

(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
2016年8月25日(25.08.2016)

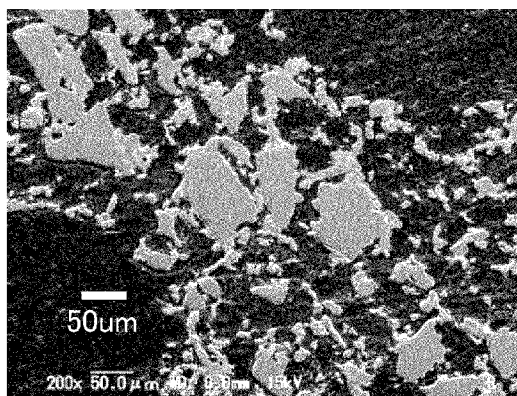


(10) 国際公開番号
WO 2016/132912 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 38/00 (2006.01) B01D 46/00 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) C04B 38/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053304
- (22) 国際出願日: 2016年2月4日(04.02.2016)
- (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 2015-027794 2015年2月16日(16.02.2015) JP
- (71) 出願人: 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: 井戸 貴彦 (IDO, Takahiko); 〒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場内 Gifu (JP). 伊藤 孝浩 (ITO, Takahiro); 〒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場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体の製造方法



(57) Abstract: This method for producing a honeycomb structure is characterized by producing a honeycomb structure, which is formed from a porous ceramic, by carrying out at least a molding step, a degreasing step and a firing step after preparing a starting material composition with use of ceramic particles having a particle size distribution that has peaks in three ranges, namely a range of from 0.1 µm to 1.0 µm (inclusive), a range of more than 1.0 µm but 15 µm or less and a range of more than 15 µm but 100 µm or less as the particle size distribution is determined by a laser diffraction method.

(57) 要約: 本発明のハニカム構造体の製造方法は、レーザー回折法に基づいて粒度分布を測定した際、粒度分布が0.1 µm以上1.0 µm以下の領域、1.0 µmを超え15 µm以下の領域、及び、15 µmを超え100 µm以下の領域の3つの領域にピークを有するセラミック粒子を用いて原料組成物を調製し、少なくとも成形工程、脱脂工程及び焼成工程を行って多孔質セラミックからなるハニカム構造体を製造することを特徴とする。

WO 2016/132912 A1

明 細 書

発明の名称：ハニカム構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハニカム構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中には、スス等のパーティキュレート（以下、PMともいう）が含まれており、近年、このPMが環境または人体に害を及ぼすことが問題となっている。また、排ガス中には、CO、HCまたはNO_x等の有害なガス成分も含まれていることから、この有害なガス成分が環境または人体に及ぼす影響についても懸念されている。

[0003] そこで、内燃機関と連結されることにより排ガス中のPMを捕集したり、排ガスに含まれるCO、HCまたはNO_x等の排ガス中の有害なガス成分を浄化したりする排ガス浄化装置として、コーゼライトや炭化ケイ素等の多孔質セラミックからなるハニカム構造体が種々提案されている。

[0004] ハニカム構造体は、排ガスの流路となる複数のセルを区画形成する多孔質のセル隔壁を備えるとともに、排ガス入口側の端部が開口され且つ排ガス出口側の端部が目封止された排ガス導入セルと、排ガス出口側の端部が開口され且つ排ガス入口側の端部が目封止された排ガス排出セルとを備えており、ハニカム構造体に流入した排ガス中のPMは、セル隔壁に捕集され、排ガスが浄化される（特許文献1）。

[0005] また、これらのハニカム構造体では、フィルタとして使用する際の内燃機関の燃費を改善し、圧力損失の上昇に起因する運転時のトラブル等をなくすために、圧力損失がより低いハニカム構造体が求められており、そのために、セル隔壁の気孔率を上げたり、セル隔壁を薄くすることが求められている。

[0006] 以下、本明細書において、単に、セルと記載した場合は、排ガス排出セル及び排ガス導入セルの両方を指す。

[0007] さらに、排ガス導入セル及び排ガス排出セルのセルの長手方向に対して垂直方向の断面を、単に、排ガス導入セル、排ガス排出セルの断面と表記する場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第4553737号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、セル隔壁の気孔率が上昇したり、セル隔壁が薄くなるにともない、多孔質セラミックからなるセル隔壁の機械的特性が低下し易く、再生時にクラック等が発生し易くなるという問題がある。従って、再生時の熱ショック等に耐え、クラックの伝搬を阻止し、ハニカム構造体の機械的特性を改善することが求められている。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、機械的特性を改善するとともに、クラック等の伝搬を阻止することが可能なハニカム構造体を製造するには、粒径が $15\mu\text{m}$ 以下の2種類の大きさの異なる粒子に加え、さらに粒径の大きい粒子を加えてハニカム構造体を製造することにより、大きい粒子がクラックの伝搬を防止し、機械的特性が改善されることを見出し、本発明に到達したものである。

[0011] すなわち、本発明のハニカム構造体の製造方法は、レーザー回折法に基づいて粒度分布を測定した際、粒度分布が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の領域、 $1.0\mu\text{m}$ を超え $15\mu\text{m}$ 以下の領域、及び、 $15\mu\text{m}$ を超え $100\mu\text{m}$ 以下の領域の3つの領域にピークを有するセラミック粒子を用いて原料組成物を調製し、少なくとも成形工程、脱脂工程及び焼成工程を行って多孔質セラミックからなるハニカム構造体を製造することを特徴とする。

[0012] 以下においては、粒度分布が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の領域にピーク

を有するセラミック粒子を「微小粒子」、粒度分布が $1.0\ \mu\text{m}$ を超え $15\ \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子を「小粒子」、粒度分布が $15\ \mu\text{m}$ を超え $100\ \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子を「大粒子」という場合がある。

[0013] 上記ハニカム構造体の製造方法では、粒度分布が $15\ \mu\text{m}$ を超え $100\ \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有する大粒子が原料組成物中に含有されており、製造されたハニカム構造体を構成するハニカム焼成体中に原料の大粒子に起因する大きな粒子が存在することにより、PMを除去するフィルタとして使用した場合、再生等の熱ショックによるクラック等の伸展が阻害されるため、機械的特性に優れ、再生限界値の大きなハニカム構造体を製造することができる。

[0014] 上記ハニカム構造体の製造方法においては、レーザー回折法に基づいて粒度分布を測定した際、粒度分布が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子、粒度分布が $1.0\ \mu\text{m}$ を超え $15\ \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子、及び、粒度分布が $15\ \mu\text{m}$ を超え $100\ \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有する3種類のセラミック粒子を混合したものをを用いて原料組成物を調製することが望ましい。

[0015] 上記ハニカム構造体の製造方法で、上記した3種類の粒度分布が異なる粒子を使用した場合、サイズ毎にセラミック粒子の組成や粒子形状等の諸特性を変えることができ、これにより製造するハニカム構造体の機械的特性を制御することが可能となる。

[0016] 本発明のハニカム構造体の製造方法においては、 $15\ \mu\text{m}$ を超え $100\ \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子は、扁平形状のセラミック粒子からなることが望ましい。

上記ハニカム構造体の製造方法では、製造されたハニカム構造体中に原料の扁平形状の大粒子に起因する大きな扁平形状の粒子が存在することにより、再生等に起因する熱ショックによるクラック等の伸展がより効果的に阻害されるため、機械的特性に優れ、再生限界値のより大きなハニカム構造体を製

造することができる。

[0017] 本発明のハニカム構造体の製造方法においては、 $15\ \mu\text{m}$ を超え $100\ \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子（大粒子）の上記セラミック粒子全体の重量に対する重量割合は、 $10\sim60$ 重量%であることが望ましい。

上記ハニカム構造体の製造方法では、上記大粒子の上記セラミック粒子全体の重量に対する重量割合が、 $10\sim60$ 重量%であると、大粒子が焼結の邪魔とならず、焼結も良好に進行し、機械的特性に優れ、再生限界値のより大きなハニカム構造体を製造することができる。

[0018] 上記大粒子の上記セラミック粒子全体の重量に対する重量割合が 10 重量%未満であると、上記大粒子の割合が少なすぎるため、再生中の熱ショックによるクラック等の伸展を効果的に阻害することが難しくなり、再生限界値が低下する。

一方、上記大粒子の上記セラミック粒子全体の重量に対する重量割合が 60 重量%を超えると、上記大粒子の割合が多すぎるため、焼結が難しくなり、製造されるハニカム構造体の機械的特性が劣化してしまう。

[0019] 本発明のハニカム構造体の製造方法においては、原料組成物を調製する際、焼結助剤としてアルミナ又はアルミナとイットリアとを添加することが望ましい。

上記ハニカム構造体の製造方法では、焼結助剤としてアルミナ又はアルミナとイットリアとが添加された原料組成物を用いると、焼成時に液層焼結が進行し易くなり、より機械的特性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

[0020] 本発明のハニカム構造体の製造方法においては、製造されるハニカム構造体の気孔率は、 $42\sim70\%$ であることが望ましい。

製造されるハニカム構造体の気孔率が $42\sim70\%$ であると、圧力損失が低く、かつ、機械的特性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

[0021] 製造されるハニカム構造体の気孔率が 42% 未満であると、ハニカム構造体

の気孔率が小さすぎるため、初期の圧力損失も大きくなり、少量のPMが堆積しても、圧力損失が上昇し易くなる。

一方、製造されるハニカム構造体の気孔率が70%を超えると、ハニカム構造体の気孔率が大きすぎるため、PMが気孔を通過しやすくなり、PMの捕集率が低下するとともに、ハニカム構造体の機械的特性が劣化する。

