクジェット印刷等の方法により、印字領域２１に対して印字を行うことができる。

[0046] 外周コート層２０の印字領域２１を構成する部位において、その構成成分１００質量％に対して、炭化珪素、金属珪素、酸化マグネシウム、及び酸化アルミニウムのうちの少なくとも１つの成分の含有割合が２０質量％以上であることが好ましい。また、上記した、炭化珪素、金属珪素、酸化マグネシウム、及び酸化アルミニウムのうちの１つの成分は、印字領域２１を構成する部位において、含有割合が最も高い成分であることが、好ましい形態の１つである。以下、その構成成分において含有割合が最も高い成分のことを「主成分」ということがある。例えば、上記した４種の成分の各含有割合が２０質量％未満であっても、印字領域２１を構成する部位において、上記した４種の成分のうちの１つの成分の含有割合が最も高い場合には、その成分が主成分である。

[0047] 本実施形態のハニカム構造体１００において、印字領域２１に施される印字が、情報コードであることが好ましい。また、上記した情報コードが、二次元コードであることがより好ましい。本実施形態のハニカム構造体１００によれば、情報コードが、二次元コードであっても、読み取り装置による読み取りエラーが生じ難く、より確かな情報の取得を実現することができる。二次元コードのドットサイズについては特に制限はないが、例えば、０．３～１．０ｍｍであることが好ましい。

[0048] 外周コート層２０の厚さについては特に制限はない。例えば、外周コート層２０の厚さとしては、０．０５～４．０ｍｍであることが好ましい。厚さが０．０５ｍｍ未満であると、ハニカム構造部１０が露出したりするおそれがあり、逆に厚さが４．０ｍｍを超えると、ハニカム構造体１００が寸法公差から外れたり、圧力損失が上昇するおそれがある。

[0049] ハニカム構造部１０を構成する隔壁１の厚さについては特に制限はない。例えば、隔壁１の厚さとしては、０．２０～０．５０ｍｍであることが好ましく、製造の容易さの観点で、０．２５～０．４５ｍｍであることが更に好ましい。例えば、０．２０ｍｍより薄いと、ハニカム構造体１００の強度が低下することがあり、０．５０ｍｍより厚いと、ハニカム構造体１００をフィルタとして使用した場合に、圧力損失が大きくなることがある。なお、隔壁１の厚さは、軸方向断面を顕微鏡観察する方法で測定した平均値である。

[0050] 隔壁１の気孔率が、３０～７０％であることが好ましく、４０～６５％であることが更に好ましい。隔壁１の気孔率は、水銀圧入法によって測定された値である。隔壁１の気孔率の測定は、例えば、Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ社製のオートポア９５００（商品名）を用いて行うことができる。気孔率の測定は、隔壁１の一部を切り出して試験片とし、その試験片を用いて行うことができる。隔壁１の気孔率が、３０％未満であると、ハニカム構造体１００を排ガス浄化用の部材として使用した際に、圧力損失が増大することがある。隔壁１の気孔率が、７０％を超えると、ハニカム構造体１００の強度が低下してしまうことがある。

[0051] ハニカム構造部１０に形成されているセル２の形状については特に制限はない。例えば、セル２の延びる方向に直交する断面における、セル２の形状としては、多角形、円形、楕円形等を挙げることができる。多角形としては、三角形、四角形、五角形、六角形、八角形等を挙げることができる。セル２の形状は、三角形、四角形、五角形、六角形、八角形であることが好ましい。セル２の形状については、全てのセル２の形状が同一形状であってもよいし、異なる形状であってもよい。例えば、図示は省略するが、四角形のセ

ルと、八角形のセルと混在したものであってもよい。セル２の大きさについては、全てのセル２の大きさが同じであってもよいし、異なっていてもよい。例えば、図示は省略するが、複数のセルのうち、一部のセルの大きさを大きくし、他のセルの大きさを相対的に小さくしてもよい。

[0052] 隔壁１によって区画されるセル２のセル密度についても特に制限はない、例えば、セル密度は、５～６３個／ｃｍ^{2}であることが好ましく、３１～５４個／ｃｍ^{2}であることが更に好ましい。

[0053] ハニカム構造部１０の外周に外周コート層２０を形成する方法については、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、所望の粘度となるように調製された外周コート材を、例えば、以下のような方法等によって塗工する方法を挙げることができる。ハニカム構造部を回転台の上に載せて回転させ、外周コート材をブレード状の塗布ノズルから吐き出させながら、ハニカム構造部の外周部分に沿うように塗布ノズルを押し付けて塗布する。こうすることで、外周コート材を均一な厚さで塗布することができる。

[0054] ハニカム構造体１００の全体形状については、特に制限はない。例えば、図１に示すハニカム構造体１００の全体形状は、第一端面１１及び第二端面１２が円形の円柱状である。その他、図示は省略するが、ハニカム構造体の全体形状としては、第一端面及び第二端面が、楕円形やレーストラック（Ｒａｃｅｔｒａｃｋ）形や長円形等の略円形の柱状であってもよい。また、ハニカム構造体の全体形状としては、第一端面及び第二端面が、四角形や六角形等の多角形の角柱状であってもよい。

