

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5042404号  
(P5042404)

(45) 発行日 平成24年10月3日 (2012. 10. 3)

(24) 登録日 平成24年7月20日 (2012. 7. 20)

|                          |                 |
|--------------------------|-----------------|
| (51) Int. Cl.            | F I             |
| E O 4 C 2/36 (2006. 01)  | E O 4 C 2/36 A  |
| B 2 8 B 11/00 (2006. 01) | B 2 8 B 11/00 Z |
| B 3 2 B 3/12 (2006. 01)  | B 3 2 B 3/12 Z  |

請求項の数 21 (全 18 頁)

|               |                               |           |                     |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2000-525244 (P2000-525244)  | (73) 特許権者 | 397068274           |
| (86) (22) 出願日 | 平成10年12月1日 (1998. 12. 1)      |           | コーニング インコーポレイテッド    |
| (65) 公表番号     | 特表2001-526129 (P2001-526129A) |           | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 |
| (43) 公表日      | 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)    |           | 31 コーニング リヴァーフロント プ |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US1998/025128             |           | ラザ 1                |
| (87) 国際公開番号   | W01999/032277                 | (74) 復代理人 | 100139723           |
| (87) 国際公開日    | 平成11年7月1日 (1999. 7. 1)        |           | 弁理士 樋口 洋            |
| 審査請求日         | 平成17年9月29日 (2005. 9. 29)      | (74) 代理人  | 100073184           |
| 審判番号          | 不服2009-18552 (P2009-18552/J1) |           | 弁理士 柳田 征史           |
| 審判請求日         | 平成21年10月1日 (2009. 10. 1)      | (74) 代理人  | 100090468           |
| (31) 優先権主張番号  | 60/068, 230                   |           | 弁理士 佐久間 剛           |
| (32) 優先日      | 平成9年12月19日 (1997. 12. 19)     | (72) 発明者  | セイント ジュリアン, デル ジェイ  |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       |           | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 |
|               |                               |           | 91 ワトキンス グレン タウンセンド |
|               |                               |           | ロード 3340            |
|               |                               |           | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 セルラハニカム体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハニカム体の第1の端面から第2の端面にまで該ハニカム体を通り抜けるチャンネル壁によって互いに隔離された複数の縦方向のチャンネルを備えたセルラハニカム体において、

前記複数のチャンネルの少なくとも一部は、(1) チャンネルの軸に直交するチャンネル断面の少なくとも一方向の断面寸法がハニカム体の長さ方向に沿って減縮するチャンネル断面と、(2) 厚さが長さ方向に沿って減縮する隣接のチャンネル壁部分とを有し、

前記ハニカム体の第1の端面においてセル密度  $CD_i$  とチャンネル壁厚  $WT_i$  とを有し、前記ハニカム体の前記第2の端面においてセル密度  $CD_r$  とチャンネル壁厚  $WT_r$  とを有し、補正係数  $C$  を1ないし4の範囲とするとき、

【数 1】

$$\left( \frac{CD_r}{CD_i} \right) = C \cdot \left( \frac{WT_i}{WT_r} \right)^2$$

の関係を満足することを特徴とするセルラハニカム体。

【請求項 2】

前記複数のチャンネルの前記一方向の断面寸法がハニカム体の長さ方向に沿って連続的

に減縮して、これにより前記ハニカム体の長さ方向に沿ってテーパを与えていることを特徴とする請求項 1 記載のセルラハニカム体。

【請求項 3】

前記複数のチャンネルの二方向の断面寸法がハニカム体の長さ方向に沿って連続的に減縮して、これにより前記ハニカム体の長さ方向に沿ってテーパを与えていることを特徴とする請求項 2 記載のセルラハニカム体。

【請求項 4】

前記複数のチャンネルの二方向の断面寸法の減縮の程度が同じであり、これにより前記ハニカム体の長さ方向に沿ってテーパを与えていることを特徴とする請求項 3 記載のセルラハニカム体。

【請求項 5】

前記チャンネルの軸に直交する円形のハニカム体断面を有し、長さ方向に沿って円錐状のテーパが付されていることを特徴とする請求項 4 記載のセルラハニカム体。

【請求項 6】

前記ハニカム体の長さ全体に亘って円錐状のテーパが付されていることを特徴とする請求項 5 記載のセルラハニカム体。

【請求項 7】

正円錐体の一部分の形状を有していることを特徴とする請求項 6 記載のセルラハニカム体。

【請求項 8】

ハニカム体の第 1 の端面から第 2 の端面にまで該ハニカム体を通り抜けるチャンネル壁によって互いに隔離された複数の縦方向のチャンネルを備えたセルラハニカム体において、

- (1) より大きい曲率半径を有するチャンネルが、より小さい曲率半径を有するチャンネルよりも小さいチャンネル断面寸法と薄いチャンネル壁の厚さを有し、かつ、
- (2) 隣接するチャンネル壁の厚さに対する各チャンネルの断面の比が前記ハニカム体全体に亘ってほぼ一定であり、

前記ハニカム体の第 1 の端面においてセル密度  $CD_i$  とチャンネル壁厚  $WT_i$  とを有し、前記ハニカム体の前記第 2 の端面においてセル密度  $CD_r$  とチャンネル壁厚  $WT_r$  とを有し、補正係数  $C$  を 1 ないし 4 の範囲とするとき、

【数 2】

$$\left( \frac{CD_r}{CD_i} \right) = C \cdot \left( \frac{WT_i}{WT_r} \right)^2$$

の関係を満足することを特徴とするセルラハニカム体。

【請求項 9】

可塑化された粉末バッチ材料で形成され、所定の断面を有する複数の平行なチャンネルを含むセルラ構造を有するハニカム体を選択し、

前記可塑化された粉末バッチ材料の塑性変形特性に適合する塑性変形特性を有する充填剤を、選択された範囲内の温度において前記チャンネルに充填して、充填された複合体を形成し、

該充填された複合体の少なくとも一部を選択された範囲内の温度において再整形して、チャンネルの軸に直交するチャンネル断面の少なくとも一方向の断面寸法をハニカム体の長さに沿って減縮させ、隣接のチャンネル壁部分の厚さを長さ方向に沿って減縮させ、

前記可塑性充填剤を前記複数のチャンネルから除去する、各工程を含み、

前記ハニカム体の第 1 の端面においてセル密度  $CD_i$  とチャンネル壁厚  $WT_i$  とを有し、前記ハニカム体の前記第 2 の端面においてセル密度  $CD_r$  とチャンネル壁厚  $WT_r$  とを有し、補正係数  $C$  を 1 ないし 4 の範囲とするとき、

10

20

30

40

50

【数 3】

$$\left( \frac{CD_r}{CD_i} \right) = C \cdot \left( \frac{WT_i}{WT_r} \right)^2$$

の関係を満足することを特徴とするセルラハニカム体の製造方法。

【請求項 10】

前記粉末バッチ材料が、金属化合物粉末、半金属化合物粉末、セラミック粉末およびポリマー粉末からなる群から選択された粉末を含むことを特徴とする請求項 9 記載の方法。

10

【請求項 11】

前記粉末バッチ材料が、珪酸塩ガラス、硼酸塩ガラス、またはアルミン酸塩ガラス、および結晶質または半結晶質の硼酸塩、アルミン酸塩、硼酸塩、炭化物、硼化物、アルミン化物からなる群から選択された粉末にされた非晶質、結晶質または半結晶質セラミック材料であることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 12】

前記粉末バッチ材料が、コージェライト、スピネル、クreibタルク、アルミナ、シリカ、およびカルシウム、マグネシウム、硼素、チタニウム、ゲルマニウムおよびアルカリ金属および遷移金属の酸化物からなる群から選択された、鉱物質または精製された粉末を含むことを特徴とする請求項 9 記載の方法。