[0022] 本発明のハニカム構造体の製造方法においては、原料組成物を調製する際、球状アクリル粒子、でんぷん、グラファイト、微小中空球体からなるバルーンよりなる群から選択される少なくとも1種からなる造孔剤を添加することが望ましい。

上記ハニカム構造体の製造方法においては、上記した造孔剤を原料組成物に添加すると、焼成処理中に球状アクリル粒子等の造孔剤が燃焼、焼失して気孔となるか、又は、上記バルーンに起因する気孔がハニカム構造体中に形成されるので、比較的容易に多孔質のハニカム構造体を製造することができる。

[0023] 本発明のハニカム構造体の製造方法においては、上記セラミック粒子は、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化チタン、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化バナジウム、炭化ジルコニウム、窒化チタン、窒化タンタル窒化ニオブ、窒化バナジウム、窒化ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種であることが望ましい。

上記ハニカム構造体の製造方法では、上記セラミック粒子は、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化チタン、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化バナジウム、炭化ジルコニウム、窒化チタン、窒化タンタル窒化ニオブ、窒化バナジウム、窒化ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種であると、耐熱性、機械的特性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

[0024] 本発明のハニカム構造体の製造方法においては、製造されるハニカム構造体は、排ガスの流路となる複数のセルを区画形成する多孔質のセル隔壁を備えると同時に、排ガス入口側の端部が開口され且つ排ガス出口側の端部が目封

止された排ガス導入セルと、排ガス出口側の端部が開口され且つ排ガス入口側の端部が目封止された排ガス排出セルとを備えており、上記ハニカム構造体のセルの長手方向に垂直な方向における排ガス導入セルの断面は八角形状であり、排ガス排出セルの断面形状は四角形状であり、上記排ガス導入セルの上記断面積は、上記排ガス排出セルの断面積より大きいことが望ましい。上記ハニカム構造体の製造方法では、製造されるハニカム構造体が上記した構成のハニカム構造体であると、フィルタとして十分な性能を有するハニカム構造体となる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1 (a) は、本発明のハニカム構造体の製造方法における接着工程の一例を模式的に示す正面図であり、図1 (b) は、接着工程で作製したハニカム集合体を模式的に示す正面図である。

[図2]図2は、本発明のハニカム構造体の製造方法により製造されたハニカム構造体を示す斜視図である。

[図3]図3 (a) は、上記ハニカム構造体を構成するハニカム焼成体の斜視図であり、図3 (b) は、図3 (a) に示したハニカム焼成体のA-A線断面図である。

[図4]図4は、本発明のハニカム構造体の製造方法により製造されたハニカム焼成体の一部を切断した際の切断面を示す走査型顕微鏡 (SEM) 写真である。

[図5]図5は、実施例1で製造したハニカム構造体を構成するハニカム焼成体にクラックを発生させ、クラック発生部分を観察した結果を示すSEM写真である。

[図6]図6は、再生限界値を測定するための排ガス浄化装置を模式的に示す説明図である。

[図7]図7は、比較例1で製造したハニカム構造体を構成するハニカム焼成体にクラックを発生させ、クラック発生部分を観察した結果を示すSEM写真である。

[図8]図8は、実施例1及び比較例1で用いた炭化ケイ素粒子の混合物の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて求めた結果を示すグラフである。

[0026] (発明の詳細な説明)

以下、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

本発明のハニカム構造体の製造方法は、レーザー回折法に基づいて粒度分布を測定した際、粒度分布が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の領域、 $1.0\mu\text{m}$ を超え $15\mu\text{m}$ 以下の領域、及び、 $15\mu\text{m}$ を超え $100\mu\text{m}$ 以下の領域の3つの領域にピークを有するセラミック粒子を用いて原料組成物を調製し、少なくとも成形工程、脱脂工程及び焼成工程を行って多孔質セラミックからなるハニカム構造体を製造することを特徴とする。

[0027] 本発明のハニカム構造体の製造方法では、主に、粒度分布が上記した3つの領域にピークを有するセラミック粒子を用いて原料組成物を調製する原料組成物調製工程、調製された原料組成物を用いてハニカム成形体を作製する成形体作製工程、上記成形体作製工程により作製されたハニカム成形体を脱脂する脱脂工程、及び、脱脂されたハニカム成形体を焼成する焼成工程について説明し、その後、必要により行われる接着工程、切削加工工程及び外周コート層形成工程についても説明する。

[0028] (1) 原料組成物調製工程

この原料組成物調製工程では、上記したセラミック粒子に、必要により有機バインダ、可塑剤、潤滑剤、分散媒液(水)、造孔剤等を添加し、ニーダー等により混合して成形体製造法の原料組成物を調製する。

[0029] 本発明で用いられるセラミック粒子の材料としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、金属と窒化物セラミックの複合体、金属と炭化物セラミックの複合体等が挙げられ、上記した種々の材料からなるセラミック粒子を使用することができる。

[0030] これらのなかでは、セラミックを製造した際、耐熱性、機械的特性に優れる炭化ケイ素が好ましい。以下においては、主に、セラミック粒子として炭化ケイ素を使用した場合について説明するが、原料組成物調製の際、他の種類のセラミック粒子を使用してもよく、炭化ケイ素粒子と他の種類の粒子と組み合わせて用いてもよい。

[0031] 本発明では、炭化ケイ素粒子として、レーザー回折法に基づいて粒度分布を測定した際、粒度分布が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の領域、 $1.0\ \mu\text{m}$ を超え $15\ \mu\text{m}$ 以下の領域、及び、 $15\ \mu\text{m}$ を超え $100\ \mu\text{m}$ 以下の領域の3つの領域にピークを有するセラミック粒子を使用する。

レーザー回折法に基づく粒度分布測定装置とは、粒子にレーザービーム（単色光）を照射すると、その粒子の大きさに応じて様々な方向へ回折光、散乱光が発せられるが、これらの光の回折・散乱強度分布を解析して粒子径を求める方法であり、乾式と湿式の両方が測定可能である。本発明においては、湿式により粒度分布を求める。本発明には、例えば、Malvern Instruments 社製のMASTERSIZER 2000を用いて粒度分布を求めることができる。

測定条件は、サンプル測定時間：7～10秒間、バックグラウンド時間：4秒間、測定サイクル数：1回、PUMP SPEED：2000～2500 rpm、ULTRASONIC DISPLACEMENT：20.00、ULTRASONIC TIMER：5分間である。

[0032] 粒度分布を測定する際には、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを用い、セラミック粒子の濃度が0.02重量%となる様に調製し、分散液とする。

そして、以下の手順により測定を行う。

(1) 分散液の攪拌

セラミック粒子を投入する前の分散液を5分間超音波攪拌する。

(2) バックグラウンドの実施

分散液の状態などから各種条件がソフトウェアにより調整される。

(3) セラミック粒子の投入

分散液を5分間攪拌しながらセラミック粒子を少しずつ分散液に投入し、散乱光強度が $13 \pm 2\%$ となったら投入を終了する。

(4) 測定の実施

調製されたセラミック粒子入り分散液について測定を開始する。

(5) 測定結果の確認

測定が終了すると測定結果が表示されるので、その結果を確認する。

[0033] 上記粒度分布の測定の際、粒度分布が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下の領域、 $1.0 \mu\text{m}$ を超え $15 \mu\text{m}$ 以下の領域、及び、 $15 \mu\text{m}$ を超え $100 \mu\text{m}$ 以下の領域の3つの領域にピークを有するセラミック粒子を用いて粒度分布を測定してもよいが、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子、 $1.0 \mu\text{m}$ を超え $15 \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子、及び、 $15 \mu\text{m}$ を超え $100 \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子の3種類のセラミック粒子のそれぞれの粒度分布を求めてもよい。

[0034] 上記した炭化ケイ素粒子を得る方法は特に限定されるものではないが、通常は、上記測定法により測定した際、粒度分布が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子（微小粒子）、粒度分布が $1.0 \mu\text{m}$ を超え $15 \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子（小粒子）、及び、粒度分布が $15 \mu\text{m}$ を超え $100 \mu\text{m}$ 以下の領域にピークを有するセラミック粒子（大粒子）を混合することにより、粒度分布において、上記した3つの領域にピークを有するセラミック粒子を得ることができる。

[0035] 上記した3種類の粒度分布が異なる粒子を使用した場合、サイズ毎にセラミック粒子の組成や粒子形状等の諸特性を変えることができ、これにより製造するハニカム構造体の機械的特性を制御することが可能となる。

[0036] 大粒子は、扁平形状の炭化ケイ素粒子が好ましい。焼成によりハニカム焼成体を製造した際、ハニカム焼成体中に原料の扁平形状の炭化ケイ素粒子に起因する大きな扁平形状の粒子が形成され、クラック等が形成される際、クラ

ックがこの大きな粒子を迂回していく際に、大きなエネルギーが消費されるため、クラックの伸展が阻止され、機械的特性に優れたハニカム焼成体となる。

[0037] 大粒子は、窒化ケイ素等の炭化ケイ素とは異なる種類の材料からなる粒子であってもよい。

[0038] 大粒子のセラミック粒子全体の重量に対する重量割合は、10～60重量%であることが好ましい。

上記大粒子の上記炭化ケイ素粒子全体の重量に対する重量割合が10重量%未満であると、上記大粒子の割合が少なすぎるため、再生中の熱ショックによるクラック等の伸展を効果的に阻害することが難しくなり、再生限界値が低下する。

