

(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
2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/046292 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067390
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 4 日(04.10.2010)
- (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): 藤田 祐基 (FUJITA, Yuki) [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 大垣北事業場内 Gifu (JP). 植村 公一 (UEMURA, Koichi) [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 大垣北事業場内 Gifu (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- (74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, 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 3 2 階 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体を製造する方法

(57) Abstract: A method for manufacturing a honeycomb structure that has a honeycomb unit in which a plurality of cells that contain inorganic particles and extend lengthwise from a first end surface to a second end surface are partitioned by cell walls. Said inorganic particles have a specific surface area of at least 50 m²/g. The aforementioned manufacturing method is characterized by having: (a) a step in which the inorganic particles are impregnated with water; (b) a step in which a honeycomb-unit feedstock paste containing at least the water-impregnated inorganic particles, a molding aid, and water is prepared; (c) a step in which the feedstock paste is molded, forming a molded honeycomb body; and (d) a step in which the molded honeycomb body is fired, yielding a honeycomb unit.

(57) 要約: 無機粒子を含み、長手方向に沿って、第 1 の端面から第 2 の端面に延伸する複数のセルがセル壁により区画されたハニカムユニットを有するハニカム構造体を製造する方法であって、前記無機粒子は、50 m²/g 以上の比表面積を有し、当該方法は、(a) 無機粒子に含水させる工程と、(b) 少なくとも前記含水された無機粒子、成形助剤、および水を含む、ハニカムユニット用の原料ペーストを準備する工程と、(c) 前記原料ペーストを成形して、ハニカム成形体を形成する工程と、(d) 前記ハニカム成形体を焼成して、ハニカムユニットを得る工程と、を有することを特徴とする方法。

WO 2012/046292 A1

明 細 書

発明の名称： ハニカム構造体を製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、排ガスを処理するハニカム構造体を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車からの排ガスの浄化に関しては、多くの技術が開発されているが、交通量の増大もあって、まだ十分な排ガス対策がとられているとは言い難い。日本国内においても、世界的にも自動車排ガス規制は、さらに強化されて行く方向にある。

[0003] このような排ガスの規制に対応するため、排ガス浄化システムにおいて、排ガス中に含まれる所定の成分を処理することが可能な触媒担体が使用されている。また、このような触媒担体用の部材として、ハニカム構造体が知られている。

[0004] 一般に、ハニカム構造体は、ハニカムユニットを有する。また、このハニカムユニットは、例えば、長手方向に沿って、一方の端面から他方の端面まで延伸する複数のセル（貫通孔）を有し、これらのセルは、触媒が担持されたセル壁または触媒によって構成されたセル壁により、相互に区画されている。従って、このようなハニカムユニットを有するハニカム構造体に排ガスを流通させた場合、セル壁に担持された触媒またはセル壁を構成する触媒によって、排ガスに含まれるHC、CO、および／またはNO_x等の物質が改質され、排ガス中のこれらの成分を処理することができる。

[0005] 特に、SCR（Selective Catalytic Reduction）システムと呼ばれるシステムでは、アンモニアを用いることにより、排ガス中のNO_xを窒素と水に分解することができる。例えば、特許文献1には、SCRシステムに使用され得る、ゼオライトを含むハニカム構造体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第WO 09／141897号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1の従来のハニカム構造体を構成する、ハニカムユニットは、無機粒子、無機バインダ、有機バインダ、成形助剤、および水等を含む原料ペーストを押出成形して、ハニカム成形体を作製した後、このハニカム成形体を焼成することにより構成される。

[0008] ここで、無機粒子が多数の微細細孔を有しており、無機粒子の比表面積が比較的大きい場合（例えば、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合）には、原料ペースト調製中に、水分および成形助剤が無機粒子の微細細孔内に侵入するという現象が生じる。しかしながら、原料ペースト中の各無機粒子の微細細孔内に侵入する水分量および成形助剤量は、制御することは難しく、通常の場合、各無機粒子の微細細孔内に侵入する水分量および成形助剤量は、無機粒子毎に異なった状態となっている。

[0009] このような各無機粒子の微細細孔内に含まれる水分量および成形助剤量が異なっている状態の原料ペーストを用いて成形を行った場合、成形処理毎に得られる成形体の寸法が安定しなくなる。なぜなら、原料ペースト中の各無機粒子の微細細孔内に含まれる水分量および成形助剤量が異なると、無機粒子の微細細孔内に含まれない水分量や成形助剤量が制御できず、無機粒子の微細細孔内に含まれない水分量および成形助剤量は、原料ペーストの粘度の決定に寄与するためである。特に、原料ペーストの粘度が低下して、分散性が悪くなっている原料ペーストを使用した場合には、ハニカム成形体を経て最終的に得られるハニカム構造体内で原料が偏在してしまい、十分な強度が得られなくなると考えられる。

[0010] 本発明は、このような問題に鑑みなされたものであり、本発明では、従来に比べて、寸法安定性が向上されたハニカムユニットを有するハニカム構造体を製造する方法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

[0011] 本発明では、

無機粒子を含み、長手方向に沿って、第1の端面から第2の端面に延伸する複数のセルがセル壁により区画されたハニカムユニットを有するハニカム構造体を製造する方法であって、

前記無機粒子は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、

当該方法は、

(a) 無機粒子に含水させる工程と、

(b) 少なくとも前記含水された無機粒子、成形助剤、および水を含む、ハニカムユニット用の原料ペーストを準備する工程と、

(c) 前記原料ペーストを成形して、ハニカム成形体を形成する工程と、

(d) 前記ハニカム成形体を焼成して、ハニカムユニットを得る工程と、
を有することを特徴とする方法が提供される。

[0012] ここで、本発明による方法において、前記(a)の工程は、前記無機粒子に、10重量%以上の水分を含水させる工程であっても良い。

[0013] また、本発明による方法において、前記(a)の工程は、前記無機粒子に、飽和量の水分を含水させる工程であっても良い。

[0014] また、本発明による方法において、前記(a)の工程は、恒温器中に前記無機粒子を保持することにより行われても良い。

[0015] また、本発明による方法において、前記(a)の工程は、湿度50%~90%、温度5℃~60℃の環境に、無機粒子を保持することにより行われても良い。

[0016] また、本発明による方法において、前記無機粒子は、ゼオライトを含んでも良い。

[0017] この場合、前記(a)の工程は、攪拌機で攪拌することで、前記無機粒子に水分を含ませる工程であっても良い。

[0018] また、本発明による方法において、前記ハニカムユニットの平均気孔径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ~ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であっても良い。

