

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/106785

発行日 平成20年9月11日(2008.9.11)

(43) 国際公開日 平成18年10月12日(2006.10.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 39/14 (2006.01)</b>	BO1D 39/14 C	3G090
<b>BO1D 39/20 (2006.01)</b>	BO1D 39/20 A	4D019
<b>BO1D 46/00 (2006.01)</b>	BO1D 39/20 D	4D048
<b>FO1N 3/02 (2006.01)</b>	BO1D 39/14 B	4D058
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 46/00 302	4G169
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 33 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2007-512825 (P2007-512825)	(71) 出願人	000000158 イビデン株式会社
(21) 国際出願番号	PCT/JP2006/306571		岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22) 国際出願日	平成18年3月29日(2006.3.29)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(31) 優先権主張番号	特願2005-104317 (P2005-104317)	(74) 代理人	100128945 弁理士 東 毅
(32) 優先日	平成17年3月31日(2005.3.31)	(72) 発明者	大野 一茂 日本国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
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	尾久 和丈 日本国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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体

## (57) 【要約】

本発明は、アッシュを外部に排出し易く、圧力損失を低く保つことができるハニカム構造体を提供することを目的とするものであり、本発明のハニカム構造体は、複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルのいずれか一方の端部が封止されたハニカム構造体であって、気孔率が70～95%であり、上記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面の径に対する、上記ハニカム構造体の長手方向の長さの比が0.2～0.9であることを特徴とする。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、前記セルのいずれか一方の端部が封止されたハニカム構造体であって、

気孔率が 70 ~ 95 % であり、

前記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面の径に対する、前記ハニカム構造体の長手方向の長さの比が 0.2 ~ 0.9 であることを特徴とするハニカム構造体。

**【請求項 2】**

開口率が 30 ~ 50 % である請求項 1 に記載のハニカム構造体。

**【請求項 3】**

前記セル壁の厚さは、0.6 mm 以上である請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体。

**【請求項 4】**

前記ハニカム構造体は、セルが重なり合うように、長手方向に複数の積層部材が積層されてなり、

前記積層部材は、主に無機繊維からなるものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のハニカム構造体。

**【請求項 5】**

積層された主に無機繊維からなる積層部材の両端に、端部用の積層部材として、さらに金属からなる板状体が積層されている請求項 4 に記載のハニカム構造体。

**【請求項 6】**

前記ハニカム構造体は、セルが重なり合うように、長手方向に複数の積層部材が積層されてなり、

前記積層部材は、主に金属からなるものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のハニカム構造体。

**【請求項 7】**

前記ハニカム構造体の少なくとも一部に、触媒が担持されてなる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のハニカム構造体。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパーティキュレート等を捕集、除去するフィルタとして用いられるハニカム構造体に関する。

**【背景技術】****【0002】**

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるすす等のパーティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。そこで、排気ガス中をコーゼライトや SiC 等からなる多孔質セラミックを通過させ、排気ガス中のパーティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるセラミックフィルタが種々提案されている。

**【0003】**

このようなセラミックフィルタは、通常、一方向に多数のセルが並設された柱状体のセル同士を隔てるセル壁がフィルタとして機能するようになっている。

即ち、上記ハニカムフィルタにおいて、上記柱状体に形成されたセルは、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材により、所謂、市松模様となるように目封じされ、一のセルに流入した排気ガスは、必ずセルを隔てるセル壁を通過した後、他のセルから流出するようになっており、排気ガスがこのセル壁を通過する際、パーティキュレートがセル壁部分で捕捉され、排気ガスが浄化されることとなる。

**【0004】**

このような排気ガスの浄化作用に伴い、ハニカムフィルタのセルを隔てるセル壁部分には、次第にパーティキュレートが堆積し、目詰まりを起こして通気を妨げるようになる。この

10

20

30

40

50

ため、八ニカムフィルタでは、定期的に加熱手段を用いて目詰まりの原因となっているパーティキュレートを燃焼除去して八ニカムフィルタを再生する再生処理を行う必要がある。

【0005】

そのため、八ニカムフィルタの特性として、捕集効率が高いことや、圧力損失が低いことに加えて、再生処理時に、クラックや溶損が発生しないこと、さらには、触媒が担持されている場合には、その触媒の熱劣化が発生しないことが要求される。

【0006】

そして、圧力損失が低く、再生処理時にフィルタや溶損が発生しない八ニカムフィルタとして、少なくとも約  $0.50 \text{ g/cm}^3$  の八ニカム嵩密度と、約 0.9 を超えない、直径に対する長さの実効アスペクトレシオとを有し、ディーゼル排気微粒子を捕捉し、かつ、燃焼させるための、端部が閉塞された多孔性セラミック八ニカム構造体を備えたセラミックフィルタが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、特許文献1には、セル壁の気孔率は、通常50%程度であり、70%を超えるとセラミックフィルタとしての完全性に疑問が生じることが記載されている。

【0007】

【特許文献1】特表2003-515023号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

既に説明したように、排気ガス中のパーティキュレートを捕集する八ニカムフィルタは、一定量のパーティキュレートを捕集した後は、このパーティキュレートを燃焼させる再生処理を施す必要があり、このような再生処理を行っても、パーティキュレートと共に排出、捕集され、燃焼の際に残留する、エンジンオイル、エンジン由来のアッシュはフィルタ内に残ることとなる。

ここで、上記特許文献1に開示された八ニカムフィルタでは、気孔率が50%程度と低いため、再生処理後において、アッシュがセル壁を通過せず、除々にアッシュがセル壁やセル内に堆積されていくこととなる。そして、このように、アッシュがセル壁やセル内に堆積すると、八ニカム構造体の圧力損失が増大し、その結果、八ニカムフィルタ自体の交換を余儀なくされることとなる。

【0009】

特に、特許文献1に開示された八ニカムフィルタは、熱耐性を向上させるべく、言い換えれば、フィルタの熱容量を高めるべく、セル壁の厚さを厚くするとともに、八ニカムフィルタの嵩密度を大きくしているが、その結果、開口率が低下し、アッシュが蓄積しうる空間の容積が相対的に少なくなるため、セル壁やセル内にアッシュが堆積した際の圧力損失の増大が急激に発生し、燃費の悪化や、エンジンの損傷を引き起こし易かった。

従って、この八ニカムフィルタでは、搭載される自動車の使用ライフに応じてアッシュの許容容積を確保するため、フィルタを頻繁に取り外し、アッシュを取り除かなければならないか、又は、フィルタの容積を予め大きくしなければならなかった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本願発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討し、特許文献1の記載に反して、気孔率が70%を超えるような高気孔率の八ニカム構造体としても、フィルタとして十分に機能することができ、さらに、気孔率を高めるとともに、八ニカム構造体の長手方向に垂直な断面の径に対する、長手方向の長さの比を所定の値にすることにより、圧力損失を低く保つことができることを見出し、本発明を完成した。

【0011】

即ち、本発明の八ニカム構造体は、複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルのいずれか一方の端部が封止された八ニカム構造体であって、

気孔率が70~95%であり、

上記八ニカム構造体の長手方向に垂直な断面の径に対する、上記八ニカム構造体の長手方

10

20

30

40

50

向の長さの比が 0.2 ~ 0.9であることを特徴とする。

【0012】

なお、本明細書においては、以下、八ニカム構造体の長手方向に垂直な断面の径に対する上記八ニカム構造体の長手方向の長さの比のことを、アスペクト比ともいう。

また、本発明において、八ニカム構造体の長手方向に垂直な断面の径とは、垂直断面の形状を問わず、上記垂直な断面における最も長い部分の長さのことをいい、断面形状が円形である場合には、断面の径とは、その直径を意味する。

【0013】

本発明の八ニカム構造体は、開口率が30 ~ 50%であることが望ましい。

本発明の八ニカム構造体において、上記セル壁の厚さは0.6 mm以上であることが望ましい。

10

【0014】

上記八ニカム構造体は、セルが重なり合うように、前記長手方向に複数の積層部材が積層されてなり、

上記積層部材は、主に無機繊維からなるものであることが望ましく、この場合、積層された主に無機繊維からなる積層部材の両端には、端部用の積層部材として、さらに金属からなる板状体が積層されていることが望ましい。

【0015】

また、上記八ニカム構造体は、セルが重なり合うように、前記長手方向に複数の積層部材が積層されてなり、

20

上記積層部材は、主に金属からなるものであることも望ましい。

【0016】

上記八ニカム構造体においては、該八ニカム構造体の少なくとも一部に、触媒が担持されてなることが望ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明の八ニカム構造体によれば、気孔率が70 ~ 95%と高いため、ガスがセル壁を通過しやすい。また、パティキュレートを燃焼させた際にも残るアッシュがセル壁を通過することができ、外部に排出されやすいため、アッシュが八ニカム構造体内（セル壁上）に堆積することによる圧力損失の増加率を低く抑えることができる。

30

また、上記八ニカム構造体では、アスペクト比が0.2 ~ 0.9と小さいため、セル内を通過する際の排気ガスが受ける抵抗が小さく、そのため、圧力損失を低く保つことができる。

このように本発明の八ニカム構造体は、高气孔率で、かつ、アスペクト比が低いため、圧力損失を低く保つことができる

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の八ニカム構造体は、複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設され、上記セルのいずれか一方の端部が封止された八ニカム構造体であって、

40

気孔率が70 ~ 95%であり、

上記八ニカム構造体の長手方向に垂直な断面の径に対する、上記八ニカム構造体の長手方向の長さの比（アスペクト比）が0.2 ~ 0.9であることを特徴とする。

【0019】

本発明の八ニカム構造体の気孔率は、その下限が70%で、上限が95%である。

上記気孔率が70%未満では、パティキュレートを燃焼した際に生じるアッシュが、セル壁を通過しづらく、セル壁の表面や内部に堆積しやすいため、アッシュの堆積による圧力損失の上昇を避けることができない。一方、気孔率が95%を超えると、パティキュレートの捕集効率を上げるために壁を厚くしなければならなくなり、それに伴い、開口率及び/又は濾過面積が小さくなるため、排気ガスの八ニカム構造体への流入、及び/又は、八ニカム構造体内を通過する際の圧力損失の増大が発生しやすくなる。さらに八ニカム構造体

50

の強度が不十分となる。

また、後述するように、本発明の八ニカム構造体に触媒が担持されている場合、上記気孔率とは、触媒担持後の気孔率を意味する。

【0020】

また、上記八ニカム構造体のアスペクト比は、下限が0.2で、上限が0.9である。上記アスペクト比が0.2未満では、初期の圧力損失が大きくなり、また、八ニカム構造体を設置する排気ガス浄化装置の形状によっては、八ニカム構造体全体を有効に使用することができない場合がある。また、上記アスペクト比が0.9を超えた場合は、セル内を通過する際の排気ガスが受ける抵抗が大きく、圧力損失が大きくなる。