一方、上記大粒子の上記セラミック粒子全体の重量に対する重量割合が60重量%を超えると、上記大粒子の割合が多すぎるため、焼結が難しくなり、製造されるハニカム構造体の機械的特性が劣化してしまう。

[0039] 原料組成物に添加する有機バインダとしては、例えば、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る。これらのなかでは、メチルセルロースが好ましい。

[0040] 上記分散媒液としては、例えば、メタノール等のアルコール、ベンゼン等の有機溶媒が挙げられるほか、水が挙げられる。

上記可塑剤としては特に限定されず、例えば、グリセリン等が挙げられる。

[0041] 上記潤滑剤としては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン系化合物等が挙げられる。上記潤滑剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンモノブチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0042] 上記造孔剤としては、球状アクリル粒子、グラファイト、微小中空球体であるバルーン等が挙げられる。バルーン的具体例としては、例えば、シリカバ

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。このような造孔剤を使用することにより、製造されるハニカム構造体の気孔率を制御し易くなる。

[0043] 上記した原料組成物を調製する際、焼結助剤としてアルミナ、アルミナとイットリア等を添加してもよい。上記した焼結助剤を添加することにより、焼成時に液層焼結が進行し易くなり、より機械的特性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

焼結助剤の添加量は、セラミック粒子100重量部に対し、0.1~10.0重量部が好ましい。

[0044] (2) 成形体作製工程

この成形体作製工程では、調製した原料組成物を押出成形することにより、多数の貫通孔が押出方向に並設されたハニカム成形体を作製する。

この工程では、得られた原料組成物を成形金型を備えた押出成形機に投入して、押出成形を行い、連続体を作製した後、所定の長さに切断することにより、長手方向に多数の貫通孔が並設された生のハニカム成形体を作製することができる。

次に、この生のハニカム成形体を、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、又は、凍結乾燥機等を用いて乾燥させる。ハニカム成形体の乾燥では、マイクロ波乾燥機と熱風乾燥機とを併用するか、又は、マイクロ波乾燥機を用いてハニカム成形体をある程度の水分となるまで乾燥させた後、熱風乾燥機を用いてハニカム成形体中の水分を完全に除去してもよい。

[0045] 次いで、ハニカム成形体の乾燥体を構成するセルのいずれかの端部に、封止材ペーストを所定量充填し、セルを目封止する。セルを目封止する際には、例えば、ハニカム成形体の端面（すなわち両端を切断した後の切断面）にセル封止用のマスクを当てて、封止の必要なセルにのみ封止材ペーストを充填し、封止材ペーストを乾燥させる。このような工程を経て、セルの一端部が

目封止されたハニカム成形体を作製することができる。

[0046] (3) 脱脂工程

次に、上記封止工程後のハニカム成形体を、空気等の酸化性雰囲気中、300～650℃で、0.5～3時間加熱することによりハニカム成形体中の有機物を除去し、ハニカム成形体の脱脂体を作製する。

[0047] (4) 焼成工程

上記脱脂工程で得られたハニカム成形体の脱脂体を窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下で、1800～2200℃、0.5～4時間焼成することにより、多孔質のハニカム焼成体を製造する。

[0048] 製造されるハニカム焼成体の形状は、特に限定されるものではなく、四角柱形状のほか、円柱形状であってもよく、墮円柱形状であってもよく、製造したハニカム焼成体をそのままハニカム構造体として用いることもできる。しかし、炭化ケイ素をセラミック粒子として用いた場合、製造した複数のハニカム焼成体を接着材層を介して接着し、ハニカム集合体を作製した後、切削加工を施し、所定形状のハニカムブロックを作製し、外周に外周コート層を形成してハニカム構造体を製造する方法をとることが好ましい。セラミック粒子として、炭化ケイ素粒子を使用した場合、ハニカムフィルタとして使用が可能な充分な大きさのハニカム焼成体を製造することが難しいからである。

そこで、以下に、接着工程、切削加工工程及び外周コート層形成工程についても説明する。

[0049] (5) 接着工程

この接着工程では、V字形状の凹部を有する載置台に、上記工程により製造されたハニカム焼成体を載置し、ハニカム焼成体の側面に、接着材ペーストを塗布し、その上に別のハニカム焼成体を載置する手順を繰り返し、複数のハニカム焼成体が接着材ペースト層を介して仮接着された仮接着集合体を作製し、乾燥させることにより、複数のハニカム焼成体が接着材層を介して接着されたハニカム集合体を作製する。

なお、シール材ペーストとしては、例えば、無機バインダと有機バインダと無機繊維及び／又は無機粒子とからなるものを使用することができる。

[0050] 次に、図面を用いて、(5) 接着工程をより詳細に説明する。

図1 (a) は、本発明のハニカム構造体の製造方法における接着工程の一例を模式的に示す正面図であり、図1 (b) は、接着工程で作製したハニカム集合体を模式的に示す正面図である。

この接着工程では、図1 (a) に示すように、V字形の凹部を有する載置台28に、上記工程により製造されたハニカム焼成体20を載置し、ハニカム焼成体20の側面20aに、接着材ペーストを塗布し、その上に別のハニカム焼成体20を載置する手順を繰り返し、複数のハニカム焼成体20が接着材ペースト層11'を介して仮接着された仮接着集合体を作製し、乾燥させることにより、図1 (b) に示すように、複数のハニカム焼成体20が接着材層11を介して接着されたハニカム集合体15を作製する。

なお、シール材ペーストとしては、例えば、無機バインダと有機バインダと無機繊維及び／又は無機粒子とからなるものを使用することができる。

[0051] (6) 切削加工工程

その後、ダイヤモンドカッター等を用いてハニカム集合体15に切削加工を施し、例えば、円柱形状のセラミックブロックを作製する。

[0052] (7) 外周コート層形成工程

上記工程により作製されたセラミックブロックの外周面に外周コート材ペーストを塗布した後、乾燥固化させて外周コート層を形成することにより、ハニカム構造体を製造の製造を終了する。外周コート材ペーストは、接着材ペーストと同じものを使用することができる。

[0053] 上記製造方法により製造されたハニカム構造体は、炭化珪素からなる多孔質のハニカム焼成体が、接着剤層を介して複数個組み合わされて円柱状のセラミックブロックを構成し、このセラミックブロックの周囲に外周コート層が形成された構造をなしている。

[0054] 具体的な構造の一例は、以下のようなものである。

すなわち、ハニカム構造体を構成するハニカム焼成体は、四角柱形状であり、排ガスの流路となる複数のセルを区画形成する多孔質のセル隔壁及び外周壁を備えるとともに、排ガス入口側の端部が開口され且つ排ガス出口側の端部が目封止された排ガス導入セルと、排ガス出口側の端部が開口され且つ排ガス入口側の端部が目封止された排ガス排出セルとを備えており、ハニカム焼成体のセルの長手方向に垂直な方向における排ガス導入セルの断面は八角形状であり、排ガス排出セルの断面形状は四角形状であり、排ガス導入セルの断面積は、排ガス排出セルの断面積より大きく設定されている。

[0055] 上記のように構成されたハニカム焼成体では、排ガス導入セル及び排ガス排出セルを隔てるセル隔壁はフィルタとして機能し、排ガスは、排ガス入口側の端部が開口され且つ排ガス出口側の端部が目封止され排ガス導入セルに流入した後、必ずセル隔壁を通過し、排ガス出口側の端部が開口され且つ排ガス入口側の端部が目封止された排ガス排出セルから流出する。排気ガス中のPMがセル隔壁の表面に堆積することによりPMが除去され、排気ガスが浄化される。

[0056] 上記ハニカム構造体の具合的な構造を図面を用いて説明する。

図2は、本発明のハニカム構造体の製造方法により製造されたハニカム構造体を示す斜視図である。図3(a)は、上記ハニカム構造体を構成するハニカム焼成体の斜視図であり、図3(b)は、図3(a)に示したハニカム焼成体のA-A線断面図である。

[0057] 図2に示すように、ハニカム構造体10は、炭化珪素からなる多孔質のハニカム焼成体20が、接着剤層11を介して複数個組み合わされて円柱状のセラミックブロック16を構成し、このセラミックブロック16の周囲に外周コート層12が形成されている。

[0058] 図3に示すように、ハニカム構造体10を構成するハニカム焼成体20は、四角柱形状であり、排ガスの流路となる複数のセル21、22を区画形成する多孔質のセル隔壁23及び外周壁を備えるとともに、排ガス入口側の端部が開口され且つ排ガス出口側の端部が目封止された排ガス導入セル21と、

排ガス出口側の端部が開口され且つ排ガス入口側の端部が目封止された排ガス排出セル22とを備えており、ハニカム焼成体20のセルの長手方向に垂直な方向における排ガス導入セル21の断面は八角形状であり、排ガス排出セル22の断面形状は四角形状であり、排ガス導入セル21の断面積は、排ガス排出セル22の断面積より大きく設定されている。

[0059] 上記のように構成されたハニカム焼成体20では、排ガス導入セル21及び排ガス排出セル22を隔てるセル隔壁23はフィルタとして機能し、排ガスは、排ガス入口側の端部が開口され且つ排ガス出口側の端部が目封止され排ガス導入セル21に流入した後、必ずセル隔壁23を通過し、排ガス出口側の端部が開口され且つ排ガス入口側の端部が目封止された排ガス排出セル22から流出する。排気ガス中のPMがセル隔壁の表面に堆積することによりPMが除去され、排気ガスが浄化される。