[0055] 隔壁１を構成する材料に特に制限はないが、強度、耐熱性、耐久性等の観点から、下記材料群から選択される少なくとも１種の材質が好ましい。材料群とは、炭化珪素、珪素－炭化珪素系複合材料、窒化珪素、コージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素－コージェライト系複合材料、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、及びＦｅ－Ｃｒ－Ａｌ系金属の材料群である。これらの中でも、炭化珪素、又は珪素－炭化

珪素系複合材料が更に好ましい。珪素－炭化珪素系複合材料は、炭化珪素（ＳｉＣ）を骨材とし、且つ珪素（Ｓｉ）を結合材とする複合材料である。

[0056] ハニカム構造体１００においては、複数のセル２を区画形成する隔壁１に触媒が担持されていてもよい。隔壁１に触媒を担持するとは、隔壁１の表面及び隔壁１に形成された細孔の内壁に、触媒がコーティングされることをいう。このように構成することによって、排ガス中のＣＯやＮＯｘやＨＣなどを触媒反応によって無害な物質にすることができる。また、ハニカム構造体１００を排ガス浄化フィルタとして用いた場合に、捕集した煤等の粒子状物質の酸化を促進させることができる。

[0057] 次に、本発明のハニカム構造体の他の実施形態について、図２を参照しつつ説明する。図２は、本発明のハニカム構造体の他の実施形態を模式的に示す斜視図である。図２に示すハニカム構造体２００は、所謂、セグメント構造のハニカム構造体２００である。ハニカム構造体２００は、セグメント構造のハニカム構造部４０と、このハニカム構造部４０の外周を囲繞するように配設された外周コート層５０と、を備えたものである。

[0058] ハニカム構造部４０は、複数個のハニカムセグメント３４と、接合層３６と、を有している。ハニカムセグメント３４は、第一端面４１から第二端面４２まで延びる複数のセル３２を取り囲むように配設された多孔質の隔壁３１を有するものである。ハニカムセグメント３４は、その外周部分に、セグメント外壁を更に有することにより、その全体形状が、例えば、角柱状となるように構成されている。

[0059] 複数個のハニカムセグメント３４は、各ハニカムセグメント３４の側面同士が接合層３６を介して接合されている。したがって、複数個のハニカムセグメント３４が接合層３６を介して接合された接合体が、ハニカム構造体２００におけるハニカム構造部４０である。外周コート層５０は、このようなハニカム構造部４０の外周を囲繞するように配設されている。外周コート層５０は、ハニカム構造体２００と外部との境界を構成するための外壁となっている。

[0060] それぞれのハニカムセグメント３４におけるセル３２は、第一端面４１側又は第二端面４２側のいずれか一方の端部が、目封止部３５によって目封止されている。即ち、目封止部３５は、それぞれのハニカムセグメント３４において、所定のセル３２の第一端面４１の開口部、及び、所定のセル３２以外の残余のセル３２の第二端面４２の開口部に配設されている。ハニカム構造体２００は、排ガス中の粒子状物質を除去するための排ガス浄化フィルタとして好適に用いることができる。なお、図２においては、セル３２のいずれか一方の端部が、目封止部３５によって目封止された場合の例を示しているが、目封止部３５は必須の構成要素ではなく、ハニカム構造体２００を排ガス浄化フィルタとして用いる場合の随意の構成要素である。また、例えば、図１に示すハニカム構造体１００においても、セル２のいずれか一方の端部が、目封止部（図示せず）によって目封止されていてもよい。

[0061] ハニカム構造部４０は、ハニカム構造体２００の全体形状に応じて、その外周部分の一部が研削等により加工されていてもよい。例えば、ハニカム構造部４０を構成する複数個のハニカムセグメント３４のうち、外周コート層５０と接するようにハニカム構造部４０の最外周に配置されたハニカムセグメント３４を、「外周セグメント」とする。また、複数個のハニカムセグメント３４のうち、外周セグメント以外のハニカムセグメント３４を、「中央セグメント」とする。中央セグメントの形状については、中央セグメントの軸方向に直交する断面形状が四角形の角柱状であることが好ましい。外周セグメントの形状については、ハニカム構造体２００の全体形状に応じて、角柱状の一部が研削等により加工されたものであってもよく、加工前の形状としては、例えば、三角形、四角形等を挙げることができる。

[0062] ハニカムセグメント３４を構成する材料については、特に制限はない。ハニカムセグメント３４を構成する材料としては、例えば、本発明の一の実施形態（図１に示すハニカム構造体１００）において、隔壁１（図１参照）を構成する材料として例示された材料群から選択される少なくとも１種の材質が好ましい。

[0063] ハニカムセグメント３４における隔壁３１及びセル３２は、ハニカム構造部４０がセグメント構造であること以外は、本発明の一の実施形態（図１に示すハニカム構造体１００）における隔壁１（図１参照）及びセル２（図１参照）と同様に構成されていることが好ましい。

[0064] 接合層３６の材料については、特に制限はない。接合層３６の材料は、例えば、従来公知のセグメント構造のハニカム構造体における接合層の材料を用いることができる。

[0065] 目封止部３５の材料については、特に制限はない。目封止部３５の材料は、例えば、ハニカムセグメント３４を構成する材料として例示した材料と同様な材料が好ましい。