【0021】

本発明の八ニカム構造体の形状は、後に図示する形状は円柱状であるが、円柱状に限定されるわけではなく、例えば、楕円柱状や角柱状等であってもよく、その他の任意形状であってもよい。

特に、エンジン直下に八ニカム構造体が配置される場合には、スペースが非常に限られ、フィルタの形状も、複雑な形状にする必要が生じることがあるからである。

なお、複雑な形状の八ニカム構造体を製造する場合には、後述する積層型八ニカム構造体であることが望ましい。所望の構造、形状に加工するのに適しているからである。

【0022】

また、上記八ニカム構造体において、セル壁の厚さは、0.6mm以上であることが望ましい。この範囲であれば、高气孔率であってもセル壁内でパーティキュレートを捕集することができるため捕集効率が高いからである。

【0023】

また、上記セル壁の厚さの望ましい上限は、5.0mmである。

セル壁の厚さが厚すぎると、開口率及び/又は濾過面積が小さくなりすぎ、圧力損失が上昇することがある。また、アッシュが抜けにくくなる。また、パーティキュレートを深層濾過する範囲をすす捕集に対する壁の有効領域とすると有効領域の占める比率が低下することとなる。

【0024】

また、上記八ニカム構造体の平均気孔径は特に限定されないが、望ましい下限は1 $\mu$ mであり、望ましい上限は100 $\mu$ mである。平均気孔径が1 $\mu$ m未満では、セル壁内部までパーティキュレートが深層濾過されず、セル壁内部に担持した触媒と接触することができない場合がある。一方、平均気孔径が100 $\mu$ mを超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを十分に捕集することができず、フィルタとして機能しないことがある。

なお、気孔率や平均気孔径は、例えば、水銀ポロシメータを用いた水銀圧入法による測定、重量法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

【0025】

上記八ニカム構造体の長手方向に垂直な断面におけるセル密度は特に限定されないが、望ましい下限は、0.16個/cm<sup>2</sup>(1.0個/in<sup>2</sup>)、望ましい上限は、93個/cm<sup>2</sup>(600個/in<sup>2</sup>)、より望ましい下値は、0.62個/cm<sup>2</sup>(4.0個/in<sup>2</sup>)、より望ましい上限は、77.5個/cm<sup>2</sup>(500個/in<sup>2</sup>)である。

また、上記八ニカム構造体の長手方向に垂直な断面におけるセルの大きさは特に限定されないが、望ましい下限は0.8mm×0.8mm、望ましい上限は16mm×16mmである。

【0026】

上記八ニカム構造体の開口率の望ましい値は、下限が30%であり、上限が50%である。

上記開口率が30%未満では、排気ガスが八ニカム構造体に流入出する際の圧力損失が大きくなる場合があり、50%を超えると、セル壁を厚くしたときに、濾過面積を十分に確

10

20

30

40

50

保することができず圧力損失が大きくなったり、また、八ニカム構造体の強度が低下したりする場合がある。

なお、八ニカム構造体の開口率とは、八ニカム構造体の中心の断面の開口率、すなわち、八ニカム構造体を長手方向の midpoint で、長手方向と垂直に切断した断面の開口率のことをいう。

【0027】

また、上記八ニカム構造体では、セルは、八ニカム構造体の端面全体において、長手方向に垂直な断面の面積の総和が相対的に大きくなるように、出口側の端部が封止材により封止されてなる入口側セル群と、上記断面の面積の総和が相対的に小さくなるように、入口側の端部が上記封止材により封止されてなる出口側セル群との2種類のセルからなるものであってもよい。

10

【0028】

なお、上記入口側セル群と上記出口側セル群との組み合わせとしては、(1)入口側セル群を構成する個々のセルと、出口側セル群を構成する個々のセルとで、垂直断面の面積が同じであって、入口側セル群を構成するセルの数が多い場合、(2)入口側セル群を構成する個々のセルと、出口側セル群を構成する個々のセルとで、上記垂直断面の面積が異なり、両者のセルの数も異なる場合、(3)入口側セル群を構成する個々のセルと、出口側セル群を構成する個々のセルとで、入口側セル群を構成するセルの上記垂直断面の面積が大きく、両者のセルの数が同じ場合が含まれる。

また、入口側セル群を構成するセル及び/又は出口側セル群を構成するセルは、その形状や垂直断面の面積等が同じ1種のセルからそれぞれ構成されていてもよく、その形状や垂直断面の面積等が異なる2種以上のセルからそれぞれ構成されていてもよい。

20

【0029】

また、上記八ニカム構造体には、触媒が担持されていてもよい。

上記八ニカム構造体では、CO、HC及びNO<sub>x</sub>等の排気ガス中の有害なガス成分を浄化することができる触媒を担持させることにより、触媒反応により排気ガス中の有害なガス成分を十分に浄化することが可能となる。また、パティキュレートの燃焼を助ける触媒を担持させることにより、パティキュレートをより容易に、又は、連続的に、燃焼除去することができる。その結果、上記八ニカム構造体は、排気ガスの浄化性能を向上することができ、さらに、パティキュレートを燃焼させるためのエネルギーを低下させることも可能となる。

30

また、上記八ニカム構造体が、長手方向に複数の積層部材が積層されてなるものである場合には、この積層部材の少なくとも一部に触媒が担持されていればよい。

【0030】

上記触媒としては特に限定されないが、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属からなる触媒が挙げられる。また、これらの貴金属に加えて、アルカリ金属(元素周期表1族)、アルカリ土類金属(元素周期表2族)、希土類元素(元素周期表3族)、遷移金属元素を含んで担持されていてもよい。

【0031】

また、上記八ニカム構造体に上記触媒を付着させる際には、予めその表面をアルミナ等の触媒担持層で被覆した後に、上記触媒を付着させてもよい。上記触媒担持層としては、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、セリア等の酸化物セラミックが挙げられる。

40

【0032】

本発明の八ニカム構造体の具体的な形態は、大きく下記の3つの形態に分けることができる。

即ち、1つ目は、セルが重なり合うように、上記長手方向に複数の積層部材が積層された形態(以下、このような形態の八ニカム構造体を積層型八ニカム構造体ともいう)であり、2つ目は、複数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された形態(以下、このような形態の八

50

二カム構造体を集合型八二カム構造体ともいう)であり、3つ目は、全体が一体として焼結形成された多孔質セラミック体から構成された形態(以下、このような形態の八二カム構造体を一体型八二カム構造体ともいう)である。

【0033】

これらのなかでは、積層型八二カム構造体の本発明の八二カム構造体に適している。70%以上の高気孔率としやすく、熱応力による破損が発生しにくいからである。また、上述したようなアスペクト比を有する八二カム構造体とする場合には、積層部材の枚数を少なくでき、製造コストの低減を図ることができる。

【0034】

まず、上記積層型八二カム構造体について、図面を参照しながら説明する。

図1(a)は、積層型八二カム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

【0035】

積層型八二カム構造体10は、いずれか一端が目封じされた多数のセル11が壁部(セル壁)13を隔てて長手方向に並設された円柱形状のものである。

すなわち、図1(b)に示したように、セル11は、排気ガスの入口側又は出口側に相当する端部のいずれかが目封じされ、一のセル11に流入した排気ガスは、必ずセル11を隔てるセル壁13を通過した後、他のセル11から流出し、セル壁13がフィルタとして機能するようになっている。

【0036】

そして、積層型八二カム構造体10は、厚さが0.1~20mm程度の積層部材10aを積層して形成した積層体であり、長手方向にセル11が重なり合うように、積層部材10aが積層されている。

ここで、セルが重なり合うように積層部材が積層されているとは、隣り合う積層部材に形成されたセル同士が連通するように積層されていることをいう。

また、積層された積層部材10aの両端には、端部用の積層部材10bとして、セルが市松模様形成された緻密質の板状体が積層されている。

【0037】

ここで、積層部材10aとしては、積層後のセル壁の気孔率が70~95%のものを用いている。これにより、セル壁の気孔率を上記範囲にすることができるからである。

また、積層型八二カム構造体10は、そのアスペクト比が0.2~0.9である。アスペクト比の調整は、積層部材10aの径を考慮して、その厚さと積層枚数を調整することにより行うことができる。

【0038】

各積層部材同士は、無機の接着材等により接着されていてもよいし、単に物理的に積層されているのみであってもよいが、単に物理的に積層されているのみであることが望ましい。単に物理的に積層されているのみであると、接着材等からなる接合部により排気ガスの流れが阻害されて圧力損失が高くなってしまわないからである。なお、各積層部材同士が単に物理的に積層されているのみである場合、積層体とするには、排気管に装着するためのケーシング(金属製の筒状体)内で積層し、圧力を加える。

【0039】

積層型八二カム構造体では、長手方向に積層部材が積層されてなる構造を有するので、再生処理等の際にフィルタ全体に大きな温度差が生じても、それぞれの積層部材に生じる温度差は小さく、それによる熱応力も小さいため、損傷が非常に発生しにくい。このため、積層型八二カム構造体は、セル壁で深層濾過させることを目的として高気孔率にしやすい。また、特にフィルタを複雑な形状とした場合には、フィルタは熱応力に対して非常に弱くなるが、積層型八二カム構造体は、複雑な形状とした場合であっても、損傷が非常に発生しにくい。

【0040】

積層型八二カム構造体を構成する積層部材は、それぞれ主に無機繊維からなる積層部材(

10

20

30

40

50

以下、無機繊維積層部材ともいう)か、又は、主に金属からなる積層部材(以下、金属積層部材ともいう)であることが望ましい。高気孔率とした場合の八二カム構造体としての強度や、耐熱性に優れるからである。

そして、各積層部材を積層する際には、無機繊維積層部材のみを積層してもよいし、金属積層部材のみを積層してもよい。

さらに、無機繊維積層部材と金属積層部材とを組み合わせる積層してもよい。両者を組み合わせる積層する場合、その積層順序は特に限定されない。

#### 【0041】

上記金属積層部材の材料としては特に限定されず、例えば、クロム系ステンレス、クロムニッケル系ステンレス等が挙げられる。

また、上記金属積層部材は、上述したような金属からなる金属繊維が3次元に入り組んで構成された構造体、上述したような金属からなり、造孔材によって貫通気孔が形成された構造体、上述したような金属からなる金属粉末を気孔が残るように焼結させた構造体等であることが望ましい。

#### 【0042】

また、上記無機繊維積層部材を構成する無機繊維の材質としては、例えば、シリカ-アルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等の酸化物セラミック、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物セラミック、炭化珪素等の炭化物セラミック、玄武岩等が挙げられる。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。

