

(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  
2009年11月26日(26.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/141897 A1

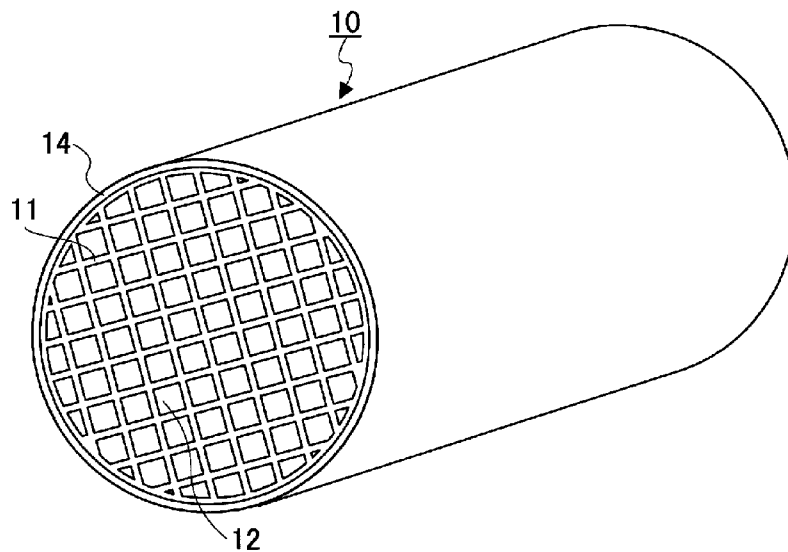
- (51) 国際特許分類:  
*B01J 35/04* (2006.01)     *B01D 53/94* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059284
- (22) 国際出願日: 2008年5月20日(20.05.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 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 大垣北事業所内 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 大垣北事業所内 Gifu (JP). 井戸 貴彦 (IDO, Takahiko) [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 大垣北事業所内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITOH, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 恵比寿ガーデンプレイスタワー32階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, NG, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体

[図1]



(57) Abstract: A honeycomb structure comprising both zeolite and an inorganic binder and having a honeycomb unit in which plural through holes are arranged in the lengthwise direction across a partition wall from each other, wherein the honeycomb unit has a thermal conductivity of 0.15 to 0.60W/m/K and a Young's modulus of 1.5 to 7.0MPa.

(57) 要約: 本発明のハニカム構造体は、ゼオライトと、無機バインダを含み、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニットを有するハニカム構造体であって、ハニカムユニットは、熱伝導率が0.15W/m/K以上0.60W/m/K以下であり、ヤング率が1.5MPa以上7.0MPa以下である。

WO 2009/141897 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 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、自動車の排ガスを浄化するシステムの一つとして、アンモニアを用いて、NO<sub>x</sub>を窒素と水に還元するSCR(Selective Catalytic Reduction)システムが知られている(下記参照)。

[0003]  $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$   
 $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

また、SCRシステムにおいて、アンモニアを吸着する材料として、ゼオライトが知られている。なお、一般に、排ガス浄化装置として、SCRシステムを用いる場合は、HC(Hydrocarbon)を酸化するために、排ガスの流れる方向に対して、SCRシステムの上流側に、DOC(Diesel Oxidation Catalyst)が配置される。

[0004] 一方、特許文献1には、ハニカムユニットが無機粒子と、無機繊維及び／又はウイスカを含んでなり、無機粒子は、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一種以上であるハニカム構造体が開示されている。

特許文献1:国際公開第06/137149号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、ゼオライトを含むハニカム構造体は、SCRシステムで使用すると、DOCにより酸化されなかったHCがゼオライトに吸着するため、高温時に脱着したHCの着火による熱衝撃で破壊するという問題がある。