[0066] （２）ハニカム構造体の製造方法：

実施形態のハニカム構造体を製造する方法については、特に制限はなく、例えば、以下のような方法により製造することができる。まず、ハニカム構造部を作製するための可塑性の坏土を調製する。ハニカム構造部を作製するための坏土は、原料粉末として、前述の隔壁の好適な材料の中から選ばれた材料に、適宜、バインダー等の添加剤、及び水を添加することによって調製することができる。

[0067] 次に、このようにして得られた坏土を押出成形することにより、複数のセルを取り囲むように配設された隔壁を有するハニカム成形体を作製する。なお、セグメント構造のハニカム構造体を製造する場合には、ハニカムセグメント用の角柱状のハニカム成形体を複数個作製する。

[0068] 次に、得られたハニカム成形体を、例えば、マイクロ波及び熱風で乾燥する。次に、必要に応じて、ハニカム成形体のセルの開口部を目封止する。セルの開口部を目封止する材料は、ハニカム成形体の作製に用いた材料と同様の材料を用いることができる。セルの開口部の目封止された部分が、ハニカム構造体における目封止部となる。なお、セルの開口部を目封止した後に、再度、ハニカム成形体を乾燥してもよい。

[0069] 次に、ハニカム成形体を焼成することにより、ハニカム焼成体を得る。図

１に示すようなハニカム構造体１００を作製する場合には、得られたハニカム焼成体が、ハニカム構造部１０となる。図２に示すようなハニカム構造体２００を作製する場合には、得られたハニカム焼成体が、各ハニカムセグメント３４となる。焼成温度及び焼成雰囲気は原料により異なり、当業者であれば、選択された材料に最適な焼成温度及び焼成雰囲気を選択することができる。

[0070] 次に、セグメント構造のハニカム構造体を製造する場合には、複数のハニカムセグメントを、接合材を用いて互いに接合する。次に、ハニカムセグメントの接合体の外周部分を、所望の形状となるように研削加工等により加工する。以上のようにして、セグメント構造のハニカム構造部を作製することができる。なお、図１に示すようなハニカム構造体１００を製造する場合においても、得られたハニカム焼成体の外周部分に対して研削加工等を施し、ハニカム焼成体の外周壁３（図１参照）を取り除いてもよい。このような研削加工を行うことにより、ハニカム焼成体の形状を、所望の形状とすることができる。例えば、焼成時の焼成収縮等によって、ハニカム焼成体の形状に歪み等が生じている場合には、外周部分に対して研削加工を施すことにより、ハニカム焼成体の形状を整えることができる。研削加工の方法については、特に制限はなく、外周コート層を備えた従来公知のハニカム構造体を製造する際に用いられる方法に準じて行うことができる。

[0071] 次に、外周コート層を作製するための外周コート材を調製する。外周コート材は、セラミックスからなる骨材粒子に、骨材粒子同士を結合するための結合材、適宜、有機バインダー、分散剤、界面活性剤、分散媒、造孔材、粘土等を混合して調製することが好ましい。

[0072] なお、骨材粒子については、平均粒子径が１～５μｍの微粒炭化珪素粒子、酸化アルミニウム粒子、コージェライト粒子、酸化チタン粒子、及び窒化アルミニウム粒子からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが更に好ましい。なお、平均粒子径が１～５μｍの微粒炭化珪素粒子を使用する際には、平均粒子径が５μｍ超（例えば、平均粒子径が１０～３０μｍ）の

粗粒炭化珪素粒子と併用してもよい。骨材粒子の材料選定、及びその配合割合を調節することによって、外周コート材によって形成される外周コート層の明度（Ｌ＊）が３５以上になるように調整することができる。また、骨材粒子としては、各粒子が均一に分散している状態であることが好ましい。骨材粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法による粒度測定によって求められた値である。

[0073] 結合材は、骨材粒子同士を結合するネック材となる。結合材としては、例えば、コロイダルシリカを挙げることができる。外周コート材の配合において、骨材粒子と結合材の合計を１００質量％とした場合に、結合材の配合比率は、２０～３５質量％であることが好ましく、２５～３０質量％であることが更に好ましい。

[0074] 結合材としては、高分子が分散したコロイド状酸化物を含むことが好ましい。高分子が分散したコロイド状酸化物を含むことで、乾燥時における外周コート材の収縮を抑制することができる。コロイド状酸化物としては、例えば、コロイダルシリカを採用することが更に好ましい。

[0075] また、外周コート材の粘度としては、外周コート材のせん断応力（Ｐａ）を測定することによって規定することができる。外周コート材のせん断応力は、２０～２５０Ｐａであることが好ましい。外周コート材のせん断応力が２０Ｐａ未満、又は２５０Ｐａを超えると、印字領域の表面粗さＲａが３０μｍを超えやすくなる。外周コート材のせん断応力は、外周コート材に加える有機バインダー及び分散媒等によって調節することができる。

[0076] 分散媒としては、水を挙げることができる。有機バインダーとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を好適なものとして挙げることができる。

[0077] 分散剤としては、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等を好適なものとして挙げることができる。粘土としては、ベントナイト、

モンモリロナイト等の粘土鉱物を好適なものとして挙げることができる。

[0078] 次に、作製したハニカム構造部の外周に、外周コート材を塗工して、外周コート層を作製する。外周コート材の塗工方法については特に制限はなく、外周コート層を備えた従来公知のハニカム構造体を製造する際に用いられる方法に準じて行うことができる。以上のようにして、本発明のハニカム構造体を製造することができる。