[0060] 図4は、本発明のハニカム構造体の製造方法により製造されたハニカム焼成体の一部を切断した際の切断面を示す走査型顕微鏡（SEM）写真であり、図5は、実施例1で製造したハニカム構造体を構成するハニカム焼成体にクラックを発生させ、クラック発生部分を観察した結果を示すSEM写真である。

[0061] 図4に示すように、ハニカム焼成体の構造を見ると、原料の粒度分布が0.1 μm 以上1.0 μm 以下の領域にピークを有する粒子（微小粒子）及び粒度分布が1.0 μm を超え15 μm 以下の領域にピークを有する粒子（小粒子）に起因すると考えられる小さな粒子のほかに、粒度分布が15 μm を超え100 μm 以下の領域にピークを有する粒子（大粒子）に起因すると考えられる大きさが50～100 μm の大きな粒子が観察される。

[0062] このため、図5に示されるように、ハニカム焼成体のクラック発生の様子を観察すると、クラックが直線的に形成されず、大きな粒子を迂回するように、大きく折れ曲がった形状のクラックが観察される。このため、大きな粒子の周辺にクラックを発生させるには、大きなエネルギーが必要となり、クラックが伸展しにくい。従って、従来ハニカム焼成体に比べて再生限界値が

大きくなり、より多くのPMが堆積されても、再生時にハニカム焼成体が破壊されにくくなる。

[0063] 本発明の方法により製造されたハニカム構造体を構成するハニカム焼成体のセル隔壁の厚さは、0.075mm～0.400mmであることが望ましい。

セル隔壁の厚さを、0.075mm～0.400mmと薄くすることにより、排ガスのセル隔壁の透過抵抗を低減させることができ、圧力損失をより低下させることができる。

上記セル隔壁の厚さが0.075mm未満では、セル隔壁の厚さが薄くなりすぎるため、ハニカム構造体の機械的強度が低下する。一方、セル隔壁の厚さが0.400mmを超えると、セル隔壁が厚くなり、排ガスがセル隔壁を透過する際の圧力損失が大きくなる。

[0064] 本発明の方法により製造されたハニカム構造体を構成するハニカム焼成体では、セル隔壁の気孔率は、42～70%であることが望ましい。

セル隔壁の気孔率が42～70%である場合、セル隔壁は、排ガス中のPMを良好に捕集することができ、かつ、セル隔壁に起因する圧力損失の上昇を抑制することができる。従って、初期の圧力損失が低く、PMを堆積しても圧力損失が上昇しにくいハニカム構造体となる。

セル隔壁の気孔率が42%未満では、セル隔壁の気孔の割合が小さすぎるため、排ガスがセル隔壁を透過しにくくなり、排ガスがセル隔壁を透過する際の圧力損失が大きくなる。一方、セル隔壁の気孔率が70%を超えると、セル隔壁の機械的特性が低く、再生時等において、クラックが発生し易くなる。気孔径および気孔率は、水銀圧入法にて接触角を 130° 、表面張力を 485 mN/m の条件で測定する。

[0065] 本発明の方法により製造されたハニカム構造体を構成するハニカム焼成体では、セル隔壁に含まれる気孔の平均気孔径は、 $8\sim 25\ \mu\text{m}$ であることが望ましい。

上記構成のハニカム構造体では、圧力損失の増加を抑制しながら、高い捕集

効率でPMを捕集することができる。セル隔壁に含まれる気孔の平均気孔径が $8\mu\text{m}$ 未満であると、気孔が小さすぎるため、排ガスがセル隔壁を透過する際の圧力損失が大きくなる。一方、セル隔壁に含まれる気孔の平均気孔径が $25\mu\text{m}$ を超えると、気孔径が大きくなりすぎるので、PMの捕集効率が低下してしまう。

[0066] 本発明の方法により製造されたハニカム構造体を構成するハニカム焼成体のセルの長手方向に垂直な断面におけるセルの単位面積あたりの数は、 $31\sim 62\text{個}/\text{cm}^2$ ($200\sim 400\text{個}/\text{inch}^2$) であることが望ましい。

[0067] (実施例)

以下、本発明の第一実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0068] (実施例1)

(1) ハニカム焼成体の製造

まず、原料組成物調製工程において、平均粒子径 $70\mu\text{m}$ を有する炭化ケイ素の大粒子(屋久島電気株式会社製 YB- $70\mu\text{m}$) 25.6重量%と、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ を有する炭化ケイ素の小粒子(信濃電気精錬株式会社製 GP#1500) 13.1重量%と、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ の炭化ケイ素の微小粒子(屋久島電気株式会社製 GC-15) 16.6重量%とを混合し、得られた混合物に対して、有機バインダ(メチルセルロース) 5.7重量%、潤滑剤(日油社製 ユニループ) 2.9重量%、グリセリン 1.5重量%、造孔剤(アクリル樹脂) 11.8重量%、アルミナ 2.8重量%、及び、水 20.0重量%を加えて混練して原料組成物を得た。

[0069] この後、得られた原料組成物を用いて押出成形を行い、生のハニカム成形体を得た。次いで、マイクロ波乾燥機を用いて上記生のハニカム成形体を乾燥させることにより、ハニカム成形体の乾燥体を作製した。

[0070] その後、ハニカム成形体の乾燥体の所定のセルに封止材ペーストを充填してセルの目封止を行い、ハニカム成形体を得た。なお、目封止の際、上記原料組成物を封止材ペーストとして使用した。セルの封止を行った後、封止材ペ

ーフトを充填したハニカム成形体の乾燥体を再び乾燥機を用いて乾燥させた。

[0071] 続いて、乾燥させた複数のハニカム成形体を脱脂炉に搬入し、常圧の空気中、400℃まで昇温させた後、加熱を停止することにより脱脂処理を行った。この後、脱脂処理の終わったハニカム成形体を焼成炉に搬入し、常圧のアルゴン雰囲気中、2200℃、3時間の条件で焼成処理を行い、ハニカム焼成体を製造した。

[0072] 得られたハニカム焼成体は、多孔質の炭化ケイ素焼結体からなり、気孔率が58.9%、平均気孔径が16.5 μ m、大きさが34.3mm×34.3mm×150mm、セルの数（セル密度）が31個/cm²（250個/inch²）、セル隔壁の厚さが0.3556mm、外周壁の厚さが0.3mmであった。

[0073] （2）ハニカム構造体の作製

上記工程により得られたハニカム焼成体を用いて、ハニカム構造体を作製した。

ハニカム焼成体1の所定の側面に接着材ペーストを塗布し、この接着材ペーストを介して36個（縦6個×横6個）のハニカム焼成体を接着させることにより、ハニカム焼成体の集合体を作製した。

さらに、ハニカム焼成体の集合体を180℃、20分で接着材ペーストを乾燥固化させることにより、接着材層の厚さが1mmの角柱状のセラミックブロックを作製した。

[0074] その後、ダイヤモンドカッターを用いて、角柱状のセラミックブロックの外周を研削することにより、直径198mmの円柱状のセラミックブロックを作製した。

[0075] 次に、円柱状のセラミックブロックの外周部に外周コート材ペーストを塗布し、外周コート材ペーストを120℃で加熱固化することにより、セラミックブロックの外周部に厚さ1.0mmの外周コート層を形成した。なお、上記接着材ペーストを外周コート材ペーストとして使用した。

以上の工程によって、直径200mm×長さ150mmのハニカム構造体を作製した。

[0076] (比較例1)

(1) ハニカム焼成体の製造

まず、平均粒子径8 μ mを有する炭化ケイ素の粗粒子38.7重量%と、平均粒子径0.5 μ mの炭化ケイ素の微粒子16.6重量%とを混合し、得られた混合物に対して、有機バインダ(メチルセルロース)5.7重量%、潤滑剤(日油社製 ユニループ)2.9重量%、グリセリン1.5重量%、造孔剤(アクリル樹脂)11.8重量%、アルミナ2.8重量%、及び、水20.0重量%を加えて混練して原料組成物を得た。

[0077] この後、成形体作製工程として、得られた原料組成物を用いて押出成形を行い、生のハニカム成形体を得た。次いで、マイクロ波乾燥機を用いて上記生のハニカム成形体を乾燥させることにより、ハニカム成形体の乾燥体を作製した。

[0078] その後、ハニカム成形体の乾燥体の所定のセルに封止材ペーストを充填してセルの目封止を行い、ハニカム成形体を得た。なお、目封止の際、上記原料組成物を封止材ペーストとして使用した。セルの封止を行った後、封止材ペーストを充填したハニカム成形体の乾燥体を再び乾燥機を用いて乾燥させた。

[0079] 続いて、乾燥させた複数のハニカム成形体を脱脂炉に搬入し、常圧の空气中、400 $^{\circ}$ Cまで昇温させた後、加熱を停止することにより脱脂処理を行った。この後、脱脂処理の終わったハニカム成形体を焼成炉に搬入し、常圧のアルゴン雰囲気中、2200 $^{\circ}$ C、3時間の条件で焼成処理を行い、ハニカム焼成体を製造した。