#### 【0043】

上記無機繊維の繊維長の望ましい下限は、0.1mm、望ましい上限は、100mm、より望ましい下限は、0.5mm、より望ましい上限は、50mmである。また、上記無機繊維の繊維径の望ましい下限は、0.3 $\mu$ m、望ましい上限は、30 $\mu$ m、より望ましい下限は、0.5 $\mu$ m、より望ましい上限は、15 $\mu$ mである。

#### 【0044】

上記無機繊維積層部材は、上記無機繊維のほかに、一定の形状を維持するためにこれらの無機繊維同士を結合するバインダを含んでもよい。

上記バインダとしては特に限定されず、例えば、珪酸ガラス、珪酸アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス等の無機ガラス、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル等が挙げられる。

上記無機繊維積層部材は、無機粒子及び金属粒子を少量含んでもよい。

#### 【0045】

また、上記無機繊維積層部材では、無機繊維同士がシリカを含有する無機物等により固着されていてよい。この場合、無機繊維同士の交差部近傍が固着されていることが望ましい。これにより、無機繊維積層部材の強度及び柔軟性が優れたものとなるからである。

上記シリカを含有する無機物としては、例えば、珪酸ガラス、珪酸アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス等の無機ガラスが挙げられる。

#### 【0046】

また、積層された無機繊維積層部材や金属積層部材の両端には、さらに、セルが市松模様形成された端部用の積層部材が積層されていることが望ましい。

上記端部用の積層部材を積層することにより、端部のセルを封止材で封止することを行わなくても、セルのいずれか一方の端部は、封止されることとなる。

#### 【0047】

上記端部用の積層部材は、上記無機繊維積層部材や金属積層部材と同様の材質からなり、セルが市松模様形成されたものであってもよいし、セルが市松模様形成された緻密質の板状体であってもよい。

なお、本明細書において、緻密質とは、積層部材よりも気孔率が小さいものをいい、その具体的な材料としては、例えば、金属やセラミック等が挙げられる。

上記緻密質の板状体を用いた場合には、上記端部用の積層部材を薄くすることができる。

また、上記緻密質の板状体としては、金属からなる板状体が望ましい。

#### 【0048】

10

20

30

40

50



上記積層部材と上記端部用の積層部材との組み合わせとしては、(1)上記積層部材として無機繊維積層部材を用い、上記端部用の積層部材として、端部用の無機繊維積層部材、端部用の金属積層部材又は緻密質の板状体を用いる組み合わせ、(2)上記積層部材として金属積層部材を用い、上記端部用の積層部材として、端部用の無機繊維積層部材、端部用の金属積層部材又は緻密質の板状体を用いる組み合わせが挙げられる。

また、上記積層部材として金属積層部材を用いた場合には、上記端部用の積層部材として、端部用の金属積層部材、又は、緻密質の板状体を用いることが望ましい。

また、上記端部用の積層部材として、緻密質の板状体を用いた場合には、この場合、封止部からすすが漏れることを防止することができる。

#### 【0049】

また、上記積層部材として、金属積層部材のみを用いた場合や、積層された無機繊維積層部材や金属積層部材の両端にさらに金属からなる板状体を積層した場合には、長時間使用しても風食されにくい。

また、ケーシング(金属容器)との熱膨張差に起因して、高温時(使用時)にケーシング(金属容器)との隙間及び各積層部材間の隙間が生じることを防止することができ、その結果、排気ガス中のパティキュレートが漏れ出して、パティキュレートの捕集効率が低下してしまうことを防止することができると思われる。

#### 【0050】

また、上記積層型ハニカム構造体では、積層部材として、主に多孔質セラミックからなる積層部材(以下、セラミック積層部材ともいう)を用いてもよい。

上記セラミック積層部材を構成する多孔質セラミックの材質としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト、シリカ、チタン酸アルミニウム等の酸化物セラミック等が挙げられる。また、上記セラミック積層部材は、シリコンと炭化珪素との複合体といった2種類以上の材料から形成されているものであってもよい。

#### 【0051】

また、上記積層型ハニカム構造体では、セルの寸法が異なる積層部材を作製し、これらを積層していけば、セルの内表面に凹凸が形成され、濾過面積が大きくなり、パティキュレートを捕集した際の圧力損失をさらに低くすることが可能となると考えられる。また、凹凸により排気ガスの流れを乱流にすることができるため、フィルタ内の温度差を小さくし、熱応力による損傷を効果的に防止することができると思われる。

上記セルの平面視形状については特に四角形に限定されず、例えば、三角形、六角形、八角形、十二角形、円形、楕円形等の任意の形状であってよい。

なお、セラミック積層部材を積層した場合も、その両端に緻密質からなる板状体等の端部用の積層部材を積層してもよい。

#### 【0052】

次に、積層型ハニカム構造体の製造方法について、図2を参照しながら説明する。

##### (1) 金属積層部材の製造方法

まず、厚さが0.1~20mm程度の主に金属からなる多孔質金属板をレーザー加工又は打ち抜き加工することで、ほぼ全面にセルを互いにほぼ等間隔で形成し、セルが高密度で形成された積層部材を製造する。

また、積層型ハニカム構造体の端面近傍に位置し、セルの封止部を構成する積層部材を製造する場合には、レーザー加工の際に、セルを市松模様形成し、セルが低密度で形成された積層部材(端部用の積層部材)を製造する。

そして、このセルが低密度で形成された積層部材を1枚~数枚端部に用いれば、端部の所定のセルを塞ぐという工程を行うことなく、フィルタとして機能する積層型ハニカム構造体を得ることができる。

#### 【0053】

次に、必要に応じて、金属積層部材に触媒を付与する。

10

20

30

40

50

具体的には、例えば、金属積層部材の表面に、酸化物触媒や比表面積の大きなアルミナ膜を形成し、このアルミナ膜の表面に白金等の触媒を付与する。

酸化物触媒を担持する方法としては、例えば、 $CZ(nCeO_2 \cdot mZrO_2)$  10g、エタノール1l(リットル)、クエン酸5g及びpH調整剤を適量含む溶液に、金属積層部材を5分間程度浸漬し、その後、500程度で焼成処理を施す方法等が挙げられる。なお、この場合、上記した浸漬、焼成工程を繰り返すことにより、付与触媒量を調整することができる。

#### 【0054】

上記金属積層部材の表面にアルミナ膜を形成する方法としては、例えば、 $Al(NO_3)_3$ 等のアルミニウムを含有する金属化合物の溶液を金属積層部材に含浸させて加熱する方法、アルミナ粉末を含有する溶液を金属積層部材に含浸させて加熱する方法等が挙げられる。

上記アルミナ膜に助触媒等を付与する方法としては、例えば、 $Ce(NO_3)_3$ 等の希土類元素等を含有する金属化合物の溶液を金属積層部材に含浸させて加熱する方法等が挙げられる。

上記アルミナ膜に触媒を付与する方法としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸( $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$ )溶液等を金属積層部材に含浸させて加熱する方法等が挙げられる。

#### 【0055】

##### (2) 無機繊維積層部材の製造方法

まず、抄造用スラリーを調製する。具体的には、水1リットルに対し、無機繊維を5~100gの割合で分散させ、その他に、シリカゾル等の無機バインダを無機繊維100重量部に対して10~40重量部、アクリルラテックス等の有機バインダを1~10重量部の割合で添加し、さらに、必要に応じて、硫酸アルミニウム等の凝結剤、ポリアクリルアミド等の凝集剤を少量添加し、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製する。

#### 【0056】

次に、上記抄造用スラリーを用いて、主に無機繊維からなる積層部材を抄造する。

具体的には、上記抄造用スラリーをメッシュにより抄き、得られたものを100~200程度の温度で乾燥し、さらに、打ち抜き加工によりほぼ全面にセルを等間隔で形成し、図2(a)に示すような、セルが高密度で形成された所定厚さの無機繊維積層部材を得る。

また、積層型ハニカム構造体の端面近傍に位置し、セルの封止部を構成する積層部材を製造する場合には、例えば、上記抄造用スラリーをメッシュにより抄き、得られたものを100~200程度の温度で乾燥し、さらに、打ち抜き加工により市松模様にセルを形成することにより、所定のセルが低密度で形成された無機繊維積層部材(端部用の積層部材)を製造することができる。

#### 【0057】

また、無機繊維同士が無機ガラス等の無機物で固着された無機繊維積層部材を作製する場合には、抄造用スラリーを調製する際に、上記無機ガラスからなる無機繊維や無機粒子を混合しておき、抄造、乾燥後、900~1050程度で加熱処理すればよい。

また、この後、必要に応じて、酸処理や焼きしめ処理を行ってもよい。

#### 【0058】

上記無機繊維積層部材には、必要に応じて、触媒を付与してもよい。

触媒を付与する場合には、構成材料であるアルミナファイバ等の無機繊維に、予め酸化物や白金等の貴金属からなる触媒を付与してもよい。成形前に無機繊維に触媒を付与することにより、触媒をより均一に分散させた状態で付着させることができる。

上記無機繊維に触媒を付与する方法としては、例えば、触媒を担持させたアルミナ等の酸化物のスラリーに無機繊維を浸漬した後、引き上げて加熱する方法や、触媒を含むスラリーに無機繊維を浸漬した後、引き上げて加熱する方法等が挙げられる。後者の方法では、無機繊維に直接触媒が付着することとなる。

10

20

30

40

50

なお、触媒の付与は、抄造後に行ってもよい。

【 0 0 5 9 】

( 3 ) セラミック積層部材の製造方法

まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて、押出成形、プレス成形等の成形方法により、所望の積層部材と略同形状のセラミック成形体を作製する。上記原料ペーストとしては特に限定されないが、製造後の積層部材の気孔率を考慮し、例えば、上述したようなセラミックからなる粉末に、バインダ及び分散媒液等を加えたものが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

上記バインダとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

上記バインダの配合量は、通常、セラミック粉末 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 1 0 重量部程度が望ましい。

【 0 0 6 1 】

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等が挙げられる。

上記分散媒液は、上記原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように適量配合される。

【 0 0 6 2 】

これらセラミック粉末、バインダ及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、成形される。

【 0 0 6 3 】

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

さらに、上記原料ペーストには、所望の気孔率にあわせて、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よい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン ( F A バルーン )、ムライトバルーン等が挙げられる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

【 0 0 6 5 】

次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、セラミック積層部材を製造することができる。

上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件は、従来から多孔質セラミックからなるフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。

