(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
2006 年12 月28 日 (28.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/137161 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
C04B 38/06 (2006.01) *B01D 39/20* (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011662

(22) 国際出願日: 2005 年6 月24 日 (24.06.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町２丁目１番地 Gifu (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１－１ イビデン株式会社 大垣北工場内 Gifu (JP). 国枝 雅文 (KUNIEDA, Masafumi) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１－１ イビデン株式会社 大垣北工場内 Gifu (JP). 尾久 和丈 (OGYU, Kazutake) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方１－１ イビデン株式会社 大垣北工場内 Gifu (JP).

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

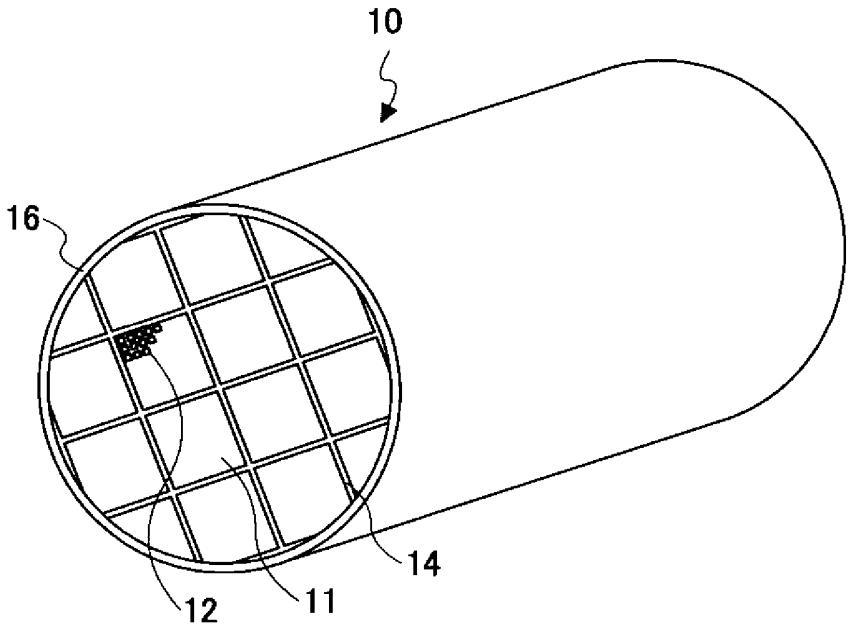
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, 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,

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



(57) Abstract: A honeycomb structure body (10) where honeycomb units (11) are bound together, with seal material layers (14) in between, and the honeycomb units (11) each have a large number of through-holes (12) arranged side-by-side oriented in the longitudinal direction with partition walls in between. The honeycomb units (11) contain at least ceramic particles, and inorganic fibers and/or whiskers. The outer peripheral surface of the honeycomb structure body (10) has surface roughness Ra of not less than 1 μm and not more than 50 μm.

[続葉有]

WO 2006/137161 A1

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, 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。

(57) 要約: 本発明のハニカム構造体１０は、多数の貫通孔１２が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニット１１がシール材層１４を介して複数個結束されたハニカム構造体１０であって、ハニカムユニット１１は、少なくともセラミック粒子と、無機繊維及び／又はウィスカを含有し、ハニカム構造体１０の外周面は、表面粗さＲａが１μｍ以上５０μｍ以下である。

明 細 書

ハニカム構造体

技術分野

[0001] 本発明は、ハニカム構造体に関する。

背景技術

[0002] 一般に、自動車の排ガス浄化に用いられるハニカム触媒は、一体構造で低熱膨張性のコージェライト質ハニカム構造体の表面に、活性アルミナ等の高比表面積材料と白金等の触媒を担持することにより製造されている。また、リーンバーンエンジン及びディーゼルエンジンのような酸素過剰雰囲気下におけるNOx処理のために、NOx吸蔵剤として、Ba等のアルカリ土類金属が担持されている。ところで、浄化性能をより向上させるためには、排ガスと触媒及びNOx吸蔵剤との接触確率を高くする必要がある。そのためには、担体をより高比表面積にして、触媒の粒子サイズを小さく、かつ高分散させる必要がある。しかし、単純に活性アルミナ等の高比表面積材料の担持量を増やすことのみでは、アルミナ層の厚みの増加を招くのみであり、接触確率を高くすることに繋がらず、圧力損失が高くなるという不具合が生じることがあるため、セル形状、セル密度、壁厚等を工夫している(例えば、特許文献1参照)。一方、高比表面積材料からなるハニカム構造体として、無機繊維及び無機バインダと共に押出成形したハニカム構造体が知られている(例えば、特許文献2参照)。さらに、このようなハニカム構造体を大型化するのを目的として、接着層を介して、ハニカムユニットを接合したものが知られている(例えば、特許文献3参照)。

特許文献1:特開平10－263416号公報

特許文献2:特開平5－213681号公報

特許文献3:DE4341159号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、前述した従来技術には次のような問題がある。アルミナ等の高比表面積材料は、熱エージングによって、焼結が進行し、比表面積が低下する。さらに、

担持されている白金等の触媒は、それに伴って凝集し、粒径が大きく、比表面積が小さくなる。つまり、熱エージング（触媒担体として使用）後に、より高比表面積であるためには、初期の段階において、その比表面積を高くする必要がある。また、前述したように、浄化性能をより向上させるためには、排ガスと触媒及びNOx吸蔵剤との接触確率を高くする必要がある。つまり、担体を高比表面積にして、触媒の粒径を小さく、かつ高分散させることが重要である。しかしながら、特許文献1に開示されているコージェライト質ハニカム構造体の表面に活性アルミナ等の高比表面積材料と白金等の触媒を担持したものでは、排ガスとの接触確率を高くするために、セル形状、セル密度、壁厚等を工夫し、触媒担体が高比表面積化されているが、十分ではない。このため、触媒が高分散されず、熱エージング後の排ガスの浄化性能が不足するという問題がある。そこで、この不足を補うために、触媒を多量に担持したり、触媒担体自身を大型化したりされている。しかしながら、白金等の貴金属は非常に高価であり、限られた貴重な資源である。また、自動車に設置する場合、その設置スペースは、非常に限られたものであるため、いずれも適当な手段ではない。

[0004] さらに、高比表面積材料を無機繊維及び無機バインダと共に押し出し成形する特許文献2に開示されているハニカム構造体は、基材自体が高比表面積材料からなるため、担体としても高比表面積であり、触媒を高分散させることが可能であるが、基材のアルミナ等の比表面積を保つためには、十分に焼結させることができず、基材の強度が弱くなる。さらに、上述したように自動車用に用いる場合、設置するためのスペースは、非常に限られたものである。このため、単位体積当たりの担体の比表面積を高めるために隔壁を薄くする等の手段が用いられるが、これにより、基材の強度がさらに弱くなる。また、アルミナ等は、熱膨張率が大きいこともあり、焼成（仮焼）時及び使用時に熱応力によって容易にクラックが生じてしまう。これらのことを考慮すると、自動車用として利用する場合、使用時に急激な温度変化による熱応力、大きな振動等の外力が加わるため、容易に破損し、ハニカム構造体としての形状を留めることができず、触媒担体としての機能を果たすことができないという問題がある。

[0005] さらに、特許文献3に開示されている自動車用触媒担体では、ハニカム構造体を大型化することを目的としているため、ハニカムユニットの断面積が、200cm^2以上のも

のが示されているが、急激な温度変化による熱応力、さらに大きな振動等が加わるような状況で使用する場合には、前述したように容易に破損し、形状を留めることができず、触媒担体としての機能を果たすことができないという問題がある。

[0006] さらに、円筒状のハニカム構造体をステンレス等の金属製容器内に把持した状態で収納(キャニング)し、キャニング構造体とした場合に、排圧や振動により、ハニカム構造体が容器からずれるという問題がある。

[0007] 本発明は、上記の従来技術が有する問題に鑑み、熱衝撃や振動に対する強度が高く、触媒成分を高分散させると共にハニカム構造体を把持する容器からのずれを抑制することが可能なハニカム構造体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニットがシール材層を介して複数個結束されたハニカム構造体であって、外周面の表面粗さRaが1μm以上50μm以下であり、前記ハニカムユニットは、少なくともセラミック粒子と、無機繊維及び／又はウィスカを含有し、前記ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面における断面積が5cm^{2}以上50cm^{2}以下であることを特徴とする。これにより、熱衝撃や振動に対する強度が高く、触媒成分を高分散させると共にハニカム構造体を把持する容器からのずれを抑制することが可能なハニカム構造体を提供することができる。

[0009] また、上記ハニカム構造体は、長手方向に垂直な断面における断面積に対して、長手方向に垂直な断面における前記ハニカムユニットの断面積の総和が占める割合は、85%以上であることが望ましい。これにより、触媒を担持することが可能な表面積を相対的に大きくすると共に、圧力損失を相対的に小さくすることができる。

[0010] また、上記ハニカム構造体は、外周面にコーティング材層を有することが望ましい。これにより、外周面を保護して強度を高めることができる。

[0011] また、上記ハニカム構造体は、前記セラミック粒子が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ムライト及びゼオライトからなる群より選択される1種以上であることが望ましい。これにより、ハニカムユニットの比表面積を向上させることができる。

[0012] また、上記ハニカム構造体は、前記無機繊維及び／又はウィスカが、アルミナ、シリ

カ、炭化ケイ素、シリカ－アルミナ、ガラス、チタン酸カリウム及びホウ酸アルミニウムからなる群より選択される1種以上であることが望ましい。これにより、ハニカムユニットの強度を向上させることができる。

[0013] また、上記ハニカム構造体は、前記ハニカムユニットが、前記セラミック粒子と、前記無機繊維及び／又はウィスカと、無機バインダを含む混合物を用いて製造されており、前記無機バインダが、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト及びアタパルジャイトからなる群より選択される1種以上であることが望ましい。これにより、ハニカムユニットを焼成する温度を低くしても十分な強度を得ることができる。

[0014] また、上記ハニカム構造体は、触媒成分が担持されていることが望ましい。これにより、触媒成分が高分散されているハニカム触媒を得ることができる。

[0015] また、上記ハニカム構造体は、前記触媒成分が、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び酸化物からなる群より選択される1種以上を含有することが望ましい。これにより、浄化性能を向上させることができる。

[0016] また、上記ハニカム構造体は、車両の排ガス浄化に用いられることが望ましい。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、熱衝撃や振動に対する強度が高く、触媒成分を高分散させると共にハニカム構造体を把持する容器からのずれを抑制することが可能なハニカム構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明で用いられるハニカムユニットの概念図である。