[0006] 本発明は、上記の従来技術が有する問題に鑑み、熱衝撃による破壊を抑制することが可能なハニカム構造体を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明のハニカム構造体は、ゼオライトと、無機バインダとを含み、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニットを有するハニカム構造体であって、ハニカムユニットは、熱伝導率が $0.15\text{W}/\text{m}/\text{K}$ 以上 $0.60\text{W}/\text{m}/\text{K}$ 以下であり、ヤング率が $1.5\text{MPa}$ 以上 $7.0\text{MPa}$ 以下である。
- [0008] また、上記のハニカムユニットは、見掛けの体積当たりの上記のゼオライトの含有量が $230\text{g}/\text{L}$ 以上 $270\text{g}/\text{L}$ 以下であることが望ましい。なお、ハニカムユニットの見掛けの体積は、貫通孔を含む体積を意味する。
- [0009] また、上記のゼオライトは、 $\beta$ 型ゼオライト、Y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及びゼオライトLからなる群より選択される一種以上であることが望ましい。
- [0010] また、上記のゼオライトは、アルミナに対するシリカのモル比が30以上50以下であることが望ましい。
- [0011] また、上記のゼオライトは、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag及びVからなる群より選択される一種以上でイオン交換されていることが望ましい。
- [0012] また、上記のゼオライトは、二次粒子を含み、二次粒子の平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。
- [0013] また、上記のハニカムユニットは、ゼオライトを除く無機粒子をさらに含有することが望ましく、無機粒子は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、ムライト及びこれらの前駆体からなる群より選択される一種以上であることが特に望ましい。
- [0014] また、上記の無機バインダは、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一種以上に含まれる固形分であることが望ましい。
- [0015] また、上記のハニカムユニットは、無機繊維をさらに含むことが望ましく、無機繊維は、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一種以上であることが特に望ましい。
- [0016] また、上記のハニカムユニットは、上記の長手方向に垂直な断面の開口率が50%以上65%以下であることが望ましい。

[0017] また、上記のハニカム構造体は、複数の上記のハニカムユニットが接着層を介して接着されていることが望ましい。

#### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、熱衝撃による破壊を抑制することが可能なハニカム構造体を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明のハニカム構造体の一例を示す斜視図である。

[図2A]本発明のハニカム構造体の他の例を示す斜視図である。

[図2B]図2Aのハニカムユニットを示す斜視図である。

#### 符号の説明

[0020] 10、20 ハニカム構造体11 ハニカムユニット12 貫通孔13 接着層14  
外周コート層

#### 発明を実施するための最良の形態

[0021] 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。

[0022] 図1に、本発明のハニカム構造体の一例を示す。ハニカム構造体10は、ゼオライトと、無機バインダとを含み、複数の貫通孔12が隔壁を隔てて長手方向に並設された単一のハニカムユニット11の外周面に外周コート層14が形成されている。このとき、ハニカムユニット11は、熱伝導率が0.15~0.60W/m/Kであり、0.20~0.40W/m/Kが好ましい。また、ハニカムユニット11は、ヤング率が1.5~7.0MPaであり、3.0~6.5MPaが好ましい。これにより、ハニカム構造体10は、熱衝撃による破壊を抑制することができ、排ガスの流れる方向に対して、SCRシステム(例えば、尿素SCRシステム)の上流側に、DOCが配置された排ガス浄化装置に適用することができる。

[0023] なお、ハニカムユニット11の熱伝導率が0.15W/m/K未満であると、ハニカムユニット11の内部で温度勾配が生じ、熱応力によってハニカムユニット11が破壊されやすくなる。また、ハニカムユニット11の熱伝導率が0.60W/m/Kを超えると、ハニカムユニット11の内部の気孔率が低下して、ヤング率が増大し、ハニカムユニット1

1が破壊されやすくなる。また、ハニカムユニット11のヤング率が1.5MPa未満であると、ハニカムユニット11の強度が不十分となりやすく、7.0MPaを超えると、ハニカムユニット11が破壊されやすくなる。

[0024] ハニカムユニット11は、見掛けの体積当たりのゼオライトの含有量が230~270g/Lであることが好ましい。ハニカムユニット11の見掛けの体積当たりのゼオライトの含有量が230g/L未満であると、十分なNO<sub>x</sub>の浄化率を得るためにハニカムユニット11の見掛けの体積を大きくしなければならないことがあり、270g/Lを超えると、ハニカムユニット11の強度が不十分になることがある。

[0025] ゼオライトとしては、特に限定されないが、β型ゼオライト、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等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0026] また、ゼオライトは、アルミナに対するシリカのモル比が30~50であることが好ましい。

[0027] さらに、ゼオライトは、アンモニアの吸着能を大きくするために、イオン交換されていてもよい。イオン交換されるカチオン種としては、特に限定されないが、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag、V等が挙げられ、二種以上併用してもよい。イオン交換量は、1.0~10.0重量%であることが好ましく、1.0~5.0重量%がさらに好ましい。イオン交換量が1.0重量%未満であると、イオン交換によるアンモニアの吸着能の変化が不十分となることがあり、10.0重量%を超えると、熱を加えた際に、構造的に不安定になることがある。なお、ゼオライトをイオン交換する際には、カチオンを含有する水溶液中にゼオライトを浸漬すればよい。

[0028] また、ゼオライトは、二次粒子を含むことが好ましく、ゼオライトの二次粒子の平均粒径が0.5~10μmであることが好ましい。ゼオライトの二次粒子の平均粒径が0.5μm未満であると、無機バインダを多量に添加する必要があり、その結果、押出成形しにくくなることがあり、10μmを超えると、ゼオライトの比表面積が低下して、NO<sub>x</sub>の浄化率が低下することがある。

