



(51) 国際特許分類:
C04B 37/00 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011656

(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 和文 (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).

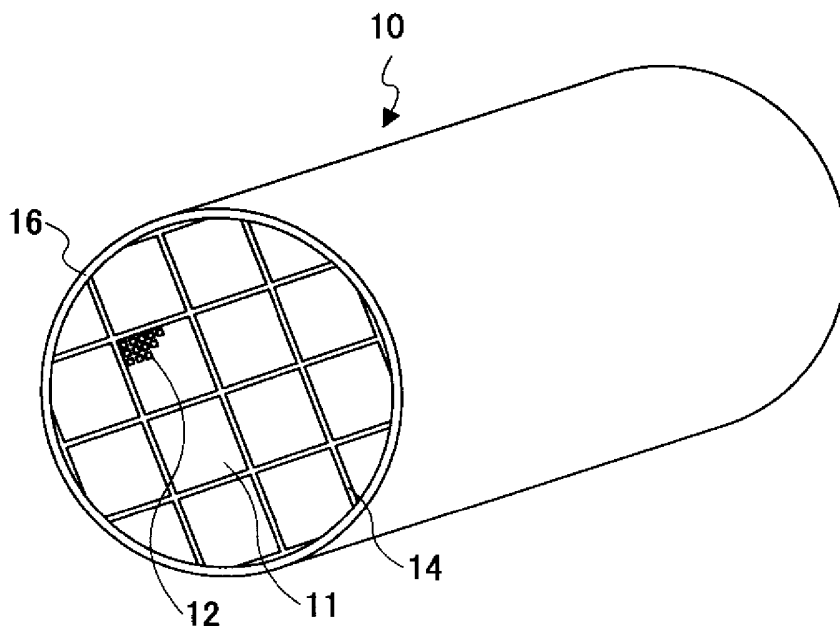
(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿 4 丁目 20 番 3 号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 32 階 Tokyo (JP).

(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,

/ 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 are bound together, with seal material layers in between, and the honeycomb units each have through-holes arranged side-by-side oriented in the longitudinal direction with through-hole wall surfaces in between. The honeycomb units contain at least ceramic particles, and inorganic fibers and/or whiskers. The area of a cross-section of each honeycomb unit orthogonal to the longitudinal direction of the unit is not less than 5 cm^2 and not more than 50 cm^2 , and the thermal conductivity of the seal material layers is in the range of $0.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ - $5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.

(57) 要約: 本発明のハニカム構造体 10 は、多数の貫通孔が貫通孔壁面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、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、 5 cm^2 以上 50 cm^2 以下であり、シール材層の熱伝導率

/ 続葉有 /





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.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, 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),

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。

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] 従来、一般に自動車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金属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およ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NO_x処理のためにNO_x吸蔵剤としてBa等のアルカリ土類金属を担持している。ところで、浄化性能をより向上させるためには、排ガスと触媒貴金属およびNO_x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、貴金属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が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つながらなかったり、圧力損失が高くなりすぎてしまうといった不具合も生じてしまうため、セル形状、セル密度、および壁厚等を工夫している(例えば、特開平10-263416号公報参照)。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ともに押出成形したハニカム構造体が知られている(例えば、特開平5-213681号公報参照)。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、DE4341159号公報参照)。

特許文献1:特開平10-263416号公報

特許文献2: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った。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金属はそれに伴い、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、上述したように、浄化性能をより向上させるためには、排ガスと触媒貴金属およびNO_x吸蔵剤との接触確率を高くすることが必要である。つまり、担体をより高比表面積にして、触媒金属の粒子を小さく、かつより高分散させることが重要であるが、特開平10-263416号公報のようなコー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金属を担持したものでは、排ガスとの接触確率を高くすべく、セル形状、セル密度、および壁厚等を工夫し、触媒担体を高比表面積化したが、それでも十分大きくはなく、そのため、触媒金属が十分高分散されず、熱エージング後の排ガスの浄化性能が不足した。そこで、この不足を補うために、触媒金属を多量に担持することや、触媒担体自身を大型化することで解決しようとしてきた。しかし、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どちらも適当な手段であるとはいえなかった。

- [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ともに押し出し成形する特開平5-213681号公報のハニカム構造体は、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、十分に触媒金属を高分散させることが可能であるが、基材のアルミナ等は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、基材の強度は非常に弱いものであった。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。そのため、単位体積当たりの担体の比表面積を上げるために隔壁を薄くする等の手段を用いるが、そうすることにより、基材の強度はいつそう弱いものとなった。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、およ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。これらを考えると、自動車用として利用した場合、使用時に急激な温度変化による熱応力や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った問題があった。

- [0005] さらに、DE4341159号公報にあ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した場合には、上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った問題があった。
- [0006] さらにハニカム構造体をディーゼル・パティキュレート・フィルタ(DPF)と組み合わせて、ディーゼルエンジンの排ガス浄化装置を構成した場合、ハニカム構造体の熱伝導率が低いため、熱損失が大きく、ハニカム構造体において排ガスとの反応により生じた熱が、後段側のDPFに有効に伝わらないという問題があった。これは微粒子浄化率およびDPFの再生率の低下につながる。
- [0007] 本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、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、さらに熱損失が少なく、均熱性に優れた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、多数の貫通孔が貫通孔壁面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、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 以下であり、シール材層の熱伝導率が $0.1\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}\sim 5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 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熱衝撃や振動に対する強度を高め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、前記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における断面積に対して、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、貫通孔が開口していない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、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、前記無機繊維及び／又はウイスカは、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、前記ハニカムユニットは、前記無機粒子と無機繊維及び／又はウイスカと無機バインダと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、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種以上の成分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、熱損失が少なく、均熱性に優れた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1A]本発明のハニカムユニット11の概念図である。

[図1B]本発明のハニカム構造体10の概念図である。

[図2]本発明のハニカムユニット11の壁面のSEM写真である。

[図3A]ハニカムユニット11を複数接合させた実験例の説明図である。

[図3B]ハニカムユニット11を複数接合させた実験例の説明図である。

[図3C]ハニカムユニット11を複数接合させた実験例の説明図である。

[図3D]ハニカムユニット11を複数接合させた実験例の説明図である。

[図4A]ハニカムユニット11を複数接合させた実験例の説明図である。

[図4B]ハニカムユニット11を複数接合させた実験例の説明図である。

[図4C]ハニカムユニット11を複数接合させた実験例の説明図である。

[図5A]振動装置20の正面図である。

[図5B]振動装置20の側面図である。

[図6]圧力損失測定装置40の説明図である。

[図7]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表す図である。

[図8]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9]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] 10 ハニカム構造体
- 11 ハニカムユニット
- 12 貫通孔
- 13 外面
- 14 シール材層
- 16 コーティング材層
- 20 振動装置
- 21 金属ケーシング
- 22 台座
- 23 固定具
- 24 ネジ
- 40 圧力損失測定装置

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1Bに示すように、多数の貫通孔が貫通孔壁面

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、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／又はウイスカを含有し、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 以下であり、シール材層の熱伝導率が $0.1\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}\sim 5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ であることを特徴とする。

[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ついた場合にもそれぞれのハニカムユニットあたりにつく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可能とな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防ぎ、さらにハニカム構造体のフレームとしての役割をも担い、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なると考えられる。ハニカムユニットの大きさは、貫通孔に対し直交する断面の面積(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断面積が大きくなるため触媒を担持する比表面積が相対的に小さくなるとともに、圧力損失が相対的に大きくなってしまい、断面積が 50cm^2 を超えると、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、ユニットの断面積は $5\sim 50\text{cm}^2$ の範囲としたことで、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] またこのハニカム構造体では、シール材層の熱伝導率が $0.1\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}\sim 5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ の範囲にあり、良好な熱伝導性が得られる。従って、本ハニカム構造体とDPF(ディ

ーゼルパティキュレートフィルタ)により排ガス浄化装置を構成した場合、ハニカム構造体位置での熱損失が少なく、後段側に設置される微粒子捕獲用DPFに効率的に熱が伝わり、DPFの再生率が向上するという利点を得られる。なお、シール材層の熱伝導率が、 $0.1\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 未満では、シール材層が熱抵抗となり、ハニカム構造体の熱伝導性が阻害される。一方熱伝導率が $5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ を超えると、ガス浄化性や耐熱性が損なわれる恐れがある。従ってシール材層の熱伝導率は、 $0.1\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}\sim 5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ の範囲であることが好ましい。シール材層の熱伝導率は、セラミック粒子、無機繊維、添加剤の種類、大きさ、配合比等を変えることにより調整できる。