[図2]本発明のハニカム構造体の概念図である。

[図3]本発明で用いられるハニカムユニットの壁面のSEM写真である。

[図4A]ハニカムユニットを複数接合させた接合体を説明する図である。

[図4B]ハニカムユニットを複数接合させた接合体を説明する図である。

[図4C]ハニカムユニットを複数接合させた接合体を説明する図である。

[図4D]ハニカムユニットを複数接合させた接合体を説明する図である。

[図5A]ハニカムユニットを複数接合させた接合体を説明する図である。

[図5B]ハニカムユニットを複数接合させた接合体を説明する図である。

[図5C]ハニカムユニットを複数接合させた接合体を説明する図である。

[図6A]振動装置の正面図である。

[図6B]振動装置の側面図である。

[図7]圧力損失測定装置を示す図である。

[図8]ハニカムユニットの断面積と重量減少率及び圧力損失との関係を示す図である。

[図9]ユニット面積割合と重量減少率及び圧力損失との関係を表す図である。

[図10]シリカ－アルミナ繊維のアスペクト比と重量減少率との関係を表す図である。

符号の説明

[0019] 11 ハニカムユニット12 貫通孔13 外周壁14 シール材層16 コーティング材層

発明を実施するための最良の形態

[0020] 次に、本発明を実施するための最良の形態を図面と共に説明する。

[0021] 本発明のハニカム構造体10は、図1及び2に示すように、多数の貫通孔12が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニット11がシール材層14を介して複数個結束されたハニカム構造体10であって、外周面の表面粗さRaが1μm以上50μm以下であり、ハニカムユニット11は、少なくともセラミック粒子と、無機繊維及び／又はウィスカを含有し、ハニカムユニット11の長手方向に垂直な断面における断面積が5cm^2以上50cm^2以下である。

[0022] このハニカム構造体では、複数のハニカムユニットがシール材層を介して接合した構造をとるため、熱衝撃や振動に対する強度を高めることができる。この理由としては、急激な温度変化等によってハニカム構造体に温度分布が生じた場合にも、それぞれのハニカムユニット当たりに生じる温度差を小さく抑えることができるためであると推察される。あるいは、熱衝撃や振動をシール材層によって緩和することができるためであると推察される。また、このシール材層は、熱応力等によってハニカムユニットにクラックが生じた場合においても、クラックがハニカム構造体全体に伸展することを抑制し、さらにハニカム構造体のフレームとしての役割も担い、ハニカム構造体としての

形状を保ち、触媒担体としての機能を失わないことに寄与すると考えられる。ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面(貫通孔に垂直な断面であってもよい)の断面積(単に断面積とする。以下同じ。)が5cm^{2}未満では、複数のハニカムユニットを接合するシール材層の割合が大きくなるため、比表面積が小さくなると共に、圧力損失が大きくなる。また、断面積が50cm^{2}を超えると、ハニカムユニットの大きさが大きすぎ、それぞれのハニカムユニットに発生する熱応力を十分に抑えることができない。つまり、ハニカムユニットの断面積を5～50cm^{2}の範囲とすることで、比表面積を大きく保ちつつ、圧力損失を小さく抑え、熱応力に対して十分な強度を持ち、高い耐久性が得られ実用可能なレベルとなる。したがって、このハニカム構造体によれば、触媒成分を高分散させると共に熱衝撃や振動に対する強度を高めることができる。ここで、断面積とは、ハニカム構造体が断面積の異なる複数のハニカムユニットを含むときには、ハニカム構造体を構成する基本ユニットとなっているハニカムユニットの断面積をいい、通常、ハニカムユニットの断面積が最大のものをいう。

[0023] また、本発明のハニカム構造体の外周面の表面粗さRaは、1μm以上50μm以下である。ハニカム構造体を自動車排ガス浄化の用途で使用するためには、通常、ステンレス等の金属製容器内に把持した状態で収納(キャニング)し、キャニング構造体とする。このとき、外周面の表面粗さRaが上記範囲にあることにより、本発明のハニカム構造体をキャニング構造体として使用する場合に、振動等により生じる位置ずれが抑制され、位置ずれによって生じるハニカム構造体の破損等を抑制することができる。

[0024] ハニカム構造体の外周面の表面粗さRaが50μmより大きいと、本発明のハニカム構造体をキャニング構造体として使用する場合に、排圧、振動等によって位置ずれが生じやすくなり、ハニカム構造体の破損等を引き起こすことになる。この原因としては、外周面の表面粗さRaが粗いため、キャニングによる把持圧力の分布が大きくなり、ハニカムユニットとコーティング材層の間に生じた熱応力を十分緩和することができない部分が存在することになり、コーティング材層にクラックが生じたり、剥離したりしやすくなり、把持できなくなるためであると推察される。

[0025] 一方、ハニカム構造体の外周面の表面粗さRaが小さすぎると、位置ずれを抑制す

るために充分な摩擦力が得られない。したがって、ハニカム構造体の外周面の表面粗さRaが1μm以上である必要がある。

[0026] 本発明において、ハニカム構造体の外周面のほぼ全面において、表面粗さRaが前述の範囲にあることが好ましい。

[0027] 表面粗さRaは、所定の方向にJIS B0601－2001(対応国際規格ISO4287－1997)により測定した算術平均粗さを意味し、表面の凹凸の平均線からの絶対値偏差の平均値として算出される。したがって、長手方向の表面粗さRaは、長手方向に測定した値から上記のように算出される表面粗さRaを意味し、周方向の表面粗さRaは、長手方向と垂直な方向に測定した値から上記のように算出される表面粗さRaを意味する。

[0028] また、ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面(単に断面とする。以下同じ。)における断面積に対して、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニットの断面積の総和が占める割合は、85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。この比が85%未満では、シール材層の割合が大きくなり、ハニカムユニットの割合が小さくなるので、比表面積が小さくなると共に、圧力損失が大きくなることがある。また、この比が90%以上では、より圧力損失を小さくすることができる。

[0029] 本発明のハニカム構造体10は、図2に示すように、ハニカムユニット11がシール材層14を介して接合され、貫通孔12が開口していない外周面がコーティング材層16で覆われていてもよい。これにより、外周面を保護して強度を高めることができる。

[0030] ハニカムユニットが接合されたハニカム構造体の形状は、特に限定されず、任意の形状、大きさのものであってよい。例えば、円柱状、角柱状又は楕円柱状が挙げられる。

[0031] 本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニットに無機繊維及び／又はウィスカが含有されているため、ハニカムユニットの強度を向上させることができる。ここで、無機繊維及び／又はウィスカのアスペクト比は、2～1000であることが好ましく、5～800であることがより好ましく、10～500であることが最も好ましい。無機繊維及び／又はウィスカのアスペクト比が2未満では、ハニカム構造体の強度の向上への寄与が小さくなることがあり、1000を超えると、成型時に成型用金型に目詰まり等が発生し、

成型性が悪くなることがあり、また、押出成形等の成型時に無機繊維及び／又はウィスカが折れ、長さにばらつきが生じてハニカム構造体の強度の向上への寄与が小さくなることがある。ここで、無機繊維及び／又はウィスカのアスペクト比に分布があるときには、その平均値としてもよい。

[0032] 無機繊維及び／又はウィスカは、特に限定されないが、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム及びホウ酸アルミニウムからなる群より選択される1種以上であることが好ましい。

[0033] ハニカム構造体に含まれる無機繊維及び／又はウィスカの量は、3～70重量%が好ましく、3～50重量%がより好ましく、5～40重量%がさらに好ましく、8～30重量%が最も好ましい。無機繊維及び／又はウィスカの含有量が3重量%未満では、強度向上に寄与する無機繊維及び／又はウィスカの割合が小さくなるため、ハニカム構造体の強度が低下することがあり、50重量%を超えると、比表面積の向上に寄与するセラミック粒子の割合が小さくなるため、ハニカム構造体の比表面積が小さくなり、触媒成分を担持する際に触媒成分を高分散させることができなくなることがある。

[0034] 本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニットにセラミック粒子が含有されているため、比表面積を向上させることができる。セラミック粒子は、特に限定されないが、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア及びムライトからなる群より選択される1種以上であることが好ましく、アルミナからなることが特に好ましい。

[0035] ハニカム構造体に含まれるセラミック粒子の量は、30～97重量%であることが好ましく、30～90重量%がより好ましく、40～80重量%がさらに好ましく、50～75重量%が最も好ましい。セラミック粒子の含有量が30重量%未満では、比表面積の向上に寄与するセラミック粒子の割合が小さくなるため、ハニカム構造体の比表面積が小さくなり、触媒成分を担持する際に触媒成分を高分散させることができなくなることがあり、90重量%を超えると、強度向上に寄与する無機繊維の割合が小さくなるため、ハニカム構造体の強度が低下することがある。

[0036] 本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニットは、セラミック粒子と、無機繊維及び／又はウィスカと、無機バインダを含む混合物を用いて製造されていることが好ましい。これにより、ハニカムユニットを焼成する温度を低くしても十分な強度を得る

ことができる。無機バインダは、特に限定されないが、例えば、無機ゾル、粘土系バインダ等を用いることができる。このうち、無機ゾルとしては、例えば、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス等が挙げられる。また、粘土系バインダとしては、例えば、白土、カオリン、モンモリロナイト、複鎖構造型粘土(セピオライト、アタパルジャイト)等が挙げられる。なお、これらの無機ゾル、粘土系バインダ等は、単独又は2種以上混合して用いることができる。ハニカム構造体に含まれる無機バインダの量は、ハニカム構造体に含まれる固形分として、50重量%以下であることが好ましく、5～50重量%がより好ましく、10～40重量%が更に好ましく、15～35重量%が最も好ましい。無機バインダの含有量が50重量%を超えると成型性が低下することがある。

[0037] ハニカムユニットの形状は、特に限定されないが、ハニカムユニット同士を接合しやすい形状であることが好ましく、断面が正方形や長方形や六角形や扇状のものであってもよい。ハニカムユニットの一例として、断面正方形の直方体のハニカムユニット11の概念図を図1に示す。ハニカムユニット11は、手前側から奥側に向かって貫通孔12を多数有し、貫通孔12を有さない外周壁13を有する。貫通孔12同士の間の壁厚は、特に限定されないが、0.05～0.35mmであることが好ましく、0.10～0.30mmがより好ましく、0.15～0.25mmが最も好ましい。壁厚が0.05mm未満では、ハニカムユニットの強度が低下することがあり、0.35mmを超えると、排ガスとの接触面積が小さくなることと、ガスが十分深くまで浸透しないため、壁内部に担持された触媒とガスが接触しにくくなるため、触媒性能が低下することがある。また、単位断面積あたりの貫通孔の数は、15.5～186個／cm^2(100～1200cpsi)であることが好ましく、46.5～170.5個／cm^2(300～1100cpsi)がより好ましく、62.0～155個／cm^2(400～1000cpsi)が最も好ましい。貫通孔の数が15.5個／cm^2未満では、ハニカムユニットの内部の排ガスと接触する壁の面積が小さくなり、186個／cm^2を超えると、圧力損失が大きくなり、ハニカムユニットの作製が困難になることがある。