【 0 0 6 6 】

その後、必要に応じて、セラミック積層部材に触媒を付与する。なお、触媒の付与方法は、金属積層部材の場合と同様である。

また、端部用の積層部材として、必要に応じて、緻密質の板状体を作製する。

【 0 0 6 7 】

( 4 ) 積層部材の積層工程

図 2 ( b ) に示すように、片側に抑え用の金具を有する円筒状のケーシング ( 金属容器 ) 2 3 を使い、まず、ケーシング 2 3 内に、( 1 ) ~ ( 3 ) のようにして製造した端部用の積層部材 1 0 b を 1 枚 ~ 数枚積層した後、内部用の積層部材 1 0 a を所定枚数積層する。そして、最後に、端部用の積層部材 1 0 b を 1 枚 ~ 数枚積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、キャニグまで完了した積層型八二カム構造体を作製することができる。もちろん、この工程では、セルが重な

10

20

30

40

50

り合うように、各積層部材を積層する。

また、端部用の積層部材として、金属製の緻密体の板状体を用いた場合には、これを溶接することで押え用金具とすることもできる。

また、無機繊維積層部材を用いて積層型八ニカム構造体を製造する場合には、プレス時に積層部材が薄くなることに伴って、その気孔率が減少することとなるため、この減少分を考慮して積層部材を製造しておく必要がある。

#### 【0068】

次に、集合型八ニカム構造体について、図面を参照しながら説明する。

図3は、集合型八ニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、図4(a)は、図3に示した集合型八ニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材のB-B線断面図である。

10

#### 【0069】

図3に示すように、集合型八ニカム構造体40は、炭化珪素等からなる多孔質セラミック部材50が、シール材層(接着材層)41を介して複数個組み合わされて円柱状のセラミックブロック45を構成し、このセラミックブロック45の周囲にシール材層(コート層)42が形成されている。

#### 【0070】

多孔質セラミック部材50は、図4(a)、(b)に示したように、長手方向に多数のセル51が並設され、セル51同士を隔てるセル壁(壁部)53がフィルタとして機能するようになっている。即ち、多孔質セラミック部材50に形成されたセル51は、図4(b)に示したように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材52により目封じされ、一のセル51に流入した排気ガスは、必ずセル51を隔てるセル壁53を通過した後、他のセル51から流出するようになっている。

20

#### 【0071】

ここで、多孔質セラミック部材50としては、気孔率が70~95%のものを用いている。これにより、セル壁の気孔率を上記範囲にすることができるからである。

また、集合型八ニカム構造体40は、そのアスペクト比が0.2~0.9である。

#### 【0072】

集合型八ニカム構造体40は、主として多孔質セラミックからなり、その材料としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト、シリカ、チタン酸アルミニウム等の酸化物セラミック等が挙げられる。また、集合型八ニカム構造体40は、シリコンと炭化珪素との複合体といった2種類以上の材料から形成されているものであってもよい。シリコンと炭化珪素との複合体を用いる場合には、シリコンを全体の5~45重量%となるように添加することが望ましい。

30

上記多孔質セラミックの材料としては、耐熱性が高く、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も高い炭化珪素質セラミックが望ましい。なお、炭化珪素質セラミックとは、炭化珪素が60重量%以上のものをいうものとする。

#### 【0073】

多孔質セラミック部材50を構成する封止材52とセル壁53とは、同じ多孔質セラミックからなることがより望ましい。これにより、両者の密着強度を高くすることができるとともに、封止材52の気孔率をセル壁53と同様に調整することで、セル壁53の熱膨張率と封止材52の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材52とセル壁53との間に隙間が生じたり、封止材52や封止材52に接触する部分のセル壁53にクラックが発生したりすることを防止することができる。なお、セル壁は、セル51同士を隔てるセル壁及び外周部分の両方を意味するものとする。

40

#### 【0074】

封止材52の厚さは特に限定されないが、例えば、封止材52が多孔質炭化珪素からなる場合には、1~20mmであることが望ましく、2~10mmであることがより望ましい

50

。

【0075】

集合型ハニカム構造体40において、シール材層（接着材層）41は、多孔質セラミック部材50間に形成され、複数個の多孔質セラミック部材50同士を結束する接着材としても機能するものであり、一方、シール材層（コート層）42は、ハニカムブロック45の外周面に形成され、集合型ハニカム構造体40を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロック45の外周面からセルを通過する排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材、形状を整える補強材としても機能するものである。

なお、多孔質セラミック部材40において、接着材層41とコート層42とは、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、接着材層41及びコート層42が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じであってよく、異なってもよい。また、緻密質でも、多孔質でもよい。

10

【0076】

接着材層41及びコート層42を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダと有機バインダと無機繊維及び/又は無機粒子とからなるもの等が挙げられる。

【0077】

上記無機バインダとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等が挙げられる。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。上記無機バインダのなかでは、シリカゾルが望ましい。

【0078】

上記有機バインダとしては、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、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。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。上記有機バインダのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

20

【0079】

上記無機繊維としては、例えば、シリカ-アルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等が挙げられる。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。上記無機繊維のなかでは、シリカ-アルミナファイバーが望ましい。

【0080】

上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末等が挙げられる。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。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

30

【0081】

さらに、シール材層を形成するために用いるペーストには、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よい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）、ムライトバルーン等が挙げられる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。

40

【0082】

次に、上記集合型ハニカム構造体の製造方法について説明する。

まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、四角柱形状のセラミック成形体を作製する。

【0083】

上記セラミック粉末の粒径は特に限定されないが、後の焼成工程で収縮の少ないものが好ましく、例えば、0.3～70 $\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末100重量部と0.1～1.0 $\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせたものが好ましい。

。

多孔質セラミック部材の気孔径等を調節するためには、焼成温度やセラミック粉末の粒径

50

を調節することでできる。

また、上記セラミック粉末は酸化処理が施されたものであってもよい。

【0084】

上記バインダとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

上記バインダの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1～15重量部程度が望ましい。

【0085】

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等が挙げられる。

上記分散媒液は、上記原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように適量配合される。

【0086】

これらセラミック粉末、バインダ及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形される。

【0087】

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0088】

さらに、上記原料ペーストには、所望の気孔率を考慮して、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よい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）、ムライトバルーン等が挙げられる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。

【0089】

次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とする。次いで、入口側セル群の出口側の端部、及び、出口側セル群の入口側の端部に、封止材となる封止材ペーストを所定量充填し、セルを目封じする。

【0090】

上記封止材ペーストとしては特に限定されないが、後工程を経て製造される封止材の気孔率が60～95%となるものが望ましく、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができる。

【0091】

次に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体に対して、所定の条件で脱脂（例えば、200～500）、焼成（例えば、1400～2300）を行うことにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成された多孔質セラミック部材50を製造することができる。

上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件は、従来から多孔質セラミックからなるフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。

【0092】

次に、多孔質セラミック部材50の側面に、接着材層41となる接着剤ペーストを均一な厚さで塗布して接着剤ペースト層を形成し、この接着剤ペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材50を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの多孔質セラミック部材集合体を作製する。

なお、上記接着剤ペーストを構成する材料としては、既に説明しているのでここではその説明を省略する。

【0093】

10

20

30

40

50

次に、この多孔質セラミック部材集合体を加熱して接着剤ペースト層を乾燥、固化させて接着材層 4 1 とする。

次に、ダイヤモンドカッター等を用い、多孔質セラミック部材 5 0 が接着材層 4 1 を介して複数個接着された多孔質セラミック部材集合体に切削加工を施し、円柱形状のセラミックブロック 4 5 を作製する。

【 0 0 9 4 】

そして、ハニカムブロック 4 5 の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層 4 2 を形成することで、多孔質セラミック部材 5 0 が接着材層 4 1 を介して複数個接着された円柱形状のセラミックブロック 4 5 の外周部にシール材層 4 2 が設けられたハニカム構造体 1 0 を製造することができる。

10

【 0 0 9 5 】

その後、必要に応じて、ハニカム構造体に触媒を担持させる。上記触媒の担持は集合体を作製する前の多孔質セラミック部材に行ってもよい。

【 0 0 9 6 】

次に、一体型ハニカム構造体について、図面を参照しながら説明する。

図 5 ( a ) は、本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図であり、( b ) は、その C - C 線断面図である。

【 0 0 9 7 】

図 5 ( a ) に示したように、一体型ハニカム構造体 6 0 は、多数のセル 6 1 がセル壁 ( 壁部 ) 6 3 を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなる円柱状のセラミックブロック 6 5 を構成している。なお、セル壁は、セル 6 1 を隔てるセル壁及び外周部分の両方を意味するものとする。

20

【 0 0 9 8 】

一体型ハニカム構造体 6 0 では、セラミックブロック 6 5 は、図 5 ( b ) に示したように、セル 6 1 の端部のいずれかが封止材 6 2 により封止されている。

即ち、一体型ハニカム構造体 6 0 のセラミックブロック 6 5 では、一方の端部で所定のセル 6 1 が封止材 6 2 により封止され、セラミックブロック 6 5 の他方の端部では、封止材 6 2 により封止されていないセル 6 1 が封止材 6 2 により封止されている。

この場合、一のセル 6 1 に流入した排気ガスは、必ずセル 6 1 を隔てるセル壁 6 3 を通過した後、他のセル 6 1 から流出されるようになっており、これらのセル 6 1 同士を隔てるセル壁 6 3 を粒子捕集用フィルタとして機能させることができる。

30

【 0 0 9 9 】

また、セラミックブロック 6 5 としては、気孔率が 7 0 ~ 9 5 % のものを用いている。

また、一体型ハニカム構造体 6 0 は、そのアスペクト比が 0 . 2 ~ 0 . 9 である。

また、図 5 には示していないが、セラミックブロック 6 5 の周囲には、図 3 に示した集合型ハニカム構造体 4 0 と同様に、シール材層 ( コート層 ) が形成されていてもよい。

【 0 1 0 0 】

上記集合型ハニカム構造体を構成する多孔質セラミックとしては、例えば、上述した集合型ハニカム構造体を構成する多孔質セラミックと同様のものが挙げられる。

そして、それらのなかでは、コージェライト等の酸化物セラミックが好ましい。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、使用している途中に破壊されることがないからである。

40

【 0 1 0 1 】

また、一体型ハニカム構造体において、封止材の材料、セル壁の厚さ、シール材層の材料、等に関しては、上述した集合型ハニカム構造体と同様であるので、ここでは、詳しい説明を省略する。

【 0 1 0 2 】

次に、一体型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、上記のセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、セラミックブロックとなる円柱形状のセラミック成形体を作製する。この際、成形体の形状が円柱