[0080] 得られたハニカム焼成体は、多孔質の炭化ケイ素焼結体からなり、気孔率が61.8%、平均気孔径が12 μ m、大きさが34.3mm×34.3mm×150mm、セルの数(セル密度)が31個/cm²(250個/inch²)、セル隔壁の厚さが0.3556mm、外周壁の厚さが0.3mmであっ

た。

[0081] (2) ハニカム構造体の作製

上記工程により得られたハニカム焼成体を用い、実施例1と同様にしてハニカム構造体を作製した。

[0082] (評価)

(1) 粒度分布の測定

実施例1で使用した炭化ケイ素の大粒子、小粒子、及び、微小粒子のそれぞれの粒度分布を、レーザー回折式粒度分布測定装置 (Malvern Instruments 社製のMASTERSIZER 2000) を用いて測定し、また、比較例1で使用した炭化ケイ素の粗粒子、及び、微粒子のそれぞれの粒度分布についても、レーザー回折式粒度分布測定装置 (Malvern Instruments 社製のMASTERSIZER 2000) を用いて測定した。

測定条件は、サンプル測定時間：10秒間、バックグラウンド時間：4秒間、測定サイクル数：1回、PUMP SPEED：2500rpm、ULTRASONIC DISPLACEMENT：20.00、ULTRASONIC TIMER：5分間であった。ただし、微小粒子についてはサンプル測定時間を7秒間とし、PUMP SPEEDを2000rpmとした。

[0083] 粒度分布を測定する際には、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを用い、炭化ケイ素粒子の濃度が0.02重量%となる様に調製し、分散液とした。

そして、以下の手順により測定方を行った。

(i) 分散液の攪拌

炭化ケイ素粒子を投入する前の分散液を5分間超音波攪拌した。

(ii) バックグラウンドの実施

分散液の状態などから各種条件がソフトウェアにより調整された。

(iii) 炭化ケイ素粒子の投入

分散液を5分間攪拌しながら炭化ケイ素粒子を少しずつ分散液に投入し、散

乱光強度が $13 \pm 2\%$ となった時点で投入を終了した。

(iv) 測定の実施

調製されたそれぞれの炭化ケイ素粒子入り分散液について、上記手順の後、粒度分布の測定を開始した。

(v) 測定結果の確認

測定が終了すると測定結果が表示されるので、その結果を確認した。

[0084] 図8は、粒度分布の測定結果を示すグラフであり、実施例1では、大粒子、小粒子、及び、微小粒子の測定結果を混合原料の配合重量比に合わせて加算することによって、粒度分布のグラフを作成した。比較例1についても、粗粒子、及び、微粒子測定結果を混合原料の配合重量比に合わせて加算することによって、粒度分布のグラフを作成した。

[0085] その結果、図8に示すように、実施例1の粒子は、設定通り、粒度分布が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下の領域、 $1.0 \mu\text{m}$ を超え $15 \mu\text{m}$ 以下の領域、及び、 $15 \mu\text{m}$ を超え $100 \mu\text{m}$ 以下のそれぞれの領域にピークを有しており、比較例1の粒子は、粒度分布が $0.1 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ の領域、及び、 $1.0 \sim 15 \mu\text{m}$ の領域にそれぞれピークを有していた。

また、表1及び表2に、実施例1及び比較例1の粒度分布測定結果のデータを示した。

[0086]

[表1]

粒子径 (μm)	頻度(%)	
	実施例1	比較例1
0.011659	0	0
0.013594	0	0
0.015849	0	0
0.018478	0	0
0.021544	0	0
0.025119	0	0
0.029286	0	0
0.034145	0	0
0.039811	0	0
0.046416	0	0
0.054117	0.01086	0.01086
0.063096	0.02578	0.02578
0.073564	0.03941	0.03941
0.08577	0.06389	0.06389
0.1	0.09073	0.09073
0.116591	0.12537	0.12537
0.135936	0.16944	0.16944
0.158489	0.22761	0.22761
0.184785	0.30611	0.30611
0.215443	0.41564	0.41564
0.251189	0.60016	0.57166
0.292864	0.8429	0.7859
0.341455	1.12774	1.05934
0.398107	1.45222	1.38382
0.464159	1.81158	1.73748
0.54117	2.15539	2.08699
0.630957	2.4571	2.3944
0.735642	2.68013	2.62313
0.857696	2.79359	2.74229
1	2.781	2.7297
1.165914	2.62532	2.57972
1.359356	2.35086	2.30526
1.584893	1.98369	1.93239
1.84785	1.55442	1.50312
2.154435	1.12596	1.06896
2.511886	0.73591	0.66751
2.928645	0.41152	0.32602
3.414549	0.13578	0.02748
3.981072	0.20026	0.28034
4.641589	0.41818	1.14681
5.411695	0.76839	2.60286
6.309573	1.22702	4.58136
7.356423	1.75701	6.7906
8.576959	2.2508	8.77424
10	2.62765	10.0361

[0087]

[表2]

粒子径 (μm)	頻度(%)	
	実施例1	比較例1
11.659144	2.80346	10.2155
13.593564	2.75847	9.23662
15.848932	2.54518	7.35151
18.478498	2.27112	5.04711
21.544347	2.0597	2.92654
25.118864	1.95466	1.01046
29.286446	2.1147	0
34.145489	2.5935	0
39.810717	3.1863	0
46.415888	3.8532	0
54.116953	4.5087	0
63.095734	5.0274	0
73.564225	5.2782	0
85.76959	5.1585	0
100	4.6455	0
116.59144	3.8019	0
135.935639	2.7645	0
158.489319	1.7556	0
184.78498	0.5586	0
215.443469	0	0
251.188643	0	0
292.864456	0	0
341.454887	0	0
398.107171	0	0
464.158883	0	0
541.169527	0	0
630.957344	0	0
735.642254	0	0
857.695899	0	0
1000	0	0
1165.9144	0	0
1359.35639	0	0
1584.89319	0	0
1847.8498	0	0
2154.43469	0	0
2511.88643	0	0
2928.64457	0	0
3414.54887	0	0
3981.07171	0	0
4641.58883	0	0
5411.69527	0	0
6309.57345	0	0
7356.42255	0	0
8576.95899	0	0
10000	0	0

[0088] (2) 再生限界値の測定

図6は、再生限界値を測定するための排ガス浄化装置を模式的に示す説明図である。

図6に示すように、この排ガス浄化装置40は、金属からなるケーシング31の内部に無機繊維からなるマット32を介してハニカム構造体100が配置されており、エンジン41の排気通路42にケーシングの排気ガス入口側配管33が接続され、排気ガス出口側配管34に外部に排ガスを排出するための配管35が接続された構造の排ガス浄化装置である。

なお、実施例1、比較例1で作製したハニカム構造体の代わりに、ハニカム構造体を構成する実施例1、比較例1に係るハニカム焼成体を排ガス浄化装置に配置し、再生限界値を測定した。ハニカム構造体は、ハニカム焼成体を複数個集合させたものであるので、ハニカム構造体を構成するハニカム焼成体を用いて再生限界値を測定すれば、ハニカム構造体の特性を判断することができるからである。

[0089] 再生限界値の測定では、まず、実施例又は比較例に係るハニカム焼成体を、マット32を介してケーシング31に配置し、エンジンを回転数 3000 min^{-1} 、トルク 50 Nm で所定の時間運転し、所定量のパティキュレートを捕集した。その後、エンジンを回転数 4000 min^{-1} 、フルロードにして、フィルタ温度が 700°C 付近で一定になったところで、エンジンを回転数 1050 min^{-1} 、トルク 30 Nm にすることによってパティキュレート（PM）を強制燃焼させる再生処理を行った。

そして、この再生処理を行う実験を、PMの捕集量を変化させながら行い、ハニカム焼成体にクラックが発生するか否かを調査した。そして、クラックが発生しない最大のPM量を再生限界値とした。

[0090] その結果、実施例1に係るハニカム焼成体では、再生限界値は、 9.0 g/L であったのに対し、比較例1に係るハニカム焼成体では、 6.9 g/L となり、原料組成物中に炭化ケイ素粒子として大粒子を添加した実施例1に係るハニカム焼成体の再生限界値が大きく改善されたことが明らかになった。なお、 g/L とは、ハニカム焼成体の単位体積に対するPM堆積量であり、

単位体積とは、ハニカム焼成体のセル、セル隔壁及び外周壁を含めた単位体積である。

[0091] (3) クラック発生後の組織の観察

実施例1及び比較例1に係るハニカム焼成体に関し、クラックが発生したものをクラック発生部分を観察するために切断し、SEM写真を撮影してその表面を観察した。

図5は、実施例1に係るハニカム焼成体のクラック発生部分を示しており、クラックが直線的に形成されず、大きな粒子を迂回するように、大きく折れ曲がった形状のクラックが観察される。

図7は、比較例1で使用したハニカム焼成体にクラックを発生させ、クラック発生部分を観察した結果を示すSEM写真である。

図7より明らかなように、ハニカム焼成体に大きな粒子は観察されず、クラックは、実施例1のハニカム焼成体と比べて直線に近い形で形成されている。

[0092] (4) ハニカムフィルタとしての性能の確認

実施例1及び比較例1で製造したハニカム構造体を用い、排ガス浄化装置を組み上げ、排ガスを流して8時間運転を行い、PMの除去を行った。その結果、実施例1及び比較例1で製造したハニカム構造体の両方とも、問題なくPMを除去することができ、通常の運転では、両者ともハニカムフィルタとして性能に差はなかった。