[0038] ハニカムユニットに形成される貫通孔の形状は、特に限定されないが、断面を略三角形や略六角形としてもよい。

[0039] ハニカム構造体を構成するハニカムユニットは、断面積が5～50cm^2であるが、6～40cm^2がより好ましく、8～30cm^2が最も好ましい。断面積が5～50cm^2であると、ハ

ニカム構造体に対するシール材層の占める割合を調整することが可能になる。このことによって、ハニカム構造体の比表面積を大きく保つことができ、触媒成分を高分散させることが可能となると共に、熱衝撃、振動等の外力が加わってもハニカム構造体としての形状を保持することができる。

[0040] 次に、上述した本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。まず、上述したセラミック粒子、無機繊維及び／又はウィスカ、無機バインダを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形等を行い、ハニカムユニット成形体を作製する。原料ペーストには、これらの他に有機バインダ、分散媒、成形助剤等を成形性にあわせて適宜加えてもよい。有機バインダは、特に限定されないが、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、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂からなる群より選択される1種以上の材料を用いることができる。有機バインダの配合量は、セラミック粒子、無機繊維及び／又はウィスカ、無機バインダの総重量100重量部に対して、1～10重量部であることが好ましい。分散媒は、特に限定されないが、例えば、水、有機溶媒（ベンゼン等）、アルコール（メタノール等）等を用いることができる。成形助剤は、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等を用いることができる。

[0041] 原料ペーストを製造する方法は、特に限定されないが、混合・混練することが好ましく、例えば、ミキサー、アトライタ等を用いて混合してもよく、ニーダー等を用いて混練してもよい。原料ペーストを成型する方法は、特に限定されないが、例えば、押出成形等によって貫通孔を有する形状に成形することが好ましい。

[0042] 次に、得られたハニカムユニット成形体は、乾燥することが好ましい。乾燥に用いる乾燥機は、特に限定されないが、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いることができる。また、得られたハニカムユニット成形体は、脱脂することが好ましい。脱脂する条件は、特に限定されず、成形体に含まれる有機物の種類や量によって適宜選択することができるが、約400℃で2時間程度であることが好ましい。さらに、得られたハニカムユニット成形体は、焼成することが好ましい。焼成条件は、特に限定されないが、600～1200℃であること

が好ましく、600～1000℃がより好ましい。この理由は、焼成温度が600℃未満では、セラミック粒子等の焼結が進行しにくく、ハニカム構造体としての強度が低くなることがあり、1200℃を超えるとセラミック粒子等の焼結が進行しすぎて比表面積が小さくなり、担持させる触媒成分を高分散させることができなくなることがあるためである。これらの工程を経て複数の貫通孔を有するハニカムユニットを得ることができる。

[0043] 次に、得られたハニカムユニットにシール材層となるシール材ペーストを塗布してハニカムユニットを順次接合させ、その後乾燥し、固定化させて、所定の大きさのハニカムユニット接合体を作製してもよい。シール材は、特に限定されないが、例えば、無機バインダとセラミック粒子の混合物、無機バインダと無機繊維の混合物、無機バインダとセラミック粒子と無機繊維の混合物等を用いることができる。また、シール材は、有機バインダを含有してもよい。有機バインダとしては、特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース及びカルボキシメチルセルロースからなる群より選択される1種以上の材料を用いることができる。

[0044] ハニカムユニットを接合させるシール材層の厚みは、0．5～2mmであることが好ましい。シール材層の厚みが0．5mm未満では、十分な接合強度が得られないことがある。また、シール材層は、触媒担体として機能しない部分であるため、厚みが2mmを超えると、ハニカム構造体の比表面積が低下するため、触媒成分を担持した際に高分散させることができなくなることがある。また、シール材層の厚みが2mmを超えると、圧力損失が大きくなることがある。なお、接合させるハニカムユニットの数は、ハニカム構造体の大きさに合わせて適宜決めればよい。また、ハニカムユニットをシール材によって接合した接合体は、ハニカム構造体の形状、大きさに合わせて、適宜切断、研磨等をしてもよい。

[0045] 本発明のハニカム構造体は、貫通孔が開口していない外周面（側面）にコーティング材を塗布して乾燥し、固定化させて、コーティング材層を形成させてもよい。これにより、外周面を保護して強度を高めることができる。コーティング材は、特に限定されないが、シール材と同じ材料からなるものであっても異なる材料からなるものであってもよい。また、コーティング材は、シール材と同じ配合比としてもよく、異なる配合比としてもよい。コーティング材層の厚みは、特に限定されないが、0．1～2mmであるこ

とが好ましい。0．1mm未満では、外周面を保護しきれず強度を高めることができないことがあり、2mmを超えると、ハニカム構造体の比表面積が低下してしまい、触媒成分を担持した際に高分散させることができなくなることがある。

[0046] また、コーティング材層の表面をサンドブラスト処理、ショットブラスト処理、液体ホーニング、研磨処理、鑢による処理等により、加工することにより、ハニカム構造体の外周面の表面粗さRaを調整することができる。また、コーティング材のセラミック粒子の粒子径、配合比等を変えることにより、ハニカム構造体の外周面の表面粗さRaを調整することができる。サンドブラスト処理に用いる研磨材、研磨処理に用いる砥石に含まれる研磨材としては、アルミナ系粉末、炭化ケイ素系粉末、ジルコニア粉末、セラミックビーズ、ステンレスパウダー等を用いることができる。

[0047] 複数のハニカムユニットをシール材によって接合させた後（ただし、コーティング材層を設ける場合は、コーティング材層を形成させた後）に、仮焼することが好ましい。これにより、シール材、コーティング材に有機バインダが含まれている場合等には、脱脂除去させることができる。仮焼する条件は、含まれる有機物の種類、量等によって適宜決めてもよいが、約700℃で2時間程度であることが好ましい。ここで、ハニカム構造体の一例として、断面正方形の直方体のハニカムユニット11を複数接合させ、外形を円柱状としたハニカム構造体10の概念図を図2に示す。このハニカム構造体10は、シール材層14によりハニカムユニット11を接合させ、円柱状に切断した後に、コーティング材層16によってハニカム構造体10の貫通孔12が開口していない外周面を覆ったものである。なお、例えば、断面が扇形の形状や断面が正方形の形状にハニカムユニット11を成形し、これらを接合させて所定のハニカム構造体の形状（図2では円柱状）になるようにして、切断・研磨工程を省略してもよい。

[0048] 得られたハニカム構造体の用途は、特に限定されないが、車両の排ガス浄化用の触媒担体として用いることが好ましい。また、ディーゼルエンジンの排ガス浄化用の触媒担体として用いる場合、炭化ケイ素等のセラミックハニカム構造を持ち、排ガス中の粒状物質（PM）をろ過し、燃焼浄化する機能を持つディーゼル・パティキュレート・フィルタ（DPF）と併用することがあるが、このとき、本発明のハニカム構造体とDPFとの位置関係は、本発明のハニカム構造体が前側でも後側でもよい。前側に設置された

場合は、本発明のハニカム構造体が、発熱を伴う反応が発生した場合において、後側のDPFに伝わり、DPFの再生時の昇温を促進することができる。また、後側に設置された場合は、排ガス中のPMがDPFによりろ過され、本発明のハニカム構造体の貫通孔を通過するため、目詰まりを起こしにくく、さらに、DPFでPMを燃焼する際に不完全燃焼により発生したガス成分についても本発明のハニカム構造体を用いて処理することができる。なお、このハニカム構造体は、背景技術に記載した用途等について用いることができ、さらに、触媒成分を担持することなく使用する用途(例えば、気体成分や液体成分を吸着させる吸着材等)にも特に限定されずに用いることができる。

[0049] また、得られたハニカム構造体に触媒成分を担持し、ハニカム触媒としてもよい。触媒成分は、特に限定されないが、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、酸化物等を用いることができる。なお、触媒成分は、単独又は二種以上混合して用いることができる。貴金属としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等が挙げられ、アルカリ金属としては、例えば、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、例えば、バリウム等が挙げられ、酸化物としては、ペロブスカイト($La_{0.75}K_{0.25}MnO_3$等)、CeO_2等が挙げられる。得られたハニカム触媒の用途は、特に限定されないが、例えば、自動車の排ガス浄化用のいわゆる三元触媒やNOx吸蔵触媒として用いることができる。なお、触媒成分は、ハニカム構造体を作製した後に担持させてもよいし、原料の段階で担持させてもよい。触媒成分の担持方法は、特に限定されないが、例えば、含浸法等によって行ってもよい。

実施例

[0050] 以下には、種々の条件でハニカム構造体を具体的に製造した実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されることはない。

[実施例1]

まず、セラミック粒子としての、γアルミナ粒子(平均粒径2μm)40重量部、無機繊維としての、シリカ－アルミナ繊維(平均繊維径10μm、平均繊維長100μm、アスペクト比10)10重量部、無機バインダの原料としての、シリカゾル(固体濃度30重量%)50重量部を混合し、得られた混合物100重量部に対して有機バインダとして、メ

チルセルロース6重量部、可塑剤及び潤滑剤を少量加えた後、さらに混合、混練して混合組成物を得た。次に、この混合組成物を押出成形機により押出成形を行い、生の成形体を得た。

[0051] そして、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて生の成形体を十分乾燥させ、400℃で2時間保持して脱脂した。その後、800℃で2時間保持して焼成を行い、角柱状(34．3mm×34．3mm×150mm)、セル密度が93個／cm^2(600cpsi)、壁厚が0．2mm、セル形状が四角形(正方形)のハニカムユニット11を得た。図3に、このハニカムユニット11の壁面の電子顕微鏡(SEM)写真を示す。このハニカムユニット11は、原料ペーストの押出方向に沿ってシリカ－アルミナ繊維が配向していることがわかる。

[0052] 次に、γアルミナ粒子(平均粒径2μm)29重量部、シリカ－アルミナ繊維(平均繊維径10μm、平均繊維長100μm)7重量部、シリカゾル(固体濃度30重量%)34重量部、カルボキシメチルセルロース5重量部及び水25重量部を混合し、耐熱性のシール材ペーストを得た。このシール材ペーストを用いてハニカムユニット11を接合させた。貫通孔を有する面(正面とする。以下同じ。)から見たハニカムユニット11を複数接合させた接合体を図4Aに示す。この接合体は、上述したハニカムユニット11の外周壁13にシール材層14の厚みが1mmとなるようにシール材ペーストを塗布し、ハニカムユニット11を複数接合固定化させたものである。このように接合体を作製し、接合体の正面が略点対称になるように円柱状にダイヤモンドカッターを用いてこの接合体を切断し、貫通孔を有さない円形の外表面に上述のシール材ペーストを0．5mm厚となるように塗布し、外表面をコーティングした。その後、120℃で乾燥を行い、700℃で2時間保持してシール材層及びコーティング材層の脱脂を行った後、鑢を用いて表面粗さを調整し、円柱状(直径143．8mm、長さ150mm)のハニカム構造体10を得た。このハニカム構造体10のユニット断面積、ユニット面積割合(ハニカム構造体の断面積に対するハニカムユニットの総断面積の占める割合をいう。以下同じ。)、ユニット比表面積、比表面積、表面粗さRaの各数値を表1に示す。