50

で、寸法が多孔質セラミック部材と比べて大きい他は、集合型八ニカム構造体と同様のバインダ、分散媒等を用い、同様の方法で成形体を製造するので、ここでは、その詳しい説明を省略する。

#### 【0103】

次に、集合型八ニカム構造体の製造と同様に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とする。次いで、入口側セル群の出口側の端部、及び、出口側セル群の入口側の端部に、封止材となる封止材ペーストを所定量充填し、セルを目封じする。その後、集合型八ニカム構造体の製造と同様に、脱脂、焼成を行うことによりセラミックブロックを製造し、必要に応じて、シール材層の形成を行うことにより、一体型八ニカム構造体を製造することができる。また、上記一体型八ニカム構造体にも、上述した方法で触媒を担持させてもよい。

10

#### 【0104】

本発明の八ニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いられることが望ましい。

図6は、本発明の八ニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

#### 【0105】

図6に示したように、排気ガス浄化装置200では、八ニカム構造体20の外方をケーシング23が覆っており、ケーシング23の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管24が接続されており、ケーシング23の他端部には、外部に連結された排出管25が接続されている。なお、図6中、矢印は排気ガスの流れを示している。

20

#### 【0106】

このような構成からなる排気ガス浄化装置200では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管24を通過してケーシング23内に導入され、八ニカム構造体20のセル壁を通過して、このセル壁でパーティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管25を通過して外部へ排出されることとなる。

#### 【0107】

そして、八ニカム構造体20のセル壁にパーティキュレートが堆積すると、八ニカム構造体20の再生処理を行う。

30

八ニカム構造体20の再生処理とは、捕集したパーティキュレートを燃焼させることを意味するが、本発明の八ニカム構造体を再生する方法としては、例えば、ポストインジェクション方式、排気ガス流入側に設けた加熱手段により八ニカム構造体を加熱する方式、固体のパーティキュレートを直接酸化する触媒をフィルタに設けて連続的に再生する方式、及び、八ニカム構造体の上流側に設けた酸化触媒によりNO<sub>x</sub>を酸化させてNO<sub>2</sub>を生成させ、そのNO<sub>2</sub>を用いてパーティキュレートを酸化させる方式等が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0108】

以下に実施例を掲げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

40

#### 【0109】

##### (実施例1)

##### (1)抄造用スラリーの調製工程

まず、アルミナファイバ50重量部、ガラスファイバ(平均繊維径:9μm、平均繊維長:3mm)50重量部及び有機バインダ(ポリビニルアルコール系繊維)10重量部を、充分量の水に分散させ、充分攪拌することにより抄造用スラリーを調製した。

#### 【0110】

##### (2)抄造工程及びセル形成工程

(1)で得られたスラリーを、直径197mmのメッシュにより抄き、得られたものを1

50



35 で乾燥することにより、直径197mm、厚さ5mmのシート状無機複合体を得た。

次に、打ち抜き加工により、セル密度が $3.72$ 個/cm<sup>2</sup>、セル壁の厚さ(セル間隔)が2mmとなるようにシート状無機複合体の略全面にセルを形成した。

【0111】

(3) 加熱処理工程

(2)で得られたシート状無機複合体を加圧しながら950 で1時間加熱処理し、無機繊維積層部材を得た。なお、この工程では、アルミナファイバ同士がガラスにより固着されることとなる。

【0112】

(4) 酸処理及び焼きしめ処理

(3)で得られた無機繊維積層部材を90、4mol/lのHCl溶液に1時間浸漬することにより酸処理を施し、さらに、1050 で5時間の条件で焼きしめ処理を行った。

これにより、気孔率が80%で、厚さが1mmの部材を作成した。

【0113】

(5) 端部用の積層部材(金属板状体)の作製

Ni-Cr合金製金属板を、直径197mm×厚さ1mmの円盤状に加工した後、レーザー加工することで、セル密度約 $1.8 \sim 1.9$ 個/cm<sup>2</sup>、セル壁の厚さ(セル間隔)が2mmとなるようにしてセルが市松模様に形成された端部用の積層部材(金属板状体)を製造した。

なお、端部用の積層部材では、セルが市松模様に形成されており、セル密度が積層部材の略半分となっている。

【0114】

(6) 積層工程

まず、別途、片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング(円筒状の金属容器)を、金具が取り付けられた側が下になるように立てた。そして、上記(5)の工程で得た端部用の積層部材(金属板状体)を1枚積層した後、上記(4)の工程で得た無機繊維積層部材を56枚積層し、最後に端部用の積層部材(金属板状体)1枚を積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、その長さが39.4mmの積層体からなるハニカム構造体を得た。なお、プレス工程を経て作製したハニカム構造体の気孔率は、70%である。

また、この工程ではセルが重なり合うように、各シートを積層した。

【0115】

(実施例2~16)

基本的には、実施例1と同様の工程を行い、ハニカム構造体の直径に応じてメッシュの直径を、ハニカム構造体の長さとし、気孔率とに応じて無機繊維積層部材の積層枚数を、セル壁の厚さに応じて打ち抜き加工時のセル同士の間隔を、抄造時の厚さと気孔率に応じて加熱処理工程での圧縮度合を調整し、表1、2に示した形状のハニカム構造体を製造した。

なお、実施例2~4では、気孔率80%、厚さ1mmの積層部材を積層後、プレスして気孔率70%のハニカム構造体とし、実施例5~12では、気孔率90%、厚さ1mmの積層部材を積層後、プレスして気孔率85%のハニカム構造体とし、実施例13~16では、気孔率98%、厚さ1mmの積層部材を積層後、プレスして気孔率95%のハニカム構造体とした。

【0116】

(実施例17)

(1) 積層部材の作製

Ni-Cr-W系合金製3次元網目状金属多孔体(三菱マテリアル社製、商品名:MA23、平均気孔径 $35 \mu\text{m}$ 、気孔率85%、厚さ1mm)を直径145mmの円盤状に加工した後、レーザー加工することで、セル密度が $12.4$ 個/cm<sup>2</sup>、セル壁の厚さ(セル

10

20

30

40

50

間隔)が1.1mmとなるようにセルをほぼ全面に形成し、金属積層部材を製造した。

【0117】

(2)積層工程

片側に抑え用の金具が取り付けられたケーシング(円筒状の金属容器)を、金具が取り付けられた側が下になるように立てた。そして、実施例1の(5)の工程と同様の方法で、所定の位置に市松模様にセルが形成された端部用の積層部材(金属板状体)を作製し、この端部用の積層部材(金属板状体)を1枚積層した後、上記金属積層部材を71枚積層し、最後に上記と同様の端部用の積層部材(金属板状体)を1枚積層し、さらにプレスを行い、その後、もう片方にも、抑え用の金具を設置、固定することにより、その長さが72.5mmの積層体からなるハニカム構造体を得た。

10

【0118】

(実施例18)

金属板の直径及びハニカム構造体の長さを表1に示すようにした以外は、実施例17と同様にしてハニカム構造体を得た。

【0119】

(実施例19)

平均粒径50 $\mu$ mの型炭化珪素の粗粉末3190重量部と、平均粒径0.5 $\mu$ mの型炭化珪素の微粉末1370重量部とを湿式混合し、得られた混合物に対して、平均粒子径が60 $\mu$ mのアクリル粒子を980重量部、有機バインダ(メチルセルロース)を700重量部、及び、適量の水を加えて混練して混合組成物を得た。

20

次に、上記混合組成物に可塑剤(日本油脂社製 ユニループ)を330重量部、潤滑剤として(グリセリン)を150重量部加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図4に示した角柱形状の生成形体を作製した。

【0120】

次に、マイクロ波乾燥機等を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の封止材ペーストを所定のセルに充填した。

次いで、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400 で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2200、3時間で焼成を行うことにより、気孔率が70%、平均気孔径が35 $\mu$ m、その大きさが34.3mm $\times$ 34.3mm $\times$ 72.5mm、セル51の数(セル密度)が41.9個/cm<sup>2</sup>、セル壁53の厚さが0.6mmの炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材50を製造した。

30

【0121】

繊維長20 $\mu$ mのアルミナファイバ30重量%、平均粒径0.6 $\mu$ mの炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性の接着剤ペーストを用いて多孔質セラミック部材50を多数接着させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、円柱状のセラミックブロック45を作製した。

【0122】

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:5~100 $\mu$ m)23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3 $\mu$ mの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダとしてシリカゾル(ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

40

【0123】

次に、上記シール材ペーストを用いて、セラミックブロック45の外周部に厚さ0.2mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120 で乾燥して、直径145mm $\times$ 長さ72.5mmの円柱状で、開口率37.4%の集合体型ハニカム構造体40を製造した。

【0124】

(実施例20)

50

八二カム構造体の直径及び長さを表 1 に示すようにした以外は、実施例 19 と同様にして八二カム構造体を製造した。

【0125】

(比較例 1 ~ 8)

基本的には、実施例 1 と同様の工程を行い、八二カム構造体の直径に応じてメッシュの直径を、八二カム構造体の長さ及び気孔率に応じて無機繊維積層部材の積層枚数を、セル壁の厚さに応じて打ち抜き加工時のセル同士の間隔を、抄造時の厚さと気孔率に応じて加熱処理工程での圧縮度合を調整し、表 1、2 に示した形状の八二カム構造体を製造した。

なお、比較例 1、2 では、気孔率 80%、厚さ 1 mm の積層部材を積層後、プレスして気孔率 70% の八二カム構造体とし、比較例 3、4 では、気孔率 90%、厚さ 1 mm の積層部材を積層後、プレスして気孔率 85% の八二カム構造体とし、比較例 5、6 では、気孔率 98%、厚さ 1 mm の積層部材を積層後、プレスして気孔率 95% の八二カム構造体とし、比較例 7 では、気孔率 80%、厚さ 1 mm の積層部材を積層後、プレスして気孔率 65% の八二カム構造体とし、実施例 8 では、気孔率 98%、厚さ 1 mm の積層部材を積層して、気孔率 98% の八二カム構造体とした。

【0126】

(比較例 9)

実施例 17 の (1) の工程で、気孔率 65% の Ni - Cr - W 系金属製の 3 次元網目状金属多孔体を用いた以外は実施例 17 と同様にして八二カム構造体を製造した。

【0127】

(比較例 10)

平均粒径 50  $\mu\text{m}$  の 型炭化珪素の粗粉末 5710 重量部と、平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$  の 型炭化珪素の微粉末 2450 重量部とを湿式混合し、得られた混合物に対して、平均粒子径が 60  $\mu\text{m}$  のアクリル粒子を 340 重量部、有機バインダ (メチルセルロース) を 700 重量部、及び、適量の水を加えて混練して混合組成物を得た。