符号の説明

[0093] 10、100 ハニカム構造体

11 接着材層

12 外周コート層

15 ハニカム集合体

16 セラミックブロック

20 ハニカム焼成体

21 排ガス導入セル

- 2 2 排ガス排出セル
- 2 3 セル隔壁
- 3 1 ケーシング
- 3 2 マット
- 3 3 排気ガス入口側配管
- 3 4 排気ガス出口側配管
- 3 5 配管
- 4 1 エンジン
- 4 2 排気通路

請求の範囲

- [請求項1] レーザー回折法に基づいて粒度分布を測定した際、粒度分布が0.1 μm 以上1.0 μm 以下の領域、1.0 μm を超え15 μm 以下の領域、及び、15 μm を超え100 μm 以下の領域の3つの領域にピークを有するセラミック粒子を用いて原料組成物を調製し、少なくとも成形工程、脱脂工程及び焼成工程を行って多孔質セラミックからなるハニカム構造体を製造することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。
- [請求項2] レーザー回折法に基づいて粒度分布を測定した際、粒度分布が0.1 μm 以上1.0 μm 以下の領域にピークを有するセラミック粒子、粒度分布が1.0 μm を超え15 μm 以下の領域にピークを有するセラミック粒子、及び、粒度分布が15 μm を超え100 μm 以下の領域にピークを有する3種類のセラミック粒子を混合したものをを用いて原料組成物を調製する請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項3] 15 μm を超え100 μm 以下の領域にピークを有するセラミック粒子は、扁平形状のセラミック粒子からなる請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項4] 15 μm を超え100 μm 以下の領域にピークを有するセラミック粒子の上記セラミック粒子全体の重量に対する重量割合は、10～60重量%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。
- [請求項5] 原料組成物を調製する際、焼結助剤としてアルミナ又はアルミナとイットリアとを添加する1～4のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項6] 製造されるハニカム構造体の気孔率は、42～70%である請求項1～5のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [請求項7] 原料組成物を調製する際、球状アクリル粒子、グラファイト、微小中空球体からなるバルーンよりなる群から選択される少なくとも1種か

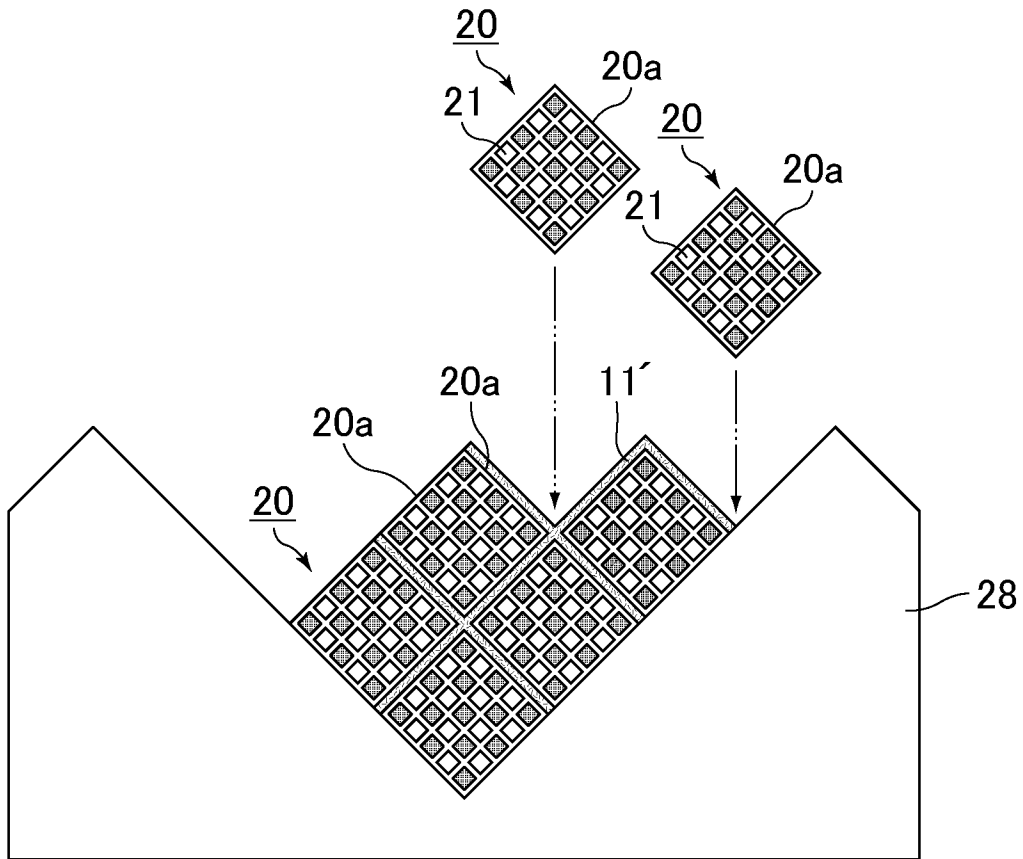
らなる造孔剤を添加する請求項 1～6 のいずれかに記載の記載のハニカム構造体の製造方法。

[請求項8] 前記セラミック粒子は、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化チタン、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化バナジウム、炭化ジルコニウム、窒化チタン、窒化タンタル窒化ニオブ、窒化バナジウム、窒化ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1～7 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

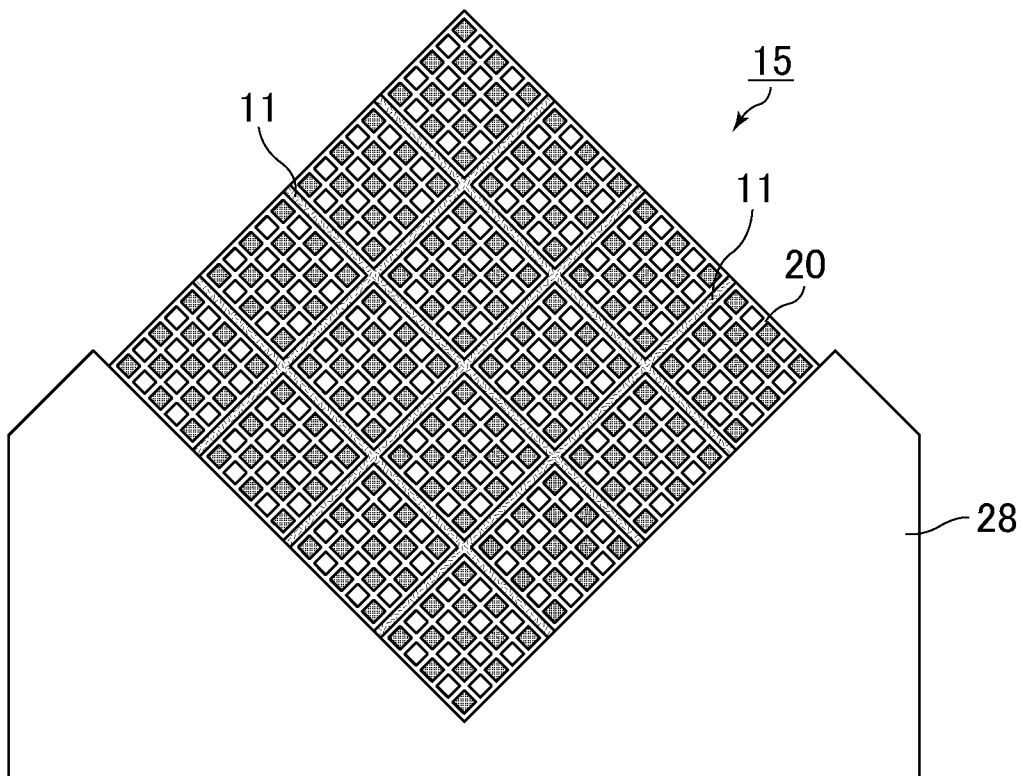
[請求項9] 製造されるハニカム構造体は、排ガスの流路となる複数のセルを区画形成する多孔質のセル隔壁を備えるとともに、排ガス入口側の端部が開口され且つ排ガス出口側の端部が目封止された排ガス導入セルと、排ガス出口側の端部が開口され且つ排ガス入口側の端部が目封止された排ガス排出セルとを備えており、前記ハニカム構造体のセルの長手方向に垂直な方向における排ガス導入セルの断面は八角形状であり、排ガス排出セルの断面形状は四角形状であり、前記排ガス導入セルの前記断面積は、前記排ガス排出セルの断面積より大きい請求項 1～8 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

[図1]