[0053] [表1]

サンプル[1]	セラミック粒子	ユニット形状	ユニット断面積	ユニット面積割合	シール材層[2]面積割合	Ra
		cm	cm^2	%	%	μm
実施例1	アルミナ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5	15.0
比較例1	アルミナ	2.00cm角	4.0	89.7	10.3	15.0
実施例2	アルミナ	2.24cm角	5.0	90.2	9.8	15.0
参考例1	アルミナ	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1	-
実施例3	アルミナ	7.10cm角	50.0	95.5	4.5	15.0
比較例2	アルミナ	7.41cm角	55.0	95.6	4.4	15.0
比較例3	アルミナ	一体物	162.0	100.0	0	-
比較例4	アルミナ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5	0.50
実施例4	アルミナ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5	1.0
実施例5	アルミナ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5	30.0
実施例6	アルミナ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5	50.0
比較例5	アルミナ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5	55.0
参考例2	チタニア	3.43cm角	11.8	93.5	6.5	-
比較例6	チタニア	2.00cm角	4.0	89.7	10.3	-
参考例3	チタニア	2.24cm角	5.0	90.2	9.8	-
参考例4	チタニア	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1	-
参考例5	チタニア	7.10cm角	50.0	95.5	4.5	-
比較例7	チタニア	7.41cm角	55.0	95.6	4.4	-
比較例8	チタニア	一体物	162.0	100.0	0	-
参考例6	シリカ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5	-
比較例9	シリカ	2.00cm角	4.0	89.7	10.3	-
参考例7	シリカ	2.24cm角	5.0	90.2	9.8	-
参考例8	シリカ	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1	-
参考例9	シリカ	7.10cm角	50.0	95.5	4.5	-
比較例10	シリカ	7.41cm角	55.0	95.6	4.4	-
比較例11	シリカ	一体物	162.0	100.0	0	-
参考例10	ジルコニア	3.43cm角	11.8	93.5	6.5	-
比較例12	ジルコニア	2.00cm角	4.0	89.7	10.3	-
参考例11	ジルコニア	2.24cm角	5.0	90.2	9.8	-
参考例12	ジルコニア	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1	-
参考例13	ジルコニア	7.10cm角	50.0	95.5	4.5	-
比較例13	ジルコニア	7.41cm角	55.0	95.6	4.4	-
比較例14	ジルコニア	一体物	162.0	100.0	0	-
比較例15	コージェライト+アルミナ	一体物	162.0	100.0	0	-

1) 無機繊維 = シリカ—アルミナ繊維 (径10μm, 長100μm, アスペクト比10)
2) コーティング材層の面積を含む

なお、表面粗さRaは、ハニカム構造体の周方向に90° 毎に、長手方向の表面粗さRaを4箇所測定し、平均値を示した。

[実施例2、3、比較例1～3、参考例1]

表1に示す形状となるようにした以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。比較例1、実施例2、参考例1の接合体の形状をそれぞれ図4B～Dに示し、実施例3、比較例2、3の接合体の形状をそれぞれ図5A～Cに示す。比較例3は、ハニカム構造体10を一体成形したものであるため、接合工程及び切断工程は行わなかった。

[実施例4～6、比較例4、5]

表面粗さRaが表1に示す値となるように加工した以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実施例4～6、比較例4、5の接合体の形状は、図4Aのものと同様である。

[参考例2～5、比較例6～8]

セラミック粒子として、チタニア粒子(平均粒径2μm)を用い、表1に示す形状となるようにした以外は、実施例1と同様にしてハニカムユニット11を作製し、続いてシール材層とコーティング材層のセラミック粒子として、チタニア粒子(平均粒径2μm)を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、参考例2、比較例6、参考例3、4の接合体の形状は、それぞれ図4A～Dのものと同様であり、参考例5、比較例7、8の接合体の形状は、それぞれ図5A～Cのものと同様である。また、比較例8は、ハニカム構造体10を一体成形したものである。

[参考例6～9、比較例9～11]

セラミック粒子として、シリカ粒子(平均粒径2μm)を用い、表1に示す形状となるようにした以外は、実施例1と同様にしてハニカムユニット11を作製し、続いてシール材層とコーティング材層のセラミック粒子として、シリカ粒子(平均粒径2μm)を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、参考例6、比較例9、参考例7、8の接合体の形状はそれぞれ図4A～Dのものと同様であり、参考例9、比較例10、11の接合体の形状は、それぞれ図5A～Cのものと同様である。また、比較例11は、ハニカム構造体10を一体成形したものである。

[参考例10～13、比較例12～15]

セラミック粒子として、ジルコニア粒子(平均粒径2μm)を用い、表1に示す形状となるようにした以外は、実施例1と同様にしてハニカムユニット11を作製し、続いてシール材層とコーティング材層のセラミック粒子として、ジルコニア粒子(平均粒径2μm)を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、参考例10、比較例12、参考例11、12の接合体の形状は、それぞれ図4A～Dのものと同様であり、参考例13、比較例13、14の接合体の形状は、それぞれ図5A～Cのものと同様である。また、比較例14は、ハニカム構造体10を一体成形したものである。

[比較例15]

貫通孔内部に触媒担持層であるアルミナを形成させている、市販の円柱状(直径143．8mm、長さ150mm)のコージェライトハニカム構造体10を用いた。なお、セル形状は、六角形であり、セル密度は、62個／cm^2(400cpsi)、壁厚は0．18mmであった。なお、正面から見たハニカム構造体の形状は、図5Cのものと同様である。

[参考例14～18]

無機繊維として、表2に示す形状のシリカ－アルミナ繊維を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカムユニット11を作製し、続いてシール材層とコーティング材層のシリカ－アルミナ繊維として、ハニカムユニットと同じシリカ－アルミナ繊維を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、参考例14～18の接合体の形状は、図4Aのものと同様である。

[0054] [表2]

サンプル[1]	無機繊維				ユニット形状	ユニット[2] 断面積
	種類	径	長さ	アスペクト比		
		μm	μm		cm	cm^2
実施例1	シリカアルミナ繊維	10	100	10	3.43cm角	11.8
参考例14	シリカアルミナ繊維	5	50	10	3.43cm角	11.8
参考例15	シリカアルミナ繊維	10	20	2	3.43cm角	11.8
参考例16	シリカアルミナ繊維	10	5000	500	3.43cm角	11.8
参考例17	シリカアルミナ繊維	10	10000	1000	3.43cm角	11.8
参考例18	シリカアルミナ繊維	10	20000	2000	3.43cm角	11.8

1) セラミック粒子 = γアルミナ粒子
2) ユニット面積割合 = 93.5%
シール材層 + コーティング材層の面積割合 = 6.5%

[参考例19～22]

表3に示すように、ハニカムユニットの断面積及びハニカムユニットを接合させるシール材層の厚みを変更した以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、参考例19、20の接合体の形状は、図4Aのものと同様であり、参考例21、22の接合体の形状は、図4Cのものと同様である。

[0055] [表3]

サンプル[1]	無機バインダ種類	ユニット断面積	シール材層厚さ	ユニット面積割合	シール材層[2]面積割合	焼成温度
		cm^2	mm	%	%	℃
参考例19	シリカゾル	11.8	2.0	89.3	10.7	800
参考例20	シリカゾル	11.8	3.0	84.8	15.2	800
参考例21	シリカゾル	5.0	2.0	83.5	16.5	800
参考例22	シリカゾル	5.0	1.5	86.8	13.2	800
参考例23	アルミナゾル	11.8	1.0	93.5	6.5	800
参考例24	セピオライト	11.8	1.0	93.5	6.5	800
参考例25	アタパルジャイト	11.8	1.0	93.5	6.5	800
参考例26	—	11.8	1.0	93.5	6.5	1000

1) セラミック粒子 = γアルミナ粒子
無機繊維 = シリカ－アルミナ繊維（径10μm, 長100μm, アスペクト比10）
2) コーティング材層の面積を含む

[参考例23]

表3に示すように、無機バインダの原料として、アルミナゾル（固体濃度30重量%）を用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。

[参考例24、25]

表3に示すように、無機バインダの原料として、セピオライト、アタパルジャイトを用いた以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。具体的には、γアルミナ粒子（平均粒径2μm）40重量部、シリカ－アルミナ繊維（平均繊維径10μm、平均繊維長100μm、アスペクト比10）10重量部、無機バインダの原料15重量部及び水35重量部を混合し、実施例1と同様に有機バインダ、可塑剤及び潤滑剤を加えて成形、焼成を行い、ハニカムユニット11を得た。次に、実施例1と同様のシール材ペーストによりこのハニカムユニット11を複数接合し、得られた接合体を切断し、コーティング材層16を形成させ、円柱状（直径143．8mm、長さ150mm）のハニカム構造体10を得た。

[参考例26]

表3に示すように、無機バインダを用いない以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。具体的には、γアルミナ粒子(平均粒径2μm)50重量部、シリカ－アルミナ繊維(平均繊維径10μm、平均繊維長100μm、アスペクト比10)15重量部及び水35重量部を混合し、実施例1と同様に有機バインダ、可塑剤及び潤滑剤を加えて成形し、この成形体を1000℃で焼成し、ハニカムユニット11を得た。次に、実験例1と同様のシール材ペーストにより、このハニカムユニット11を複数接合し、得られた接合体を切断し、コーティング材層16を形成させ、円柱状(直径143．8mm、長さ150mm)のハニカム構造体10を得た。

[比表面積測定]

ハニカム構造体の比表面積は、以下のようにして測定した。まず、ハニカムユニット11及びシール材の体積を実測し、ハニカム構造体の体積に対するユニットの材料が占める割合A(体積%)を計算した。次に、ハニカムユニット11の単位重量当たりのBET比表面積B(m^2／g)を測定した。BET比表面積は、BET測定装置Micromeritics社フローソーブII－2300(島津製作所社製)を用いて、日本工業規格で定められるJIS－R－1626(1996)に準じて1点法により測定した。測定には、円柱形状の小片(直径15mm、長さ15mm)に切り出したサンプルを用いた。そして、ハニカムユニット11の見かけ密度C(g／L)をハニカムユニット11の重量と外形の体積から計算し、ハニカム構造体の比表面積S(m^2／L)を、式

$$S=(A/100)\times B\times C$$

から求めた。なお、ここでのハニカム構造体の比表面積は、ハニカム構造体の見かけ体積当たりの比表面積のことをいう。

[熱衝撃・振動繰り返し試験]