[0019] また、本発明による方法において、前記原料ペーストは、さらに、無機バインダおよび／または有機バインダを含んでも良い。

[0020] また、本発明による方法において、前記ハニカム構造体は、複数のハニカムユニットを、接着層を介して接合することにより構成されても良い。

発明の効果

[0021] 本発明では、従来に比べて、寸法安定性が改善されたハニカム構造体を製造する方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明により作製されたハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

[図2]図1のハニカム構造体を構成するハニカムユニットの一例を模式的に示した斜視図である。

[図3]本発明によるハニカム構造体を製造する方法の一例のフロー図である。

[図4]本発明により作製された別のハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

[図5]ハニカム成形体の寸法測定位置の一例を概略的に示した図である。

[図6]実施例および比較例における各側面の変位量の標準偏差を比較して示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、図面により本発明の特徴を説明する。

[0024] 図1には、本発明により作製されたハニカム構造体を模式的に示す。また、図2には、図1に示したハニカム構造体の基本単位である、ハニカムユニットの一例を模式的に示す。

[0025] 図1に示すように、ハニカム構造体100は、2つの端面110および115を有する。また、ハニカム構造体100の両端面を除く外周面には、外周コート層120が設置されている。

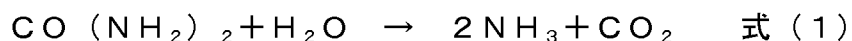
[0026] ハニカム構造体100は、例えば、図2に示す柱状のセラミック製ハニカムユニット130を、接着層150を介して複数個（図1の例では、縦横4

列ずつ１６個）接合させた後、外周側を所定の形状（図１の例では、円柱状）に沿って切削加工することにより構成される。

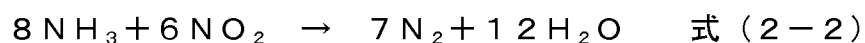
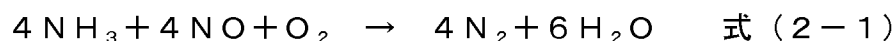
[0027] 図２に示すように、ハニカムユニット１３０は、該ハニカムユニットの長手方向に沿って一端から他端まで延伸し、両端面で開口された複数のセル（貫通孔）１２１と、該セルを区画するセル壁１２３とを有する。これに限られるものではないが、図２の例では、セル１２１の長手方向（Ｚ方向）に垂直な断面は、実質的に正形状となっている。

[0028] ハニカムユニットに含まれる無機粒子として、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、ムライト、またはゼオライトを使用した場合、そのようなハニカムユニットを有するハニカム構造体は、ＣＯ、ＨＣ、および／またはＮＯ_xを浄化するための触媒担体として、使用することができる。特に、無機粒子としてゼオライトを使用した触媒担体は、尿素タンクを有する尿素ＳＣＲシステムに使用することができる。

[0029] 例えば、そのような尿素ＳＣＲシステムにおいて、システム内に排ガスが流通されると、尿素タンクに収容されている尿素が排ガス中の水と反応して、アンモニアが生じる（式（１））。



このアンモニアが、ＮＯ_xを含む排ガスとともに、ハニカム構造体１００の一方の端面（例えば端面１１０）から、各セル１２１に流入した場合、セル壁１２３に含まれているゼオライトの触媒の作用により、以下の式（２－１）式および（２－２）の反応が生じる。



その後、浄化された排ガスは、ハニカム構造体１００の他方の端面（例えば端面１１５）から排出される。このように、ハニカム構造体１００内に排ガスを流通させることにより、排ガス中のＮＯ_xを処理することができる。

[0030] ハニカムユニット１３０は、例えば、前述のような無機粒子、成形助剤、および水を含む原料ペーストを押出成形して、ハニカム成形体を作製した後

、このハニカム成形体を焼成することにより作製される。なお、原料ペースト中には、この他、無機バインダおよび／または有機バインダが含まれても良い。

[0031] 本発明による方法では、以降に詳細に示すように、原料ペーストを調整する前に、無機粒子の微細細孔内に、予め水を十分に含ませておくことを特徴とする。この場合、原料ペーストの調製前に、無機粒子の微細細孔内に水が侵入しており、原料ペーストの調製段階で、微細細孔内に水分および成形助剤が侵入することができなくなる。そのため、原料ペーストの調製段階で、水分および成形助剤が無機粒子の微細細孔内にランダムに侵入するという問題を回避することができる。これにより、原料ペーストの調製段階で投入された水分および成形助剤が無機粒子の微細細孔外に存在するため、成形処理前の原料ペーストの粘度を制御することが可能となる。

[0032] 従って、本発明によるハニカム構造体を製造する方法では、成形処理毎の寸法安定性が改善されたハニカム成形体を得ることができ、さらには、ハニカム構造体の寸法安定性が向上される。

[0033] (ハニカム構造体 100 の構成)

ここで、図 1 に示したハニカム構造体 100 の構成部材について、簡単に説明する。

[0034] (ハニカムユニット 130)

ここでは、特に、ハニカムユニット 130 がゼオライトを主成分とする材料で構成される場合について説明する。ただし、ハニカムユニット 130 が γ アルミナ等、他の材料で構成される場合も、以下の説明の少なくとも一部が適用され得ることは、当業者には明らかである。

[0035] ハニカムユニット 130 は、無機粒子（ゼオライト）、および無機バインダを含む。また、ハニカムユニット 130 は、ゼオライト以外の無機粒子を含んでも良い。さらに、ハニカムユニット 130 は、無機繊維等の強度補強材料を含んでも良い。

[0036] ハニカムユニットに含まれるゼオライトは、例えば、 β 型ゼオライト、 γ

型ゼオライト、フェリエライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト、フォージサイト、ゼオライトA、ゼオライトL、またはゼオライト類縁化合物等が挙げられる。またゼオライト類縁化合物は、ALPO（アルミノリン酸塩）、またはSAPO（シリコアルミノリン酸塩）が好ましい。また、ゼオライトは、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、AgまたはVでイオン交換されたものであっても良い。これらの元素の中では、特に、FeまたはCuが好ましい。

[0037] ハニカムユニットに含まれる無機バインダとしては、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、アタパルジャイト、およびベーマイトからなる群から選択された少なくとも1種の固形分が望ましい。

[0038] ゼオライト以外の無機粒子としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、またはムライトが望ましい。これらのゼオライト以外の無機粒子は、単独で用いてもよく、2種以上併用しても良い。

[0039] ハニカムユニットに含まれるゼオライトを含む無機粒子の量について、望ましい下限は30重量%であり、より望ましい下限は40重量%であり、さらに望ましい下限は50重量%である。一方、望ましい上限は90重量%であり、より望ましい上限は80重量%であり、さらに望ましい上限は75重量%である。無機粒子の含有量が30重量%未満では、浄化に寄与するゼオライトの量が相対的に少なくなる。一方、90重量%を超えると、強度に寄与する無機バインダの量が相対的に低下するため、ハニカムユニットの強度が低下する。