[0029] さらに、ハニカムユニット11は、強度を向上させるために、ゼオライトを除く無機粒子をさらに含有してもよい。ゼオライトを除く無機粒子としては、特に限定されないが、ア

ルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、ムライト及びこれらの前駆体等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、アルミナ、ジルコニアが特に好ましい。

[0030] ゼオライトを除く無機粒子は、平均粒径が $0.5\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。この平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 未満であると、無機バインダを多量に添加する必要があり、その結果、押出成形しにくくなることもあり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が不十分になることがある。なお、ゼオライトを除く無機粒子は、二次粒子を含んでもよい。

[0031] また、ゼオライトの二次粒子の平均粒径に対するゼオライトを除く無機粒子の二次粒子の平均粒径の比が1以下であることが好ましく、 $0.1\sim 1$ がさらに好ましい。この比が1を超えると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が不十分になることがある。

[0032] ハニカムユニット11は、ゼオライトを除く無機粒子の含有量が $3\sim 30$ 重量%であることが好ましく、 $5\sim 20$ 重量%がさらに好ましい。この含有量が $3$ 重量%未満であると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が不十分となることがあり、 $30$ 重量%を超えると、ハニカムユニット11中のゼオライトの含有量が低下して、 $\text{NO}_x$ の浄化率が低下することがある。

[0033] 無機バインダとしては、特に限定されないが、アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル、水ガラス、セピオライト、アタパルジャイト等に含まれる固形分が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0034] ハニカムユニット11は、無機バインダの含有量が $5\sim 30$ 重量%であることが好ましく、 $10\sim 20$ 重量%がさらに好ましい。無機バインダの含有量が $5$ 重量%未満であると、ハニカムユニット11の強度が低下することがあり、 $30$ 重量%を超えると、成形が困難になることがある。

[0035] ハニカムユニット11は、強度を向上させるために、無機繊維をさらに含むことが好ましい。

[0036] 無機繊維としては、ハニカムユニット11の強度を向上させることが可能であれば、特に限定されないが、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、シリカアルミナ、ガラス、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

- [0037] 無機繊維は、アスペクト比が2~1000であることが好ましく、5~800がさらに好ましく、10~500が特に好ましい。アスペクト比が2未満であると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が小さくなることがある。一方、アスペクト比が1000を超えると、押出成形等の成形時に金型に目詰まり等が発生することがあり、また、成形時に無機繊維が折れて、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が小さくなることもある。
- [0038] ハニカムユニット11は、無機繊維の含有量が3~50重量%であることが好ましく、3~30重量%がさらに好ましく、5~20重量%が特に好ましい。無機繊維の含有量が3重量%未満であると、ハニカムユニット11の強度を向上させる効果が小さくなることがあり、50重量%を超えると、ハニカムユニット11中のゼオライトの含有量が低下して、NO<sub>x</sub>の浄化率が低下することがある。
- [0039] ハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の開口率が50~65%であることが好ましい。開口率が50%未満であると、ゼオライトがNO<sub>x</sub>の浄化に有効に使用されなくなることがあり、65%を超えると、ハニカム構造体10の強度が不十分となることがある。
- [0040] ハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の貫通孔12の密度が15.5~124個/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、31~93個/cm<sup>2</sup>がさらに好ましい。貫通孔12の密度が15.5個/cm<sup>2</sup>未満であると、排ガスとゼオライトが接触しにくくなって、ハニカムユニット11のNO<sub>x</sub>浄化能が低下することがあり、93/cm<sup>2</sup>を超えると、ハニカムユニット11の圧力損失が増大することがある。
- [0041] ハニカムユニット11の貫通孔12を隔てる隔壁は、厚さが0.10~0.50mmであることが好ましく、0.15~0.35mmがさらに好ましい。隔壁の厚さが0.10mm未満であると、ハニカムユニット11の強度が低下することがあり、0.50mmを超えると、排ガスが隔壁の内部まで浸透しにくくなって、ゼオライトがNO<sub>x</sub>の浄化に有効に使用されないことがある。
- [0042] 外周コート層14は、厚さが0.1~2mmであることが好ましい。外周コート層14の厚さが0.1mm未満であると、ハニカム構造体10の強度を向上させる効果が不十分になることがあり、2mmを超えると、ハニカム構造体10の単位体積当たりのゼオライトの