20

【請求項 13】

前記可塑化された粉末バッチ材料が、水ビヒクルおよび可塑化セルロース系結合剤からなる水性可塑化結合剤を含むことを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 14】

前記選択される前記ハニカム体が、熱的にゲル化可能な水溶性結合剤を含む粉末バッチ材料から形成された乾燥した未焼成ハニカム体を、前記ゲル化可能な結合剤のゲル化点を超える温度の水に含浸させることによって再び可塑化させた再構成ハニカム体であることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 15】

前記充填剤が、液体または分散された形態で前記チャンネルに充填され、次いで、部分的または完全に可塑性状態に凝固されることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

30

【請求項 16】

前記充填剤が、熱軟化性の植物油および動物油脂、天然および合成脂肪酸、ポリアルコールおよびエーテル、パラフィン、天然および合成炭水化物、合成された熱可塑性ポリマーからなる群から選択された疎水性材料であることを特徴とする請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

前記充填された複合体が、押出しからなる圧縮再形成手順によって再整形されることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 18】

前記充填された複合体が、プリズム形状または円錐形状のテーパ付き形状に再整形されることを特徴とする請求項 17 記載の方法。

40

【請求項 19】

前記ハニカム体の充填および再整形が反復されて、前記複数のチャンネルの断面が、その少なくとも一方向の断面寸法においてさらに減縮されることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 20】

最初の充填において、可塑化されたハニカム体の外表面に防護外皮層が施されて、前記外表面への可塑性充填剤の沈積を防止することを特徴とする請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

前記再整形が複数のハニカム体の束に対して実行されることを特徴とする請求項 19 記

50

載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本願は、デル・ジェイ・セント・ジュリアン、ジョン・エフ・ワイト・ジュニア、シャイ・シェン・ウーおよびケニス・エー・ザウンにより1997年12月19日付けで出願された、「セルラハニカム構造体の製造」と題する米国仮特許出願第60/068,230号の優先権を主張するものである。

【0002】

発明の背景

本出願は、無機質または有機質粉末の可塑化されたバッチからの新規なハニカム構造体の製造に関するものである。

10

【0003】

セラミック製および金属化合物製のハニカム構造体は触媒基体、ハニカムヒータ等のような用途に広く用いられ、かかる構造体は無機質粉末の可塑化されたバッチから作成することは周知である。米国特許第3,320,044号(コール)には、可塑化されたセラミック材料のシートまたはリボンからセラミックハニカムを構成する方法が記載され、米国特許第3,790,654号および第3,905,743号(バグレイ)には、直接押出法およびその製造装置が記載されている。

【0004】

ハニカム構造体を形成するためにより広く用いられている押出方法は、無機粉末を、添加された可塑剤、ビヒクルおよび結合剤成分と混合して可塑的コンシステンシーを得ることを含む。可塑化されたバッチは、次に押出ダイを通じてハニカム形状を形成し、このハニカム形状は、次に乾燥、熱硬化、反応焼成または類似の処理により固化される。

20

【0005】

ハニカム押出用のダイは、通常、その入口面に複数のフィードホールを備えており、これらフィードホールは、ダイ中に延びて、可塑化されたバッチ材料を反対側の出口面の排出部に搬送する。排出部は、出口面に切り込まれて上記フィードホールに接続された十字状の排出スロットアレイを備えており、これらスロットは、フィードホールから供給されたバッチ材料を、所望のセルラハニカム構造体の相互連結されたセル壁構造にする。

【0006】

このようなハニカム構造体の使用が増大するにつれて、より精密に構成されたハニカムも要求されてきた。しかしながら、押出法には、通常、押出ダイ内のフィードホールおよび排出スロットの数を、制限なく増やすことができないという根本的な限界がある。ハニカム押出ダイによって得られるセルの密度(単位断面面積当たりのセル数)およびセルの壁厚の実際の限度は、利用できるダイ加工方法によって決まる。また、利用できるダイ製作材料の限られた強度および剛性にも限度がある。セル密度が増大すると、スリットがより微細になって剪断速度が増すために、またダイの摩擦抵抗面積が増すために、ダイ圧力が増大する。したがって、従来のハニカムの大きさでは大き過ぎる種々の特殊な用途のための極めて微細な大きさのセラミックハニカムを提供することは困難である。

30

【0007】

また、種々の流体処理分野での関心は、直線的円筒形または多角形断面形状以外のチャンネルを備えたハニカムである。例えば、米国特許第5,393,587号および第5,633,066号には、剪断速度の制御、流体と壁面との接触面の増大等のような目的で、チャンネルを備えた構造体を貫通する湾曲または捻じれた流路を提供するハニカム構成が開示されている。しかしながら、これらのハニカムのセルおよびセル壁の大きさは比較的大きく、かつ流路を形成するチャンネルのサイズ、形状および方向を精密に調整するのは困難である、

40

したがって、本発明の一つの目的は、従来の可塑化された粉末バッチ材料からハニカムを直接押し出すことによって作成可能なものよりもより微細なセル構造とより薄いセル壁を備えた製品を提供することができる、可塑化された粉末バッチ材料からセルラハニカムを

50

製造する新規な方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

本発明の他の目的は、触媒処理またはその他の化学的処理環境で生じる流体の流れの制御された搬送および／または処理に関する新規な可能性を提供する、湾曲した、あるいは円錐形状またはその他の機能的に改良されたハニカム形状を備えたハニカム構造体の新規な構成およびその製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

本発明のその他の目的および効果は、下記の記載から明らかになるであろう。

【 0 0 1 0 】

発明の概要

本発明は、より通常的な他の方法によって作成されたハニカム構造体の成形、押出し、延伸等による再整形を含む新規なハニカムの形成方法を提供するものである。本発明の形成方法によれば、選択された可塑性充填剤材料の制御された流動学および非圧縮性を利用して、最終的なハニカム製品における新規かつ以前は得られなかったセルおよびセル壁構造が作成される。

【 0 0 1 1 】

本発明によるハニカム再形成法によって作成され得る製品は、極めて高いセル密度と極めて薄い壁厚とを備えたセルラハニカム構造体を含む。また、機能的に傾斜した（すなわち、湾曲、捻じりまたはテーパ付き）セル形状が提供され、これらは通常の形態および高セル密度形態の双方で得られる。

【 0 0 1 2 】

第1の態様では、本発明は再形成手順によってセルラハニカムを作成する方法を含む。この方法は、先ず可塑化された粉末バッチ材料で形成されハニカム体を選択する工程を含む。このハニカムは、所定の断面を有する複数の軸方向チャンネルを備えたセルラ構造を有している。

【 0 0 1 3 】

次に、上記ハニカムの平行なチャンネルには、適当な可塑性を有する選択された充填剤が充填されて、充填された複合体を形成する。一般に、上記充填剤材料に必要な可塑性は、上記ハニカムを形成する可塑化された粉末バッチ材料の可塑性に適合する。この適合性は、少なくとも上記ハニカムが再整形が可能な範囲内の温度において示されなければならない。

【 0 0 1 4 】

このようにして提供された上記充填された複合体は、次に再整形されて、ハニカム内部のチャンネルのサイズ、形状および／または方向が修正される。再整形は、充填されたハニカムの延伸、押出し、圧縮、曲げまたは捻じりのような各方法によって達成することができ、ハニカムおよび充填剤の粘可塑性特性が互いに適合する範囲内の温度で実行される。好ましい再整形方法によれば、複数のチャンネルの断面が、ハニカム体の長さに沿った少なくとも一方向の断面寸法において減縮されて、セルサイズおよびセル壁厚の上記断面寸法が出発ハニカムよりも微細になったセル構造が提供される。