[0040] また、ハニカムユニットに無機繊維を加える場合、無機繊維の材料としては、アルミナ、シリカ、炭化珪素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウムまたはホウ酸アルミニウム等が望ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維の中では、アルミナがより望ましい。

[0041] ハニカムユニット130のセル密度は、15.5～186個/cm²（10

0～1200 c p s i) の範囲であることが好ましく、46. 5～170個／cm² (300～1100 c p s i) の範囲であることがより好ましく、62～155個／cm² (400～1000 c p s i) の範囲であることがさらに好ましい。

[0042] ハニカムユニット130のセル壁123の厚さは、特に限定されないが、強度の点から望ましい下限は、0. 1mmであり、浄化性能の観点から望ましい上限は、0. 4mmである。

[0043] ハニカムユニットの平均気孔径は、0. 01～1. 0μmの範囲が好ましい。ハニカムユニットの平均気孔径が0. 01μm未満では、排ガスがセル壁に十分に浸透されず、浄化性能が低下する。一方、1. 0μmを超えると、無機バインダと無機粒子の接触点が減少することにより、ハニカムユニットの強度が低下する。ハニカムユニットの気孔率は、20～60%が好ましい。

[0044] (接着層150)

ハニカム構造体100の接着層150は、接着層用ペーストを原料として形成される。

[0045] 接着層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダおよび無機粒子の混合物、無機バインダおよび無機繊維の混合物、無機バインダ、無機粒子、および無機繊維の混合物等が挙げられる。

[0046] また、接着層用ペーストは、有機バインダをさらに含んでも良い。

[0047] 有機バインダとしては、特に限定されないが、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、またはカルボキシメチルセルロース等が挙げられ、二種以上を併用しても良い。接着層用ペーストには、必要に応じて、酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加しても良い。

[0048] 次に、ハニカムユニット130の外周面に接着層用ペーストを塗布して、ハニカムユニット130を順次接着させ、120℃で60分、乾燥固化させることにより、ハニカムユニット130の集合体を作製する。このとき、ハ

ニカムユニット 130 の集合体を作製した後に、円柱状に切削加工し、研磨しても良い。断面が扇形状および正形状に成形されているハニカムユニット 130 を接着させて、円柱状のハニカムユニット 130 の集合体を作製しても良い。

[0049] 接着層の厚さは、0.3～2.0mmの範囲であることが好ましい。接着層の厚さが0.3mm未満では十分な接合強度が得られないためである。また接着層の厚さが2.0mmを超えると、圧力損失が大きくなる。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選定される。

[0050] (外周コート層 120)

ハニカム構造体 100 の外周コート層 120 は、外周コート層用ペーストを原料として形成される。外周コート層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダおよび無機粒子の混合物、無機バインダおよび無機繊維の混合物、無機バインダ、無機粒子、および無機繊維の混合物等が挙げられる。

[0051] また、外周コート層用ペーストは、有機バインダをさらに含んでいても良い。

[0052] 有機バインダとしては、特に限定されないが、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、またはカルボキシメチルセルロース等が挙げられ、二種以上を併用しても良い。

[0053] 次に、ハニカムユニット 130 の集合体を所定の形状（図 1 の例では、円柱状）に沿って切削加工することによって得られた外周面に、外周コート層用ペーストを塗布して、120℃で60分、乾燥固化した後、1000℃で120分、接着層用ペーストおよび外周コート層用ペーストを脱脂、固化して、ハニカム構造体 100 を作製する。

[0054] 外周コート層 120 は、接着層 150 と同じ材料であっても、異なる材料であっても良い。

外周コート層の最終的な厚さは、0.1mm～2.0mmが好ましい。外周

コート層の厚さが0.1 mm未満では、十分な強度が得られない。また、外周コート層の厚さが2.0 mmを超えると、圧力損失が大きくなる。

[0055] (本発明によるハニカム構造体を製造する方法について)

以下、本発明によるハニカム構造体を製造する方法について、詳しく説明する。

[0056] 図3には、本発明によるハニカム構造体を製造する方法の一例のフロー図を示す。図3に示すように、本発明によるハニカム構造体を製造する方法は、

- (a) 無機粒子に含水させる工程(ステップS110)と、
 - (b) 少なくとも前記含水された無機粒子、成形助剤、および水を含む、ハニカムユニット用の原料ペーストを準備する工程(ステップS120)と、
 - (c) 前記原料ペーストを成形して、ハニカム成形体を形成する工程(ステップS130)と、
 - (d) 前記ハニカム成形体を焼成して、ハニカムユニットを得る工程(ステップS140)と、
- を有する。

[0057] 以下、各工程について説明する。

[0058] (ステップS110)

まず、使用される無機粒子に予め水分を含ませる処理(以下、「含水処理」という)が行われる。

[0059] 無機粒子は、これに限られるものではないが、前述のように、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、ムライト、またはゼオライトであっても良い。

[0060] 無機粒子の比表面積は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が望ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより望ましい。上限としては、例えば、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ が挙げられるが、無機粒子の比表面積は、大きいほど好ましい。無機粒子の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、無機粒子の微細細孔内に侵入する水分および成形助剤の量が多くなり、原料ペーストの粘度の制御が不可能となる。

- [0061] 含水処理は、無機粒子の微細細孔内に水を吸着させることができれば、いかなる方法で行われても良い。例えば、含水処理は、湿度および温度が管理された恒湿器中に無機粒子を保持することにより、行われても良い。
- [0062] この場合、湿度（相対湿度）は、50%～90%が好ましく、60%～85%がより好ましく、70%～89%がさらに好ましい。湿度（相対湿度）が50%よりも低いと、無機粒子の微細細孔内に水が吸着される速度が遅くなり、無機粒子の微細細孔内に十分な量の水が吸着されるまでの時間が長くなる一方、湿度（相対湿度）が90%を超えると、恒湿器内に結露が生じ、無機粒子の表面に水分が吸着し、原料ペーストの粘度を制御することが不可能となる。また、温度は、5℃～60℃が好ましく、10℃～40℃がより好ましく、15℃～30℃がさらに好ましい。温度が5℃よりも低いと、恒湿器内の水分の一部が固化し、無機粒子の微細細孔内に水を吸着させることが不可能となる。一方、温度が60℃を超えると、例えば、無機粒子がゼオライトの場合、ゼオライトの微細細孔内に十分な量の水分が吸着するのに必要な時間である40時間の間に、ゼオライトを構成するS i 原子とA l 原子の結合が一部破壊され、十分な浄化性能が得られなくなる。
- [0063] また、例えば、無機粒子としてゼオライトを採用した場合、ゼオライトは、吸湿性を有するため、攪拌機等でゼオライト粒子を攪拌するだけでも、ゼオライト粒子に十分な水分を含ませることができる。攪拌機の種類は、特に限られないが、例えば、ボールミル器、インペラー式攪拌機、ブレード式攪拌機、ロータ式攪拌機等であっても良い。
- [0064] 無機粒子に吸着させる水の量は、例えば、無機粒子の重量に対して10 wt %以上であることが好ましく、飽和量であることがより好ましい。
- [0065] ここで、「飽和量」とは、無機粒子の微細細孔内にほぼ完全に水が埋まった状態のときの含有水分量を意味し、無機粒子の重量に対する飽和量の割合を飽和水分率と定義する。
- [0066] 飽和水分率は、以下の方法により決定される。無機粒子2 kgを120℃の乾燥機内に2時間配置した後、温度25℃、湿度80%の恒湿器に配置し