含有量が低下して、ハニカム構造体10のNO<sub>x</sub>浄化能が低下することがある。

[0043] ハニカム構造体10は、円柱状であるが、本発明のハニカム構造体の形状としては、特に限定されず、角柱状、楕円柱状等が挙げられる。

[0044] さらに、貫通孔12の形状は、四角柱状であるが、本発明において、貫通孔の形状としては、特に限定されず、三角柱状、六角柱状等が挙げられる。

[0045] 次に、ハニカム構造体10の製造方法の一例について説明する。まず、ゼオライト及び無機バインダを含み、必要に応じて、ゼオライトを除く無機粒子、無機繊維等をさらに含む原料ペーストを用いて押出成形等の成形を行い、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された生の円柱状のハニカム成形体を作製する。これにより、焼成温度を低くしても、十分な強度を有する円柱状のハニカムユニット11が得られる。

[0046] なお、無機バインダは、原料ペースト中に、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、アタパルジャイト等として添加されており、二種以上併用されていてもよい。

[0047] また、原料ペーストには、造孔剤、有機バインダ、分散媒、成形助剤等を、必要に応じて、適宜添加してもよい。

[0048] 造孔剤としては、特に限定されないが、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、球状アクリル粒子、グラファイト等が挙げられ、二種以上併用してもよい。また、バルーンとしては、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。

[0049] 有機バインダとしては、特に限定されないが、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、二種以上併用してもよい。なお、有機バインダの添加量は、ゼオライト、ゼオライトを除く無機粒子、無機繊維及び無機バインダの総重量に対して、1~10%であることが好ましい。

[0050] 本発明においては、有機バインダや造孔剤を用いることにより、ハニカムユニット11のヤング率を調整することができる。

[0051] 分散媒としては、特に限定されないが、水、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等の

アルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

- [0052] 成形助剤としては、特に限定されないが、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が挙げられ、二種以上併用してもよい。
- [0053] 原料ペーストを調製する際には、混合混練することが好ましく、ミキサー、アトライタ等を用いて混合してもよく、ニーダー等を用いて混練してもよい。
- [0054] 次に、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、凍結乾燥機等の乾燥機を用いて、得られたハニカム成形体を乾燥する。
- [0055] さらに、得られたハニカム成形体を脱脂する。脱脂条件は、特に限定されず、成形体に含まれる有機物の種類や量によって適宜選択することができるが、400°Cで2時間であることが好ましい。
- [0056] 次に、得られたハニカム成形体を焼成することにより、円柱状のハニカムユニット11が得られる。焼成温度は、600~1200°Cであることが好ましく、600~1000°Cがさらに好ましい。焼成温度が600°C未満であると、焼結が進行しにくくなって、ハニカム構造体10の強度が低くなることもあり、1200°Cを超えると、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ことがある。
- [0057] 次に、円柱状のハニカムユニット11の外周面に外周コート層用ペーストを塗布する。外周コート層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダ及び無機粒子の混合物、無機バインダ及び無機繊維の混合物、無機バインダ、無機粒子及び無機繊維の混合物等が挙げられる。
- [0058] また、外周コート層用ペーストは、有機バインダを含有してもよい。有機バインダとしては、特に限定されないが、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、二種以上併用してもよい。
- [0059] 次に、外周コート層用ペーストが塗布されたハニカムユニット11を乾燥固化することにより、円柱状のハニカム構造体10が得られる。このとき、外周コート層用ペーストに有機バインダが含まれている場合は、脱脂することが好ましい。脱脂条件は、有機物の種類や量によって適宜選択することができるが、700°Cで20分間であることが好ましい。
- [0060] 図2A及び図2Bに、本発明のハニカム構造体の他の例を示す。なお、ハニカム構

造体20は、複数の貫通孔12が隔壁を隔てて長手方向に並設された単一のハニカムユニット11が接着層13を介して複数個接着されている以外は、ハニカム構造体10と同様である。