【 0 0 1 5 】

特に有用な再形成された形状は、ハニカムが再形成されて、比較的大きい断面部から比較的小さい断面部に向かってテーパが付された漏斗形を含む。本発明によれば、チャンネルサイズ、チャンネル形状およびチャンネル壁の断面を含むすべてのハニカム構成要素の比例的なテーパ付けが再整形された部分に確立される。したがって、チャンネルサイズとチャンネル壁厚との双方が、各部分の寸法における減縮にほぼ比例して上記漏斗の軸に沿って減少する。

【 0 0 1 6 】

その他の有用な再形成された形状は、極めて高いセル密度と、極めて薄いチャンネル壁厚を有するハニカム構造体を含む。この手順を用いれば、 $1600 \text{ セル} / 6.54 \text{ cm}^2$ （1平方インチ）およびそれ以上好ましくは少なくとも  $2000 \text{ セル} / 6.54 \text{ cm}^2$

10

20

30

40

50

と 0.10 mm 未満のセル壁厚とが容易に得られる。

【0017】

再整形が完了した後、可塑性充填剤は再形成されたチャンネルから除去され、かつ再形成されたハニカム体は固化される。典型的には、固化は、乾燥および/または焼成して、元の粉末バッチ中に存在する粒子を焼結または反応焼結させて固結したハニカム構造体にする工程を含む。

【0018】

発明の詳細な説明

選択されたハニカム要素を整形するための可塑化されたバッチの配合に使用される無機質粉末の組成は大まかでよい。これら粉末は、金属化合物、半金属化合物、セラミック、ポリマー、または例えば炭素の前駆体からなる前駆体有機材料、またはその他の活性な、または比較的不活性な無機材料、およびそれらから適当に選択された混合物でよい。これら粉末は、原料（無機質）または精製された形態で 사용할 こと ができる。

10

【0019】

特定の粉末の例としては、特に、非晶質珪酸塩ガラス、硼酸塩ガラスまたはアルミン酸塩ガラスおよび/または微結晶酸化物（例えば珪酸塩、アルミン酸塩、硼酸塩）、炭化物、硼化物およびアルミン化物を含む粉末ガラス材料または粉末微結晶材料または半結晶セラミック材料が考えられる。特別の粉末材料は、コージェライト、スピネル、種々の粘土、およびタルク、アルミナの精製粉末、シリカ、およびカルシウム、マグネシウム、硼素、チタン、ゲルマニウムの酸化物、およびアルカリ金属および遷移金属およびそれらの種々の混合物または化合物を含む。

20

【0020】

可塑化された粉末バッチを混合するのに用いられる可塑化ビヒクル/結合剤系は、いくぶん上記バッチの固体粉末成分の組成および形態に依存する。水ビヒクルおよびセルローズ系結合剤のような可塑化添加物、例えば、メチルヒドロキシプロピルセルローズを含む水性結合剤系は、特に、その粉末が相当な比率のカオリナイト系粘土を含む場合に、可塑性の高いバッチを提供する。例えば米国特許第 3,885,997 号に開示されたこの形式のバッチは、現在コージェライトハニカムの製造のために大規模な大量生産に使用されている。

【0021】

金属酸化物粉末およびセラミック粉末の双方のためのこの種の結合剤系中に含まれ得るその他の成分は、分散剤、界面活性剤、潤滑剤、ポリマーおよび/または水に対する混和性のあるおよび/または混和性のない付加的な有機ビヒクルを含む。これらバッチ中に含まれ得る特殊なタイプの化合物は、アルカリストアリン酸塩、オレイン酸およびその誘導体、およびポリビニールアルコールおよびシリコンのような補助結合剤である。

30

【0022】

押し出されたハニカム形状にある程度の可塑性を保証する非水性結合剤系も使用することができる。これらは、ポリマ-溶剤またはワックスを主体とする結合剤系を含み、後者は、ワックス、ワックスとポリマ-の混合物、および種々の有機溶剤中に溶かされたワックス溶液である。例えば、米国特許第 5,602,197 号には、低融点ワックスビヒクル中に溶かされたエラストマー系ポリマー成分を含むゲル化結合剤系を主体とする特に良い後成形可塑性を備えた、押し出し可能なセラミックおよび/または金属粉末バッチが開示されている。

40

【0023】

選択された無機質粉末と水性または非水性結合剤系とから形成されたバッチは、既知の混合および可塑化方法および機器を用いて、押し出しのための配合と状態調節を行なうことができ、型成形または、より好ましくは押し出しのような通常の形成方法によってハニカムブリフォームにすることができる。例えば、米国特許第 3,790,654 号および第 4,551,295 号に開示されているような連続的押し出し方法および装置は、精密に作成されたハニカムブリフォームを比較的低価格で作成するのに特に適している。

50

## 【 0 0 2 4 】

ハニカム構造体の平行チャンネルを適当な可塑性充填剤で充填する作業は、充填作業中に初期のハニカムチャンネルのサイズおよび形状の不慮の損傷または変化からセルラ構造体を防護する態様で行なわれなければならない。押し出されたばかりの可塑性状態において裏込めされるハニカム組成物の場合、充填剤は、通常液状または分散された形態でハニカムチャンネル構造に導入される。液状充填剤は、次に部分的または完全に凝固されて、裏込めされたハニカムの再整形に適する可塑性を有する状態に変わる。凝固は例えば結晶化またはゲル化から生じる。ゲル化の場合、ゲル化工程は、裏込め前に充填剤と混合されるかまたはハニカムのチャンネル壁から導入されるゲル化剤によって開始される。

## 【 0 0 2 5 】

最初のハニカム形状が裏込めに先立つて乾燥、ゲル化または冷凍によって固体形状に変換された場合は、必ずしも充填剤を液状に変換する必要はない。後者の場合には、充填温度において半固形すなわちペースト状の稠度を有する充填剤を用いることができる。

## 【 0 0 2 6 】

また、乾燥（焼成ではない）によって早期に凝固した乾いた未焼成ハニカム体を、液体を構造体中に再導入することにより可塑状態に戻すこともできる。上記乾いた未焼成ハニカム体が、セルロースエーテルのような可逆性熱ゲル化結合剤の水溶液により最初に可塑化され、その後乾燥された場合、上記結合剤のゲル化点を超える温度で上記ハニカム体に水を含浸させることによって再構成することができる。上記ハニカム体の温度を上記ゲル化点に下げる以前に水分を除去しなければならない。例えば、ハニカム構造体が、メチルセルロース結合剤添加剤で互いに結合された鉱物質粉末からなる場合、沸点近くの水にさらすことによって、望ましくない結合剤の膨潤を伴うことなしに必要な可塑性を得ることができる。

## 【 0 0 2 7 】

候補に挙げた充填剤材料の物理的適性を評価するための適当な試験は太針圧子試験である。この試験では、所定の再形成温度において直径 2 mm のスティックを候補の充填剤材料に圧入し、充填剤の変形過程を記録する。弾性変形（例えばゼリーのような回復）は望ましくない。脆性変形（例えば放射状の割れおよび濁り）も望ましくない。塑性変形（例えば圧子の周囲の材料の塑性隆起）が望ましい。

## 【 0 0 2 8 】

充填剤の化学的組成は、ハニカムの組成に応じて、最も重要なのは採用されるハニカム・結合剤系の組成に応じて選択される。充填剤は、ハニカムの結合剤に対する溶解性または混和性を僅かでも持ってはならず、結合剤系のいかなる成分に対しても浸透親和性または溶媒和活性を示してはならない。一般に、これらの条件は、疎水性充填剤（例えばワックスを主体とする）が水性結合剤系（例えばメチルセルロースを主体とする結合剤）とともに使用され、あるいは疎水性充填剤（例えば澱粉またはポリエチレングリコールを主体とする充填剤）が水に溶解しない有機結合剤（例えばエラストマーを主体とする結合剤）とともに使用されるのが好ましい。いかなる特殊な結合剤系に対しても理想的な充填剤組成は勿論、両者の必須の特性に有害な相互作用を識別する適当な結合剤 / 充填剤接触回数をを用いた日常の実験を通じて決定することができる。