[0024] また、前記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における断面積に対して、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。この割合が85%未満ではシール材層の断面積が大きくなり、ハニカムユニットの総断面積が減るので、触媒を担持する比表面積が相対的に小さくなるとともに、圧力損失が相対的に大きくなってしまうからである。また、この割合が90%以上では、より圧力損失を小さくすることができる。

[0025] 本発明のハニカム構造体において、貫通孔が開口していない外周面を覆うコーティング材層を備えていてもよい。こうすれば、外周面を保護して強度を高めることができる。

[0026] ハニカムユニットを接合したハニカム構造体の形状は、特に限定されるものではないが、任意の形状、大きさのものであってよく、例えば、円柱状、角柱状又は楕円柱状のものであってもよい。

[0027] 本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニットに含まれる無機繊維及び／又はウイ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／又はウイ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などを起こしやすくなり成型性が悪くなることがあり、また、押出成形などの成型時に無機繊維及び／又はウイスカが折れ長さにばらつきが生じ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／又はウイ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。

[0028] 本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニットに含まれるセラミック粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭化珪素、窒化珪素、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選ばれる1種以上が挙げられ、このうちアルミナが好ましい。

[0029] 本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニットに含まれる無機繊維及び／又はウイスカとしては、特に限定されるものではないが、アルミナ、シリカ、炭化珪素、シリカアルミナ、ホウ酸アルミニウム、ガラス及びチタン酸カリウムから選ばれる1種以上が挙げられる。

[0030] 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%が好ましく、30～90重量%がより好ましく、40～80重量%が更に好ましく、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%未満では比表面積向上に寄与するセラミック粒子の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体としての比表面積が小さく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り、90重量%を超えると強度向上に寄与する無機繊維及び／又はウイスカの量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体の強度が低下する。

[0031] ハニカム構造体に含まれる無機繊維及び／又はウイスカの量は、3～70重量%が好ましく、3～50重量%がより好ましく、5～40重量%が更に好ましく、8～30重量%が最も好ましい。無機繊維及び／又はウイスカの含有量が3重量%未満ではハニカム構造体の強度が低下し、50重量%を超えると比表面積向上に寄与するセラミック粒子の量が相対的に少なくなるため、ハニカム構造体としての比表面積が小さく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。

[0032] 本発明のハニカム構造体において、ハニカムユニットは、更に無機バインダを含んで製造されてもよい。こうすれば、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。ハニカム構造体に含まれる無機バインダとしては、特に限定されるものではないが、例えば無機ゾルや粘土系バインダなどが挙げられる。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、チタニアゾル及び水ガラス

などから選ばれる1種以上が挙げられる。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)などから選ばれる1種以上等が挙げられる。ハニカム構造体の原料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悪くなる。

[0033] ハニカムユニットの形状は、特に限定されるものではないが、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、貫通孔に対して直交する面の断面(単に断面とする。以下同じ。)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1A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を有さない外面13を有する。貫通孔12同士の間の壁厚は、特に限定されるものではないが、0.05～0.35mmの範囲が好ましく、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し、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侵透しないため、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、触媒性能が低下してしまうからである。また、単位断面積あたりの貫通孔の数は、15.5～186個/cm²(100～1200psi)が好ましく、46.5～170.5個/cm²(300～1100psi)がより好ましく、62.0～155個/cm²(400～1000psi)が最も好ましい。貫通孔の数が15.5個/cm²未満では、ハニカムユニット内部の排ガスと接触する壁の面積が小さくなり、186個/cm²を超えると、圧力損失も高くなるし、ハニカムユニットの作製が困難になるためである。

[0034] ハニカムユニットに形成される貫通孔の形状は、特に限定されるものではないが、断面を略三角形や略六角形としてもよい。

[0035] ハニカム構造体を構成させるハニカムユニットの大きさとしては、断面積が5～50cm²となるものが好ましいが、6～40cm²となるものがより好ましく、8～30cm²が最も好ましい。断面積が5～50cm²の範囲であると、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させることが可能になる。このことによって、ハニカム構造体の単位

体積あたり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ともに、熱衝撃や振動など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。なお、圧力損失が小さくなることから断面面積は 5cm^2 以上であることが好ましい。また、単位体積あたりの比表面積は、後述の式(1)によって求めることができる。

[0036] 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／又はウイスカ並びに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、これらのほかに有機バインダ、分散媒及び成形助剤を成形性にあわせて適宜加えてもよい。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、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂から選ばれる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、セラミック粒子、無機繊維及び／又はウイスカ、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。分散媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、有機溶媒（ベンゼンなど）及びアルコール（メタノールなど）などを挙げることができる。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、脂肪酸石鹼及びポリアルコールを挙げることができる。

[0037] 原料ペーストは、特に限定されるものではないが、混合・混練することが好ましく、例えば、ミキサーや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よい。原料ペーストを成型する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、押出成形などによって貫通孔を有する形状に成形することが好ましい。

[0038] 次に、得られた成形体は、乾燥することが好ましい。乾燥に用いる乾燥機は、特に限定されるものではないが、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機などが挙げられる。また、得られた成形体は、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が、おおよそ 400°C 、2hrが好ましい。更に、得られた成形体は、焼成することが好ましい。焼成条件としては、特に限定されるものでは

ないが、600～1200℃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などの焼結が進行せずハニカム構造体としての強度が低くなり、1200℃を超えるとセラミック粒子などの焼結が進行しすぎて単位体積あたりの比表面積が小さくなり、担持させる触媒成分を十分に高分散させることができなくなるためである。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。

[0039] 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。シール材としては、特に限定されるものではないが、例えば、無機バインダとセラミック粒子を混ぜたものや、無機バインダと無機繊維を混ぜたものや、無機バインダとセラミック粒子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、これらのシール材に有機バインダを加えたものとしてもよい。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、エチルセルロース及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。

[0040] ハニカムユニットを接合させるシール材層の厚さは、0.3～2mmが好ましい。シール材層の厚さが0.3mm未満では十分な接合強度が得られないおそれがあるためである。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、2mmを超えると、ハニカム構造体の単位体積あたりの比表面積が低下するため、触媒成分を担持した際に十分に高分散させることができなくなる。また、シール材層の厚さが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、ハニカム触媒として使用する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、大きさにあわせて、適宜切断・研磨などしてもよい。

[0041] ハニカム構造体の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。こうすれば、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、特に限定されるものではないが、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おそれがあり、2mmを超えると、ハニカム構造体としての単位体積あたりの比表面積が低下してしまい触媒成分を担持した際に十分に高分散させることができなくなる。

[0042] 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(但し、コーティング材層を設けた場合は、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。こうすれば、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などには、脱脂除去させることができるからである。仮焼する条件は、含まれる有機物の種類や量によって適宜決めてもよいが、おおよそ700℃で2hr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1B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のち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1B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。

[0043] 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。ハニカム構造体を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には、このハニカム構造体は、炭化珪素等のセラミックハニカム構造からなり、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)と併用される。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を前段側に設置しても、後段側に設置しても良い。前段側に設置した場合、本発明のハニカム構造体のシール材層の熱伝導率は十分に高いため、ハニカム構造体において発熱により生じた熱を、少ない熱損失で、後段側のDPFに有効に伝えることができる。従って、DPFの再生時に均一な昇温を生じさせることができ、DPFの再生率が向上す

る。また、後段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、更に、DPFにて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、上述の技術背景に記載した用途などについて利用することができるのは勿論、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など）にも特に限定されずに利用することができる。

- [0044] 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。触媒成分としては、特に限定されるものではないが、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、酸化物などであってもよい。貴金属としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウムから選ばれる1種以上が挙げられ、アルカリ金属としては、例えば、カリウム、ナトリウムなどから選ばれる1種以上が挙げられ、アルカリ土類金属としては、例えば、バリウムなどの化合物が挙げられ、酸化物としては、ペロブスカイト($\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{MnO}_3$ など)及び CeO_2 などが挙げられる。得られたハニカム触媒は、特に限定されるものではないが、例えば自動車の排ガス浄化用のいわゆる三元触媒や NO_x 吸蔵触媒として用いることができる。なお、触媒成分の担持は、特に限定されるものではないが、ハニカム構造体を作製した後に担持させてもよいし、原料のセラミック粒子の段階で担持させてもよい。触媒成分の担持方法は、特に限定されるものではないが、例えば含浸法などによって行ってもよい。