- [0061] ハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の断面積が $5\sim 50\text{cm}^2$ であることが好ましい。断面積が $5\text{cm}^2$ 未満であると、ハニカム構造体10の比表面積が低下すると共に、圧力損失が増大することがあり、断面積が $50\text{cm}^2$ を超えると、ハニカムユニット11に発生する熱応力に対する強度が不十分になることがある。
- [0062] ハニカムユニット11を接着させる接着層13は、厚さが $0.5\sim 2\text{mm}$ であることが好ましい。接着層13の厚さが $0.5\text{mm}$ 未満であると、接着強度が不十分になることがある。一方、接着層13の厚さが $2\text{mm}$ を超えると、ハニカム構造体10の比表面積が低下すると共に、圧力損失が増大することがある。
- [0063] また、ハニカムユニット11は、四角柱状であるが、本発明において、ハニカムユニットの形状としては、特に限定されず、ハニカムユニット同士を接着しやすい形状であることが好ましく、例えば、六角柱状等が挙げられる。
- [0064] 次に、ハニカム構造体20の製造方法の一例について説明する。まず、ハニカム構造体10と同様にして、四角柱状のハニカムユニット11を作製する。次に、ハニカムユニット11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11を順次接着させ、乾燥固化することにより、ハニカムユニット11の集合体を作製する。このとき、ハニカムユニット11の集合体を作製した後に、円柱状に切削加工し、研磨してもよい。また、断面が扇形状や正形状に成形されたハニカムユニット11を接着させて円柱状のハニカムユニット11の集合体を作製してもよい。
- [0065] 接着層用ペーストとしては、特に限定されないが、無機バインダ及び無機粒子の混合物、無機バインダ及び無機繊維の混合物、無機バインダ、無機粒子及び無機繊維の混合物等が挙げられる。
- [0066] また、接着層用ペーストは、有機バインダを含有してもよい。有機バインダとしては、特に限定されないが、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、二種以上併用してもよい。
- [0067] 次に、円柱状のハニカムユニット11の集合体の外周面に外周コート層用ペーストを

塗布する。外周コート層用ペーストは、特に限定されないが、接着層用ペーストと同じ材料を含有してもよいし、異なる材料を含有してもよい。また、外周コート層用ペーストは、接着層用ペーストと同一の組成であってもよい。

[0068] 次に、外周コート層用ペーストが塗布されたハニカムユニット11の集合体を乾燥固化することにより、円柱状のハニカム構造体20が得られる。このとき、接着層用ペースト及び／又は外周コート層用ペーストに有機バインダが含まれている場合は、脱脂することが好ましい。脱脂条件は、有機物の種類や量によって適宜選択することができるが、700°Cで20分間であることが好ましい。

[0069] なお、ハニカム構造体10及び20は、イオン交換されていないゼオライトを含む原料ペーストを用いてハニカム構造体を作製した後、カチオンを含有する水溶液にハニカム構造体を含浸させてゼオライトをイオン交換することにより作製してもよい。

[0070] 本発明のハニカム構造体は、外周コート層が形成されていてもよいし、形成されていなくてもよい。

## 実施例

[0071] [実施例1]

まず、Feで3重量%イオン交換された、平均粒径が2 $\mu$ m、シリカ/アルミナ比が40、比表面積が110m<sup>2</sup>/gである $\beta$ 型ゼオライト2250g、無機バインダ含有成分としての、固形分20重量%のアルミナゾル2600g、無機粒子としての、平均粒径が2 $\mu$ mの $\gamma$ アルミナ550g、無機繊維としての、平均繊維径が1 $\mu$ m、平均繊維長が25 $\mu$ mのアルミナ繊維780g、有機バインダとしての、メチルセルロース410gを混合混練して、原料ペースト1を得た。なお、ゼオライト粒子を硝酸鉄水溶液に含浸させることにより、Feでイオン交換した。また、ゼオライトのイオン交換量は、ICPS-8100(島津製作所社製)を用いて、IPC発光分析することにより求めた。次に、押出成形機を用いて、原料ペースト1を押出成形し、生の円柱状のハニカム成形体を得た。そして、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて、ハニカム成形体を乾燥させた後、400°Cで5時間脱脂した。次に、600°Cで5時間焼成し、直径143mm、長さ150mmの円柱状のハニカムユニット11を作製した。なお、得られたハニカムユニット11は、長手方向に垂直な断面の開口率が60%であり、貫通孔の密度が78個/cm<sup>2</sup>であり、

隔壁の厚さが0.25mmであり、見掛けの体積当たりのゼオライトの含有量が250g/Lであった。

[0072] ここで、開口率は、光学顕微鏡を用いて、ハニカム構造体の10cm角の領域の貫通孔の面積を算出することにより求めた。また、貫通孔の密度は、光学顕微鏡を用いて、ハニカム構造体の10cm角の領域の貫通孔の数を計測することにより求めた。さらに、隔壁の厚さは、光学顕微鏡を用いて、ハニカム構造体の隔壁の厚さ(5箇所)を測定することにより得られた平均値である。

[0073] また、ハニカムユニット11は、熱伝導率が0.16W/m/K、ヤング率が7.0MPaであった(表1参照)。

[0074] ここで、熱伝導率は、LF/TCM-FA8510B(リガク社製)を用いて、600°Cで測定した。また、ヤング率は、JIS R 1605に準じて、ハニカムユニット11から切り出した10mm×10mm×30mmのサンプルを、JE-RT型弾性率測定装置(日本テクノプラス社製)を用いて、600°Cで測定した。