次に、上記混合組成物に可塑剤 (日本油脂社製 ユニループ) を 330 重量部、潤滑剤として (グリセリン) を 150 重量部加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図 4 に示した角柱形状の生成形体を作製した。

【0128】

次に、実施例 19 と同様にして封止材ペーストの充填し、乾燥、焼成を行うことにより、気孔率が 50%、平均気孔径が 35  $\mu\text{m}$ 、その大きさが 34.3 mm  $\times$  34.3 mm  $\times$  72.5 mm、セル 51 の数 (セル密度) が 41.9 個 /  $\text{cm}^2$ 、セル壁 53 の厚さが 0.6 mm の多孔質セラミック部材 50 を製造した。

【0129】

その後、実施例 19 と同様にして、多孔質セラミック部材 50 を多数接着させた円柱状のセラミックブロック 45 の作製、及び、セラミックブロック 45 外周部のシール材層の形成を行い、直径 145 mm  $\times$  長さ 72.5 mm の円柱状で、開口率 37.4% の集合体型八二カム構造体 40 を製造した。

【0130】

製造した八二カム構造体の直径、長さ、容量及び気孔率を記載するとともに、積層部材を積層したものについて積層枚数、積層部材を構成する無機繊維のアスペクト比、及び八二カム構造体中の気孔の気孔径を表 1 に記載する。

【0131】

また、八二カム構造体を構成するセル壁の厚さ、八二カム構造体のセル密度及び開口率を表 2 に記載するとともに、下記する評価方法により測定された八二カム構造体の圧力損失、再生後の圧力損失、及び、初期捕集効率を表 2 に記載する。

【0132】

(評価)

(1) 初期圧力損失の測定

図 7 に示したような圧力損失測定装置 170 を用いて測定した。図 7 は、圧力損失測定装

10

20

30

40

50

置の説明図である。

この圧力損失測定装置 170 は、送風機 176 の排気ガス管 177 に、アルミナマット 172 を巻いたハニカム構造体 10 を金属ケーシング 171 内に固定して配置し、ハニカム構造体 10 の前後の圧力を検出可能に圧力計 178 を取り付けたものである。

そして、送風機 176 を排気ガスの流通量が  $750 \text{ m}^3 / \text{h}$  になるように運転し、運転開始から 5 分後の差圧（圧力損失）を測定した。

結果は、表 2 に示した通りである。

なお、実施例 1 ~ 18 及び比較例 1 ~ 9 のハニカム構造体は、上述したように金属ケーシング内に積層して製造しているため、ハニカム構造体の周囲にアルミナマットを巻くことなく、排気ガス内に配置して測定を行った。一方、実施例 19、20 及び比較例 10 のハニカム構造体では、図 7 に示した通り、ハニカム構造体の周囲にアルミナマットを巻いて測定を行った。

【0133】

(2) 100 回再生処理後の圧力損失の測定

実施例及び比較例に係るハニカム構造体を排気ガス浄化装置として、エンジンの排気通路に配設し、上記エンジンを回転数  $2000 \text{ min}^{-1}$ 、トルク  $40 \text{ Nm}$  で、90 分間運転し、その後、ポストインジェクション方式の再生処理を行うことを 100 回繰り返し、100 回目の再生処理を行った直後の圧力損失を測定した。なお、圧力損失の測定は、上記初期圧力損失の測定と同様の方法で行った。なお、測定前にパティキュレートの漏れがないことを目視にて確認した。

結果は、表 2 に示した通りである。

【0134】

(3) 初期捕集効率の測定

図 8 に示したような捕集効率測定装置 270 を用いて測定した。図 8 は、捕集効率測定装置の説明図である。

この捕集効率測定装置 270 は、2 L のコモンレール式ディーゼルエンジン 276 と、エンジン 276 からの排気ガスを流通する排気ガス管 277 と、排気ガス管 277 に接続されアルミナマット 272 を巻いたハニカム構造体 10 を固定する金属ケーシング 271 と、ハニカム構造体 10 を流通する前の排気ガスをサンプリングするサンプラー 278 と、ハニカム構造体 10 を流通した後の排気ガスをサンプリングするサンプラー 279 と、サンプラー 278、279 によりサンプリングされた排気ガスを希釈する希釈器 280 と、希釈された排気ガスに含まれるパティキュレートの量を測定する PM カウンタ 281 (T S I 社製、凝集粒子カウンタ 3022 A - S) とを備えた走査型モビリティ粒径分析装置 (Scanning Mobility Particle Sizer SMPS) として構成されている。

【0135】

次に、測定手順を説明する。エンジン 276 を回転数が  $2000 \text{ min}^{-1}$ 、トルクが  $47 \text{ Nm}$  となるようにエンジン 276 を運転し、エンジン 276 からの排気ガスをハニカム構造体 10 に流通させた。このとき、ハニカム構造体 10 を流通する前の PM 量  $P_0$  と、ハニカム構造体 10 を通過した後の排気ガス量  $P_1$  とを PM カウンタ 281 を用いて、PM 粒子数から把握した。そして、下記計算式 (1) を用いて捕集効率を算出した。

捕集効率 (%) =  $(P_0 - P_1) / P_0 \times 100 \cdots (1)$

結果は、表 2 に示した通りである。

【0136】

なお、上記 (1) 初期圧力損失の測定と同様、実施例 1 ~ 18 及び比較例 1 ~ 9 のハニカム構造体は、上述したように金属ケーシング内に積層して製造しているため、ハニカム構造体の周囲にアルミナマットを巻くことなく、排気ガス内に配置して測定を行った。一方、実施例 19、20 及び比較例 10 のハニカム構造体では、図 8 に示した通り、ハニカム構造体の周囲にアルミナマットを巻いて測定を行った。

【0137】

10

20

30

40

50

【表 1】

	直径 (mm)	長さ (mm)	積層枚数 (枚)	アスペクト比	容積 (L)	気孔率(*) (%)	気孔径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	197	39.4	56	0.20	1.20	70	35
実施例2	145	72.5	106	0.50	1.20	70	35
実施例3	129.7	90.8	133	0.70	1.20	70	35
実施例4	119.2	107.3	158	0.90	1.20	70	35
実施例5	197	39.4	56	0.20	1.20	85	35
実施例6	145	72.5	106	0.50	1.20	85	35
実施例7	129.7	90.8	133	0.70	1.20	85	35
実施例8	119.2	107.3	158	0.90	1.20	85	35
実施例9	197	39.4	56	0.20	1.20	85	35
実施例10	145	72.5	106	0.50	1.20	85	35
実施例11	129.7	90.8	133	0.70	1.20	85	35
実施例12	119.2	107.3	158	0.90	1.20	85	35
実施例13	197	39.4	94	0.20	1.20	95	35
実施例14	145	72.5	176	0.50	1.20	95	35
実施例15	129.7	90.8	221	0.70	1.20	95	35
実施例16	119.2	107.3	263	0.90	1.20	95	35
実施例17	145	72.5	71	0.50	1.20	85	35
実施例18	129.7	90.8	89	0.70	1.20	85	35
実施例19	145	72.5		0.50	1.20	70	35
実施例20	129.7	90.8		0.70	1.20	70	35
比較例1	216.7	32.5	46	0.15	1.20	70	35
比較例2	115.2	115.2	170	1.00	1.20	70	35
比較例3	216.7	32.5	46	0.15	1.20	85	35
比較例4	115.2	115.2	170	1.00	1.20	85	35
比較例5	216.7	32.5	76	0.15	1.20	95	35
比較例6	115.2	115.2	283	1.00	1.20	95	35
比較例7	145	72.5	123	0.50	1.20	65	35
比較例8	145	72.5	71	0.50	1.20	98	35
比較例9	145	72.5	71	0.50	1.20	65	35
比較例10	145	72.5		0.50	1.20	50	35

(注) \*: 積層後、さらにプレスを行った後の気孔率(%)である

【 0 1 3 8 】

10

20

30

【表 2】

	セル壁の厚さ (mm)	セル密度 (個/cm <sup>2</sup> )	開口率 (%)	圧力損失 (kPa)	再生後圧損 (kPa)	初期捕集効率 (%)
実施例1	2	3.72	37.7	14.6	16.3	95
実施例2	1.1	12.4	37.5	13.6	15.4	91
実施例3	0.6	41.9	37.4	13.4	15.1	86
実施例4	1.1	12.4	37.5	14.4	16.1	93
実施例5	1.1	12.4	37.5	14.4	16.0	88
実施例6	2	3.72	37.7	13.6	15.1	92
実施例7	1.1	12.4	37.5	13.5	14.9	90
実施例8	0.6	41.9	37.4	14.2	15.8	87
実施例9	0.43	77.5	38.6	14.5	16.1	78
実施例10	0.43	77.5	38.6	13.5	15.0	80
実施例11	0.43	77.5	38.6	13.4	14.9	81
実施例12	0.43	77.5	38.6	14.3	15.9	83
実施例13	1.1	12.4	37.5	14.2	15.4	86
実施例14	1.1	12.4	37.5	13.4	14.7	89
実施例15	1.1	12.4	37.5	13.3	14.6	89
実施例16	1.1	12.4	37.5	14.2	15.5	90
実施例17	1.1	12.4	37.5	13.7	15.2	91
実施例18	1.1	12.4	37.5	13.5	15.0	92
実施例19	0.6	41.9	37.4	14.3	16.2	96
実施例20	0.6	41.9	37.4	14.2	16.0	96
比較例1	2	3.72	37.7	16.2	18.1	89
比較例2	1.1	12.4	37.5	16.1	18.0	88
比較例3	1.1	12.4	37.5	16.0	17.8	86
比較例4	0.6	41.9	37.4	16.3	18.1	88
比較例5	1.1	12.4	37.5	16.1	17.7	85
比較例6	1.1	12.4	37.5	16.3	17.9	91
比較例7	1.1	12.4	37.5	13.8	18.6	95
比較例8	1.1	12.4	37.5	風食有	—	—
比較例9	1.1	12.4	37.5	13.9	18.9	94
比較例10	0.6	41.9	37.4	14.5	21.2	98

10

20

30

40

50

## 【0139】

表1、2に示したように、実施例に係るハニカム構造体のように、そのアスペクト比が0.2~0.9であれば初期圧力損失が14.6kPa以下と低いのに対し、比較例に係るハニカム構造体のように、上記アスペクト比が上記範囲を外れると初期圧力損失が16.0kPa以上と大きくなることが明らかとなった。

また、実施例及び比較例に係るハニカム構造体を比較すれば明らかのように、セル壁の気孔率が70%未満では、100回再生処理後の圧力損失の増加率が大きく、一方、95%を超えると風食が激しく、フィルタとして機能することができない。