実施例

- [0045] 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例を、実験例として説明するが、本発明はこれら実験例に何ら限定されることはない。

[0046] [実験例1]

まず、 γ アルミナ粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、)40重量%、シリカーアルミナ繊維(平均繊維径 $10\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 、アスペクト比10)10重量%、シリカゾル(固体濃度30重量%)50重量%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ズ6重量部、可塑剤及び潤滑剤を少量加えて更に混合・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。

[0047] 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2hr保持して脱脂した。その後、800℃で2hr保持して焼成を行い、角柱状(34.3mm×34.3mm×150mm)、セル密度が93個/cm²(600cps)、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。このハニカムユニット11の壁面の電子顕微鏡(SEM)写真を図2に示す。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。

[0048] 次に、 γ アルミナ粒子(平均粒径2 μ m) 29重量%、シリカアルミナ繊維(平均繊維径10 μ m、平均繊維長100 μ m) 7重量%、シリカゾル(固体濃度30重量%) 34重量%、カルボキシメチルセルロース5重量%及び水25重量%を混合し耐熱性のシール材ペーストとした。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3Aに示す。この接合体は、上述したハニカムユニット11の外表面13にシール材層14の厚さが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对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、貫通孔を有し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2hr保持してシール材層及びコーティング材層の脱脂を行い、円柱状(直径143.8 mm ϕ ×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のセラミック粒子成分、ユニット形状、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。)、シール材層面積割合(ハニカム構造体の断面積に対するシール材層及びコーティング材層の総断面積の占める割合をいう。以下同じ。)などの各数値等をまとめたものを表1に示す。

[0049] [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
		cm	cm ²	%	%
実験例1	アルミナ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5
実験例2	アルミナ	2.00cm角	4.0	89.7	10.3
実験例3	アルミナ	2.24cm角	5.0	90.2	9.8
実験例4	アルミナ	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1
実験例5	アルミナ	7.10cm角	50.0	95.5	4.5
実験例6	アルミナ	7.41cm角	55.0	95.6	4.4
実験例7	アルミナ	一体物	162.0	100.0	0
実験例8	チタニア	3.43cm角	11.8	93.5	6.5
実験例9	チタニア	2.00cm角	4.0	89.7	10.3
実験例10	チタニア	2.24cm角	5.0	90.2	9.8
実験例11	チタニア	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1
実験例12	チタニア	7.10cm角	50.0	95.5	4.5
実験例13	チタニア	7.41cm角	55.0	95.6	4.4
実験例14	チタニア	一体物	162.0	100.0	0
実験例15	シリカ	3.43cm角	11.8	93.5	6.5
実験例16	シリカ	2.00cm角	4.0	89.7	10.3
実験例17	シリカ	2.24cm角	5.0	90.2	9.8
実験例18	シリカ	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1
実験例19	シリカ	7.10cm角	50.0	95.5	4.5
実験例20	シリカ	7.41cm角	55.0	95.6	4.4
実験例21	シリカ	一体物	162.0	100.0	0
実験例22	ジルコニア	3.43cm角	11.8	93.5	6.5
実験例23	ジルコニア	2.00cm角	4.0	89.7	10.3
実験例24	ジルコニア	2.24cm角	5.0	90.2	9.8
実験例25	ジルコニア	7.09cm扇	39.5	96.9	3.1
実験例26	ジルコニア	7.10cm角	50.0	95.5	4.5
実験例27	ジルコニア	7.41cm角	55.0	95.6	4.4
実験例28	ジルコニア	一体物	162.0	100.0	0
実験例29	コーゼライト +アルミナ	一体物	162.0	100.0	0

1) 無機繊維 = シリカーアルミナ繊維 (径10 μ m, 長100 μ m, アスペクト比10)

2) コーティング材層の面積を含む

この表1には後述する実験例2～29に関する内容もまとめて示す。表1に示したすべてのサンプルは、無機繊維がシリカアルミナ繊維(平均繊維径 $10\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 、アスペクト比10)であり、無機バインダがシリカゾル(固体濃度30重量%)のものである。また、後述する実験例30～34の無機繊維(種類、径、長さ、アスペクト比、粒径)、ユニット形状及びユニット断面積などの各数値等をまとめたものを表2に示す。

[0050] [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	cm	cm ²
		μ m	μ m			
実験例1	シリカアルミナ繊維	10	100	10	3.43cm角	11.8
実験例30	シリカアルミナ繊維	5	50	10	3.43cm角	11.8
実験例31	シリカアルミナ繊維	10	20	2	3.43cm角	11.8
実験例32	シリカアルミナ繊維	10	5000	500	3.43cm角	11.8
実験例33	シリカアルミナ繊維	10	10000	1000	3.43cm角	11.8
実験例34	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%

表2に示したすべてのサンプルは、セラミック粒子が γ アルミナ粒子であり、無機バインダがシリカゾル(固体濃度30重量%)であり、ユニット面積割合が93.5%、シール材層面積割合が6.5%のものである。また、後述する実験例44～51のハニカム構造体10の無機バインダの種類、ユニット断面積、シール材層の厚さ、ユニット面積割合、シール材層面積割合及びハニカムユニット11の焼成温度の各数値等をまとめたものを表3に示す。

[0051] [表3]

サンプル ¹⁾	無機バインダ 種類	ユニット	シール材層	ユニット	シール材層 ²⁾	焼成 温度
		断面積	厚さ	面積割合	面積割合	
		cm ²	mm	%	%	°C
実験例44	シリカゾル	11.8	2.0	89.3	10.7	800
実験例45	シリカゾル	11.8	3.0	84.8	15.2	800
実験例46	シリカゾル	5.0	2.0	83.5	16.5	800
実験例47	シリカゾル	5.0	1.5	86.8	13.2	800
実験例48	アルミナゾル	11.8	1.0	93.5	6.5	800
実験例49	セピオライト	11.8	1.0	93.5	6.5	800
実験例50	アタパルジャイト	11.8	1.0	93.5	6.5	800
実験例51	—	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 = シリカーアルミナ繊維 (径10 μ m, 長100 μ m, アスペクト比10)

2) コーティング材層の面積を含む

表3に示したすべてのサンプルは、セラミック粒子が γ アルミナ粒子 (平均粒径2 μ m) であり、無機繊維がシリカーアルミナ繊維 (平均繊維径10 μ m、平均繊維長100 μ m、アスペクト比10) である。

[0052] [実験例2～7]

表1に示す形状となるようにハニカムユニットを作製したほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。実験例2、3、4の接合体の形状をそれぞれ図3B、C、Dに示し、実験例5、6、7の接合体の形状をそれぞれ図4A、B、Cに示す。実験例7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。

[0053] [実験例1-A～1-E]

シール材層の熱伝導率を0.05～5.0W/mKまで変化させたハニカム構造体を作製した (実験例1-A～1-E)。熱伝導率は、セラミック粒子の材質と配合比、無機繊維の材質と配合比および添加剤の配合比を変えたシール材ペーストを用いて調整した。なお実験例1-A～1-Eにおいて、ハニカムユニットの組成、形状等、シー

ル材以外の調製方法は、実験例1と同様である。実験例1-A～1-Eのシール材ペーストに用いた成分混合比、およびこれらのシール材ペーストを用いて調製したシール材の熱伝導率を表4に示す。

[0054] [表4]

サンプル	セラミック粒子			無機繊維			添加材				熱伝導率 W/mK
	γ - アルミナ 粒子 (粒子径 2 μ m)	SiC 粒子 (粒子径 30 μ m)	SiC 粒子 (粒子径 0.5 μ m)	シリカ- アルミナ繊維 (繊維径 10 μ m, 繊維長 100 μ m)	アルミナ 繊維 (繊維径 10 μ m, 繊維長 100 μ m)	SiC 繊維 (繊維径 10 μ m, 繊維長 100 μ m)	シカゾル (固体 濃度 30%)	アクリル (粒子径 20 μ m)	CMC	水	
実験例1	29	-	-	7	-	-	34	-	5	25	0.1
実験例1-A	17	-	-	3	-	-	30	20	5	25	0.05
実験例1-B	29	-	-	7	-	-	34	-	5	25	0.1
実験例1-C	29	-	-	7	-	-	34	-	5	25	0.1
実験例1-D	-	-	29	-	7	-	34	-	5	25	1.0
実験例1-E	-	20	9	-	-	7	34	-	5	25	5.0