ハニカム構造体の熱衝撃・振動繰り返し試験を以下のようにして行った。熱衝撃試験は、アルミナ繊維からなる断熱材のアルミナマットであるマフテック(三菱化学社製；46．5cm×15cm、厚み6mm)をハニカム構造体の外周面に巻き、金属ケーシング21に入れた状態で600℃に設定された焼成炉に投入し、10分間加熱し、焼成炉から取り出し、室温まで急冷して行った。次に、ハニカム構造体をこの金属ケーシングに入れたまま振動試験を行った。図6Aに、振動試験に用いた振動装置20の正面図

を、図6Bに、振動装置20の側面図を示す。ハニカム構造体を入れた金属ケーシング21を台座22の上に置き、略U字状の固定具23をネジ24によって締めて金属ケーシング21を固定した。すると、金属ケーシング21は、台座22と固定具23と一体となった状態で振動可能となる。振動試験は、周波数160Hz、加速度30G、振幅0．58mm、保持時間10時間、室温、振動方向Z軸方向（鉛直方向）の条件で行った。この熱衝撃試験と振動試験とを交互にそれぞれ10回繰り返し、試験前のハニカム構造体の重量T0と試験後の重量Tiを測定し、式

G＝100×（T0－Ti）／T0

を用いて重量減少率Gを求めた。

［圧力損失測定］

ハニカム構造体の圧力損失測定を以下のようにして行った。図7に、圧力損失測定装置40を示す。2Lのコモンレール式ディーゼルエンジンの排気管にアルミナマットを巻いたハニカム構造体を金属ケーシングにいれて配置し、ハニカム構造体の前後に圧力計を取り付けて測定した。なお、測定条件は、エンジン回転数を1500rpm、トルク50Nmに設定し、運転開始から5分後の差圧を測定した。

［ずれ試験］

マフテック（三菱化学社製；46．5cm×15cm、厚み6mm）をハニカム構造体の外周面に巻き、金属ケーシング21に入れた状態で、ハニカム構造体の貫通孔の方向が水平方向となるように振動装置20（図6A及びB参照）にセットし、保持時間を120時間にし、繰り返し回数を1回とした以外は、上述と同様に振動させて、ずれの大きさを測定した。なお、ずれの大きさが1mm未満である場合を○、1mm以上10mm未満である場合を△、10mm以上である場合を×として、判定した。

［評価結果］

表4に、熱衝撃・振動繰り返し試験の重量減少率G、圧力損失及びずれの大きさの評価結果を示す。

［0056］［表4］

サンプル※	セラミック粒子	ユニット断面積	ユニット面積割合	ユニットの比表面積	構造体の比表面積S	熱衝撃・振動試験の減少率G	圧力損失	ずれ有無
		cm^2	%	m^2/L	m^2/L	重量%	kPa	
実施例1	アルミナ	11.8	93.5	42000	39270	0	2.4	○
比較例1	アルミナ	4.0	89.7	42000	37674	0	2.8	○
実施例2	アルミナ	5.0	90.2	42000	37884	0	2.5	○
参考例1	アルミナ	39.5	96.9	42000	40698	5	2.2	−
実施例3	アルミナ	50.0	95.5	42000	40110	3	2.3	○
比較例2	アルミナ	55.0	95.6	42000	40152	52	2.3	○
比較例3	アルミナ	162.0	100.0	42000	42000	70	2.1	−
比較例4	アルミナ	11.8	93.5	42000	39270	0	2.4	×
実施例4	アルミナ	11.8	93.5	42000	39270	0	2.4	△
実施例5	アルミナ	11.8	93.5	42000	39270	0	2.4	○
実施例6	アルミナ	11.8	93.5	42000	39270	0	2.4	△
比較例5	アルミナ	11.8	93.5	42000	39270	0	2.4	×
参考例2	チタニア	11.8	93.5	38000	35530	0	2.4	−
比較例6	チタニア	4.0	89.7	38000	34086	0	2.8	−
参考例3	チタニア	5.0	90.2	38000	34276	0	2.5	−
参考例4	チタニア	39.5	96.9	38000	36822	7	2.2	−
参考例5	チタニア	50.0	95.5	38000	36290	5	2.3	−
比較例7	チタニア	55.0	95.6	38000	36328	63	2.3	−
比較例8	チタニア	162.0	100.0	38000	38000	90	2.1	−
参考例6	シリカ	11.8	93.5	41000	38335	0	2.4	−
比較例9	シリカ	4.0	89.7	41000	36777	0	2.8	−
参考例7	シリカ	5.0	90.2	41000	36982	0	2.5	−
参考例8	シリカ	39.5	96.9	41000	39729	4	2.2	−
参考例9	シリカ	50.0	95.5	41000	39155	3	2.3	−
比較例10	シリカ	55.0	95.6	41000	39196	42	2.3	−
比較例11	シリカ	162.0	100.0	41000	41000	65	2.1	−
参考例10	ジルコニア	11.8	93.5	41500	38803	0	2.4	−
比較例12	ジルコニア	4.0	89.7	41500	37226	0	2.8	−
参考例11	ジルコニア	5.0	90.2	41500	37433	0	2.5	−
参考例12	ジルコニア	39.5	96.9	41500	40214	5	2.2	−
参考例13	ジルコニア	50.0	95.5	41500	39633	3	2.3	−
比較例13	ジルコニア	55.0	95.6	41500	39674	57	2.3	−
比較例14	ジルコニア	162.0	100.0	41500	41500	83	2.1	−
比較例15	コージェライト+アルミナ	162.0	100.0	25000	25000	0	2.9	−
参考例19	アルミナ	11.8	89.3	42000	37506	0	3.1	−
参考例20	アルミナ	11.8	84.8	42000	35616	0	4.3	−
参考例21	アルミナ	5.0	83.5	42000	35070	0	4.4	−
参考例22	アルミナ	5.0	86.8	42000	36456	0	3.3	−

※ 無機繊維 = シリカ−アルミナ繊維（径10μm, 長100μm, アスペクト比10）

また、図8に、ハニカムユニットの断面積を横軸とし、熱衝撃・振動繰り返し試験の重量減少率G及び圧力損失を縦軸としてプロットしたものを示し、図9にユニット面積割合を横軸とし、熱衝撃・振動繰り返し試験の重量減少率G及び圧力損失を縦軸としてプロットしたものを示す。図8に示した測定結果から明らかなように、セラミック粒子、無機繊維及び無機バインダを主成分とし、ハニカムユニット11の断面積を5～50cm^{2}の範囲とすれば、ハニカム構造体の比表面積が大きくなり、熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られることがわかる。また、ハニカム構造体の表面粗さRaを1～50μmにすることにより、容器からのずれを抑制することができることがわかる。また、図9に示すように、セラミック粒子、無機繊維及び無機バインダを主成分とし、ハニカムユニット11の断面積を5～50cm^{2}の範囲とし、ユニット面積割合を85%以上とすれば、ハニカム構造体の比表面積を大きくすることができ、熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られ、圧力損失が下がることがわかる。特に、ユニット面積割合が90%以上で圧力損失の低下が顕著であった。

[0057] 次に、無機繊維のアスペクト比を変化させた実施例1、参考例14～18につき、シリカ－アルミナ繊維の径、長さ、アスペクト比、ハニカムユニット11の比表面積、ハニカム構造体の比表面積S、熱衝撃・振動繰返し試験の重量減少率G及び圧力損失の各数値等をまとめたものを表5に示し、シリカ－アルミナ繊維のアスペクト比を横軸とし、熱衝撃・振動繰り返し試験の重量減少率Gを縦軸としてプロットしたものを図10に示す。この結果より無機繊維のアスペクト比が2～1000である時に熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られることがわかる。

[0058] [表5]

サンプル※	シリカ-アルミナ繊維			ユニットの比表面積	構造体の比表面積S	熱衝撃・振動試験の減少率G	圧力損失
	径	長さ	アスペクト比				
	μm	μm		m^2/L	m^2/L	重量%	kPa
実施例1	10	100	10	42000	39270	0	2.4
参考例14	5	50	10	42000	39270	2	2.4
参考例15	10	20	2	42000	39270	8	2.4
参考例16	10	5000	500	42000	39270	4	2.4
参考例17	10	10000	1000	42000	39270	6	2.4
参考例18	10	20000	2000	42000	39270	25	2.4

※ セラミック粒子 = γアルミナ粒子

次に、無機バインダの種類を変えてハニカムユニット11を作製した参考例23～25及び無機バインダの原料を添加せずに作製した参考例26について、無機バインダの種類、ハニカムユニット11の焼成温度、ユニット面積割合、ハニカムユニットの比表面積、ハニカム構造体の比表面積S、熱衝撃・振動繰り返し試験の重量減少率G及び圧力損失の各数値等をまとめたものを表6に示す。

[0059] [表6]

サンプル※	無機バインダ	ユニット面積割合	焼成温度	ユニットの比表面積	構造体の比表面積S	熱衝撃・振動試験の減少率G	圧力損失
	種類	%	℃	m^2/L	m^2/L	重量%	kPa
参考例23	ｱﾙﾐﾅｿﾞﾙ	93.5	800	42000	39270	0	2.4
参考例24	ｾﾋﾟｵﾗｲﾄ	93.5	800	42000	39270	0	2.4
参考例25	ｱﾀﾊﾟﾙｼﾞｬｲﾄ	93.5	800	42000	39270	0	2.4
参考例26	—	93.5	1000	42000	37400	20	2.4

※) セラミック粒子 = γアルミナ粒子
無機繊維 = シリカ—アルミナ繊維 (径10μm, 長100μm, アスペクト比10)
ユニット形状 = 3.43cm角

この結果より、無機バインダを混合しないときには、比較的高温で焼成すれば十分な強度が得られることがわかる。また、無機バインダを混合するときには、比較的低温で焼成しても十分な強度が得られることがわかる。さらに、無機バインダをアルミナゾルや粘土系バインダとしても、ハニカム構造体10の比表面積を大きくすることができ、熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られることがわかる。

[ハニカム触媒]

ハニカム構造体10を硝酸白金溶液に含浸させ、ハニカム構造体10の単位体積あたりの白金重量が2g／Lとなるように調節して触媒成分を担持し、600℃で1時間保持し、ハニカム触媒を得た。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明は、車両の排ガス浄化用の触媒担体や、気体成分や液体成分を吸着させる吸着材等として利用可能である。

請求の範囲

[1] 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニットがシール材層を介して複数個結束されたハニカム構造体であって、

外周面の表面粗さRaが1μm以上50μm以下であり、

前記ハニカムユニットは、少なくともセラミック粒子と、無機繊維及び／又はウィスカを含有し、

前記ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面における断面積が5cm^{2}以上50cm^{2}以下であることを特徴とするハニカム構造体。