[0079] 外周コート材の塗工方法としては、例えば、以下のような方法を挙げることができる。ハニカム構造部（別言すれば、上述したハニカム焼成体）を回転台の上に載せて回転させ、外周コート材をブレード状の塗布ノズルから吐き出させながら、ハニカム構造部の外周部分に沿うように塗布ノズルを押し付けて塗布する。こうすることで、外周コート材を均一な厚さで塗布することができる。

[0080] なお、ハニカム構造部の外周面が研削されて、外周壁が取り除かれたものの場合には、ハニカム構造部の外周面全体に外周コート材を塗布して、外周コーティングを形成する。一方、ハニカム構造部の外周面に外周壁が存在する、あるいは、一部の外周壁が取り除かれている場合には、部分的に外周コート材を塗布して外周コーティングを形成してもよい。もちろん、ハニカム構造部の外周面全域に外周コート材を塗布して外周コーティングを形成してもよい。上記した外周コーティングが、外周コート層となる。

[0081] 塗布した外周コート材（即ち、未乾燥の外周コート材）を乾燥する方法については特に制限はない。例えば、乾燥クラック防止の観点から、必要により室温にて乾燥させた後、電気炉にて４００～７００℃で１０分以上保持することで水分及び有機物を除去する方法を好適に用いることができる。

[0082] このようにして作製したハニカム構造体は、外周コート材によって構成された外周コート層に、国際照明委員会（ＣＩＥ）によって規定されたＬ＊ａ＊ｂ＊色空間（ＣＩＥ１９７６）における明度（Ｌ＊）が３５以上の印字領域を有している。外周コート層の印字領域に対してレーザーを照射して、外周コート層に含まれる発色成分（例えば、炭化珪素、酸化チタン）を発色させる

ことにより、印字を施すことができる。例えば、印字としては、二次元コード等の情報コードを挙げることができる。レーザーによる印字の際に使用するレーザー光としては、例えば、炭酸ガス（CO_2）レーザー、ＹＡＧレーザー、YVO_4レーザーを好適例として挙げることができる。レーザー光を照射するレーザーの条件については、使用するレーザーの種類に応じて適宜選択することができるが、例えば、CO_2レーザーを用いた場合には、出力１５～２５Ｗ、スキャンスピード４００～６００ｍｍ／ｓでマーキングすることが好ましい。このようにマーキングすることによって、照射部分が、黒色から緑色のような暗色を呈するように発色し、非照射部分との発色によるコントラストが極めて良好なものとなる。ハニカム構造体に触媒を担持する場合には、上記レーザーによる印字を行った後でも、印字部分が劣化することがなく、触媒担持後でも、上記印字を良好に判読することができる。なお、触媒の担持方法については特に制限はなく、従来のハニカム構造体の製造方法にて行われている触媒担持の方法に準じて行うことができる。

実施例

[0083] 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。

[0084]（実施例１）

焼成後の組成が炭化珪素：金属珪素＝８０：２０となるように混合した炭化珪素－金属珪素原料粉末に、成形助剤、造孔材、及び水を加え、混合、混練して坏土を調製した。

[0085] 次に、得られた坏土を、真空押出成形機を用いて成形し、四角柱状のハニカム成形体を１６個作製した。

[0086] 次に、得られたハニカム成形体を高周波誘電加熱乾燥した後、熱風乾燥機を用いて１２０℃で２時間乾燥した。

[0087] 次に、乾燥後のハニカム成形体に、目封止部を形成した。具体的には、まず、ハニカム成形体の第一端面に、所定のセルが覆われるようにマスクを施した。次に、マスクを施したハニカム成形体の第一端面側の端部を、目封止

部を形成するための目封止材の原料を含む目封止スラリーに浸漬し、マスクが施されていない残余のセルの開口部に目封止スラリーを充填した。次に、ハニカム成形体の第二端面について、上記と同様の方法で、上記残余のセルが覆われるようにマスクを施し、マスクが施されていない上記所定のセルの開口部に目封止スラリーを充填した。

[0088] そして、目封止部の形成されたハニカム成形体を脱脂し、焼成し、ハニカムセグメントを得た。脱脂の条件は、４００℃で５時間とし、焼成の条件は、アルゴン雰囲気下で、１４５０℃、１．５時間とした。

[0089] 以上のようにして、実施例１のハニカム構造体の製造に使用するハニカムセグメントを作製した。各ハニカムセグメントは、軸方向に直交する断面が正方形で、その正方形の一辺の長さ（セグメントサイズ）が４２ｍｍであった。また、ハニカムセグメントは、その軸方向の長さが１４１．０ｍｍあった。ハニカムセグメントは、隔壁の厚さが０．３０５ｍｍで、セル密度が４６．５個／ｃｍ^{2}であった。

[0090] 次に、ハニカムセグメントを接合するための接合材を調製した。接合材は、接合層を構成するための無機原料に、添加剤として、有機バインダー、発泡樹脂、分散剤を加え、更に、水を加えて混練しスラリー状にしたものを用いた。

[0091] 次に、得られたハニカムセグメントを、互いの側面同士が対向するように隣接して配置された状態で、接合材によって接合した。なお、ハニカムセグメントの接合体は、その端面において、縦方向に４個、横方向に４個のハニカムセグメントが配列するように配置した。その後、ハニカムセグメントの接合体における接合層を、乾燥硬化させ、更に熱処理を行った。次に、ハニカムセグメントの接合体の外周を円柱状に研削加工して、実施例１におけるハニカム構造部を作製した。