なお、本実験例の多孔質ハニカム構造体は、DPFと併用して後述の再生試験に供するため、ハニカムユニットの段階で、予め白金量を2g/Lとなるように担持させている。白金は、ハニカムユニットを硝酸白金溶液に含浸させ、600℃で1hr保持することにより担持させた。

[0055] [実験例8～14]

セラミック粒子をチタニア粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$)とし、表1に示す形状となるようにハニカムユニットを作製したほかは実験例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をチタニア粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$)としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例8～11の接合体の形状はそれぞれ図3A～Dのものと同様であり、実験例12～14の接合体の形状は、それぞれ図4A～Cのものと同様である。また、実験例14は、ハニカム構造体10を一体成形したものである。

[0056] [実験例15～21]

セラミック粒子をシリカ粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$)とし、表1に示す形状となるようにハニカムユニットを作製したほかは実験例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をシリカ粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$)としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例15～18の接合体の形状はそれぞれ図3A～Dのものと同様であり、実験例19～21の接合体の形状は、それぞれ図4A～Cのものと同様である。また、実験例21は、ハニカム構造体10を一体成形したものである。

[0057] [実験例22～28]

セラミック粒子をジルコニア粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$)とし、表1に示す形状となるようにハニカムユニットを作製したほかは実験例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をジルコニア粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$)としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例22～25の接合体の形状はそれぞれ図3A～Dのものと同様であり、実験例26～28の接合体の形状は、それぞれ図4A～Cのものと同様である。また、実験例28は、ハニカム構造体10を一体成形したものである。

[0058] [実験例29]

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143.8mmφ×長さ150mm)のコージェライトハニカム構造体10を実験例29とした。なお、セル形状は六角形であり、セル密度は、62個/cm²(400cps)、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4Cのものと同様である。

[0059] [実験例30～34]

無機繊維として表2に示す形状のシリカーアルミナ繊維を用いたほかは実験例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ーアルミナ繊維をハニカムユニットと同じシリカーアルミナ繊維としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例30～34の接合体の形状は、図3Aのものと同様である。

[0060] [実験例44～47]

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さを変更したほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。なお、実験例44～45の接合体の形状は、図3Aのものと同様であり、実験例46～47の接合体の形状は、図3Cのものと同様である。

[0061] [実験例48]

表3に示すように、無機バインダをアルミナゾル(固体濃度30重量%)としたほかは実験例1と同様にしてハニカム構造体10を作製した。

[0062] [実験例49～50]

表3に示すように、無機バインダをセピオライト及びアタパルジャイトとしてハニカムユニットを作製したほかは実験例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2 μ m、)40重量%、シリカーアルミナ繊維(平均繊維径10 μ m、平均繊維長100 μ m、アスペクト比10)10重量%、無機バインダ15重量%及び水35重量%を混合し、実験例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、実験例1と同様にこ

の接合体を切断し、コーティング材層16を形成させ、円柱状(直径143.8mm ϕ × 長さ150mm)のハニカム構造体10を得た。

[0063] [実験例51]

表3に示すように、無機バインダを混合しないでハニカムユニットを作製したほかは実験例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2 μ m,)50重量%、シリカーアルミナ繊維(平均繊維径10 μ m、平均繊維長100 μ m、アスペクト比10)15重量%及び水35重量%を混合し、実験例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、実験例1と同様にこの接合体を切断し、コーティング材層16を形成させ、円柱状(直径143.8mm ϕ × 長さ150mm)のハニカム構造体10を得た。

[0064] [比表面積測定]

実験例1～51および実験例1-A～1-Eのハニカムユニット11の比表面積測定を行った。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し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の単位重量あたりの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(島津製作所製MicromeriticsフローソーブII-2300)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 ϕ × 高さ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、次式(1)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あたりの比表面積のことをいう。

[0065]
$$S(\text{m}^2/\text{L}) = (A/100) \times B \times C; \text{式(1)}$$

[熱衝撃・振動繰返し試験]

実験例1～51および実験例1-A～1-Eのハニカム構造体の熱衝撃・振動繰返し試験を行った。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(三菱化

学製マフテック、46.5cm×15cm、厚さ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5Aに振動試験に用いた振動装置20の正面図を、図5B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10hr、室温、振動方向Z軸方向(上下)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回繰り返す、試験前のハニカム構造体の重量 T_0 と試験後の重量 T_i を測定し、次式(2)を用いて重量減少率 G を求めた。

[0066] $G(\text{重量}\%) = 100 \times (T_0 - T_i) / T_0$; 式(2)

[圧力損失測定]

実験例1～51および実験例1-A～1-Eのハニカム構造体の圧力損失測定を行った。圧力損失測定装置40を図6に示す。測定方法は、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入れて配置し、ハニカム構造体の前後に圧力計を取り付けた。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。

[0067] [フィルタ再生試験]

実験例1～3、5、6および実験例1-A～1-Eのハニカム構造体とSiC製のDPF(ディーゼルパティキュレートフィルタ)を組み合わせる排ガス浄化試験体を構成し、DPFの再生評価を行った。試験体は、エンジンの排気管の流入側にハニカム構造体(直径144mm×長さ150mm)を設置し、そこから流出側に5mmの位置に直径144mm×長さ150mmのDPFを設置して構成した。まずエンジンを回転数3000rpm、トルク50Nmの条件で運転させ、DPFに20gのスートを捕集させた。次に、スートを燃焼させるため、エンジンの運転をポストインジェクション方式に切り替え、7分間運転した。スートを燃焼させる前と燃焼後のDPFの重量変化から、再生率を求めた(スート

が全部燃焼すると、再生率は100%となる)。

[0068] [実験結果]

実験例1～29及び実験例44～47のセラミック粒子成分、ユニット断面積、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、ハニカムユニットの断面積を横軸とし熱衝撃・振動繰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図7に示し、ユニット面積割合を横軸とし熱衝撃・振動繰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図8に示す。

[0069] [表5]

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	シール材 層熱 伝導率	熱衝撃・ 振動試験 の減少率G	圧力 損失	再生率
		cm ²	%	m ² /L	m ² /L	W/mK	重量%	kPa	%
実験例1	アルミナ	11.8	93.5	42000	39270	0.1	0	2.4	85
実験例2	アルミナ	4.0	89.7	42000	37674	0.1	0	2.8	75
実験例3	アルミナ	5.0	90.2	42000	37884	0.1	0	2.5	80
実験例4	アルミナ	39.5	96.9	42000	40698	-	5	2.2	-
実験例5	アルミナ	50.0	95.5	42000	40110	0.1	3	2.3	87
実験例6	アルミナ	55.0	95.6	42000	40152	0.1	52	2.3	87
実験例7	アルミナ	162.0	100.0	42000	42000	-	70	2.1	-
実験例1-A	チタニア	11.8	93.5	42000	39270	0.05	7	2.4	53
実験例1-B	チタニア	11.8	96.5	42000	40530	0.1	5	2.3	87
実験例1-C	チタニア	11.8	89.3	42000	37506	0.1	0	2.5	82
実験例1-D	チタニア	11.8	93.5	42000	39270	1.0	0	2.4	90
実験例1-E	チタニア	11.8	93.5	42000	39270	5.0	0	2.4	92
実験例8	チタニア	11.8	93.5	38000	35530	-	0	2.4	-
実験例9	チタニア	4.0	89.7	38000	34086	-	0	2.8	-
実験例10	チタニア	5.0	90.2	38000	34276	-	0	2.5	-
実験例11	チタニア	39.5	96.9	38000	36822	-	7	2.2	-
実験例12	チタニア	50.0	95.5	38000	36290	-	5	2.3	-
実験例13	チタニア	55.0	95.6	38000	36328	-	63	2.3	-
実験例14	チタニア	162.0	100.0	38000	38000	-	90	2.1	-
実験例15	シリカ	11.8	93.5	41000	38335	-	0	2.4	-
実験例16	シリカ	4.0	89.7	41000	36777	-	0	2.8	-
実験例17	シリカ	5.0	90.2	41000	36982	-	0	2.5	-
実験例18	シリカ	39.5	96.9	41000	39729	-	4	2.2	-
実験例19	シリカ	50.0	95.5	41000	39155	-	3	2.3	-
実験例20	シリカ	55.0	95.6	41000	39196	-	42	2.3	-
実験例21	シリカ	162.0	100.0	41000	41000	-	65	2.1	-
実験例22	ジルコニア	11.8	93.5	41500	38803	-	0	2.4	-
実験例23	ジルコニア	4.0	89.7	41500	37226	-	0	2.8	-
実験例24	ジルコニア	5.0	90.2	41500	37433	-	0	2.5	-
実験例25	ジルコニア	39.5	96.9	41500	40214	-	5	2.2	-
実験例26	ジルコニア	50.0	95.5	41500	39633	-	3	2.3	-
実験例27	ジルコニア	55.0	95.6	41500	39674	-	57	2.3	-
実験例28	ジルコニア	162.0	100.0	41500	41500	-	83	2.1	-
実験例29	コーージェライト +アルミナ	162.0	100.0	25000	25000	-	0	2.9	-
実験例44	アルミナ	11.8	89.3	42000	37506	-	0	3.1	-
実験例45	アルミナ	11.8	84.8	42000	35616	-	0	4.3	-
実験例46	アルミナ	5.0	83.5	42000	35070	-	0	4.4	-
実験例47	アルミナ	5.0	86.8	42000	36456	-	0	3.3	-