さらに、セル壁の厚さが、0.6mmを下回ると、初期捕集効率が低下する傾向にあることも明らかとなった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0140】

【図1】(a)は本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)はそのA-A線断面図である。

【図2】(a)は本発明のハニカム構造体を構成する積層部材を模式的に示した斜視図であり、(b)は(a)に示す積層部材を積層してハニカム構造体を製造する様子を示す斜視図である。

【図3】本発明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4】(a)は、本発明の八ニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのB - B線断面図である。

【図5】(a)は、本発明の八ニカム構造体の一例を模式的に示した断面図であり、(b)は、そのC - C線断面図である。

【図6】本発明の八ニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

【図7】圧力損失測定装置の説明図である。

【図8】捕集効率測定装置の説明図である。

【符号の説明】

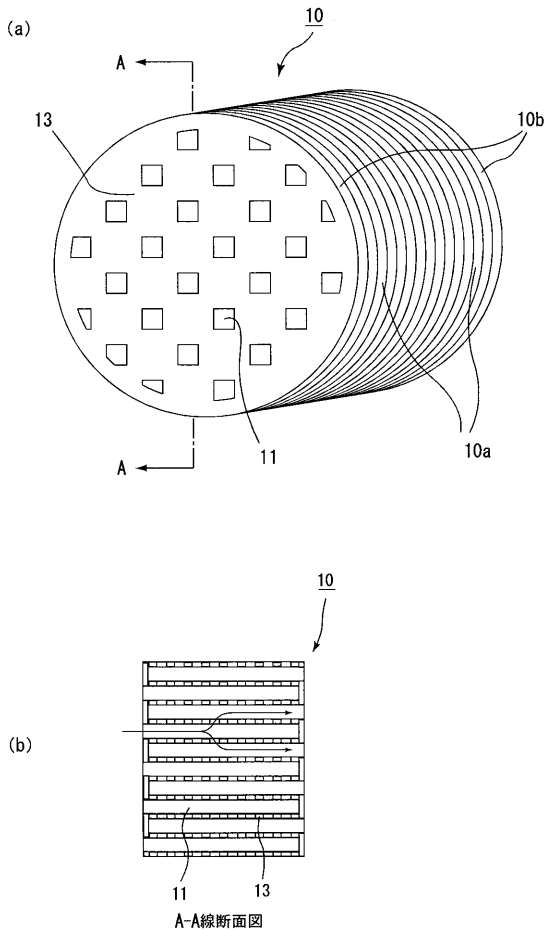
【0141】

- 10、40 60 八ニカム構造体
- 10a 積層部材
- 10b 端部用の積層部材
- 13、53、63 セル壁
- 41、42 シール材層
- 45、65 セラミックブロック
- 50 多孔質セラミック部材
- 51、61 セル
- 52、62 封止材
- 200 排気ガス浄化装置