[0092] 次に、以下の方法で、外周コート材を調製した。まず、骨材粒子として、平均粒子径が２０μｍの粗粒炭化珪素粒子、平均粒子径が３μｍの微粒炭化珪素粒子、平均粒子径が４μｍの酸化アルミニウム粒子、平均粒子径が４０

μｍのコージェライト粒子を用意した。なお、平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって測定した値である。また、結合材として、コロイダルシリカを用意した。これらを、粗粒炭化珪素粒子が３０質量部、微粒炭化珪素粒子が１０質量部、酸化アルミニウム粒子が２０質量部、コージェライト粒子が１５質量部、コロイダルシリカが２５質量部、となるように混合した。骨材粒子の配合処方を、表１の「粗粒炭化珪素」、「微粒炭化珪素」、「酸化アルミニウム」及び「コージェライト」の欄に示す。

[0093] 次に、各原料を混合した混合粉末に、水、有機バインダーを更に加え、各原料を混合して外周コート材を調製した。なお、各配合量は、混合粉末の全質量を１００質量部とした際に、水が２５質量部、有機バインダーが０．１質量部とした。

[0094] 得られた外周コート材の粘度を、外周コート材のせん断応力（Ｐａ）を測定することによって求めた。外周コート材のせん断応力（Ｐａ）は、温度２５℃において、回転式粘度計で、回転速度２．０s^{-1}となる条件で測定した。測定結果を表１に示す。

[0095] 次に、外周コート材を、先に作製したハニカム構造部の外周に塗工し、塗工した外周コート材を乾燥させて外周コート層を作製した。外周コート層の厚さは約０．２ｍｍであった。このようにして作製されたハニカム構造体を、実施例１のハニカム構造体とした。実施例１のハニカム構造体は、端面の直径が１６５．０ｍｍであった。実施例１においては、上述した方法で、１０個のハニカム構造体を作製した。

[0096] 実施例１のハニカム構造体については、外周コート層の第二端面側から２０ｍｍの箇所を、印字領域とした。外周コート層の印字領域について、分光測色計（コニカミノルタ社製の「ＣＭ－２６００ｄ／２５００ｄ（商品名）」）を用いて、国際照明委員会（ＣＩＥ）によって規定されたＬ＊ａ＊ｂ＊色空間（ＣＩＥ１９７６）における明度（Ｌ＊）を測定した。明度（Ｌ＊）は３５であった。結果を、表２の「Ｌ＊」の欄に示す。

[0097] また、外周コート層の印字領域の表面粗さＲａ（算術平均粗さ）を、触針

式表面粗さ測定にて算出した。そして、１０個のハニカム構造体の外周コート層の印字領域の表面粗さＲａの平均値を求めた。この平均値を、実施例１のハニカム構造体の外周コート層の印字領域の表面粗さＲａとした。外周コート層の印字領域の表面粗さＲａは、１０μｍであった。結果を表２に示す。

[0098] 次に、１０個の実施例１のハニカム構造体の外周コート層の第二端面側から２０ｍｍの箇所を印字領域とし、この印字領域に対して、二次元コードの印字を施した。印字サイズは１６ｍｍとした。印字は、以下の方法で行った。

[0099] ハニカム構造体の外周面にレーザーを照射し、外周コート層に含まれる発色成分（例えば、炭化珪素）を発色させて、二次元コードを印字した。レーザーによる印字は、炭酸ガス（CO_2）レーザーマーカーを用いて、出力２０Ｗ、スキャンスピード５００ｍｍ／ｓの条件で行った。

[0100] 次に、印字領域に施された二次元コードの印字について、以下の方法で、読み取り試験を行った。１０個の実施例１のハニカム構造体の各印字（二次元コード）を、二次元コード読み取り装置によって読み取った。二次元コード読み取り装置としては、ＣＯＧＮＥＸ社製の「ＤａｔａＭａｎ３０２ｘ（商品名）」を用いた。そして、１０個のハニカム構造体のそれぞれについて、ＩＳＯ／ＩＥＣ１５４１５の規格における「読み取りグレード」の基準にて、評価Ａ～Ｄ、Ｆの読み取り評価を行い、判定を実施した。結果を、表２の「読み取り試験」の欄に示す。「読み取り試験」の欄においては、単にＡ～Ｄ、Ｆのアルファベットの記載のみを示す。二次元コード読み取り装置「ＤａｔａＭａｎ３０２ｘ（商品名）」では、二次元コードの読み取り評価を行うと、評価Ａ～Ｄ、Ｆの評価結果が得られる。評価Ａの場合が最も読み取り性が良好であり、評価Ａから評価Ｆまで順次、読み取り性が劣ることを意味する。なお、この二次元コード読み取り装置では、評価Ｅという評価結果はなく、評価Ｄの次が評価Ｆとなる。表２の「読み取り試験」の欄において、例えば「Ｄ－Ｃ」と表記されているものは、１０個のハニカム構造体の評

価結果が、評価Ｄ又は評価Ｃのいずれかであったことを示す。

[0101] [表1]