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

表5及び図7に示した実験例1～29及び実験例44～47の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 $5\sim 50\text{cm}^2$ の範囲とすれば、ハニカム構造体の単位体積あたり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った。また、図8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 50cm^2 以下の範囲とし、ユニット面積割合を85%以上とすれば、ハニカム構造体の単位体積あたり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った。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。

[0070] 再生試験の結果を表5に示す。この表から、ユニット断面積が 5cm^2 以上 50cm^2 以下であって、シール材層の熱伝導率が $0.1\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}\sim 5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ の範囲にあるときに、フィルタの再生率は高くなることがわかった。

[0071] 次に、無機繊維のアスペクト比を変化させた実験例1, 30～34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6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9に示す。

[0072] [表6]

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
実験例1	10	100	10	42000	39270	0	2.4
実験例30	5	50	10	42000	39270	2	2.4
実験例31	10	20	2	42000	39270	8	2.4
実験例32	10	5000	500	42000	39270	4	2.4
実験例33	10	10000	1000	42000	39270	6	2.4
実験例34	10	20000	2000	42000	39270	25	2.4

※ セラミック粒子 = γ アルミナ粒子

この結果より無機繊維のアスペクト比が2～1000の範囲のときに熱衝撃・振動に対する十分な強度が得られることがわかった。

[0073] 次に、無機バインダの種類を変えてハニカムユニット11を作製した実験例48～50及び無機バインダを混合せずに作製した実験例51につき、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7に示す。

[0074] [表7]

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	%	°C	m ² /L	m ² /L	重量%	kPa
実験例48	アルミナゾル	93.5	800	42000	39270	0	2.4
実験例49	セピオライト	93.5	800	42000	39270	0	2.4
実験例50	アタパルジャイト	93.5	800	42000	39270	0	2.4
実験例51	—	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 = シリカーアルミナ繊維 (径10 μ m, 長100 μ m, 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った。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った。また、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の単位体積あたり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った。

産業上の利用可能性

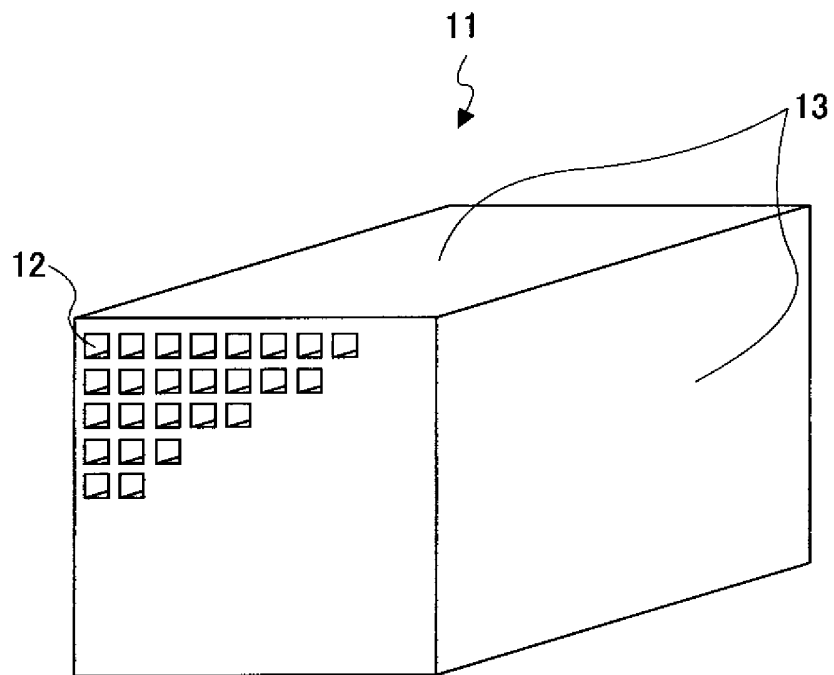
[0075] 本発明は、車両の排ガス浄化用の触媒担体や、気体成分や液体成分を吸着させる吸着材などに利用可能である。

請求の範囲

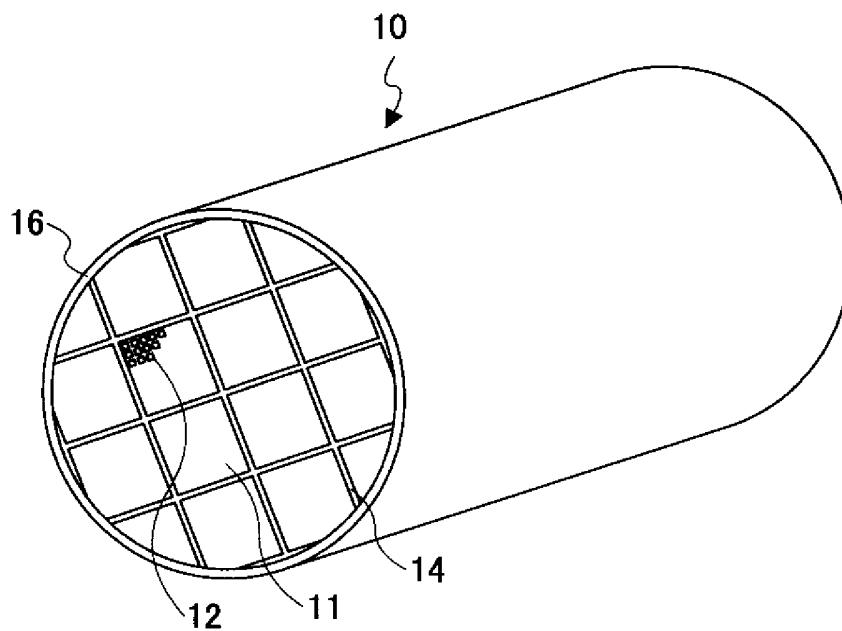
- [1] 多数の貫通孔が貫通孔壁面を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニットがシール材層を介して、複数個結束されたハニカム構造体であって、
前記ハニカムユニットは、少なくともセラミック粒子と、無機繊維及び／又はウイスカを含有し、前記ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面における断面積が、 5cm^2 以上 50cm^2 以下であり、
シール材層の熱伝導率が $0.1\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}\sim 5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ である、ハニカム構造体。
- [2] 前記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における断面積に対して、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の総和が占める割合は、85%以上である、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のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [5] 前記無機繊維及び／又はウイスカは、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカーアルミナ、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、前記無機粒子と、前記無機繊維及び／又はウイスカと、無機バインダと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種以上の成分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のいずれかに記載のハニカム構造体。