[0075] 次に、無機粒子としての、平均粒径が2 $\mu$ mの $\gamma$ アルミナ29重量部、無機繊維としての、平均繊維径が6 $\mu$ m、平均繊維長が100 $\mu$ mのアルミナ繊維7重量部、無機バインダ含有成分としての、固形分20重量%のアルミナゾル34重量部、有機バインダとしての、メチルセルロース5重量部、水25重量部を混合混練して、外周コート層用ペーストを得た。

[0076] さらに、ハニカムユニット11の外周面に、外周コート層14の厚さが0.4mmになるように外周コート層用ペーストを塗布した後、マイクロ波乾燥機及び熱風乾燥機を用いて、120°Cで乾燥固化し、400°Cで2時間脱脂して、直径143.8mm、長さ150mmの円柱状のハニカム構造体10を作製した。

[0077] [実施例2]

Feで3重量%イオン交換された、平均粒径が2 $\mu$ m、シリカ/アルミナ比が40、比表面積が110m<sup>2</sup>/gである $\beta$ 型ゼオライト2250g、固形分20重量%のアルミナゾル2600g、平均粒径が2 $\mu$ mの $\gamma$ アルミナ410g、造孔剤としての、平均粒径が10 $\mu$ mのアクリル樹脂120g、平均繊維径が1 $\mu$ m、平均繊維長が25 $\mu$ mのアルミナ繊維780g、メチルセルロース410gを混合混練して、原料ペースト2を得た。

[0078] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト2を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0079] [実施例3]

Feで3重量%イオン交換された、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 、シリカ/アルミナ比が40、比表面積が $110\text{m}^2/\text{g}$ である $\beta$ 型ゼオライト2250g、固形分20重量%のアルミナゾル2600g、平均粒径が $2\mu\text{m}$ の $\gamma$ アルミナ190g、造孔剤としての、平均粒径が $10\mu\text{m}$ のアクリル樹脂300g、平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $25\mu\text{m}$ のアルミナ繊維780g、メチルセルロース410gを混合混練して、原料ペースト3を得た。

[0080] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト3を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0081] [実施例4]

焼成温度を $600^\circ\text{C}$ から $1000^\circ\text{C}$ に変更した以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0082] [実施例5]

平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $25\mu\text{m}$ のアルミナ繊維の代わりに、平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $25\mu\text{m}$ のホウ酸アルミニウム繊維を用いた以外は、実施例4と同様にして、原料ペースト4を得た。

[0083] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト4を用いた以外は、実施例4と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0084] [実施例6]

Feで3重量%イオン交換された、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 、シリカ/アルミナ比が40、比表面積が $110\text{m}^2/\text{g}$ である $\beta$ 型ゼオライト2250g、固形分20重量%のアルミナゾル2600g、造孔剤としての、平均粒径が $10\mu\text{m}$ の $\cdots$ 600g、平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $25\mu\text{m}$ のアルミナ繊維650g、メチルセルロース410gを混合混練して、原料ペースト5を得た。

[0085] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト5を用いた以外は、実施例4と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0086] [実施例7]

平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのアルミナ繊維の代わりに、平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mの炭化ケイ素繊維を用いた以外は、実施例2と同様にして、原料ペースト6を得た。

[0087] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト6を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0088] [実施例8]

平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのアルミナ繊維の代わりに、平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mの炭化ケイ素繊維を用いた以外は、実施例3と同様にして、原料ペースト7を得た。

[0089] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト7を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0090] [実施例9]

平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのアルミナ繊維の代わりに、平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mの炭化ケイ素繊維を用いた以外は、実施例6と同様にして、原料ペースト8を得た。

[0091] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト8を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0092] [比較例1]

焼成温度を600°Cから800°Cに変更した以外は、実施例7と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0093] [比較例2]

焼成温度を600°Cから800°Cに変更した以外は、実施例9と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0094] [比較例3]

平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのアルミナ繊維の代わりに、平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのシリカーアルミナ繊維を用いた以外は、実施例1と同様にして、原料ペースト9を得た。

[0095] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト9を用いた以外は、実施例1と同様にして、

ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0096] [比較例4]

平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのアルミナ繊維の代わりに、平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのシリカーアルミナ繊維を用いた以外は、実施例3と同様にして、原料ペースト10を得た。

[0097] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト10を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0098] [比較例5]