、無機粒子に恒湿器内の水分を含水させる。含水した無機粒子の重量を1時間おきに測定し、含水下無機粒子の重量変化率が0.3%／時間以下となったときの無機粒子に対する含水水分率の割合を、飽和水分率とする。

[0067] (ステップS120)

次に、ステップS110において含水処理された無機粒子と、成形助剤と、水とを混合して、ハニカムユニット成形用の原料ペーストが調製される。原料ペーストは、この他、無機バインダおよび／または有機バインダ等を含んでも良い。

[0068] 成形助剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼またはポリアルコール等を挙げることができる。これらは、2種以上を混合しても良い。これらの中では、脂肪酸が望ましい。さらに、脂肪酸の中では、不飽和脂肪酸が好ましく、さらに高級脂肪酸であることがより望ましい。高級脂肪酸の中では、炭素数が15以上65未満であることが望ましい。

[0069] 無機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、白土、カオリン、モンモリロナイト、セピオライト、アタパルジャイト、またはベーマイト等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0070] これらの中では、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、アタパルジャイト、およびベーマイトからなる群から選択された少なくとも1種が望ましい。

[0071] 有機バインダとしては、特に限定されるものではないが、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、フェノール樹脂またはエポキシ樹脂等から選ばれる1種以上の有機バインダが挙げられる。有機バインダの配合量は、無機粒子および無機バインダの合計100重量部に対して、1～10重量部が好ましい。

[0072] 原料ペーストは、これに限定されるものではないが、混合および混練する

ことが好ましく、例えば、ミキサーまたはアトライタなどを用いて混合してもよく、ニーダーなどで十分に混練しても良い。

[0073] (ステップS 1 3 0)

次に、原料ペーストを成形することにより、ハニカム成形体が形成される。

[0074] 原料ペーストを成形する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、押出成形などにより行われることが好ましい。

[0075] 前述のように、原料ペーストに含まれる無機粒子には、原料ペースト調製前に、予め含水処理がなされている。このため、原料ペーストを調製する前の各無機粒子の含水状態は、ほぼ一定の状態に維持されている。またこれにより、このような無機粒子を含む原料ペーストにおいて、粘度などの特性は、常にほぼ一定の状態に維持される。従って、このような原料ペーストを用いて成形されたハニカム成形体は、常に同等の寸法精度を有し、これにより、最終的に得られるハニカム構造体の寸法安定性が向上する。

[0076] (ステップS 1 4 0)

次に、前述の工程で得られたハニカム成形体が焼成され、ハニカムユニットが作製される。

[0077] 焼成条件は、成形体に含まれる無機粒子等の種類によっても異なるが、焼成温度は、例えば600℃～1200℃の範囲が好ましい。

[0078] 焼成温度が600℃未満であると、無機バインダを介した縮合重合が進行せず、ハニカムユニットの強度が低くなる。一方、焼成温度が1200℃を超えると、ゼオライトの焼結が進行しすぎて、ゼオライトの反応サイトが減少する。

[0079] なお、図1に示すようなハニカム構造体を製造する場合、前述の工程で作製された複数のハニカムユニットが接着層用ペーストを介して接合される。

[0080] 接着層用ペーストは、特に限定されるものではないが、例えば、無機粒子と無機バインダを混ぜたものや、無機バインダと無機繊維を混ぜたものや、無機粒子と無機バインダと無機繊維を混ぜたものなどを用いることができる。

。また、これらにさらに有機バインダを加えても良い。

[0081] 有機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースなどから選ばれる１種以上が挙げられる。有機バインダの中では、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

[0082] 複数のハニカムユニット同士が接着層用ペーストを介して必要数だけ接合されると、組立体が構成される。その後、必要に応じて、組立体の外周面がダイヤモンドカッター等を用いて、例えば円柱状に切削加工される。これにより、所望の形状のハニカム構造体を作製される。

[0083] 必要な場合、ハニカム構造体の外周面には、外周コート層が設置されても良い。

[0084] 以上の工程により、図１に示したような構成のハニカム構造体を作製することができる。

なお、以上の記載では、複数のハニカムユニット１３０を、接着層１５０を介して接合することにより構成されるハニカム構造体１００を例に、本発明の特徴について説明した。

[0085] しかしながら、本発明は、一つのハニカムユニットで構成された、いわゆる「一体構造」のハニカム構造体にも適用することができる。

[0086] 図４には、本発明により作製された別のハニカム構造体の一例を模式的に示す。

[0087] 図４には、そのような「一体構造」のハニカム構造体２００を示す。なお、図４において、図１と同様の部材には、図１と同様の参照符号が付されている。

[0088] ハニカム構造体２００は、２つの端面１１０および１１５を有する。また、通常の場合、ハニカム構造体２００の両端面を除く外周面には、コート層１２０が設置される。

[0089] ここで、ハニカム構造体２００は、前述のハニカム構造体１００とは異なり、単一のハニカムユニット２３０で構成される。

- [0090] ハニカムユニット 230 は、長手方向に沿って一端から他端まで延伸し、両端面で開口された複数のセル 121 と、該セルを区画するセル壁 123 とを有する。これに限られるものではないが、図 4 の例では、セル 121 の長手方向（Z 方向）に垂直な断面は、実質的に正形状となつている。
- [0091] このように構成されたハニカム構造体 200 においても、前述のような本発明によるハニカム構造体を製造する方法を適用することにより、本発明の効果が得られることは、当業者には明らかである。