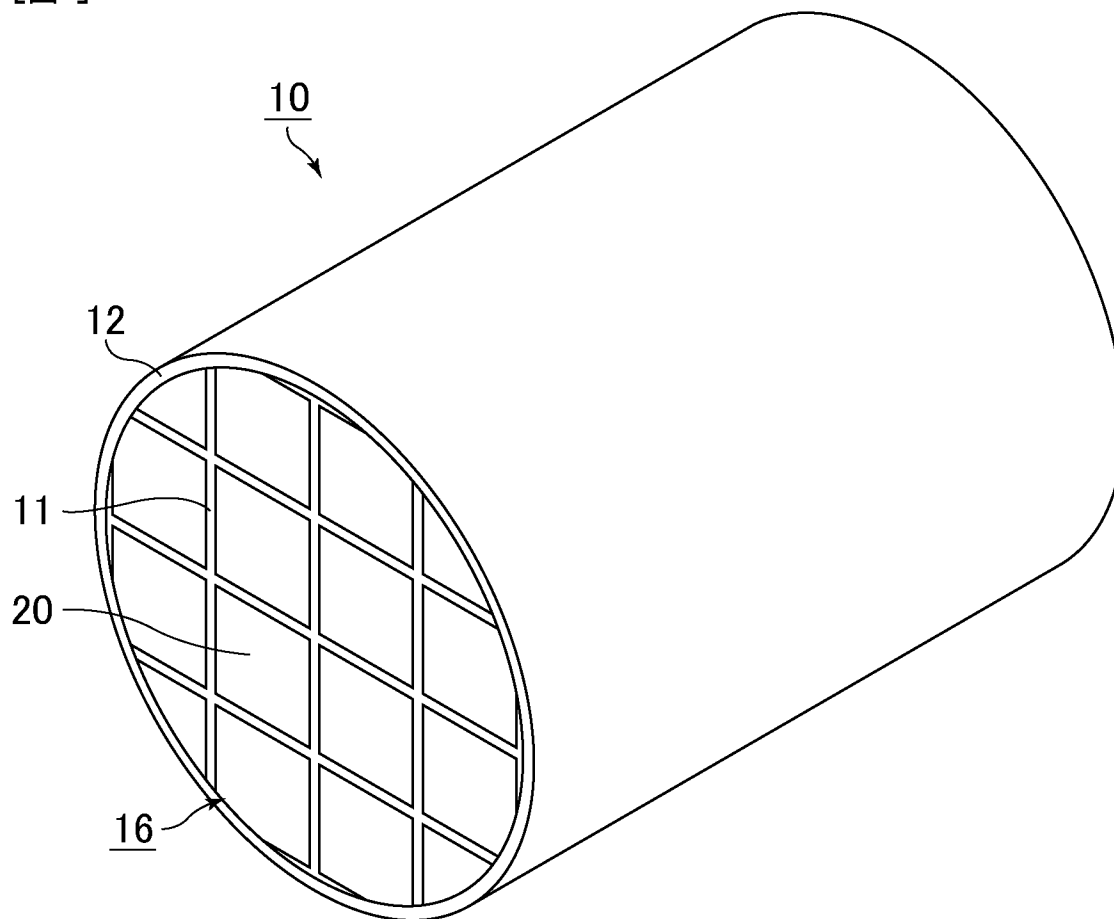
(a)



(b)

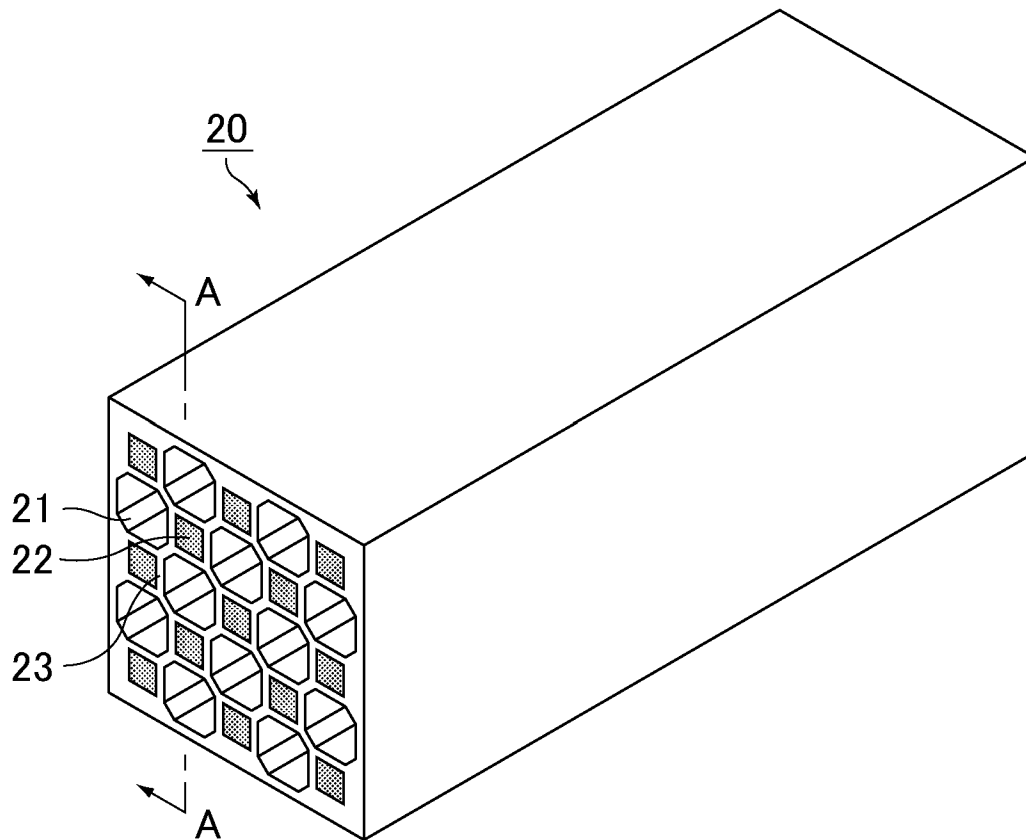


[図2]

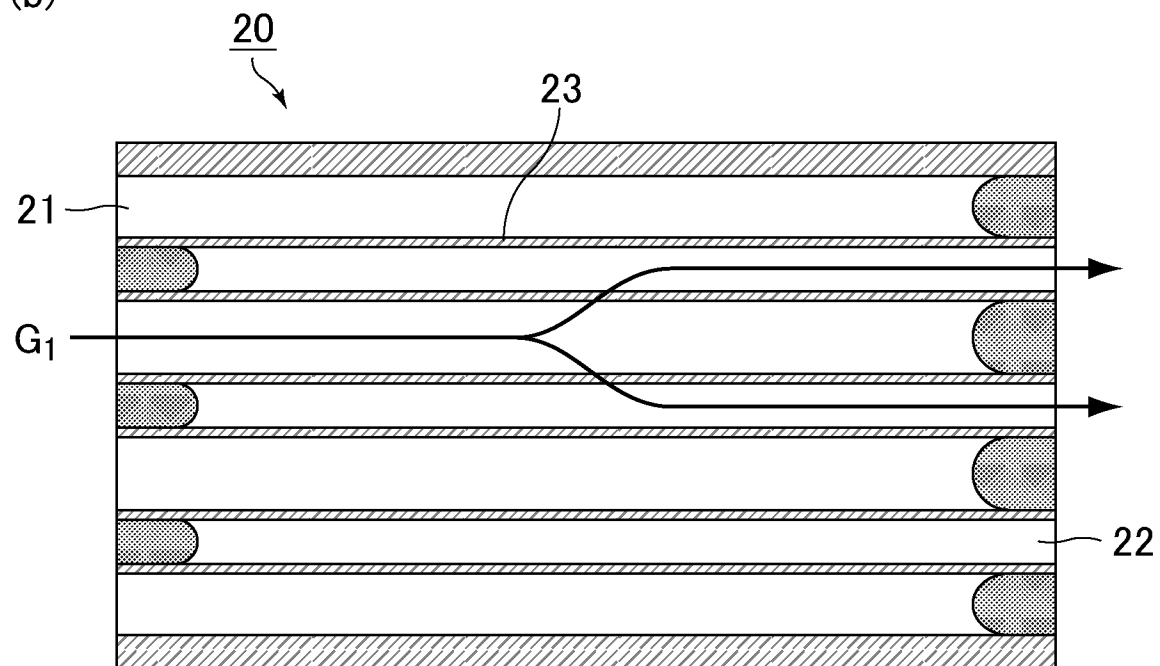


[図3]

(a)

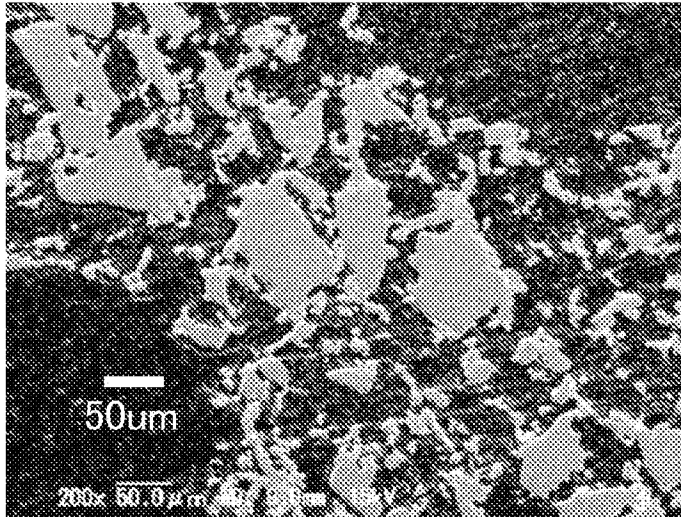


(b)