## 【 0 0 2 9 】

水性結合剤系と組み合わせるのに有用な充填剤の一族の例は、熱軟化性植物性または動物性油脂、ポリアルコールおよび / またはエーテル、パラフィン（柔軟性および可塑性を改良するために他の成分と混合されることが多い）、その他の天然および合成の炭化水素ワックス、および合成熱可塑性ポリマー材料を含む。これらの形式の充填剤の特例は、バターから微結晶質ワックスまでの範囲、およびプロピレングリコールモノステアレートおよび鉱物油のような改質剤と組み合わせた結晶質ワックスまでの範囲である。

## 【 0 0 3 0 】

水性ハニカム結合剤系とともに用いられたときに良好な性能が期待されるワックス形式の特定の充填剤材料は、主たる可塑化成分が下記の表 1 に記録されているように、メチルセ

10

20

30

40

50

ルローズおよび／またはヒドロキシプロピルメチルセルローズを含んでいる。表１には、選択された充填剤の材料の融点（ＡＳＴＭ Ｄ－４４５で測定された）、２５における針入度（ＡＳＴＭ Ｄ－１３２１）、９９における粘度（ＡＳＴＭ Ｄ－１２７のユニバーサル型セイボルト粘度計の秒数）、ならびに室温（２５）と沸騰点に近い温度（９９）が含まれている。市販の多くのワックスコンパウンドの内の典型として、物理的および熱的特性の一部が範囲で記録されている。製品の特性は、通常の市販用途に対し有用性を損なわない範囲内で変動するので、これらの値は、ワックス製造者によって管理された個々の値ではない。一般に、表１に記録された、全て微結晶質ワックスとして特徴づけられる材料は、比較的固く柔軟性あるものから比較的軟らかく粘着性のあるものへの順に記載されている。

10

【００３１】

【表１】

表1 充 填 剤

| 充填剤<br>材 料                  | 融点<br>[℃] | 針入度<br>(25℃) | 粘度 (99℃)<br>[SUS] | 密度<br>(25/99 ℃) |
|-----------------------------|-----------|--------------|-------------------|-----------------|
| Bareco<br>Victory<br>ワックス   | 74/79     | 20/35        | 70/90             | 0.93/0.79       |
| Bareco<br>Ultraflex<br>ワックス | 63.9/74.4 | 21/39        | 76/94             | 0.92/0.79       |
| Witco W-445<br>ワックス         | 77/82     | 25/35        | 75/90             |                 |
| Witco W-835<br>ワックス         | 74/79     | 60/80        | 75/90             |                 |
| 混合ワックス<br>BW-568            | 74        | 65           |                   |                 |

20

30

前述のように、本発明の実施に用いられる種々の充填剤と粉末／結合剤混合物の相対可塑性は、一般に温度によって異なる。すなわち、充填されたハニカムの成分のそれぞれは、その成分材料の少なくともある程度の温度に依存する可塑性特性を有している。充填剤が、可塑的再構成の間にセルラハニカム構造体を座屈および／または破断しないように可塑的および流体力学的に保持するために、少なくともある温度範囲に亘る充填剤の変形特性がハニカムの変形特性と適合すれば、これは問題にならない。

40

【００３２】

互いに適合する変形特性により、ハニカムウェブと充填剤とは、再構成温度において一体物かのように変形する筈である。もし充填剤が僅かに軟らかければ、減縮中のウェブは塑性変形でなく脆性変形の態様で伸びることになる。ウェブの伸びが、このウェブ中に泡または孔を生じさせるような脆性変形である場合、ウェブと充填剤材料とは互いに適合する変形特性を有していない。

【００３３】

本発明により充填されたハニカムの減縮またはその他の変形は、拘束された（押出しにより）または拘束されない（延伸により）状態で行なわれる。再形成される材料の体積が工

50

程中に増大する場合を拘束されない減縮または変形と呼び、すなわち、これは曲げまたは伸張中に材料が破断するときに局部的におよび粗く起こり得る。

【 0 0 3 4 】

曲げによって緩やかな破断が生じると、押出品は「脆い」( short )と呼ばれる。脆い押出品は、拘束されない変形において緻密および均質に破断する( 飽和しない )かまたは塑性変形( 体積一定 )よりもむしろきめ粗く局部的に破断する。押出し可能な脆い材料は、拘束された変形においては塑性変形するが、拘束されない変形においては脆性変形するであろう。

【 0 0 3 5 】

ハニカムウェブ材料が全く脆かったり、および/または充填剤が柔らか過ぎたりする場合には、充填剤が浸透しウェブに穴を開ける。これはウェブの体積がさらに増大するのを許容し、すなわち、一定体積( 拘束された )条件下でないウェブの変形を生じる。特に、多くのセラミック粉末が充填されたペーストについては、一定体積( 拘束された )変形の下でのみ可塑的であり、その場合でさえ、充填剤が過度に軟らかいとウェブの亀裂および割れを促進する。このことは、ある種の軟らか目のワックスで明らかに観察される。充填剤が軟らか過ぎると、再整形時に充填剤がハニカムのチャンネルから排出され易くなり、一部または全てのチャンネルの部分的または完全な崩壊の原因となる。

【 0 0 3 6 】

これと反対に、もし充填剤が固過ぎかつ脆い場合には、セルの不等減縮およびセルの位置狂いと呼ばれるような著しい破断/滑りが、テーパ状に減縮された押出品の全体に亘って生じる。このことは、プロピレングリコールモノステアレートのようなある種の固目の充填剤で観察可能である。いずれの充填剤/結合剤系の理想的な再整形温度も、日常の実験により容易に決定することができる。

【 0 0 3 7 】

充填されたハニカムを所望の形状に再整形するには、上述のように引張り、捩じりおよび曲げ等の方法のどれを用いてもよい。しかしながら、コーゼライトハニカムの商業生産に用いられる種類の、メチルセルロースで可塑化された粘土を主体とするバッチのような比較的「脆い」材料に関しては、好ましい変形モードは引張り( 例えば延伸 )よりも圧縮( 例えば型成形 )である。上述したように、圧縮すなわち拘束された変形は、圧縮可能な様相、すなわち口の開いたひび割れまたは気孔を生じないように、変形中に材料の体積を一定に保ち易い。

【 0 0 3 8 】

押出し成形は、充填されたハニカム構造体にテーパをつけるのに便利な方法であり、充填されたハニカムを適当な保持容器( すなわちラム押出機のバレル )から所望のプリズム状、円錐形、またはその他のテーパ状をしたテーパバレル、金型または押出ダイに通すことによって実施することができる。押出通路は、出発ハニカムのための保持容器のサイズおよび形状に近いサイズおよび形状の入口断面を有し、最終的なハニカム製品のための所定のチャンネルサイズおよび形状に応じた異なる断面サイズおよび/または形状を有する出口すなわち受け口まで平滑な遷移状態を提供する。

【 0 0 3 9 】

ダイの入口と出口との間で行なわれるサイズ減縮は、いずれも再整形された製品におけるセル密度の増大とセル壁の厚さの全体の減縮とをもたらすが、出口の形状の変更は、その製品における最終的なセルの形状および/またはセル壁の厚さ分布の変更をもたらす。