Feで3重量%イオン交換された、平均粒径が2  $\mu$  m、シリカ/アルミナ比が40、比表面積が110m<sup>2</sup>/gである $\beta$ 型ゼオライト2250g、固形分20重量%のアルミナゾル2600g、平均粒径が2  $\mu$  mの $\gamma$ アルミナ675g、平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのアルミナ繊維700g、メチルセルロース410gを混合混練して、原料ペースト11を得た。

[0099] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト11を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0100] [比較例6]

平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mの炭化ケイ素繊維の代わりに、平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのアルミナ繊維を用いた以外は、実施例9と同様にして、原料ペースト12を得た。

[0101] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト12を用いた以外は、比較例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0102] [比較例7]

原料ペースト1の代わりに、原料ペースト11を用いた以外は、実施例4と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0103] [比較例8]

平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mの炭化ケイ素繊維の代わりに、平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのホウ酸アルミニウム繊維を用いた以外は、実施例9と同様にして、原料ペースト13を得た。



[0104] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト13を用いた以外は、実施例4と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0105] [比較例9]

平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mのアルミナ繊維の代わりに、平均繊維径が1  $\mu$  m、平均繊維長が25  $\mu$  mの炭化ケイ素繊維を用いた以外は、実施例1と同様にして、原料ペースト14を得た。

[0106] 原料ペースト1の代わりに、原料ペースト14を用いた以外は、実施例1と同様にして、ハニカム構造体10を作製した(表1参照)。

[0107] [表1]

	原料 ペースト	焼成温度 [°C]	熱伝導率 [W/m/K]	ヤング率 [MPa]	熱衝撃試験
実施例1	1	600	0.16	7.0	○
実施例2	2	600	0.16	5.0	○
実施例3	3	600	0.16	2.3	○
実施例4	1	1000	0.35	6.5	○
実施例5	4	1000	0.37	4.5	○
実施例6	5	1000	0.35	2.3	○
実施例7	6	600	0.60	5.7	○
実施例8	7	600	0.60	4.3	○
実施例9	8	600	0.60	2.8	○
比較例1	6	800	0.70	5.7	×
比較例2	8	800	0.70	2.8	×
比較例3	9	600	0.12	5.4	×
比較例4	10	600	0.12	3.0	×
比較例5	11	600	0.16	7.2	×
比較例6	12	600	0.20	1.9	×
比較例7	11	1000	0.35	7.2	×
比較例8	13	1000	0.37	1.8	×
比較例9	14	600	0.60	7.1	×

[熱衝撃試験]

実施例1～9又は比較例1～9のハニカム構造体の外周面に、保持シール材として、厚さ6mmのアルミナマット(46.5cm×15cm)(三菱化学社製)を巻き、金属容器の中に入れて状態で、インストロンを用いて押し込み、キャニングした。

[0108] 次に、キャニングされたハニカム構造体を600°Cに設定された焼成炉に投入し、10分間加熱した後、焼成炉から取り出し、室温まで自然冷却した。この操作を10回繰り返す。クラックの有無を目視で評価した。評価結果を表1に示す。なお、クラックが見られない場合を○、クラックが見られる場合を×として、判定した。表1より、実施例1～9のハニカム構造体は、比較例1～9のハニカム構造体よりも、熱衝撃によるクラックが発生しにくいことがわかる。

[0109] 以上のことから、ハニカムユニット11の熱伝導率及びヤング率がそれぞれ0.15～0.60W/m/K及び1.5～7.0MPaであることにより、ハニカム構造体10の熱衝撃による破壊を抑制できることがわかる。