実施例

- [0092] 以下、実施例により本発明を詳しく説明する。
- [0093] （実施例）
- 以下の手順で、多数のハニカム成形体を作製し、ハニカム成形体の寸法のバラツキを評価した。
- [0094] まず、390mm×550mmの底面を有する多数のプラスチックトレイに、 β ゼオライト粉末（2次粒子の平均粒子径5 μ m）を平坦となるように敷き詰めた。これらのプラスチックトレイを、恒湿器中に100時間以上保管した。恒湿器内の温度および湿度（相対湿度）は、それぞれ、25℃および80%とした。
- [0095] 次に、成形体用の原料ペーストを作製した。原料ペーストは、前述の恒湿器中に保管され、含水処理された β ゼオライト粉末3450g、アルミナファイバ（平均繊維径6 μ m、平均繊維長100 μ m）650g、無機バインダとしてのベーマイト840g、有機バインダ330g、成形助剤としての脂肪酸330g、およびイオン交換水1580gを混合して調製した。
- [0096] 次に、得られた原料ペーストをスクリー成形機を用いて押出成形し、寸法35mm×35mm×150mmの生のハニカム成形体を40本作製した。生のハニカム成形体のセル壁の厚さは、0.275mmであり、セル密度は、400cps iである。
- [0097] （寸法測定）
- 得られた生のハニカム成形体のそれぞれについて、寸法測定を行った。寸

法測定には、キーエンス社製の変位センサーを使用し、以下のように行った。

[0098] 図5には、ハニカム成形体の寸法測定位置の一例を概略的に示す。

[0099] まず、ハニカム状の成形体を一つの側面が下向きとなるように、台上に置載する。次に、図5に示すように、ハニカム状の成形体300の上側の側面322Aの端面310近傍において、矢印340で示すコーナー部と、矢印345で示す中央部分の絶対高さを測定する。なお、矢印340および矢印345の位置は、ハニカム成形体の端面から10mm（図5の点線）の位置である。また、寸法測定は、ハニカム成形体を押出成形した直後（10分以内）に行った。

[0100] 以下の式（3）で「変位量」を規定する：

$$\text{変位量 (mm)} = \text{コーナー部の絶対高さ (mm)} - \text{中央部の絶対高さ (mm)} \quad \text{式 (3)}$$

なお、変位量は、±両方の値を取り、コーナー部の絶対高さが中央部の絶対高さよりも大きい場合は、正の値となり、逆の場合、負の値となる。

[0101] ハニカム状の成形体300の配置向きを変えて、同様の測定を側面322B～322Dにおいても実施する。

[0102] このような測定を、40本の全てのハニカム成形体について実施した。測定数は、160である。

[0103] 測定の結果、変位量の最小値は、 -0.1 mm であり、変位量の最大値は、 $+0.2\text{ mm}$ であった。また、変位量のバラツキ幅は、 0.3 mm となり、得られたハニカム成形体において、寸法のバラツキは、小さいことがわかる。

[0104] ハニカム成形体の各側面322A～322D（測定数は、各40である）において、変位量の標準偏差（ σ ）を求めた。その結果、いずれの側面においても、変位量の標準偏差は、 $0.048\text{ mm} \sim 0.063\text{ mm}$ の範囲であり、標準偏差が小さいことが分かる。

[0105] 表1には、実施例において得られた結果をまとめて示した。

[0106] [表1]

例	変位量の 最小値	変位量の 最大値	変位量の バラツキ 幅	変位量の標準偏差			
				第1側面	第2側面	第3側面	第4側面
実施例	-0.1mm	+0.2mm	0.3mm	0.048mm	0.054mm	0.063mm	0.048mm
比較例	-0.3mm	+0.15mm	0.45mm	0.057mm	0.068mm	0.073mm	0.066mm

(比較例)

実施例と同様の方法により、多数のハニカム成形体を作製し、ハニカム成形体の寸法のバラツキを評価した。

[0107] ただし、この比較例では、 β ゼオライト粉末の含水処理は、実施していない。また、成形体用のペーストは、 β ゼオライト粉末3000g、アルミナファイバ（平均繊維径6 μ m、平均繊維長100 μ m）650g、無機バインダとしてのペーナイト840g、有機バインダ330g、成形助剤としての脂肪酸330g、およびイオン交換水2200gを混合して調製した。その他の作製条件は、実施例と同じである。

[0108] 得られた40本の生のハニカム成形体について、前述の手順で寸法測定を実施した。得られた結果を表1に示す。

[0109] この結果から、比較例では、変位量の最小値は、-0.3mmであり、変位量の最大値は、+0.15mmであった。また、変位量のバラツキ幅は、0.45mmであり、比較例では、得られた成形体の寸法のバラツキが、大

きいことがわかる。また、変位量の標準偏差 (σ) は、最小でも 0.057 mm 以上であり、標準偏差が大きいことがわかる。

[0110] 図 6 に実施例および比較例における各側面 (322A~322D) の変位量の標準偏差を比較したグラフを示す。

[0111] 表 1 および図 6 より、生のハニカム成形体の何れの側面 322A~322D においても、実施例におけるハニカム成形体は、比較例におけるハニカム成形体に比べて、変位量の標準偏差が有意に抑制されていることがわかる。

[0112] このように、実施例による方法で作製したハニカム成形体では、比較例による方法で作製したハニカム成形体に比べて、変位量のバラツキが有意に抑制されていることがわかる。以上の結果から、本発明のハニカム構造体を製造する方法により作製されたハニカムユニットおよびハニカム構造体は、従来技術に比べて、寸法安定性が向上されていることがわかる。

符号の説明

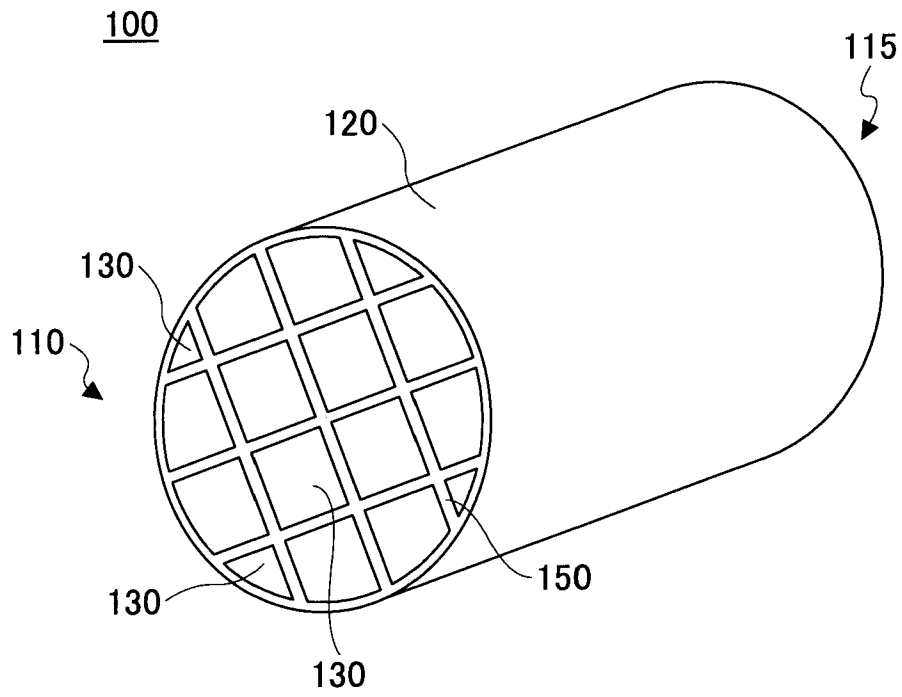
- [0113] 100 ハニカム構造体
110 第 1 の端面
115 第 2 の端面
120 外周コート層
121 セル
123 セル壁
130 ハニカムユニット
150 接着層
200 別のハニカム構造体
230 単一のハニカムユニット
300 ハニカム状の成形体
310 端面
322A~322D 側面
340 コーナー部の測定位置
345 中央部の測定位置。