	骨材粒子の配合割合（合計75質量部中）				外周コート材のせん断応力（Pa）
	粗粒炭化珪素（質量部）	微粒炭化珪素（質量部）	酸化アルミニウム（質量部）	コージェライト（質量部）	酸化チタン（質量部）	
比較例1	40	0	20	15	0	180
比較例2	40	0	20	15	0	220
比較例3	40	0	20	15	0	250
比較例4	40	0	20	15	0	20
比較例5	40	0	20	15	0	255
比較例6	40	0	20	15	0	15
実施例1	30	10	20	15	0	180
実施例2	30	10	20	15	0	220
実施例3	30	10	20	15	0	250
実施例4	30	10	20	15	0	20
比較例7	30	10	20	15	0	255
比較例8	30	10	20	15	0	15
実施例5	10	30	20	15	0	180
実施例6	10	30	20	15	0	220
実施例7	10	30	20	15	0	250
実施例8	10	30	20	15	0	20
比較例9	10	30	20	15	0	255
比較例10	10	30	20	15	0	15
実施例9	10	30	25	10	0	180
実施例10	10	30	30	5	0	180
実施例11	10	30	35	0	0	180
実施例12	10	30	20	10	5	180
実施例13	10	30	20	5	10	180
実施例14	10	30	20	0	15	180
実施例15	0	40	25	0	10	180
実施例16	0	40	25	0	10	140

[0102]

[表2]

試験番号	L*	表面粗さRa（μm）	読み取り試験
比較例1	30	10	F
比較例2	30	20	F
比較例3	30	30	F
比較例4	30	30	F
比較例5	30	35	F
比較例6	30	35	F
実施例1	35	10	C-D
実施例2	35	20	C-D
実施例3	35	30	D
実施例4	35	30	D
比較例7	35	35	F
比較例8	35	35	F
実施例5	50	10	C
実施例6	50	20	C-D
実施例7	50	30	C-D
実施例8	50	30	C-D
比較例9	50	35	F
比較例10	50	35	F
実施例9	55	10	B-C
実施例10	60	10	B-C
実施例11	60	10	B
実施例12	65	10	B
実施例13	70	10	A-B
実施例14	70	10	A-B
実施例15	75	10	A-B
実施例16	75	5	A

[0103] （実施例２～１６及び比較例１～１０）

外周コート材の調製において、骨材粒子の配合割合（合計７５質量部中）を表１に示すように変更して、実施例１と同様の方法で、実施例２～１６及び比較例１～１０のハニカム構造体を作製した。実施例２～１６及び比較例１～１０のハニカム構造体についても、それぞれ１０個作製した。実施例１２～１６では、骨材粒子として、酸化チタン粒子を加えて、外周コート材の調製を行った。具体的には、実施例１２では、酸化チタン粒子を５質量部用いた。実施例１３，１５，１６では、酸化チタン粒子を１０質量部用いた。実施例１４では、酸化チタン粒子を１５質量部用いた。

[0104] また、各実施例及び比較例においては、外周コート材の調製において、外周コート材のせん断応力（Ｐａ）を表１に示すように変更した。外周コート材のせん断応力（Ｐａ）の調節は、外周コート材に加える水及びバインダーの量を増減することによって行った。

[0105] 実施例２～１６及び比較例１～１０の各ハニカム構造体の外周コート層の印字領域について、分光測色計を用いて、国際照明委員会（ＣＩＥ）によって規定されたＬ＊ａ＊ｂ＊色空間（ＣＩＥ１９７６）における明度（Ｌ＊）を測定した。結果を表２に示す。

[0106] 実施例２～１６及び比較例１～１０の各ハニカム構造体について、実施例１と同様の方法で、読み取り試験を行った。各ハニカム構造体の外周コート層の印字領域に施す印字についても、実施例１と同様の二次元コードの印字とした。また、読み取り試験に基づいて総合判定を行った。各結果を表２に示す。

[0107]（結果）

実施例１～１６のハニカム構造体は、外周コート層の印字領域の明度（Ｌ＊）が３５以上で、且つ表面粗さＲａが３０μｍ以下であり、印字領域に施した印字（二次元コード）の読み取り性が良好なものであった。一方、比較例１～６のハニカム構造体は、外周コート層の印字領域の明度（Ｌ＊）が３５以下であり、印字領域に施した印字について、読み取りエラーが多く確認され、読み取り性が悪いものであった。また、この結果において、比較例１～４のハニカム構造体のように、印字領域の表面粗さＲａが３０μｍ以下であったとしても、印字領域の明度（Ｌ＊）が３５以下であると、読み取り性が極めて悪くなるということが確認された。また、比較例７～１０のハニカム構造体は、印字領域の明度（Ｌ＊）が３５以上であっても、印字領域の表面粗さＲａが３０μｍを超えるものであり、読み取り性が悪いものであった。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明のハニカム構造体は、自動車、化学、電力、鉄鋼等の様々な分野において、触媒を担持するための触媒担体、又はフィルタとして好適に利用す

ることができる。

符号の説明

[0109] １，３１：隔壁、２，３２：セル、３：外周壁、１０，４０：ハニカム構造部、１１，４１：第一端面、１２，４２：第二端面、２０，５０：外周コート層、２１，５１：印字領域、３４：ハニカムセグメント、３５：目封止部、３６：接合層、１００，２００：ハニカム構造体。