【 0 0 4 0 】

チャンネルの結合性に二つの例外があることは注目すべきであり、これらは、再形成工程のある時間および箇所に存在し得る過渡構造である。第1の過渡構造は、劣悪なダイ構造における停滞ゾーンから生じる。第2の過渡構造は、単純に、押出し品の初期部分が定常状態の押出し品よりも少ないチャンネルしか持たないようにし得る減縮ダイの初期充填の結果である。

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

50

このような再整形手順が、再形成されたハニカムの形状に真に機能的な傾斜を生じさせることは、本発明の特別な効果である。かくして、最初のハニカムよりも薄い壁厚を有し、かつチャンネル断面における減縮の度合に対し変更可能な比率を有するチャンネル壁の厚さを有するテーパのついた（すなわち減縮された）ハニカムが得られる。

【 0 0 4 2 】

図 1 は、チャンネルの断面とともに壁厚がこのように比例減縮されたテーパ付きハニカムの概略的断面図である。本発明により提供されたテーパ付きハニカムの特徴である、セルサイズとともに減縮された壁厚をより明瞭に示すために、この部分は拡大され、したがってセル密度は著しく低くなっている。

【 0 0 4 3 】

理論的には、ハニカムに対する可塑的な挙動において理想的にマッチした充填剤を用いれば、減縮されたハニカムは、出発ハニカムに極めて近いチャンネルの内径に対するチャンネルの壁厚の比率を有し、かつその比率は、どのテーパ構造においても、入口から出口までの全体の通路に沿って実質的に一定であろう。この定常状態の関係は、対称的にテーパの付された、すなわち減縮された形状についてのチャンネル壁厚  $WT$  およびセル密度  $CD$  に関して、下記のように数式 ( 1 ) で表現することができる。

【 0 0 4 4 】

【 数 2 】

$$\left( \frac{CD_r}{CD_i} \right) = \left( \frac{WT_i}{WT_r} \right)^2 \quad (1)$$

ここで、 $CD$  はセル密度（単位面積当たりのチャンネル数）、 $WT$  はチャンネル壁の厚さであり、サフィックスの  $i$  は初期値、 $r$  は減縮された値を示す。この関係は長さ全体に亘って保たれるので、 $CD_r$  および  $WT_r$  の値は、テーパの付された構造体の長さ方向に沿ったいかなる点においても測定される値である。

【 0 0 4 5 】

実際には、減縮点で測定されたチャンネル寸法に対するチャンネルの壁厚の比率は、理論値からの多少の変動が見られる。さらに、再形成温度および圧力におけるハニカム材料と充填剤の相対圧縮率にも若干左右され、凝固時における充填剤の収縮（表 1 における密度変化参照）および / または粗さおよび / またはウェブの体積増大のような要因からも変動が発生する。後者は、ウェブまたは充填剤における脆さ、またはウェブおよび / または充填剤における僅かな不均質性（例えば凝集物および微粒子およびワックス結晶のサイズ分布）により導かれる。

【 0 0 4 6 】

減縮されたチャンネル壁において粗さが高められるのは、得られる減缩量と、ウェブ内および充填剤中のワックス結晶の最も粗い粒子のサイズと、充填剤中のワックス結晶のサイズとに多少比例する傾向がある粗さレベルを有する可塑化された粉末バッチのような不均質の材料から形成されたハニカム構造体に共通するように思われる。粗さは塑性変形の仕組み自体にも基づき、すなわちルーダー（Luder）の滑りラインに基づく。

【 0 0 4 7 】

下記の表 2 にデータが示されているように、上記塑性変形の仕組みを考慮しなければ、ウェブの厚さは、これらのハニカム構造体の減縮に際してセル密度が増大する程速くは減縮せず、チャンネルの内径がゼロに近付いても、有限のウェブ厚さが残る。それにも拘らず、理論的減縮状態から離れる方向および量は日常の実験によって容易に決定することができる。例えば、上記数式 ( 1 ) に代えて、テーパ付き製品が形成され、理想状態からの変動は、下記の式 ( 2 ) から補正係数  $C$  として決定される。

【 0 0 4 8 】

【 数 3 】

$$\left( \frac{CD_r}{CD_i} \right) = C \cdot \left( \frac{WT_i}{WT_r} \right)^2 \quad (2)$$

かくして上記補正係数が計算され、次にこの補正係数が、計算された減縮値に近い減縮値の局部的範囲についてのセル密度に基づく壁厚の予測に用いられる。この方法においては、テーパー付き、すなわち減縮されたハニカム構造体の幾何学的パラメータは、出発材料の輪郭および再形成ダイの寸法によって概算することが可能である。充填剤の性質を、再形成される可塑化されたハニカム材料と正しくマッチさせることによって、かつより小さいサイズの粉末粒子およびワックス微結晶を用いることによって、一つの理論値に近い複数の値が得られることが予想されたとしても、約 1 ~ 4 の範囲における C の値は日常的に遭遇するであろう。

10

#### 【 0 0 4 9 】

セルサイズとチャンネルの壁厚における相対的な減縮の程度のさらなる調整は、特別な再形成特性を備えた充填剤材料を用いることによって達成される。例えば、もし上記裏込めが高圧縮率を与える収縮様相（すなわち、より高密度の結晶を形成する崩壊可能な中空微小球体または液体）を含んでいれば、セル幅 / 壁厚比は減少する。その代わりに、所望により、噴射剤（すなわちプロパン）またはその他の膨脹相（すなわち氷）の添加のように、工程中に充填剤を膨脹させる作用を有する添加剤を加えてセル幅 / 壁厚比を増大させることができる。

20

#### 【 0 0 5 0 】

上述した態様の充填されたハニカムの再整形に続いて、充填剤がハニカムから適当に除去され、ハニカムは処理されて、再形成された形状で固化される。充填剤の除去は、溶剤または所望ならば他の化学的手段を用いて行なうことができる。しかしながら、一般の熱軟化性充填剤の除去は、穏やかな熱処理を施して充填剤を溶融し、液化させ、再形成された構造体からの重力排液および / または吹出しおよび / または吸取りによって良好に行なうことができる。

#### 【 0 0 5 1 】

充填剤の除去に続く固化処理は、一般に、最初の可塑化された粉末組成物の固化のために施されるのと同じ熱的および化学的処理を含む。可塑化されたセラミックまたは金属粉末の配合に対しては、固化は一般に、乾燥と、比較的高温での焼成とにより、成分粉末を所望の固結された材料に焼結または反応焼結させることが必要である。これらの場合、チャンネル構造体中に存在する余分な充填剤は、工程中の揮発および / または酸化によって完全に除去される。チャンネルがより微細にかつより長くなるにつれ、毛管現象が充填剤の除去を困難にするので、極めて高いセル密度部品の場合の余剰の充填剤の存在および / または挙動はさらなる注意が必要なことは明らかである。

30

#### 【 0 0 5 2 】

下記の実施例は、本発明によるテーパー付きハニカム構造体の作成のための典型的な手法を詳細に説明したものである。

40

#### 【 0 0 5 3 】

##### 実施例

可塑化された粉末バッチを、45重量部のカオリン粘土と、41重量部のタルクと、14重量部のアルミナとを含むように配合する。これらを4部のメチルセルローズ結合剤および1部の潤滑剤とともにリトルフォード (Littleford) ミキサ内でドライブレンドし、次にポルト (Porto) マラー内で、32.5部の脱イオン水を加えながら混練する。

#### 【 0 0 5 4 】

上記バッチをさらに可塑化し固結させ、排気によって含有空気を抜き、その後スクリーンパックおよびスパゲッティダイを通じて押し出す。次に、ハニカム押出ダイを通じて押し出して、直径約 11.35 cm、長さ 38.1 cm の円筒状ハニカム構造体を得る。押し