請求の範囲

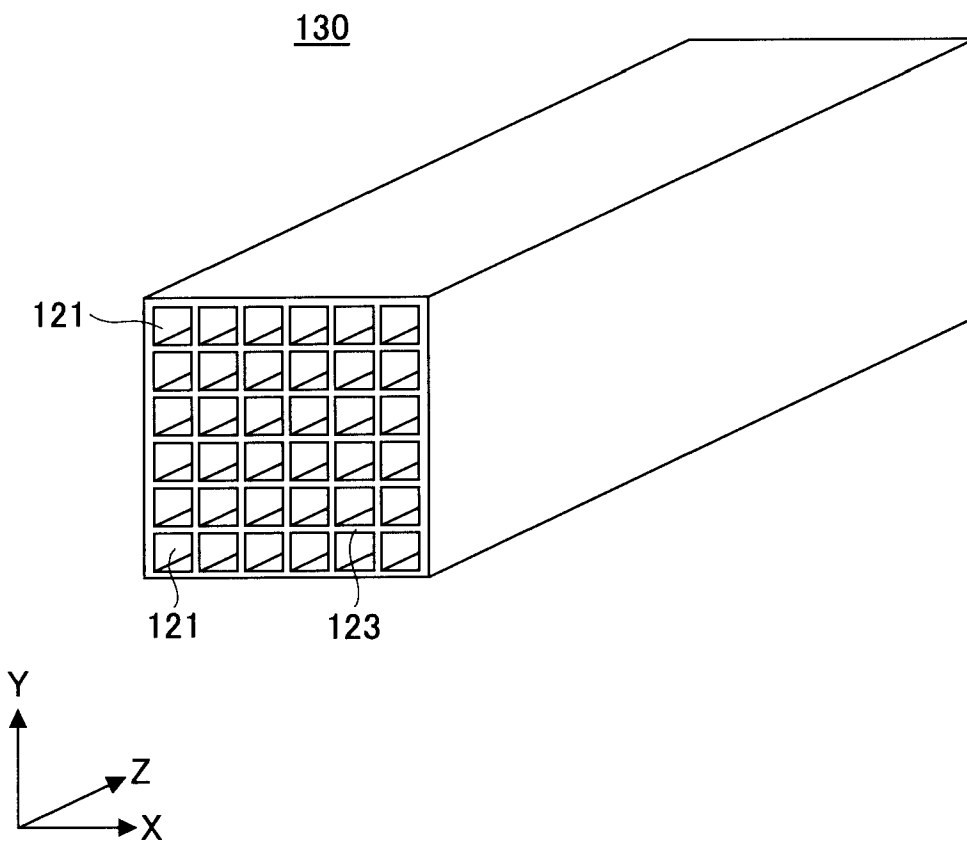
- [請求項1] 無機粒子を含み、長手方向に沿って、第1の端面から第2の端面に延伸する複数のセルがセル壁により区画されたハニカムユニットを有するハニカム構造体を製造する方法であって、
前記無機粒子は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、
当該方法は、
(a) 無機粒子に含水させる工程と、
(b) 少なくとも前記含水された無機粒子、成形助剤、および水を含む、ハニカムユニット用の原料ペーストを準備する工程と、
(c) 前記原料ペーストを成形して、ハニカム成形体を形成する工程と、
(d) 前記ハニカム成形体を焼成して、ハニカムユニットを得る工程と、
を有することを特徴とする方法。
- [請求項2] 前記(a)の工程は、前記無機粒子に、10重量%以上の水分を含水させることを特徴とする請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記(a)の工程は、前記無機粒子に、飽和量の水分を含水させることを特徴とする請求項2に記載の方法。
- [請求項4] 前記(a)の工程は、恒温器中に前記無機粒子を保持することにより行われることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。
- [請求項5] 前記(a)の工程は、湿度50%~90%、温度5℃~60℃の環境に、前記無機粒子を保持することにより行われることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一つに記載の方法。
- [請求項6] 前記無機粒子は、ゼオライトを含むことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一つに記載の方法。
- [請求項7] 前記(a)の工程は、攪拌機で攪拌することで、前記無機粒子に水分を含ませることを特徴とする請求項6に記載の方法。

- [請求項8] 前記ハニカムユニットの平均気孔径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一つに記載の方法。
- [請求項9] 前記原料ペーストは、さらに、無機バインダおよび／または有機バインダを含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一つに記載の方法。
- [請求項10] 前記ハニカム構造体は、複数のハニカムユニットを、接着層を介して接合することにより構成されることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一つに記載の方法。