[2] 長手方向に垂直な断面における断面積に対して、長手方向に垂直な断面における前記ハニカムユニットの断面積の総和が占める割合は、85%以上であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。

[3] 外周面にコーティング材層を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム構造体。

[4] 前記セラミック粒子は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ムライト及びゼオライトからなる群より選択される1種以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

[5] 前記無機繊維及び／又はウィスカは、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカ－アルミナ、ガラス、チタン酸カリウム及びホウ酸アルミニウムからなる群より選択される1種以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

[6] 前記ハニカムユニットは、前記セラミック粒子と、前記無機繊維及び／又はウィスカと、無機バインダを含む混合物を用いて製造されており、 前記無機バインダは、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト及びアタパルジャイトからなる群より選択される1種以上であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

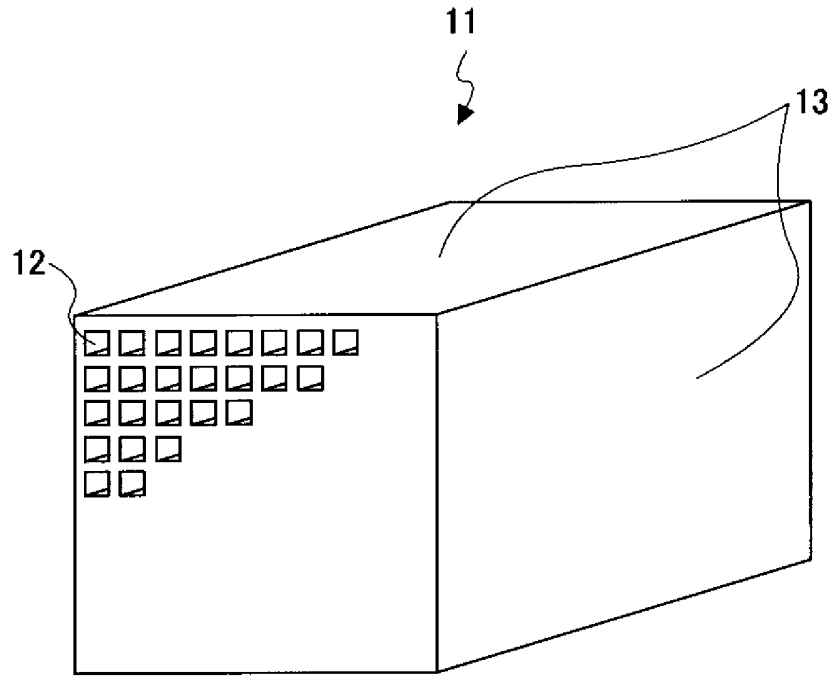
[7] 触媒成分が担持されていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

[8] 前記触媒成分は、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び酸化物からなる群より選択される1種以上を含有することを特徴とする請求項7に記載のハニカム構造体

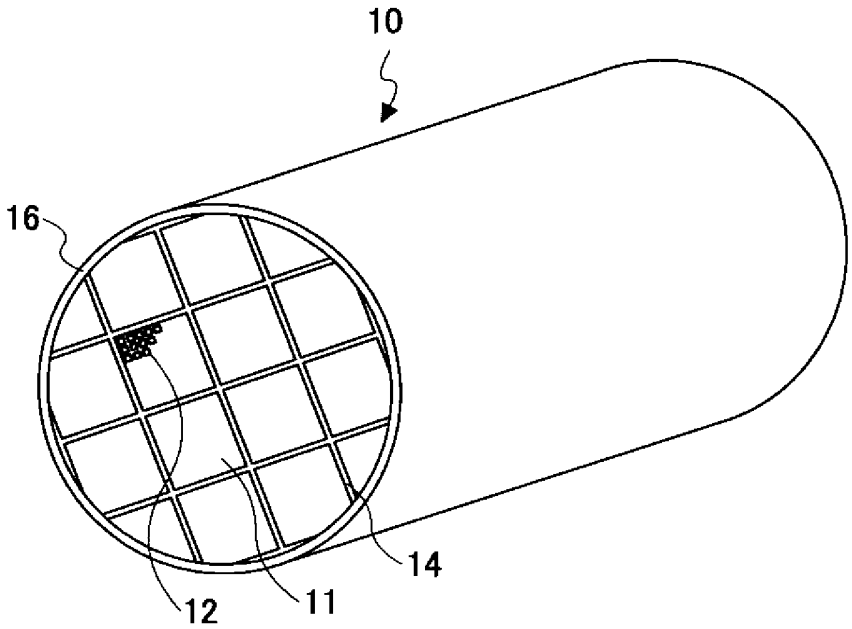
。

[9] 車両の排ガス浄化に用いられることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

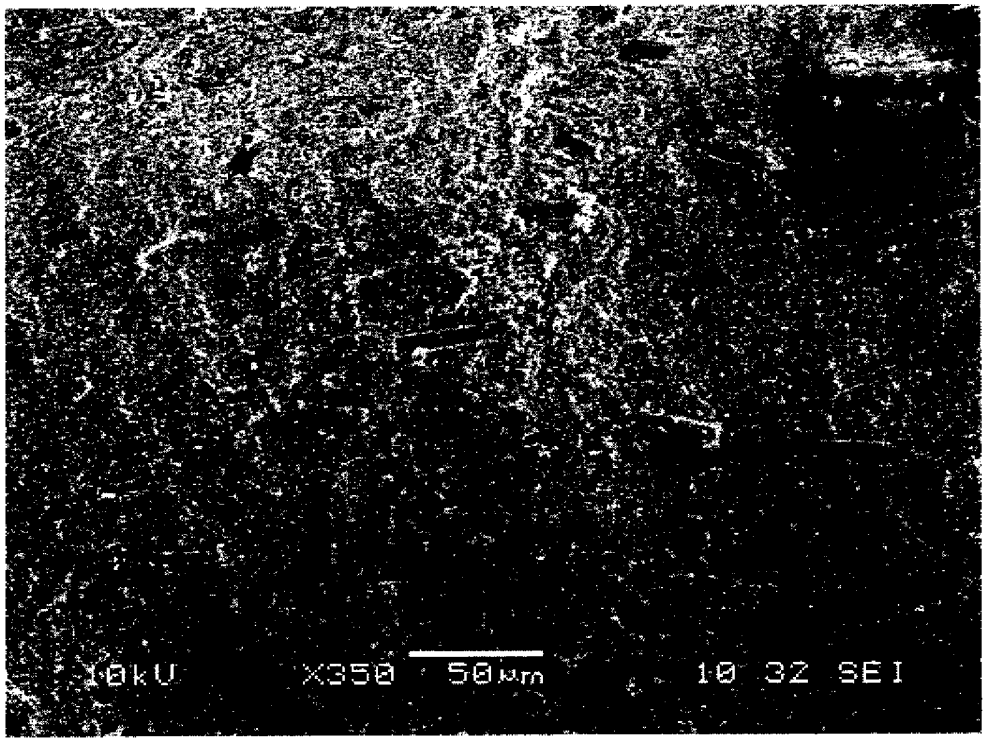
[図1]



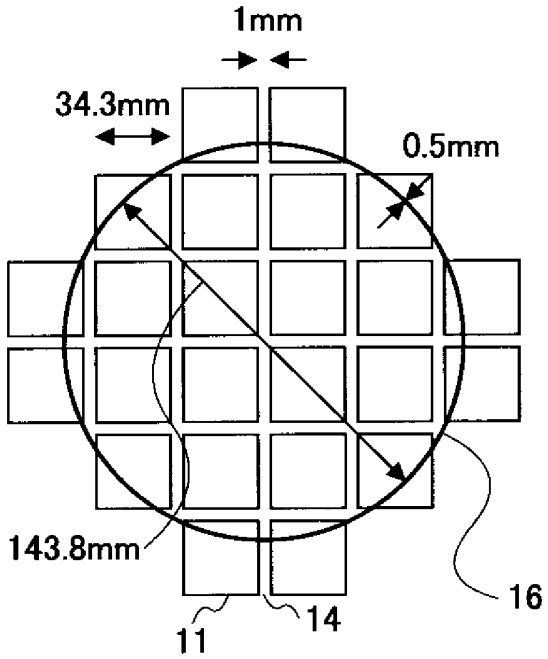
[図2]



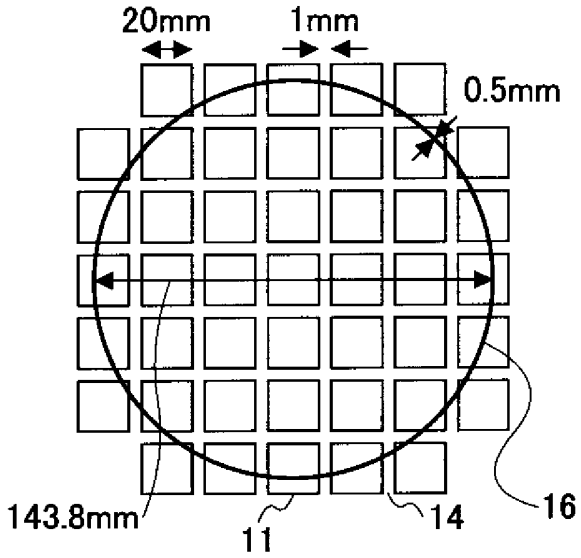
[図3]



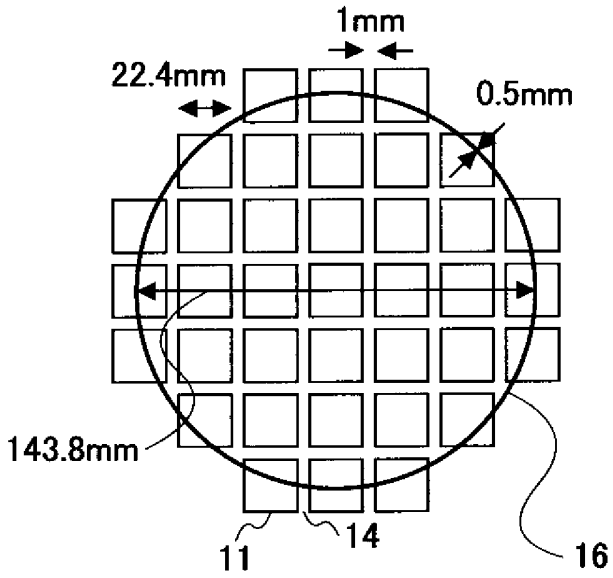
[図4A]