50

出されたとき、この濡れた未焼成ハニカムは、その断面の面積の  $6.45 \text{ cm}^2$  (1平方インチ) 当たり約 350 個の正方形チャンネルを備え、チャンネル間の壁の厚さは約  $0.20 \text{ mm}$  である。

#### 【0055】

このハニカムは未だ濡れた可塑状態にあるので、ハニカムを相対湿度 100% の大気中で 90 に予熱/ゲル化し、液化された微結晶質ワックス、この場合は、サウスカロライナ州ロックヒル所在のバレコプロダクツ (Bareco Products) 社が販売しているバレコウルトラフレックス (Bareco Ultraflex) ワックスをハニカムチャンネルに充填する。このワックスを、90 の温度に加熱することによって液化してその流動性を調整する。上記ハニカムを、ハニカムの表面から水分が失われるのを防止するためと、凝固の間のワックスの収縮に伴ってワックスを多孔体内に引き込むための溜めを提供するために、十分な量のワックスの中に浸す。

10

#### 【0056】

充填されたハニカムは、再整形のために室温 (20) で一晩冷やす。次にこのハニカムを、滑り嵌合状態が得られるようにハニカムよりも僅かに大きい直径約  $11.43 \text{ cm}$  のバレルを備えたラム押出機のパレル内に配置する。この押出機の出口には、直径  $11.40$  の円形入口を備えこの入口から直径約  $5.72 \text{ cm}$  の円形出口まで平滑なテーパーが付された円錐台形状のダイキャビティを備えた通常の減縮ダイを取り付ける。

#### 【0057】

上記充填されたハニカムに低圧 (約  $4.1 \text{ MPa}$ ) のラム圧をかけ、このハニカムを減縮ダイ内に押し入れる。押出温度 (20) においてハニカムと充填剤との相対可塑性が十分に良くマッチしているので、チャンネル、チャンネル壁、および充填剤を含む組合せの全ての要素が、上記ダイによってハニカムの外径の減縮にほぼ比例してサイズを減縮される。この再形成工程中における充填されたセルからの充填剤の滲出 (core seepage) は観測されない。チャンネル裏込め材とウェブとは、それらの体積 (cc) 比と同じ体積速度 (cc/s) 比で押し出される。

20

#### 【0058】

この方法と装置の概略が図 4 に示されている。図 4 は、ダイ 14 を通じた減縮押出しのために素材 10 が押出機バレル 12 内に配置された状態を示し、この工程において素材 10 が直径を減縮されて充填されたハニカム押出品 16 を生成する。

30

#### 【0059】

この押出し後、再形成装置を分解し、充填されたハニカム押出品のうちの、ダイの中に残存する遷移ゾーンと呼ばれるテーパーの付いた部分を、円錐状にテーパーの付されたハニカム要素として注意深く引き抜く。次に、相対湿度 100% においてワックスを加熱し排出させることによって、テーパー付きハニカムのチャンネルから充填剤を除去する。最後に、テーパー付きハニカムを乾燥させ、かつ焼成して、残留ワックスを焼き切り、かつ未焼成のテーパー部分を、完全に反応させて固結された漏斗状の多結晶質コージョライトハニカムにする。

#### 【0060】

この再整形手順によるテーパー付きハニカム製品を注意深く検査すると、生成されたセルのサイズとセル壁の厚さとの全体の範囲に亘って良好なサイズ減縮比例関係が得られることが確認される。焼成された部分は、最初の  $420 \text{ セル} / 6.54 \text{ cm}^2$  のセル密度と  $0.17 \text{ mm}$  の壁厚から、 $1700 \text{ セル} / 6.54 \text{ cm}^2$  のセル密度と  $0.11 \text{ mm}$  の壁厚に減縮された。減縮された壁厚は理論値 ( $0.09 \text{ mm}$ ) よりも若干厚いが、これは多分、処理された部品で観察された壁の表面の模様のためであろう。

40

#### 【0061】

上記実施例の結果と同様の結果を、極めて広範囲の初期と最終のハニカム形状とサイズについて求めた。下記の表 2 は、上述のように作成された多くのテーパー付きハニカム (漏斗) についてのデータを示す。表 2 には、各テーパー付きハニカム部品についての漏斗の入口における外径  $OD_i$  (cm)、セル密度  $CD_i$  (csi) (セル数 /  $6.54 \text{ cm}^2 \pm$

50

5 % ) およびチャンネルの壁厚  $WT_i$  (mm) と、減縮されたすなわち漏斗の出口における外径  $OD_r$ 、セル密度  $CD_r$  およびチャンネルの壁厚  $WT_r$  とが記載されている。「h」が付された  $OD_r$  の値は、減縮された断面形状が六角形であることを示す。前述の式 (2) から決定された補正係数  $C$  は、 $\pm 20\%$  以内である。後者のこれらの値は、これらの構造体の減縮度合が大きくなるにつれて、ウェブの厚さの減縮がセル密度の増大に遅れる程度を示す。

【0062】

【表2】

表2 テーパー付きハニカム体

| 部品<br>番号 | 入口寸法 (初期値)     |                 |                | 出口寸法 (減縮値)     |                 |                | 補正係数<br>$C \pm 20\%$ |
|----------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------------|
|          | $OD_i$<br>[cm] | $CD_i$<br>[csi] | $WT_i$<br>[mm] | $OD_r$<br>[cm] | $CD_r$<br>[csi] | $WT_r$<br>[mm] |                      |
| 1        | 10.2           | 24              | 0.99           | 5.1            | 110             | 0.46           | 1.0                  |
| 2        | 10.4           | 220             | 0.30           | 5.3            | 930             | 0.17           | 1.3                  |
| 3        | 10.4           | 210             | 0.28           | 5.3            | 820             | 0.16           | 1.4                  |
| 4        | 5.8            | 890             | 0.16           | 0.8h           | 32000           | 0.04           | 1.8                  |
| 5        | 5.8            | 820             | 0.17           | 1.0h           | 24000           | 0.06           | 3.6                  |
| 6        | 10.4           | 410             | 0.28           | 7.6            | 790             | 0.24           | 1.4                  |
| 7        | 10.4           | 420             | 0.17           | 5.3            | 1700            | 0.11           | 1.5                  |
| 8        | 5.6            | 1600            | 0.11           | 2.3            | 7700            | 0.06           | 1.3                  |
| 9        | 6.4            | 310             | 0.20           | 2.5            | 2500            | 0.09           | 1.7                  |
| 10       | 6.4            | 370             | 0.18           | 2.5            | 2600            | 0.08           | 1.2                  |
| 11       | 6.1            | 370             | 0.15           | 3.0            | 1500            | 0.09           | 1.3                  |
| 12       | 6.4            | 600             | 0.12           | 2.5            | 4300            | 0.07           | 2.2                  |

図2は、上述の実施例および表2に記載されたものに類似した態様で作成されたテーパー付きハニカム体の断面の写真である。図2に断面で示された、上記表2の実施例9に対応するテーパー付きハニカム体の入口は、 $310 \text{ セル} / 6.54 \text{ cm}^2$  のセル密度と  $0.20 \text{ mm}$  の壁厚において  $6.35 \text{ cm}$  の外径を有する。この部品の出口の外径は  $2.46 \text{ cm}$  であり、約  $0.09 \text{ mm}$  の壁厚とともに  $2500 \text{ セル} / 6.54 \text{ cm}^2$  のセル密度を有する。

【0063】

上述の実施例と同様な方法は、円筒形またはその他の直線的または偏平な高セル密度ハニカム体の作成にも用いることができ、さらに減縮された端部において極めて高セル密度を有する漏斗形状体を提案することもできる。下記の表3には、種々の減縮されたハニカム構造体の追加されたデータが記録されており、上記表2に記録された漏斗形状体と追加された漏斗形状体、および本発明による減縮処理から得られる直線的または偏平なハニカム部品を含む。データは、単一段減縮工程によって作成された製品と、二段および三段の減縮工程によって作成された製品とを含む。二段および三段の減縮工程においては、先に減縮された製品が束にされ、かつ再押出しされて、セルサイズおよびチャンネル壁寸法におけるさらなる減縮が達成される。