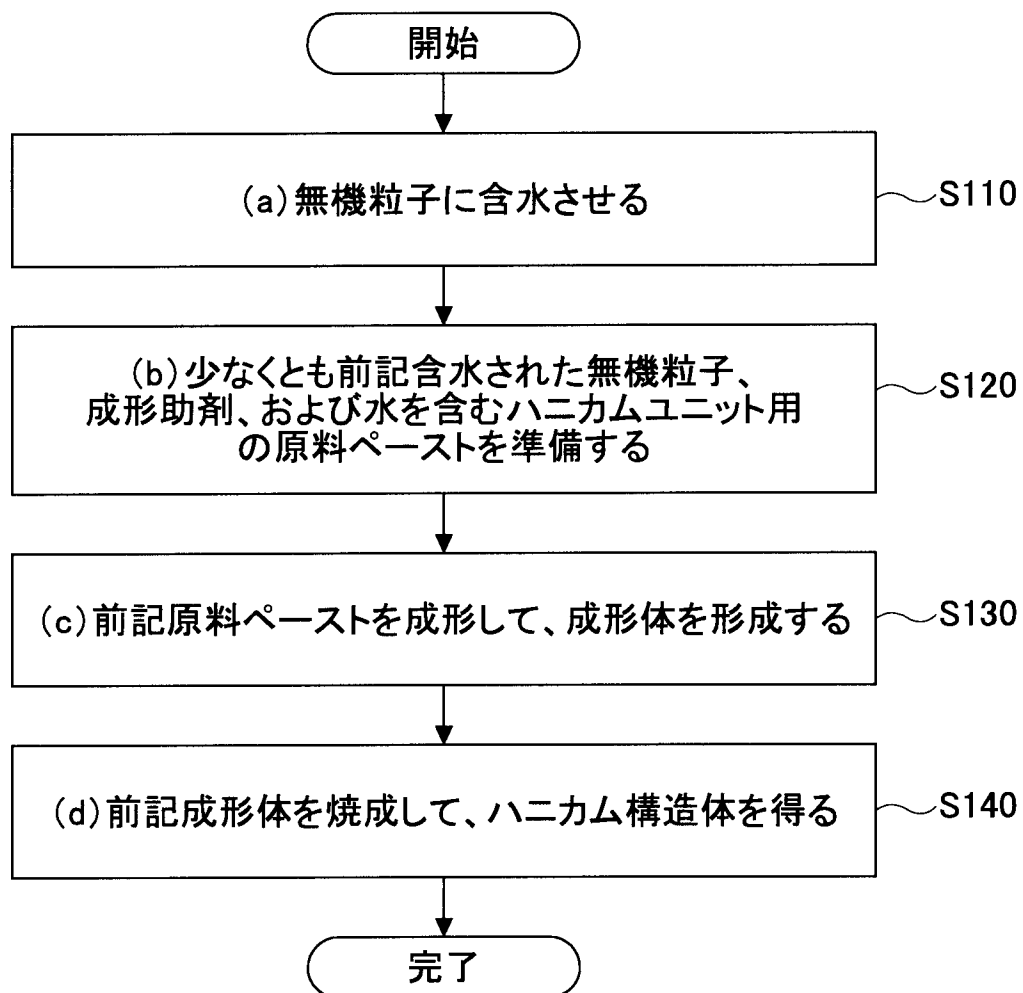
[図1]



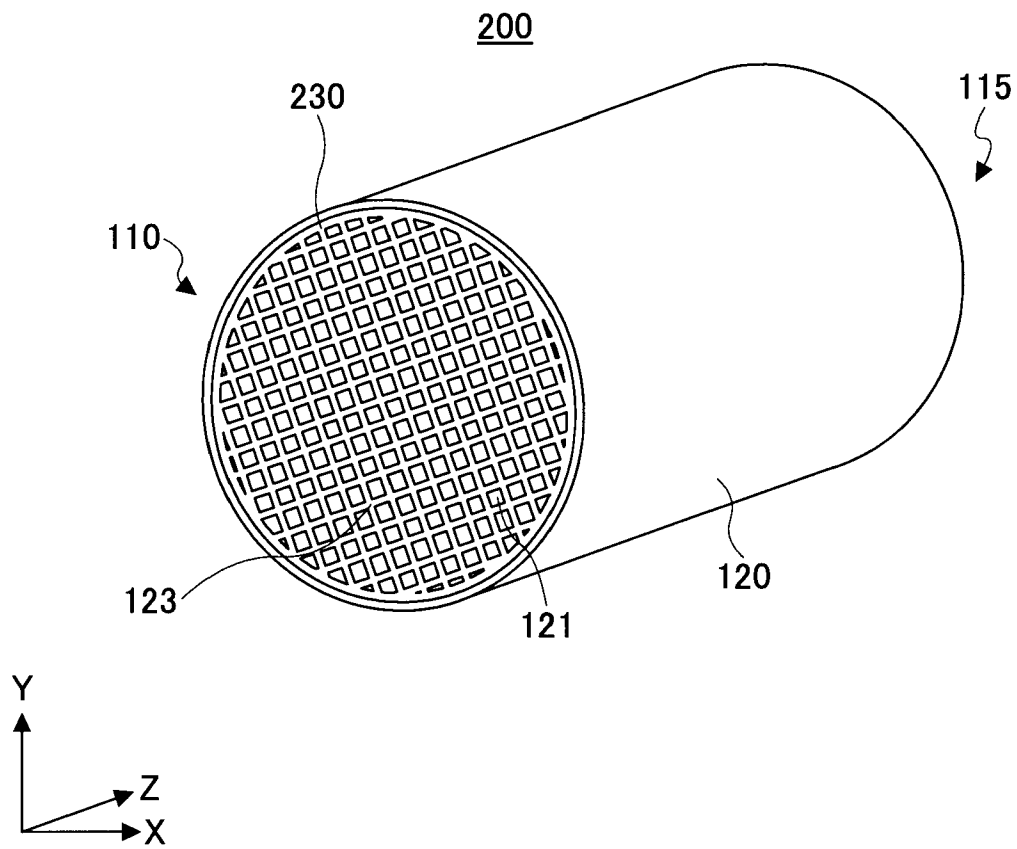
[図2]