請求の範囲

[請求項1] 第一端面から第二端面まで延びる複数のセルを取り囲むように配置された多孔質の隔壁を有する柱状のハニカム構造部と、

前記ハニカム構造部の外周の少なくとも一部に塗工された外周コート材によって構成された外周コート層と、を備え、

前記外周コート層は、その表面に、印字を施すための印字領域を有し、

前記印字領域は、国際照明委員会（ＣＩＥ）によって規定されたＬ＊ａ＊ｂ＊色空間（ＣＩＥ１９７６）における明度（Ｌ＊）が３５以上であり、

前記印字領域の表面粗さＲａが、３０μｍ以下である、ハニカム構造体。

[請求項2] 前記外周コート層は、複数の骨材粒子と、前記骨材粒子同士を結合するネック材とを含有する、請求項１に記載のハニカム構造体。

[請求項3] 前記ハニカム構造部における前記セルは、前記ハニカム構造部の前記第一端面側又は前記第二端面側のいずれか一方の端部が、目封止部によって目封止されている、請求項１又は２に記載のハニカム構造体。

[請求項4] 前記外周コート層は、前記ハニカム構造部の外周を囲繞するように配設されている、請求項１～３のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

[請求項5] 前記外周コート層は、レーザーによって元の色とは異なる色に発色するレーザー発色成分を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

[請求項6] 前記外周コート層は、多孔体によって構成されている、請求項１～５のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

[請求項7] 前記外周コート層の前記印字領域を構成する部位において、その構成成分１００質量％に対して、炭化珪素、金属珪素、酸化マグネシウ

ム、及び酸化アルミニウムのうちの少なくとも１つの成分の含有割合が２０質量％以上である、請求項１～６のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

[請求項8] 前記印字領域に施される印字が、情報コードである、請求項１～７のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

[請求項9] 前記情報コードが、二次元コードである、請求項８に記載のハニカム構造体。

[請求項10] 前記二次元コードのドットサイズが、０．３～１．０ｍｍである、請求項９に記載のハニカム構造体。

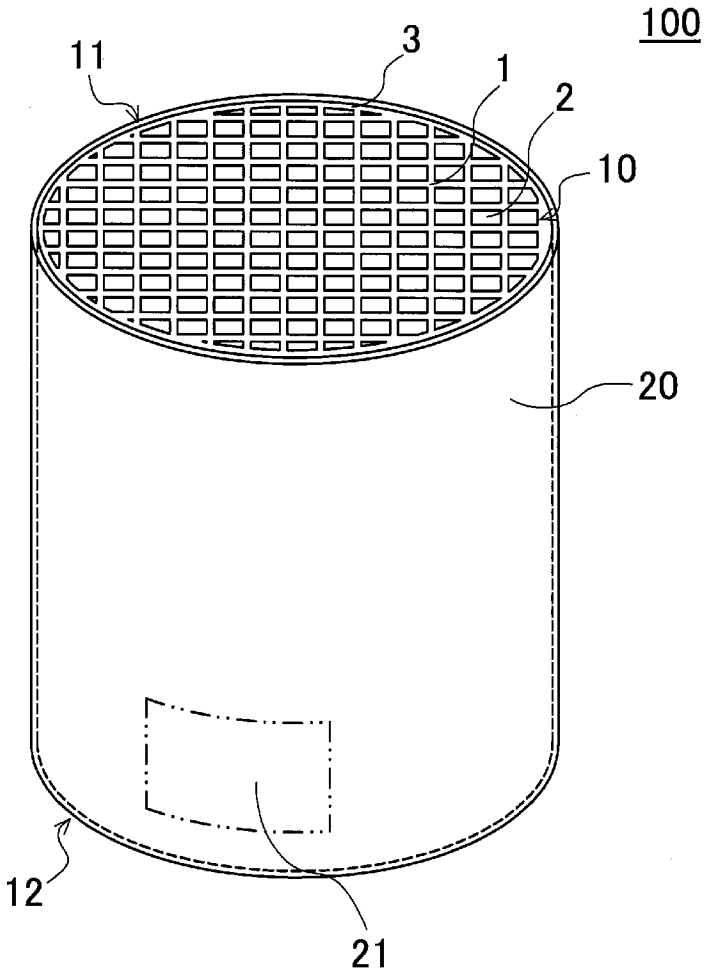
[請求項11] 請求項１～１０のいずれか一項に記載のハニカム構造体を製造する方法であって、