【0064】

表3に記録されたハニカムのそれぞれについて、各部品または部品セクションの外径 (O

10

20

30

40

50

D)、セル密度(CD)およびチャンネルの壁厚(WT)が示されている。これらはそれぞれ、センチメートル、セル数/6.54 cm<sup>2</sup>(csi)およびミリメートルで記録されている。「h」が付されたODの値は、再形成された部品が六角形の断面を有することを表し、「hb」は、より大きな部品として測定された部品を示す。

【0065】

表2に引用されたハニカム部品は、表3に同じ部品番号で識別されている。一つの部品番号について2組の値が当られているが、その部品はテーパ付きハニカムであり、2つの値はテーパ形状の両端でとった値である。各部品を作成するのに用いられる減縮段数のうち、減縮段がゼロというには、部品が減縮工程に先立って押出機バレル内に配置された部品についての値である。

10

【0066】

表3における再形成されたハニカムは、出発ハニカム押出原料の呼び寸法によってグループ分けされている。ある場合には、ハニカム原料が「再構成」として識別されている。これらは、ハニカムが作成後一旦乾燥され、次いで、本発明による再形成工程に先立って水にさらすことによって再可塑化された場合である。原料の寸法と、部品としての再形成が行なわれる以前の部品の実際の寸法との間の変動は、処理に先立って測定され、押出機バレルのために寸法で分類される。

【0067】

セルサイズとチャンネルの壁厚との間における減縮工程の効果をより明快に説明するために、セルピッチPおよびセルピッチ対セル壁厚比“c”(P:WT)も表3に記録されている。セルピッチPは直線的なセル間隔に対応し、一つのセルの直径に、隣接する一方のチャンネル壁の厚さを加えた長さである。壁厚およびセルピッチPの値は±5%以内、“c”の値は±5%以内のミリメートルで記録されている。“c”の値をセルピッチPの値と比較すれば、押出し工程中のセルサイズの減縮の割合が増大するにつれて、ウェブの厚さの比率が増大する態様を直接的に示している。

20

【0068】

【表3】

表3 ハニカム減縮

| 部品<br>番号                     | 減縮段数 | OD<br>[cm] | CD<br>[csi] | WT<br>[mm] | セルピッチ<br>[mm] | "c" |
|------------------------------|------|------------|-------------|------------|---------------|-----|
| 原料：CD=28csi，WT=0.91mm（呼び寸法）  |      |            |             |            |               |     |
| 1                            | 0    | 10.2       | 24          | 0.991      | 5.156         | 5.3 |
| 1                            | 1    | 5.1        | 110         | 0.046      | 2.464         | 5.3 |
| 原料：CD=200csi，WT=0.30mm（呼び寸法） |      |            |             |            |               |     |
| 2                            | 0    | 10.4       | 220         | 0.305      | 1.727         | 5.7 |
| 3                            | 0    | 10.4       | 210         | 0.457      | 1.753         | 6.6 |
| 2                            | 1    | 5.3        | 930         | 0.165      | 0.838         | 5.0 |
| 4                            | 1    | 5.8        | 890         | 0.163      | 0.864         | 5.3 |
| 5                            | 1    | 5.8        | 820         | 0.168      | 0.889         | 5.3 |
| 3                            | 1    | 5.3        | 820         | 0.160      | 0.889         | 5.5 |
| 12                           | 2    | 2.3        | 3800        | 0.099      | 0.406         | 4.2 |
| 13                           | 2    | 2.3        | 4300        | 0.094      | 0.381         | 4.1 |
| 5                            | 2    | 1.0h       | 24000       | 0.061      | 0.165         | 2.8 |
| 4                            | 2    | 0.8h       | 32000       | 0.036      | 0.142         | 4.0 |
| 原料：CD=400csi，WT=0.30mm（呼び寸法） |      |            |             |            |               |     |
| 6                            | 0    | 10.4       | 410         | 0.279      | 1.270         | 4.4 |
| 6                            | 1    | 7.6        | 790         | 0.241      | 0.914         | 3.7 |
| 14                           | 1    | 5.3        | 1900        | 0.163      | 0.584         | 3.6 |
| 15                           | 2    | 2.3        | 9900        | 0.084      | 0.254         | 3.0 |
| 原料：CD=400csi，WT=0.18mm（呼び寸法） |      |            |             |            |               |     |
| 7                            | 0    | 10.4       | 420         | 0.173      | 1.245         | 7.2 |
| 16                           | 1    | 7.6        | 820         | 0.152      | 0.889         | 5.8 |
| 8                            | 1    | 5.6        | 1600        | 0.112      | 0.635         | 5.7 |
| 7                            | 1    | 5.3        | 1700        | 0.107      | 0.609         | 5.8 |
| 17                           | 2    | 2.3        | 6700        | 0.064      | 0.305         | 5.0 |
| 8                            | 2    | 2.3        | 7700        | 0.058      | 0.279         | 5.0 |
| 18                           | 2    | 0.8h       | 27000       | 0.046      | 0.155         | 3.4 |
| 19                           | 3    | 0.5hb      | 57000       | 0.030      | 0.107         | 3.5 |
| 原料：CD=400csi，WT=0.18mm（再構成）  |      |            |             |            |               |     |
| 9                            | 0    | 6.4        | 310         | 0.198      | 1.448         | 7.1 |
| 10                           | 0    | 6.4        | 370         | 0.183      | 1.321         | 7.2 |
| 9                            | 1    | 2.5        | 2500        | 0.094      | 0.508         | 5.5 |
| 10                           | 1    | 2.5        | 2600        | 0.076      | 0.508         | 6.6 |
| 原料：CD=400csi，WT=0.10mm（再構成）  |      |            |             |            |               |     |
| 11                           | 0    | 6.1        | 370         | 0.154      | 1.321         | 8.5 |
| 20                           | 1    | 3.6        | 1100        | 0.094      | 0.762         | 8.1 |
| 21                           | 1    | 3.6        | 1100        | 0.084      | 0.762         | 9.2 |
| 22                           | 1    | 3.6        | 1200        | 0.076      | 0.737         | 9.8 |
| 11                           | 1    | 3.0        | 1500        | 0.086      | 0.660         | 7.6 |
| 23                           | 1    | 3.0        | 1500        | 0.083      | 0.660         | 7.8 |
| 24                           | 1    | 3.0        | 1500        | 0.074      | 0.660         | 8.9 |
| 25                           | 1    | 3.0        | 1500        | 0.071      | 0.660         | 9.1 |
| 26                           | 1    | 1.3        | 16000       | 0.038      | 0.198         | 5.2 |
| 原料：CD=600csi，WT=0.10mm（再構成）  |      |            |             |            |               |     |
| 12                           | 0    | 6.4        | 600         | 0.122      | 1.041         | 8.5 |
| 12                           | 1    | 2.5        | 4300        | 0.069      | 0.381         | 5.7 |

表3のデータに示されているように、先に減縮された部品の束ねおよび再押出しを含む多段順次再形成工程は、セル寸法における減縮をさらに拡張するための効果的な方法を提供し、各減縮段における壁厚の連続的な減縮に伴って極めて高いセル密度を可能にする。バッチの配合に用いられる粉末の粒子サイズおよびワックスの微細構造結晶サイズによって、チャンネルサイズおよびセルの壁厚が実際に制限されると思われる。