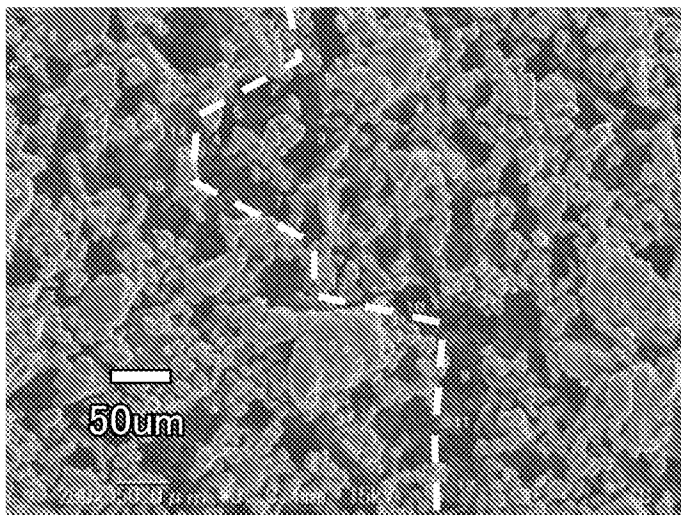


A-A線断面図

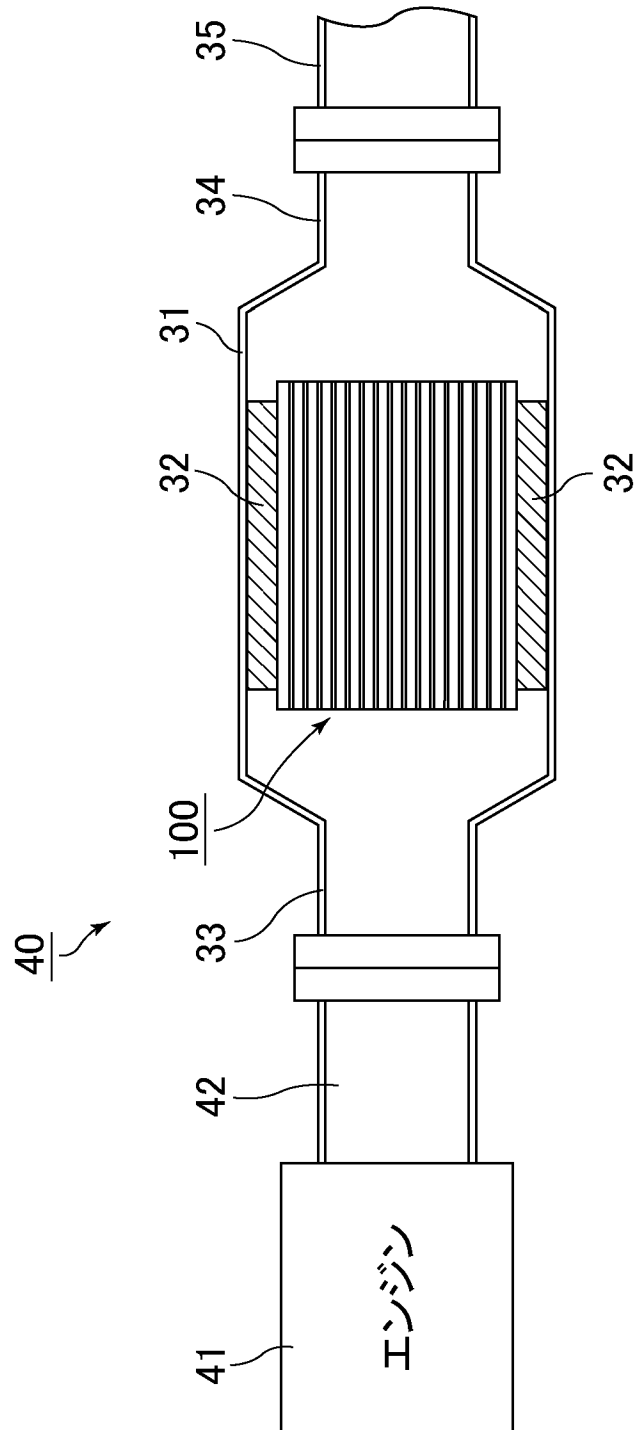
[図4]



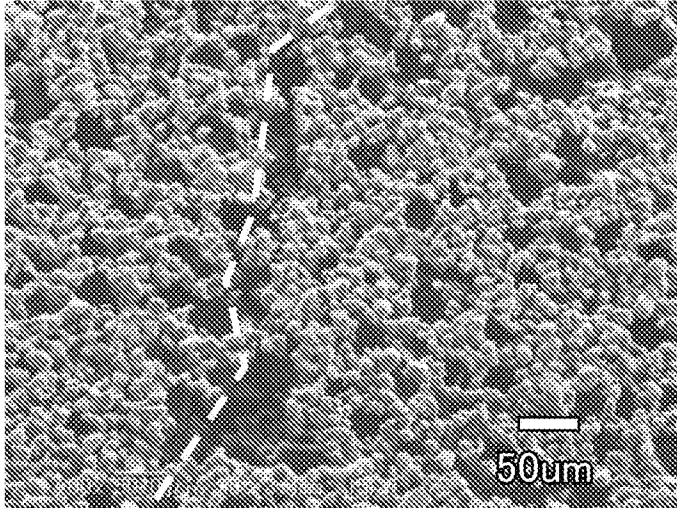
[図5]



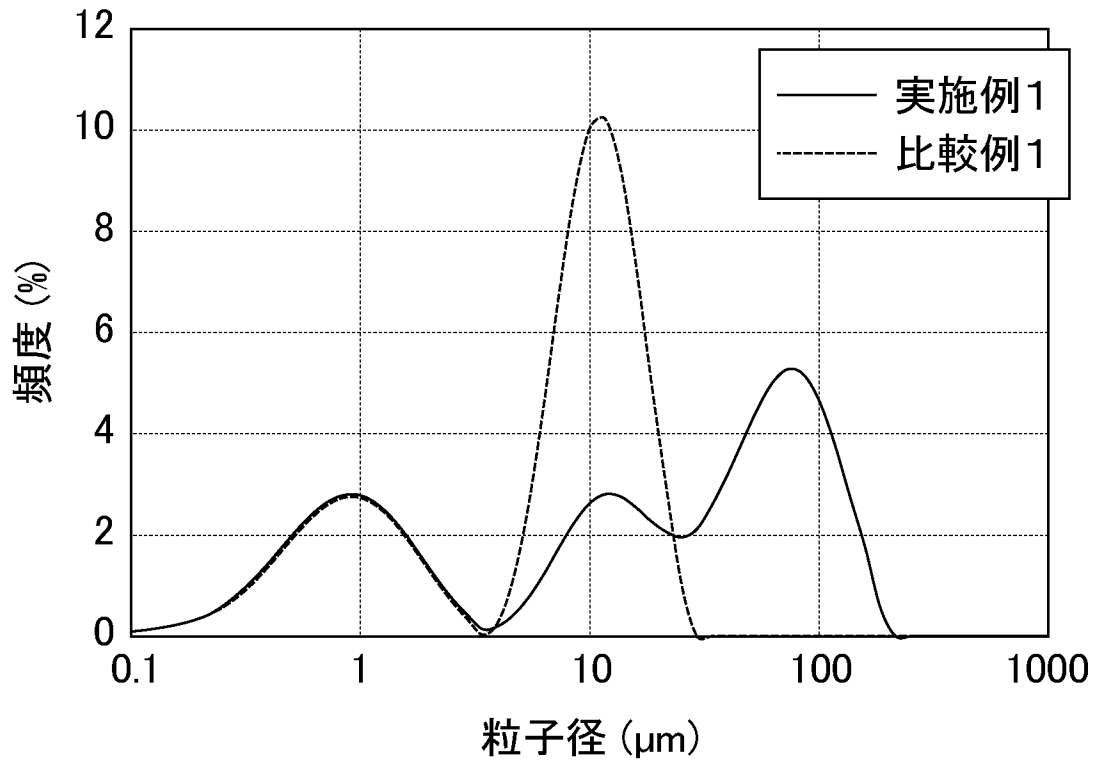
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/053304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B38/00(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, C04B38/06(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)
C04B38/00, B01D39/20, B01D46/00, C04B38/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-132538 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; examples; fig. 11 to 14 & US 2010/0119719 A1 claims; examples; fig. 11 to 14 & US 2012/0225768 A1	1-9
A	WO 2006/082938 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), paragraph [0005]; examples; fig. 2 & US 2007/0190350 A1 & EP 1769837 A1 paragraphs [0015] to [0042]; fig. 2	1-9
A	JP 2011-230028 A (Denso Corp.), 17 November 2011 (17.11.2011), paragraphs [0050] to [0075]; fig. 3 to 6 (Family: none)	1-9

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 14 March 2016 (14.03.16)	Date of mailing of the international search report 22 March 2016 (22.03.16)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053304

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 2013-155100 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2009-269763 A (TYK Corp.), 19 November 2009 (19.11.2009), claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C04B38/00(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, C04B38/06(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. C04B38/00, B01D39/20, B01D46/00, C04B38/06		
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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） CPlus/REGISTRY (STN)		
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	JP 2010-132538 A（日本碍子株式会社）2010.06.17, 特許請求の範囲、実施例、図11-14 & US 2010/0119719 A1, claims, examples, fig.11-14 & US 2012/0225768 A1	1-9
A	WO 2006/082938 A1（イビデン株式会社）2006.08.10, [0005]、実施例、図2 & US 2007/0190350 A1 & EP 1769837 A1, [0015]-[0042], fig.2	1-9
<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。		
* 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 14.03.2016	国際調査報告の発送日 22.03.2016	
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） 延平 修一 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 4 0 3 4

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 請求項の番号
A	JP 2011-230028 A (株式会社デンソー) 2011. 11. 17, [0050]—[0075]、図3—6 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-155100 A (住友化学株式会社) 2013. 08. 15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2009-269763 A (東京窯業株式会社) 2009. 11. 19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9