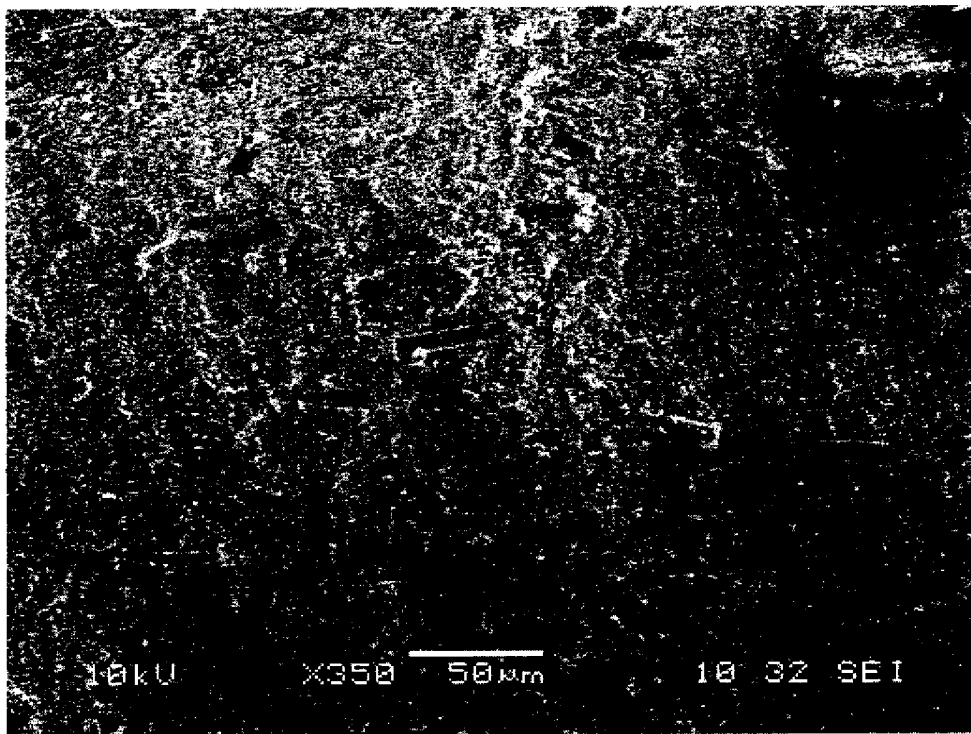
[図1A]



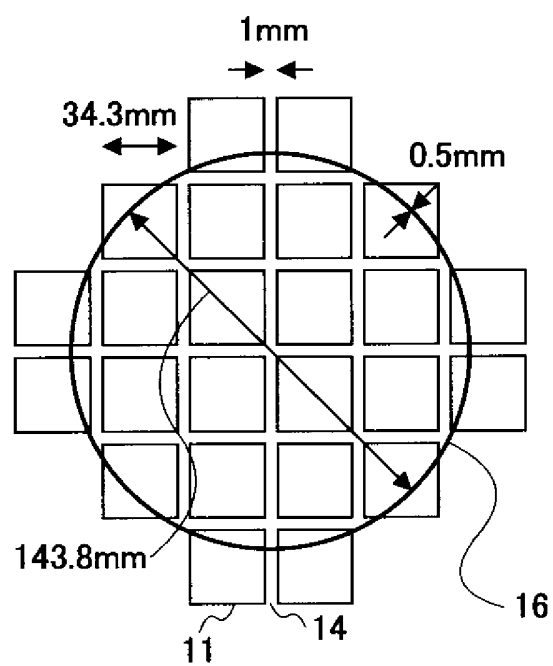
[図1B]



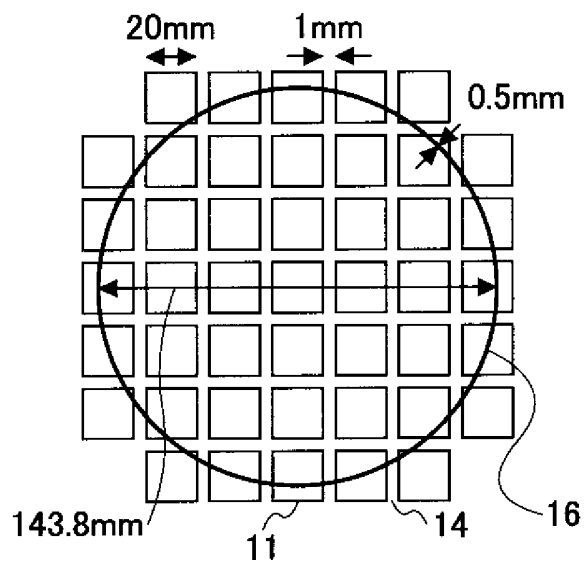
[図2]



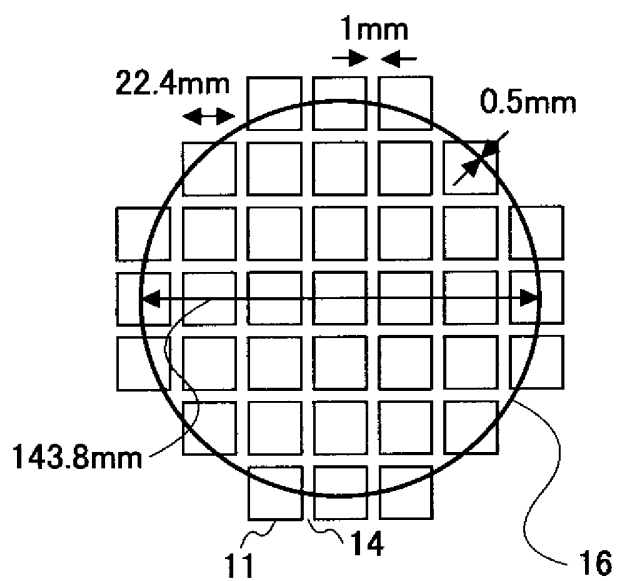
[図3A]



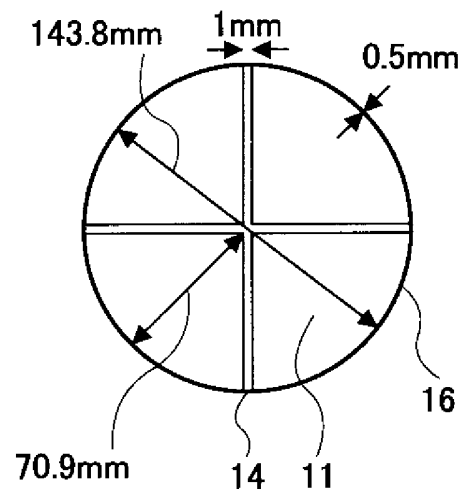
[図3B]



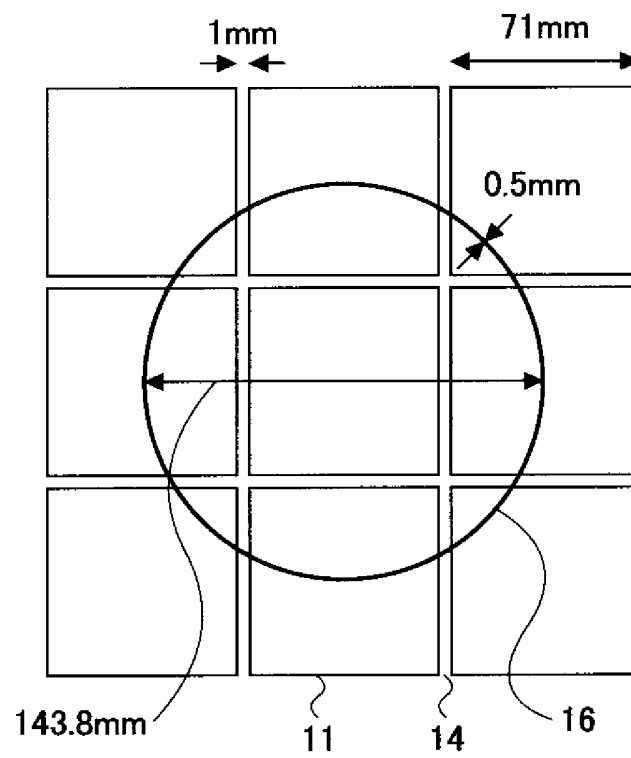
[図3C]



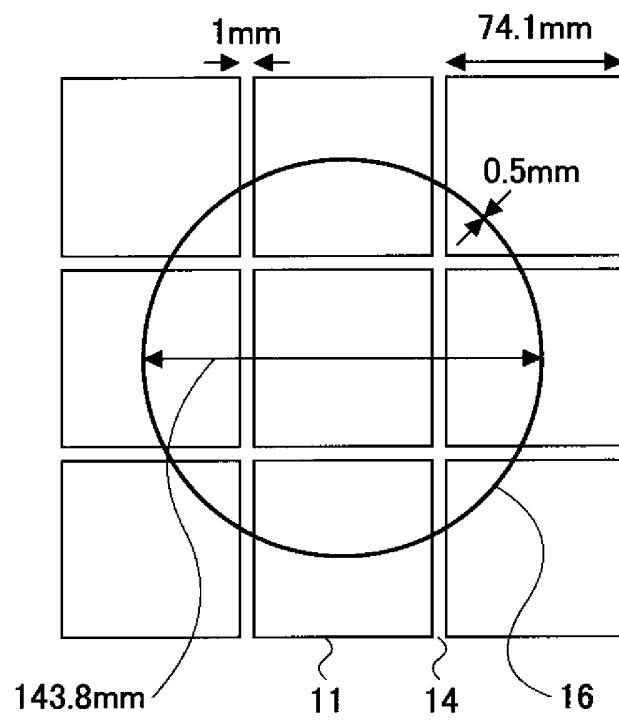
[図3D]