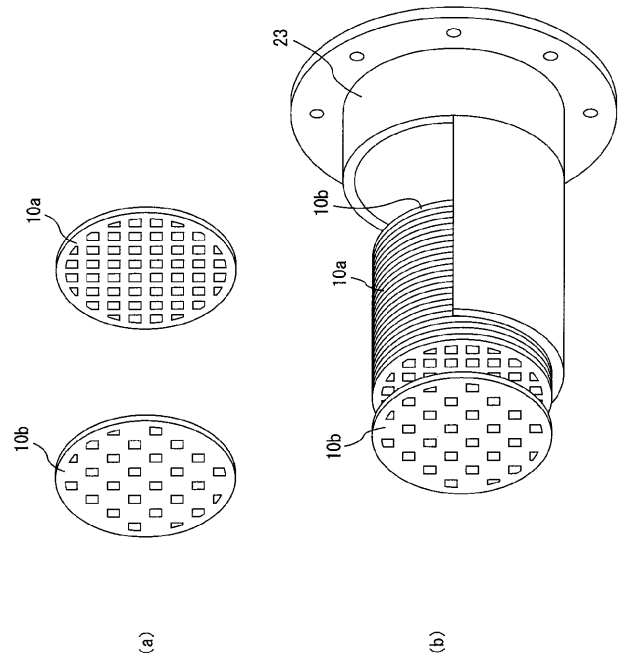
10

20

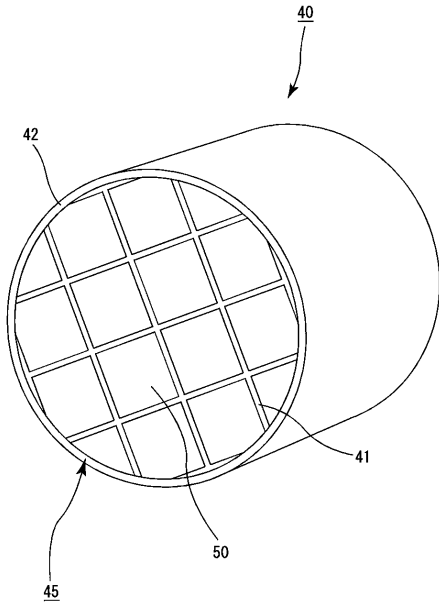
【図1】



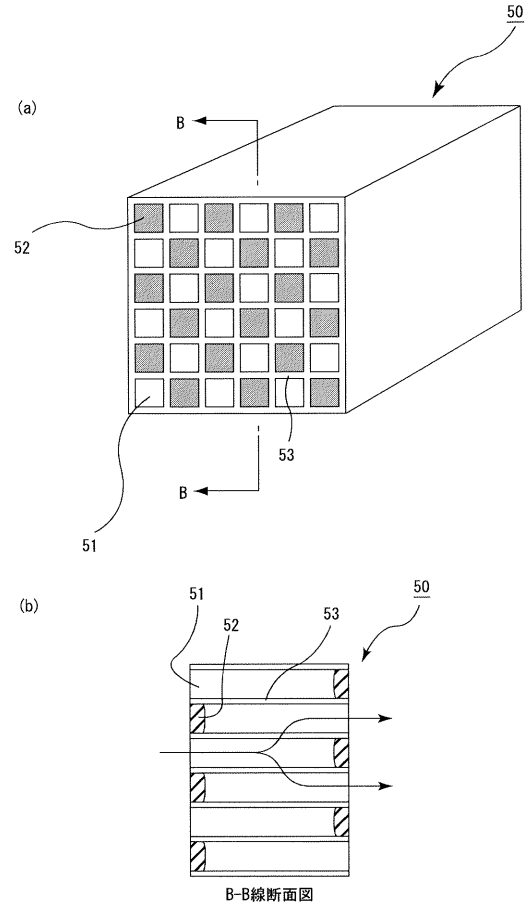
【図2】



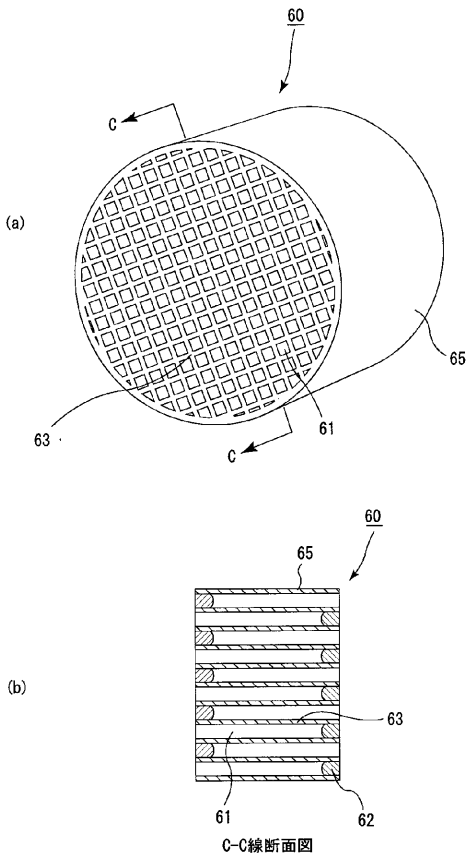
【 図 3 】



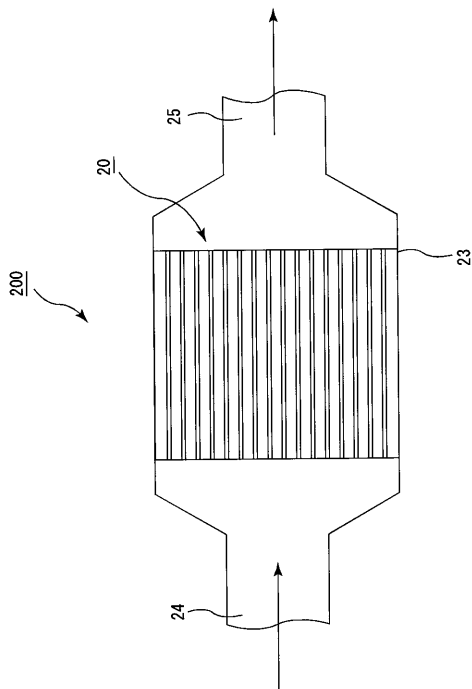
【 図 4 】



【 図 5 】

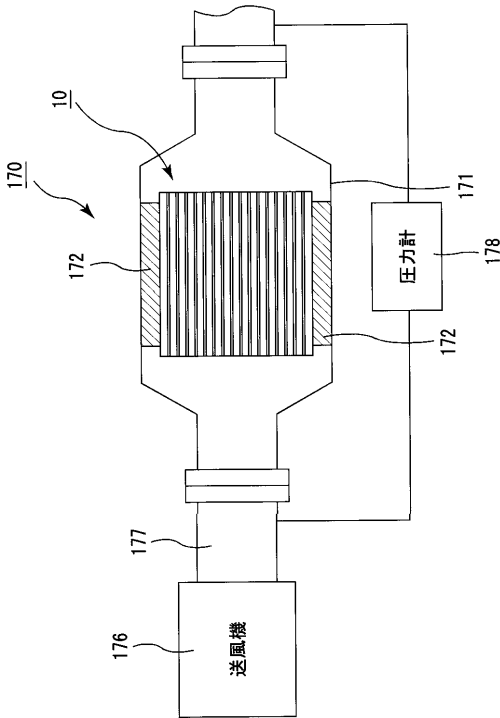


【 図 6 】

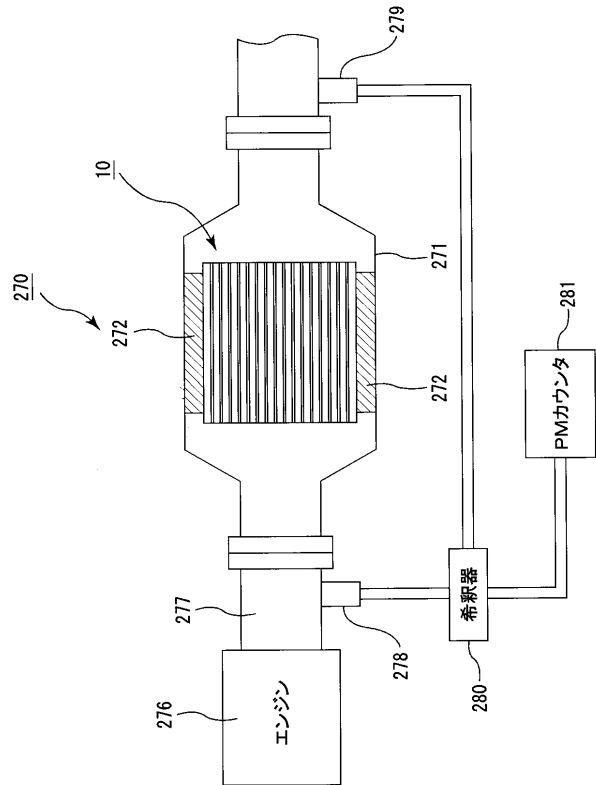




【図 7】



【図 8】



## 【手続補正書】

【提出日】平成19年6月1日(2007.6.1)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

そして、圧力損失が低く、再生処理時にクラックや溶損が発生しないハニカムフィルタとして、少なくとも約  $0.50 \text{ g/cm}^3$  のハニカム嵩密度と、約 0.9 を超えない、直径に対する長さの実効アスペクトレシオとを有し、ディーゼル排気微粒子を捕捉し、かつ、燃焼させるための、端部が閉塞された多孔性セラミックハニカム構造体を備えたセラミックフィルタが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、特許文献 1 には、セル壁の気孔率は、通常 50% 程度であり、70% を超えるとセラミックフィルタとしての完全性に疑問が生じることが記載されている。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

上記バインダとしては特に限定されず、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等が挙げられる。

上記バインダの配合量は、通常、セラミック粉末 100 重量部に対して、1 ~ 10 重量部が望ましい。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

集合型八ニカム構造体 40 において、シール材層（接着材層）41 は、多孔質セラミック部材 50 間に形成され、複数個の多孔質セラミック部材 50 同士を結束する接着材としても機能するものであり、一方、シール材層（コート層）42 は、八ニカムブロック 45 の外周面に形成され、集合型八ニカム構造体 40 を内燃機関の排気通路に設置した際、八ニカムブロック 45 の外周面からセルを通過する排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材、形状を整える補強材としても機能するものである。

なお、集合型八ニカム構造体 40 において、接着材層 41 とコート層 42 とは、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、接着材層 41 及びコート層 42 が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じであってよく、異なってもよい。また、緻密質でも、多孔質でもよい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

上記バインダとしては特に限定されず、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等が挙げられる。

上記バインダの配合量は、通常、セラミック粉末 100 重量部に対して、1～15 重量部が望ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

次に、多孔質セラミック部材 50 の側面に、接着材層 41 となる 接着材ペーストを均一な厚さで塗布して 接着材ペースト層を形成し、この 接着材ペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材 50 を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの多孔質セラミック部材集合体を作製する。

なお、上記 接着材ペーストを構成する材料としては、既に説明しているのでここではその説明を省略する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0093】

次に、この多孔質セラミック部材集合体を加熱して 接着材ペースト層を乾燥、固化させて接着材層 41 とする。

次に、ダイヤモンドカッター等を用い、多孔質セラミック部材 50 が接着材層 41 を介して複数個接着された多孔質セラミック部材集合体に切削加工を施し、円柱形状のセラミックブロック 45 を作製する。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

そして、ハニカムブロック45の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層42を形成することで、多孔質セラミック部材50が接着材層41を介して複数個接着された円柱形状のセラミックブロック45の外周部にシール材層42が設けられたハニカム構造体40を製造することができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0100】

上記一体型ハニカム構造体を構成する多孔質セラミックとしては、例えば、上述した集合型ハニカム構造体を構成する多孔質セラミックと同様のものが挙げられる。

そして、それらのなかでは、コーゼライト等の酸化物セラミックが好ましい。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、使用している途中に破壊されることがないからである。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0103】

次に、集合型ハニカム構造体の製造方法と同様に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とする。次いで、入口側セル群の出口側の端部、及び、出口側セル群の入口側の端部に、封止材となる封止材ペーストを所定量充填し、セルを目封じする。

その後、集合型ハニカム構造体の製造方法と同様に、脱脂、焼成を行うことによりセラミックブロックを製造し、必要に応じて、シール材層の形成を行うことにより、一体型ハニカム構造体を製造することができる。また、上記一体型ハニカム構造体にも、上述した方法で触媒を担持させてもよい。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0121】

繊維長20 $\mu\text{m}$ のアルミナファイバ30重量%、平均粒径0.6 $\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性の接着材ペーストを用いて多孔質セラミック部材50を多数接着させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、円柱状のセラミックブロック45を作製した。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0125】

(比較例1～8)

基本的には、実施例1と同様の工程を行い、八ニカム構造体の直径に応じてメッシュの直径を、八ニカム構造体の長さとし、気孔率に応じて無機繊維積層部材の積層枚数を、セル壁の厚さに応じて打ち抜き加工時のセル同士の間隔を、抄造時の厚さと気孔率に応じて加熱処理工程での圧縮度合を調整し、表1、2に示した形状の八ニカム構造体を製造した。

なお、比較例1、2では、気孔率80%、厚さ1mmの積層部材を積層後、プレスして気孔率70%の八ニカム構造体とし、比較例3、4では、気孔率90%、厚さ1mmの積層部材を積層後、プレスして気孔率85%の八ニカム構造体とし、比較例5、6では、気孔率98%、厚さ1mmの積層部材を積層後、プレスして気孔率95%の八ニカム構造体とし、比較例7では、気孔率80%、厚さ1mmの積層部材を積層後、プレスして気孔率65%の八ニカム構造体とし、比較例8では、気孔率98%、厚さ1mmの積層部材を積層して、気孔率98%の八ニカム構造体とした。

## 【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0126】

(比較例9)

実施例17の(1)の工程で、気孔率65%のNi-Cr-W系合金製の3次元網目状金属多孔体を用いた以外は実施例17と同様にして八ニカム構造体を製造した。

## 【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0130】

実施例1～20及び比較例1～10で製造した八ニカム構造体の直径、長さ、容量及び気孔率を表1に記載するとともに、積層部材を積層したものについて積層枚数、積層部材を構成する無機繊維のアスペクト比、及び八ニカム構造体中の気孔の気孔径を表1に記載する。

## 【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0131

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0131】

また、実施例1～20及び比較例1～10で製造した八ニカム構造体を構成するセル壁の厚さ、八ニカム構造体のセル密度及び開口率を表2に記載するとともに、下記する評価方法により測定された八ニカム構造体の圧力損失、再生後の圧力損失、及び、初期捕集効率を表2に記載する。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/306571
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>B01D39/20 (2006.01), B01D39/14 (2006.01), B01D53/86 (2006.01), B01J35/04 (2006.01), F01N3/02 (2006.01), F01N3/24 (2006.01), F01N3/28 (2006.01), B01D46/00 (2006.01)</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D39/14-39/20, B01D53/86-53/90, B01J35/04, F01N3/02-3/05, F01N3/24-3/38, F01N3/28, B01D46/00-46/54		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2003/093658 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 13 November, 2003 (13.11.03), Claims, 1, 3, 4; page 5, line 19 to page 10, line 11; page 44, line 1 to page 46, line 25; page 48; table 2; Figs. 1 to 3 & EP 1500799 A1 & US 2005/153099 A1	1-3, 7 4-6
Y A	JP 2003-515023 A (CORNING INC.), 22 April, 2003 (22.04.03), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0028], [0029] & WO 2001/028658 A1 & US 6206944 B1 & EP 1242160 A1	1-3, 7 4-6
A	JP 8-61874 A (NGK Insulators, Ltd.), 08 March, 1996 (08.03.96), Full text & EP 687879 A1 & US 5992504 A	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 14 April, 2006 (14.04.06)		Date of mailing of the international search report 25 April, 2006 (25.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/306571

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-321957 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 18 November, 2004 (18.11.04), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 10-328516 A (Etsuro KATO), 15 December, 1998 (15.12.98), Full text (Family: none)	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 0 6 5 7 1									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D39/20(2006.01), B01D39/14(2006.01), B01D53/86(2006.01), B01J35/04(2006.01), F01N3/02(2006.01), F01N3/24(2006.01), F01N3/28(2006.01), B01D46/00(2006.01)											
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. B01D39/14-39/20, B01D53/86-53/90, B01J35/04, F01N3/02-3/05, F01N3/24-3/38, F01N3/28, B01D46/00-46/54											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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	WO 2003/093658 A1 (イビデン株式会社) 2003.11.13, 請求項1, 3, 4, 第5頁第19行~第10頁第11行, 第44頁第1行~第46	1-3, 7									
A	頁第25行, 第48頁表2, 図1~3 & EP 1500799 A1 & US 2005/153099 A1	4-6									
Y	JP 2003-515023 A (CORNING INC.) 2003.04.22, 請求項1~8, 【O 0 2 8】【O 0 2 9】 & WO 2001/028658 A1 & US 6206944 B1 & EP	1-3, 7									
A	1242160 A1	4-6									
☞ 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		の日後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 14.04.2006		国際調査報告の発送日 25.04.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 知宏	4 Q 3 3 4 4								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 6 8								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/306571
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-61874 A (日本碍子株式会社) 1996. 03. 08, 全文 & EP 687879 A1 & US 5992504 A	1-7
A	JP 2004-321957 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004. 11. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-328516 A (加藤 悦朗) 1998. 12. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-7



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 0 1 J 35/04 (2006.01)</b>	F 0 1 N 3/02	3 0 1 C
	F 0 1 N 3/02	3 0 1 A
	F 0 1 N 3/02	3 2 1 A
	B 0 1 D 53/36	1 0 4 B
	B 0 1 J 35/04	3 0 1 E
	B 0 1 J 35/04	3 0 1 D
	B 0 1 J 35/04	3 0 1 P

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 春日 貴史

日本国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

F ターム(参考) 3G090 AA03 BA01 CA04

4D019 AA01 BA02 BA05 BB06 BB10 BC07 BC12 BD01 CA01 CB04

4D048 AA14 AB01 BB02 BB14 BB17

4D058 JA32 JB03 JB06 JB39 SA08 TA06

4G169 AA01 AA03 AA12 BA13A BA13B CA02 CA03 CA07 CA18 EA19

EA27 EB12X EB12Y EB14X EB14Y EB15X EB15Y

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。