【0069】

図3は、本発明の方法で作成された、表3の18番の部品に対応する高セル密度ハニカム要素の光学顕微鏡写真である。この部品は、27000セル/6.54cm<sup>2</sup>のセル密度と0.046mmの壁厚を有する2回減縮ハニカム構造体である。

【0070】

表 3 のデータに示された、部品の外径の減縮に伴うセル密度、壁厚およびセルピッチ対セル壁厚比 “ c ” の明らかな変化は、本発明において効力を発揮する流動 / 押出し作用の説明に役立つ。再形成時に処理される材料の流路が交差しないために、部品の体積は一定を保ち、ハニカムの入口のチャンネル数 N は出口のチャンネル数に等しい。したがって下記の関係が成立する。

【 0 0 7 1 】

【 数 4 】

$$N = \pi OD_i^2 CD_i = \pi OD_r^2 CD_r$$

10

表 3 に示されたような、連続的な充填と、再押出しすなわち再形成とは、束に含まれるどの構成部品の外皮にもワックスまたはその他の充填材料が付着していないように注意を払って、通常の集束と成形手順を用いて実行することができる。これらの手順は、大径の高セル密度ハニカムを作成するのに特に有用である。

【 0 0 7 2 】

ハニカムの外皮を充填材料から防護することは、例えばミシシッピ州ミッドランド所在のダウ・コーニング コーポレーションが販売している R T V シリコンブロック（例えばダウ・コーニング D A P 8640）を用いることによって達成される。これは、再構成工程および最初の裏込め（充填）工程が実行される前に、乾燥した未焼成ハニカムの外皮に厚さ 2.5 mm のアルミ箔を裏張りすることともに施されることが好ましい。次にこの硬化された防護用シリコン層は、充填剤が凝固した後に、そして最初の再形成工程の直前に、後の集束のためにおよびこれに続く減縮工程中に他の束ねられたハニカムとの効果的な結合のために役に立つ汚れていない外皮を残して、ハニカムから剥がすことができる。

20

【 0 0 7 3 】

これに代わる外皮防護戦略は、防護用シリコン層に代えて、架橋（電子ビーム照射）PVP のヒドロゲルシートを用いることである。この材料は、極めて薄い可塑化されたハニカム外皮層を用いた場合であっても優しく剥がれ、かつ遊離水の結露や不適当な再構成を不能にする効果がある。適当なヒドロゲルの例は、マサチューセッツ州チコピー所在のルドロウ コーポレーションが販売している P r o c a m E x 00473 である。

【 0 0 7 4 】

30

本発明の最も基本的な用途は、軸方向に延ばす、したがって選択された出発ハニカムのチャンネル構造のサイズおよび重量を減縮させることを含んでいるが、再形成工程に関するその他の用途もあることは明らかである。例えば、延び方向すなわち押出方向に対して平行のみでなく横切る方向にも指向するチャンネルを備えた交差ハニカム構造体もこの態様で再形成することができる。その場合は、減縮工程により、軸方向のチャンネルおよびセル壁が減縮されるにつれて、横切る方向のチャンネルに湾曲した流路が与えられる。これら湾曲したチャンネル通路は、所望であれば、2 回目に反対方向に減縮することによって直線的にすることができる。このような交差構造は、交差して流れる流体流の相互作用のために新規なかつ複雑な流路を提供することによって独特の効果を奏する。

【 0 0 7 5 】

40

本発明によって提供されるさらに他の再形成されるハニカム構造体は、長手方向のチャンネルのすべてが共通の湾曲軸の周りで湾曲している湾曲ハニカム体である。この形式の構造体は、より大きい曲率（曲りの外側のエッジに近い）を有するチャンネルが、より小さいチャンネル断面と、より小さい曲率を有するチャンネルよりも薄いチャンネル壁とを有するという特徴がある。さらに、チャンネル壁厚に対するチャンネル断面の比が、湾曲構造体内のすべてのチャンネルについて実質的に一定である。湾曲ハニカムを通る各チャンネルについて同様の圧力低下が生じるように湾曲に沿った基体の断面が変化することによって、この湾曲点を横切る流れが一様になるかも知れない。

【 0 0 7 6 】

本発明の方法は、機能的に傾斜した形状を有するテーパ付きハニカムのみでなく、大小

50

のチャンネル縦横比を有する精密な円筒状ハニカムを含む極めて高いセル密度を有する製品の製造を可能にすることが分かる。大型の偏平な微細チャンネルのアレイも、それによって作成された強度に減縮されたハニカム断面を備えた複数のセグメントから容易に組み立てることができ、あるいは、所望ならば、このようなセグメントを積み重ねて、より低いセル密度を有するハニカムまたはその他の流れ制御構造体にすることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明により提供されたテーパ付きハニカム要素の一部分の概略的断面図

【図 2】 本発明により提供されたテーパ付きハニカム要素の粗削りの断面写真

【図 3】 本発明の方法によって形成された高セル密度ハニカム要素の光学顕微鏡写真

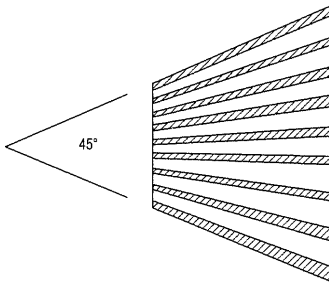
【図 4】 本発明の実施に用いられる減縮押出装置の断面図

10

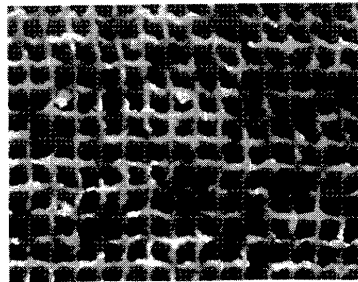
【符号の説明】

- 1 0      ハニカム要素
- 1 2      押出機バレル
- 1 4      減縮ダイ
- 1 6      ハニカム押出品

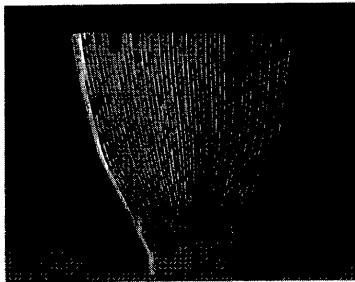
【図 1】  
FIG. 1



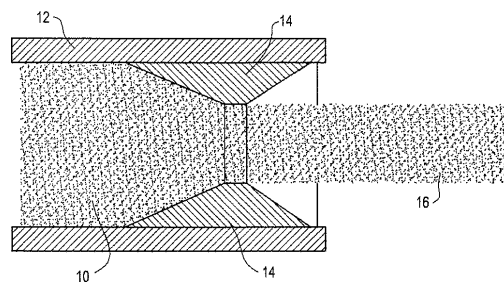
【図 3】  
FIG. 3



【図 2】  
FIG. 2



【図 4】  
FIG. 4



---

フロントページの続き

- (72)発明者    ワイト, ジョン    エフ    ジュニア  
              アメリカ合衆国    ニューヨーク州    1 4 8 7 0    ペインテッド    ポスト    スプリング    ポンド
- (72)発明者    ウー, シャイ - シェン  
              アメリカ合衆国    ニューヨーク州    1 4 8 4 5    ホースヘッズ    パーク    テラス    サウス    7 3
- (72)発明者    ゾーン, ケネス    イー  
              アメリカ合衆国    ニューヨーク州    1 4 8 3 0    コーニング    リー    ロード    3 6 7 3

## 合議体

審判長    豊永    茂弘

審判官    吉川    潤

審判官    中澤    登

- (56)参考文献    特開昭 6 1 - 4 8 1 3 ( J P , A )  
                  特開平 8 - 2 7 3 8 0 5 ( J P , A )  
                  特開平 2 - 7 2 9 2 2 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B08B 11/00

E04C 2/36

B32B 3/12