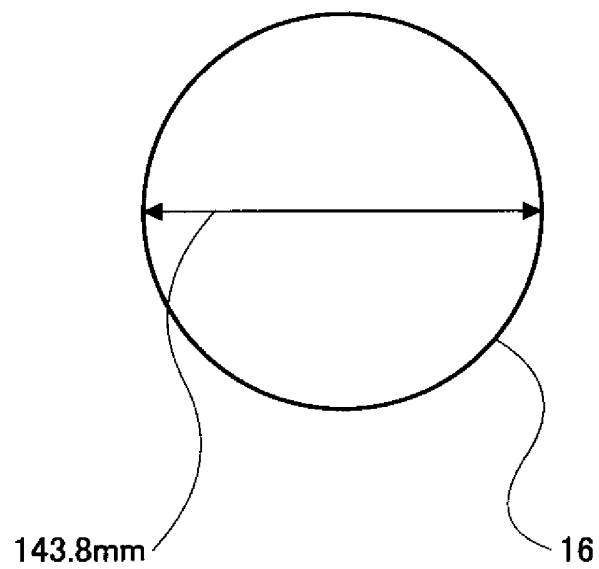
[図4A]



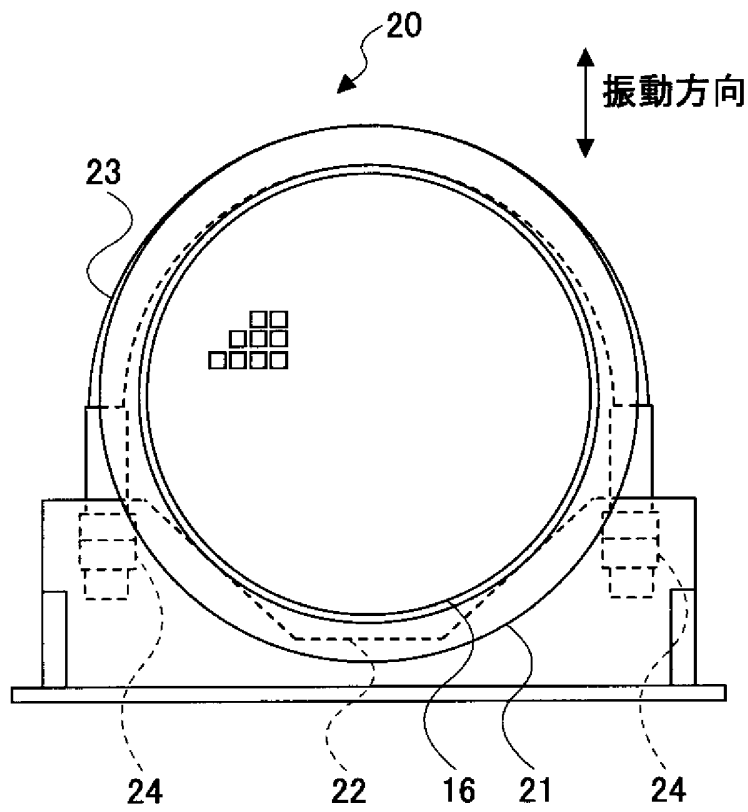
[図4B]



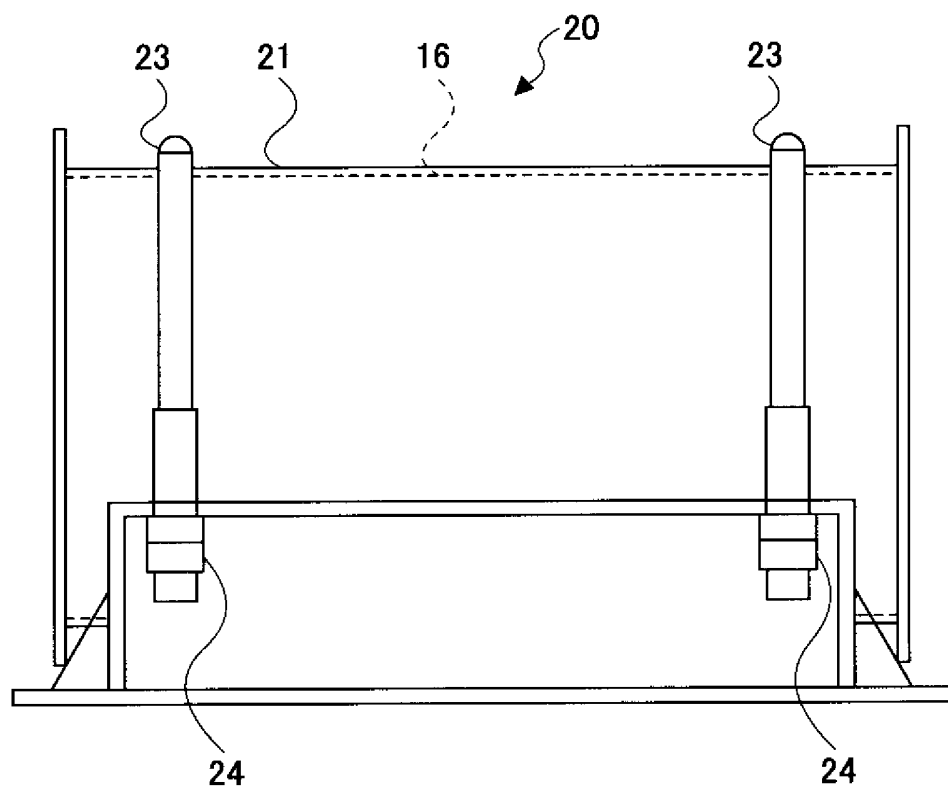
[図4C]



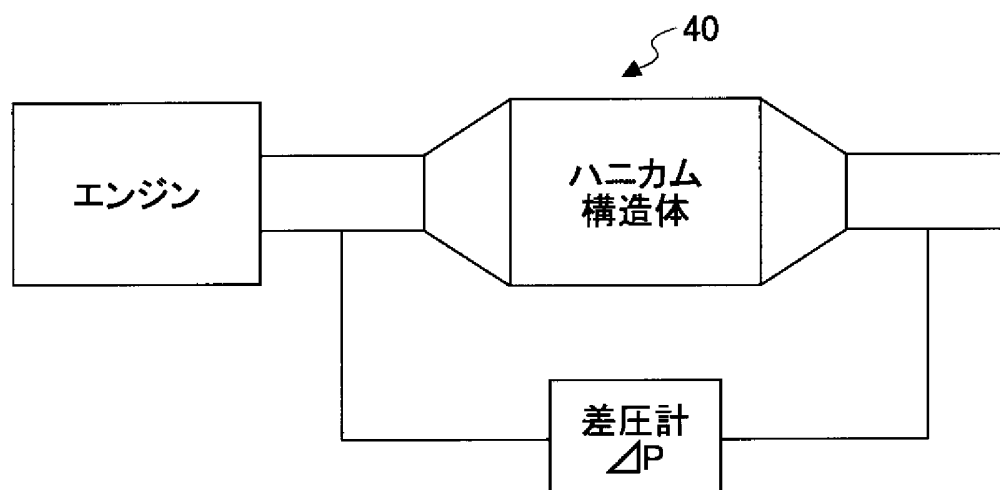
[図5A]