前記ハニカム構造部の外周の少なくとも一部に前記外周コート材を塗工する工程を備え、

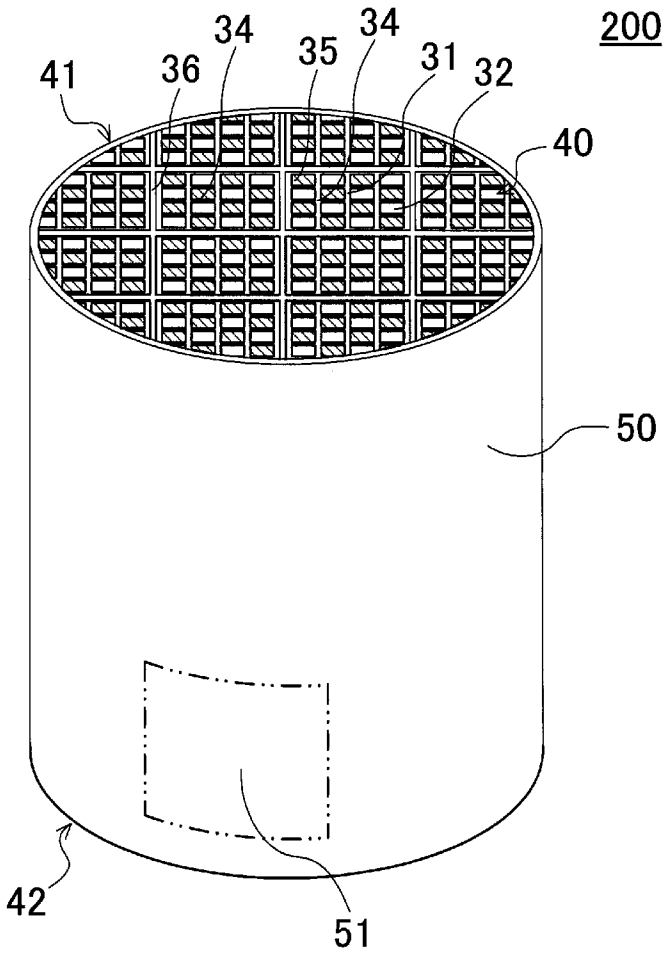
前記外周コート材が、骨材粒子として、平均粒子径が１～５μｍの微粒炭化珪素粒子、酸化アルミニウム粒子、コージェライト粒子、酸化チタン粒子、及び窒化アルミニウム粒子からなる群より選択される少なくとも１種を含む、ハニカム構造体の製造方法。

[請求項12] 前記外周コート材は、温度２５℃において、回転式粘度計で、回転速度２．０s^{-1}となる条件で測定したせん断応力（Ｐａ）が、２０～２５０Ｐａとなるように調製されたものである、請求項１１に記載のハニカム構造体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/006815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B 38/00(2006.01)i; C04B 41/85(2006.01)i
FI: C04B38/00 303Z; C04B41/85 C

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)
C04B38/00; C04B41/85; B01D39/20; B01J35/04

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/111618 A1 (KYOCERA CORP.) 30.07.2015 (2015-07-30) claims, paragraph [0072]	1-12
A	WO 2016/152693 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 29.09.2016 (2016-09-29) claims, paragraph [0048]	1-12
A	JP 2013-133252 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 08.07.2013 (2013-07-08) claims	1-12
A	JP 2011-206764 A (NGK INSULATORS, LTD.) 20.10.2011 (2011-10-20) claims, paragraph [0049]	1-12
A	JP 2014-198653 A (NGK INSULATORS, LTD.) 23.10.2014 (2014-10-23) claims, paragraph [0007]	1-12
A	JP 2003-137677 A (KYOCERA CORP.) 14.05.2003 (2003-05-14) claims, paragraph [0022]	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	Date of mailing of the international search report
31 March 2020 (31.03.2020)	14 April 2020 (14.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/006815

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2015/111618 A1	30 Jul. 2015	(Family: none)	
WO 2016/152693 A1	29 Sep. 2016	US 2017/0002205 A1 claims, paragraph [0052] EP 3279176 A1 CN 106211768 A	
JP 2013-133252 A	08 Jul. 2013	(Family: none)	
JP 2011-206764 A	20 Oct. 2011	US 2011/0224071 A1 claims, paragraph [0059] EP 2366876 A2	
JP 2014-198653 A	23 Oct. 2014	(Family: none)	
JP 2003-137677 A	14 May 2003	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/006815

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 38/00(2006.01)i; C04B 41/85(2006.01)i
FI: C04B38/00 303Z; C04B41/85 C

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））

C04B38/00; C04B41/85; B01D39/20; B01J35/04

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

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	関連する請求項の番号
A	WO 2015/111618 A1 (京セラ株式会社) 30.07.2015 (2015-07-30) 請求の範囲、[0072]	1-12
A	WO 2016/152693 A1 (日本碍子株式会社) 29.09.2016 (2016-09-29) 請求の範囲、[0048]	1-12
A	JP 2013-133252 A (住友化学株式会社) 08.07.2013 (2013-07-08) 特許請求の範囲	1-12
A	JP 2011-206764 A (日本碍子株式会社) 20.10.2011 (2011-10-20) 特許請求の範囲、[0049]	1-12
A	JP 2014-198653 A (日本碍子株式会社) 23.10.2014 (2014-10-23) 特許請求の範囲、[0007]	1-12
A	JP 2003-137677 A (京セラ株式会社) 14.05.2003 (2003-05-14) 特許請求の範囲、[0022]	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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
31.03.2020	14.04.2020

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

西垣　歩美 4T 1190

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/006815

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2015/111618 A1	30.07.2015	（ファミリーなし）	
WO 2016/152693 A1	29.09.2016	US 2017/0002205 A1 Claims,[0052] EP 3279176 A1 CN 106211768 A	
JP 2013-133252 A	08.07.2013	（ファミリーなし）	
JP 2011-206764 A	20.10.2011	US 2011/0224071 A1 Claims,[0059] EP 2366876 A2	
JP 2014-198653 A	23.10.2014	（ファミリーなし）	
JP 2003-137677 A	14.05.2003	（ファミリーなし）	