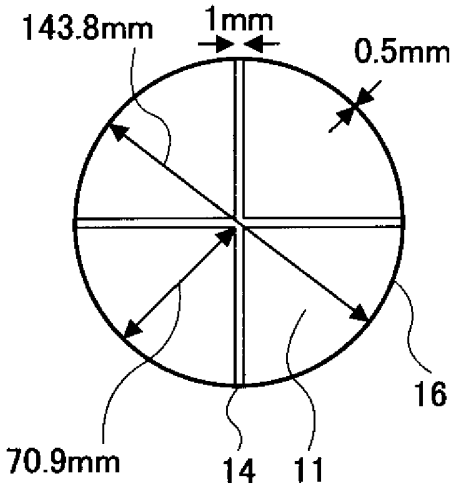
[図4B]



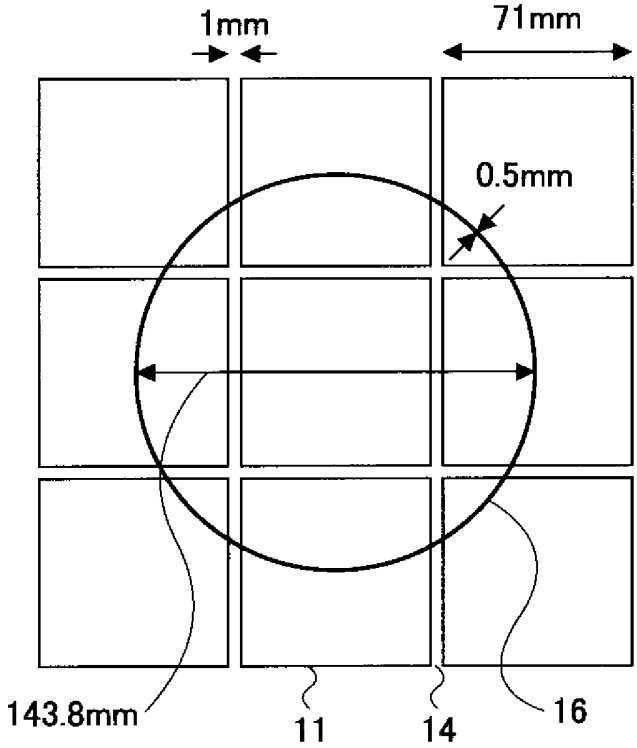
[図4C]



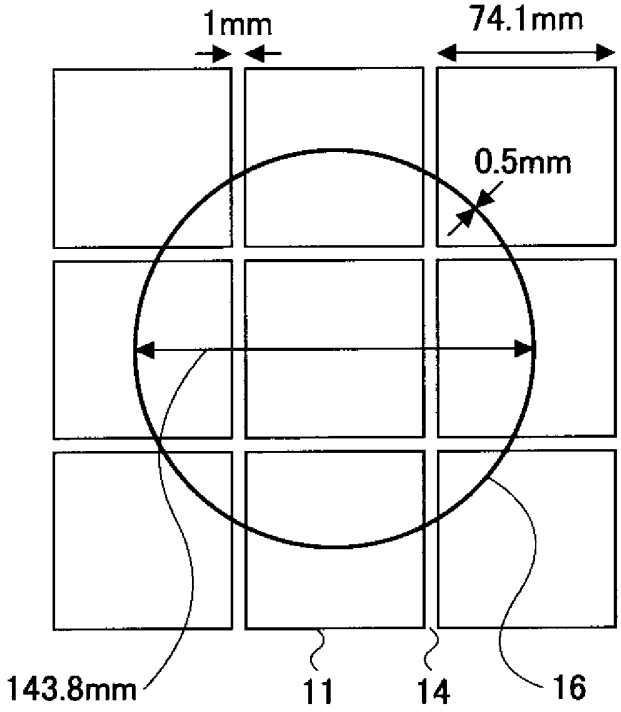
[図4D]



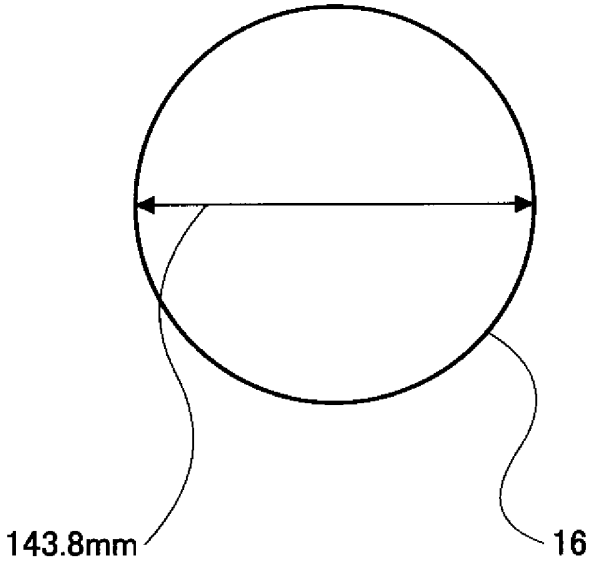
[図5A]



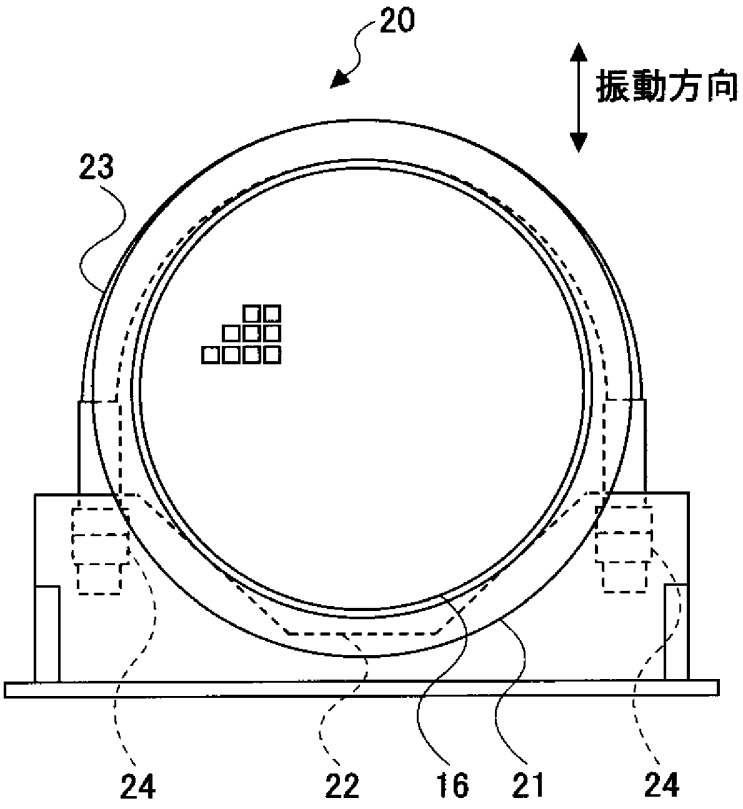
[図5B]



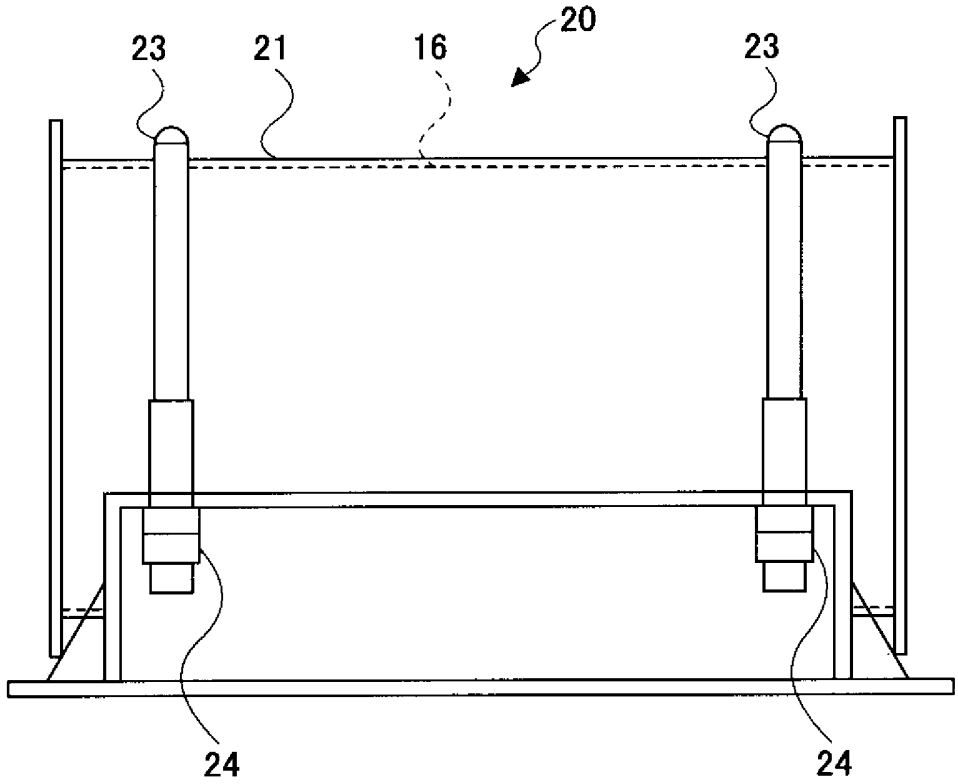
[図5C]



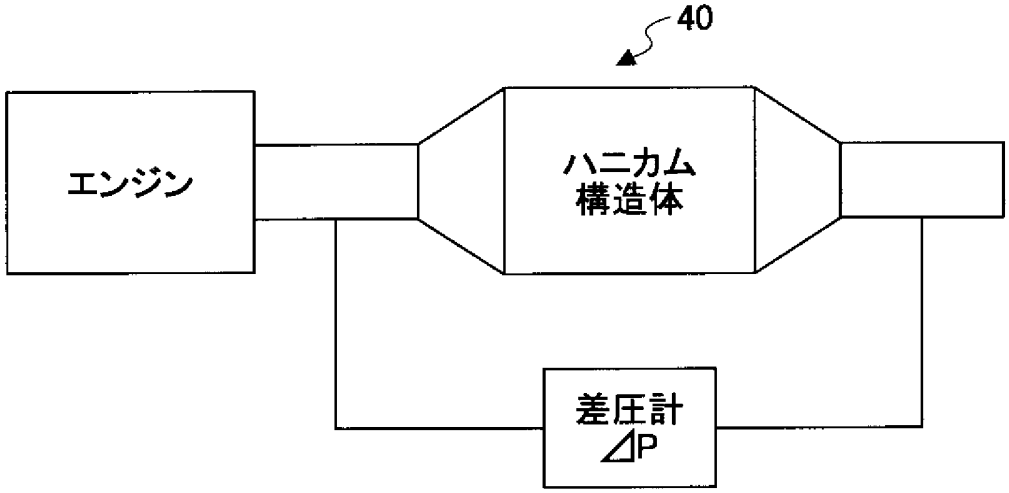
[図6A]