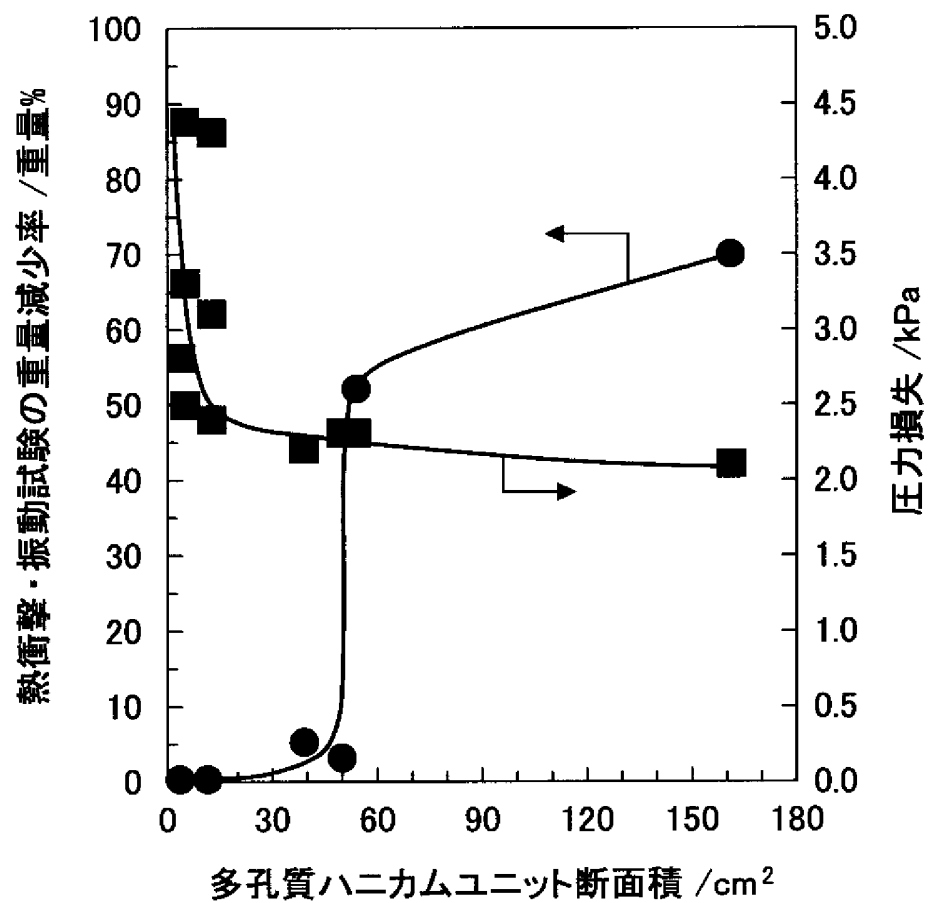
[図5B]



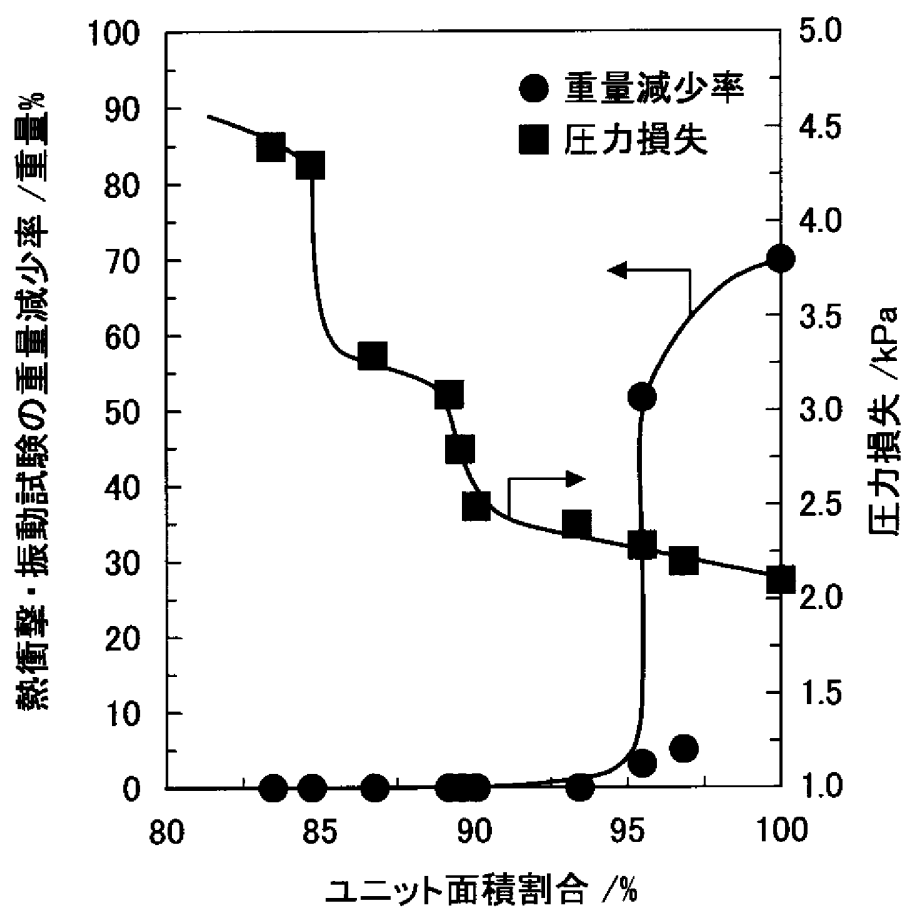
[図6]



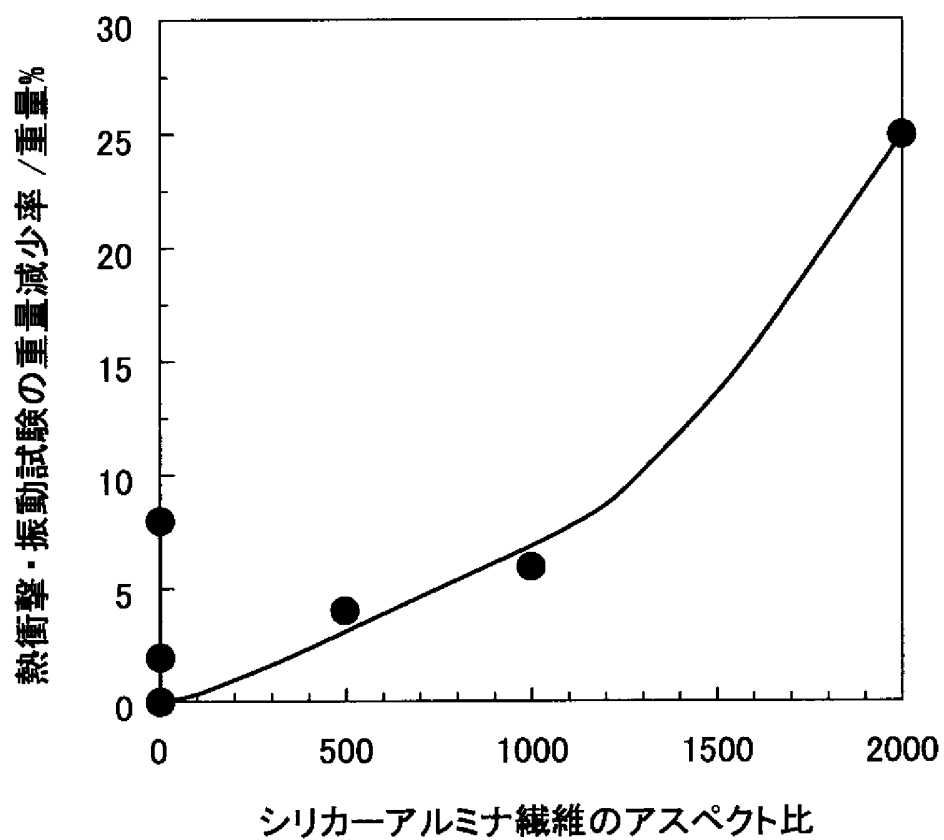
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C04B37/00, B01J35/04, F01N3/28

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 C04B37/00, B01J35/04, F01N3/28, B01D39/20, C04B35/80-35/83

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 2001-162119 A (Ibiden Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), Full text; all drawings & US 6669751 B1 & EP 1142619 A1 & WO 2001/023069 A1	1-9
Y	JP 5-213681 A (Kawata Mfg. Co., Ltd.), 24 August, 1993 (24.08.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
Y	JP 2000-102709 A (Ibiden Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Abstract (Family: none)	3-9

☐ 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
20 September, 2005 (20.09.05)

Date of mailing of the international search report
11 October, 2005 (11.10.05)

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 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B37/00, B01J35/04, F01N3/28

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 C04B37/00, B01J35/04, F01N3/28, B01D39/20, C04B35/80-35/83

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 2001-162119 A (イビデン株式会社) 2001.06.19, 全文、全図 &US 6669751 B1 &EP 1142619 A1 &WO 2001/023069 A1	1-9
Y	JP 5-213681 A (株式会社カワタ) 1993.08.24, 全文、全図 (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, 要約 (ファミリーなし)	3-9

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

20.09.2005

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)

大橋 賢一

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

8825