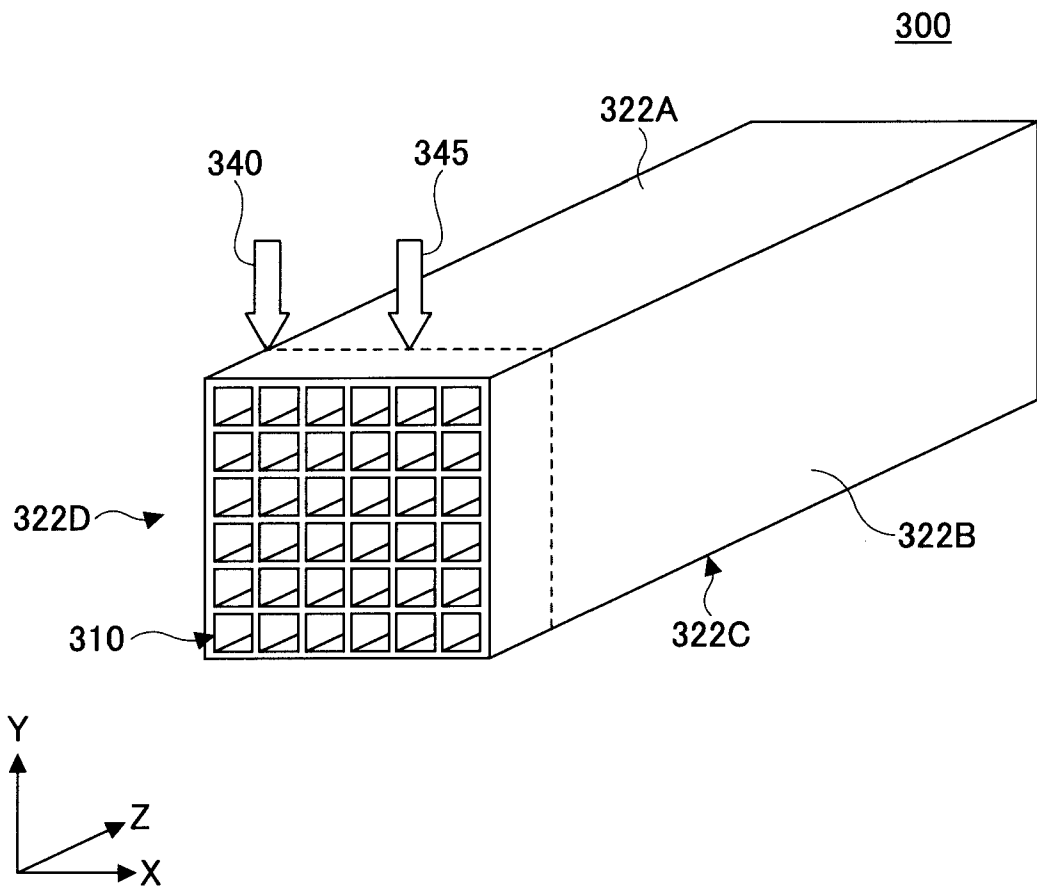
[図3]



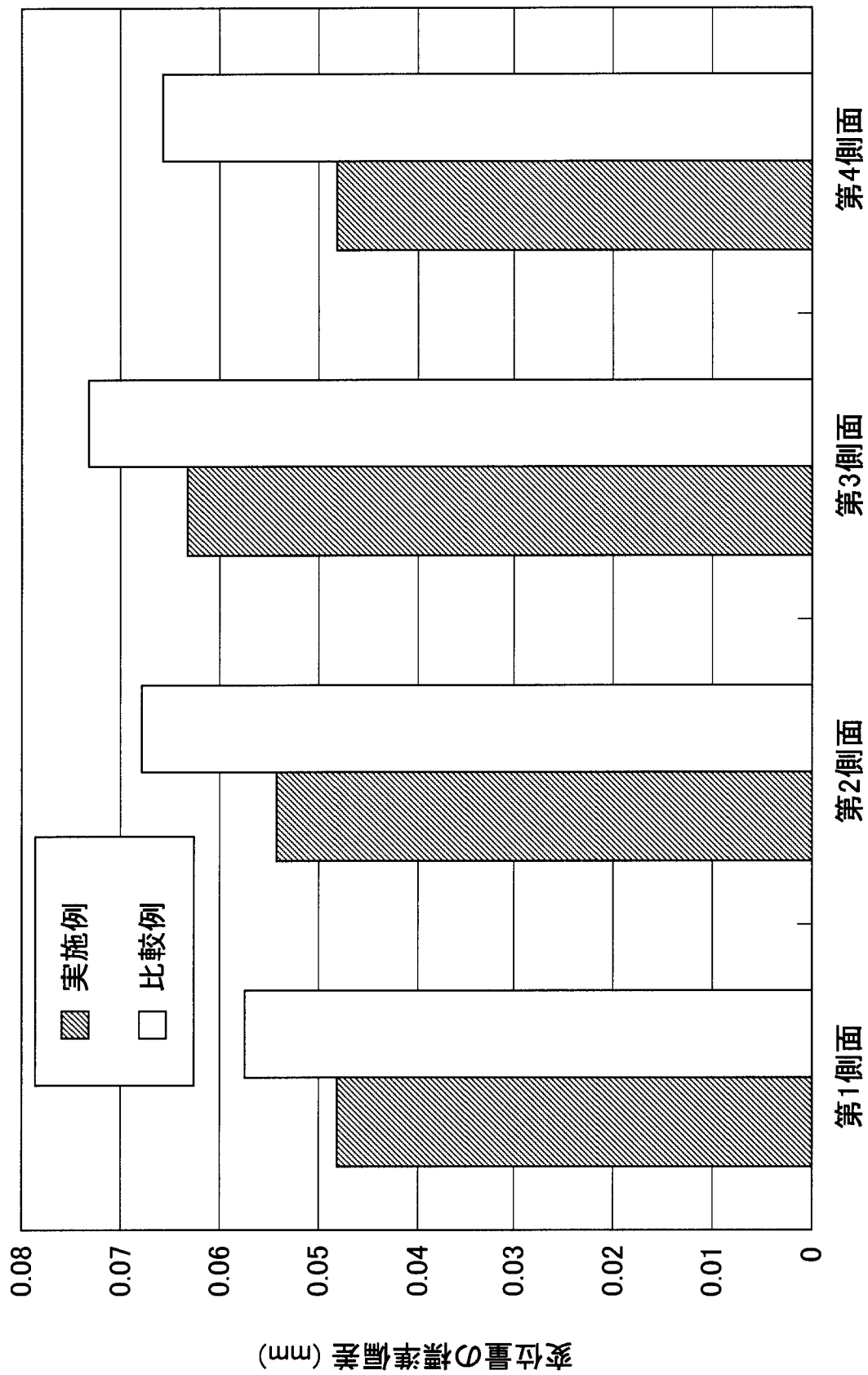
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/04(2006.01) i, B01D53/86(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)

B01J35/04, B01D53/86

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-294584 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 28 November 1989 (28.11.1989), claim 1; page 3, lower left column, line 16 to page 4, upper left column, line 2; page 5, upper right column, lines 10 to 14 & US 4996015 A	1-10
X	WO 2009/141872 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims 1, 3, 14; paragraphs [0033], [0045], [0047] & US 2009/0291255 A1 & EP 2130601 A2	1-10

☐ 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
20 December, 2010 (20.12.10)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2010 (28.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J35/04(2006.01)i, B01D53/86(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 (I P C))

Int.Cl. B01J35/04, B01D53/86

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 請求項の番号
X	JP 1-294584 A (堺化学工業株式会社) 1989.11.28, 請求項1, 第3頁左下欄第16行ー第4頁左上欄第2行, 第5頁右上欄第10行ー第14行 & US 4996015 A	1-10
X	WO 2009/141872 A1 (イビデン株式会社) 2009.11.26, 請求項1, 3, 14, [0033], [0045], [0047] & US 2009/0291255 A1 & EP 2130601 A2	1-10

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

2 0 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

西山 義之

4 G

3 1 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6