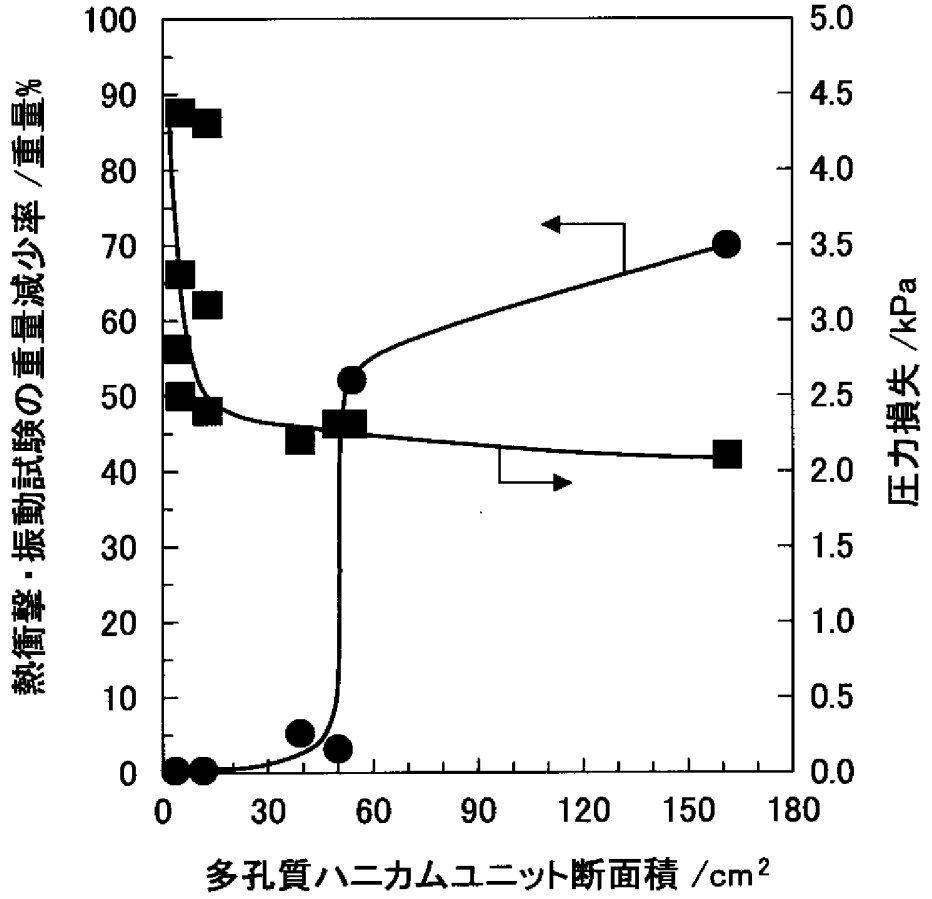
[図6B]



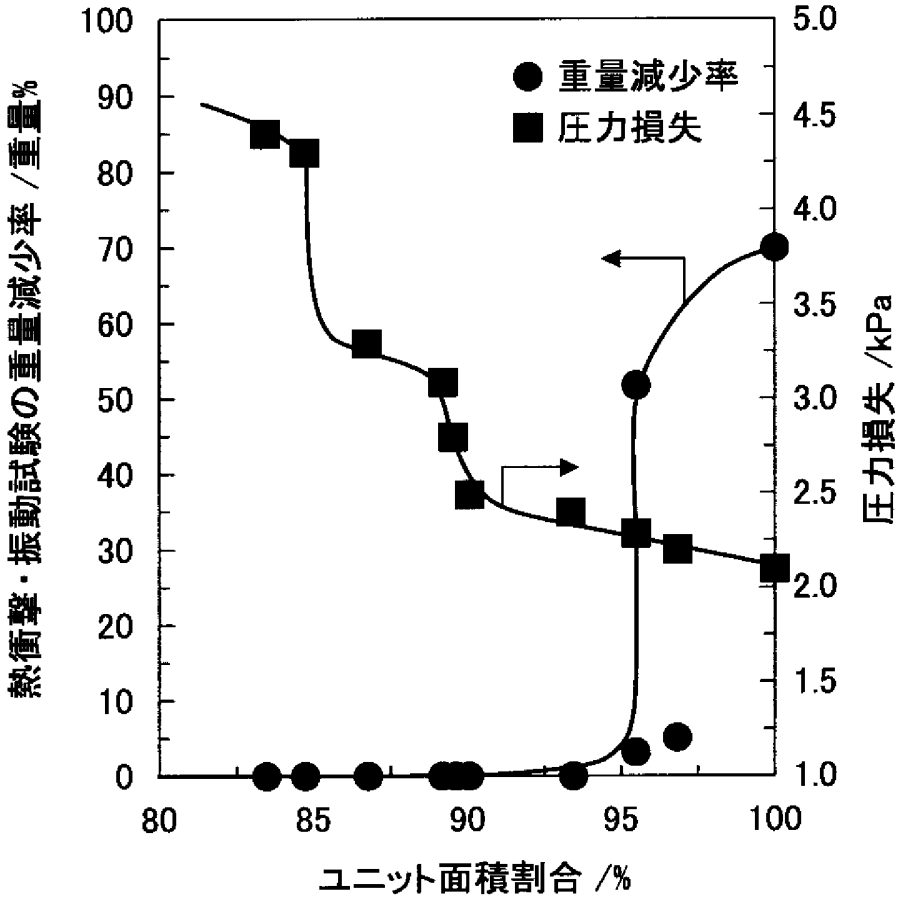
[図7]



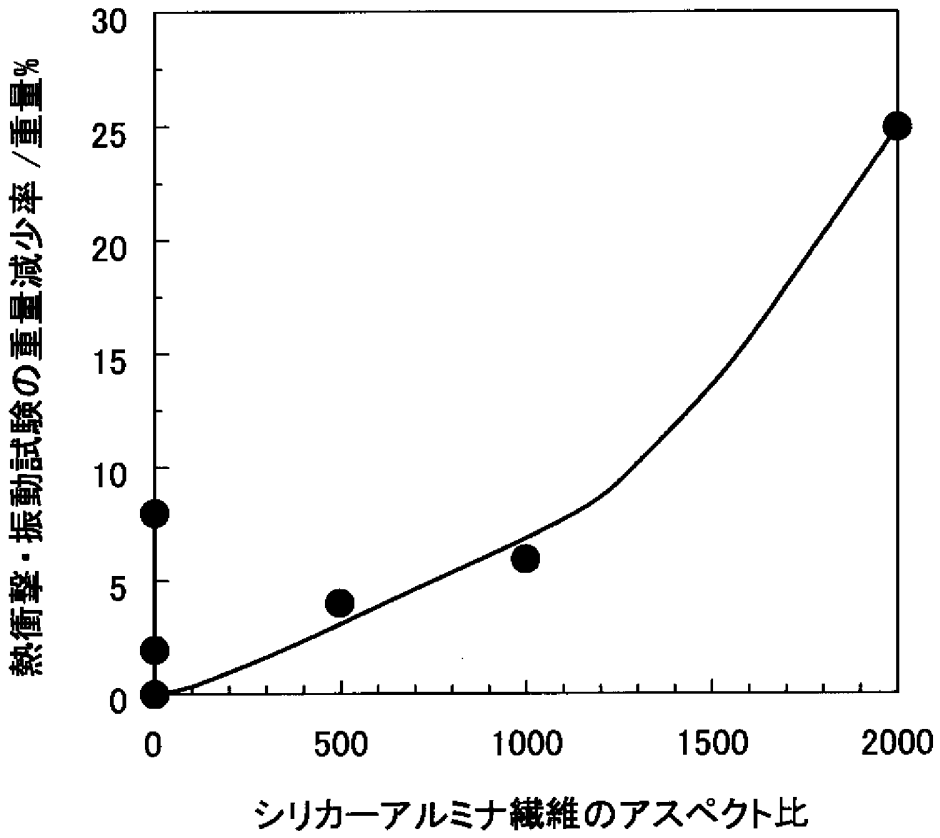
[図8]


熱衝撃・振動試験の重量減少率 /重量%
圧力損失 /kPa
多孔質ハニカムユニット断面積 /cm2
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
30
60
90
120
150
180

[図9]


熱衝撃・振動試験の重量減少率 /重量%
圧力損失 /kPa
ユニット面積割合 /%
重量減少率
圧力損失
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
80
85
90
95
100

[図10]


熱衝撃・振動試験の重量減少率 /重量%
30
25
20
15
10
5
0
0
500
1000
1500
2000
シリカーアルミナ繊維のアスペクト比

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/011662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] B01J35/04, C01B38/06, 38/00, F01N3/28, B01D39/20

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)
Int.Cl[7] B01J35/04, C01B38/06, 38/00, F01N3/28, B01D39/20

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.
Y	JP 2001-190916 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Full text; Figs. 1 to 3 & US 2002/0197193 A1 & EP 1249262 A1 & WO 2001/051173 A1	1-9
Y	JP 2002-326034 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 November, 2002 (12.11.02), Full text; Fig. 1 & US 2003/0153459 A1 & EP 1384508 A1 & WO 2002/089980 A1	1-9
Y	JP 5-213681 A (Kawata Mfg. Co., Ltd.), 24 August, 1993 (24.08.93), Claims; Par. Nos. [0006] to [0009] (Family: none)	1-9

☒ 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
26 September, 2005 (26.09.05)	11 October, 2005 (11.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/011662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-102709 A (Ibiden Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Full text; Fig. 1 (Family: none)	3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１１６６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　B01J35/04, C01B38/06, 38/00, F01N3/28, B01D39/20

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.[7]　B01J35/04, C01B38/06, 38/00, F01N3/28, B01D39/20

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	１９７１－２００５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

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
Ｙ	ＪＰ　２００１－１９０９１６　Ａ（日本碍子株式会社） ２００１．０７．１７，全文，図１－３ &ＵＳ　２００２／０１９７１９３　Ａ１ &ＥＰ　１２４９２６２　Ａ１ &ＷＯ　２００１／０５１１７３　Ａ１	１－９
Ｙ	ＪＰ　２００２－３２６０３４　Ａ（日本碍子株式会社） ２００２．１１．１２，全文，図１ &ＵＳ　２００３／０１５３４５９　Ａ１	１－９

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２６．０９．２００５	国際調査報告の発送日　11.10.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　4G　8926 後藤　政博 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００４年１月）

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
	&ＥＰ　１３８４５０８　Ａ１ &ＷＯ　２００２／０８９９８０　Ａ１	
Ｙ	ＪＰ　５－２１３６８１　Ａ（株式会社カワタ） １９９３．０８．２４ 特許請求の範囲，【０００６】－【０００９】 （ファミリーなし）	１－９
Ｙ	ＪＰ　２０００－１０２７０９　Ａ（イビデン株式会社） ２０００．０４．１１ 全文，図１ （ファミリーなし）	３