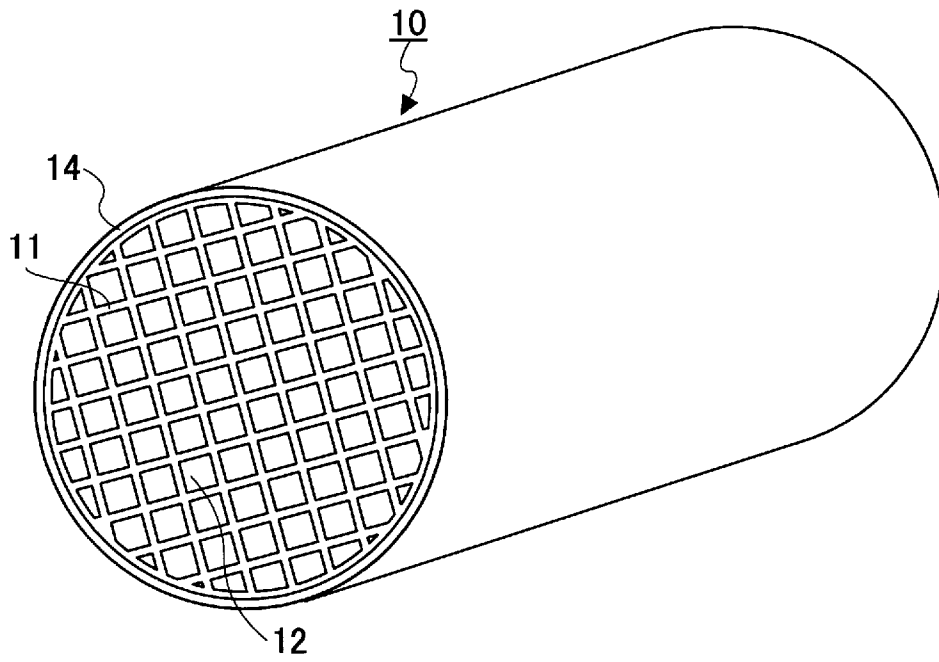
## 請求の範囲

- [1] ゼオライトと、無機バインダとを含み、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設されたハニカムユニットを有するハニカム構造体であつて、  
該ハニカムユニットは、熱伝導率が $0.15\text{W}/\text{m}/\text{K}$ 以上 $0.60\text{W}/\text{m}/\text{K}$ 以下であり、ヤング率が $1.5\text{MPa}$ 以上 $7.0\text{MPa}$ 以下であることを特徴とするハニカム構造体。
- [2] 前記ハニカムユニットは、見掛けの体積当たりの前記ゼオライトの含有量が $230\text{g}/\text{L}$ 以上 $270\text{g}/\text{L}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。
- [3] 前記ゼオライトは、 $\beta$ 型ゼオライト、Y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及びゼオライトLからなる群より選択される一種以上であ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] 前記ゼオライトは、アルミナに対するシリカのモル比が30以上50以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [5] 前記ゼオライトは、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mn、Ti、Ag及びVからなる群より選択される一種以上でイオン交換されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [6] 前記ゼオライトは、二次粒子を含み、該二次粒子の平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [7] 前記ハニカムユニットは、ゼオライトを除く無機粒子をさらに含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [8] 前記無機粒子は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、ムライト及びこれらの前駆体からなる群より選択される一種以上であ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] 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一種以上に含まれる固形分であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [10] 前記ハニカムユニットは、無機繊維をさらに含むことを特徴とする請求項1乃至9のい

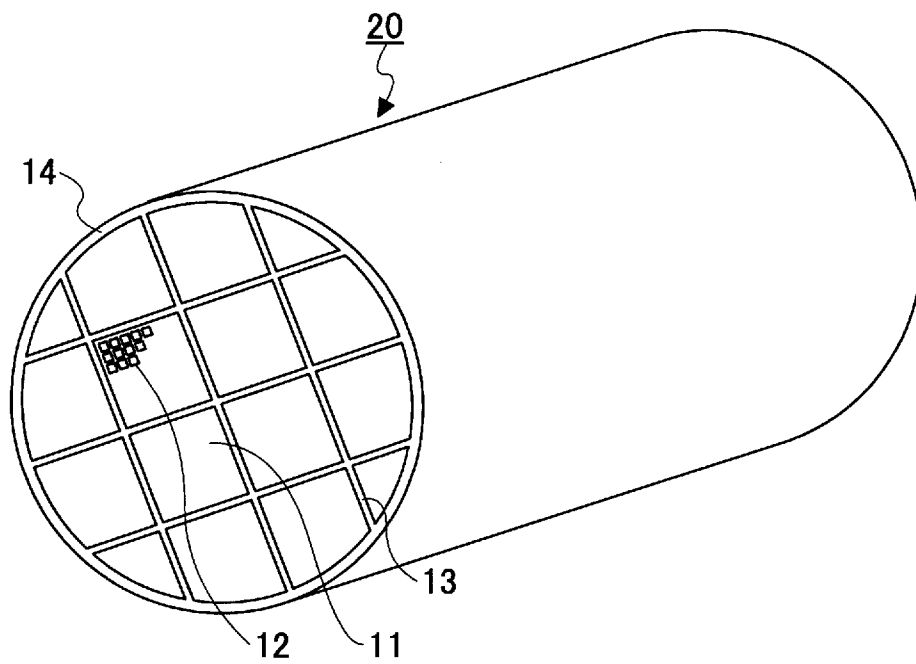
ずれか一項に記載のハニカム構造体。

- [11] 前記無機繊維は、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一種以上であることを特徴とする請求項10に記載のハニカム構造体。
- [12] 前記ハニカムユニットは、前記長手方向に垂直な断面の開口率が50%以上65%以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか一項に記載のハニカム構造体。
- [13] 複数の前記ハニカムユニットが接着層を介して接着されていることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

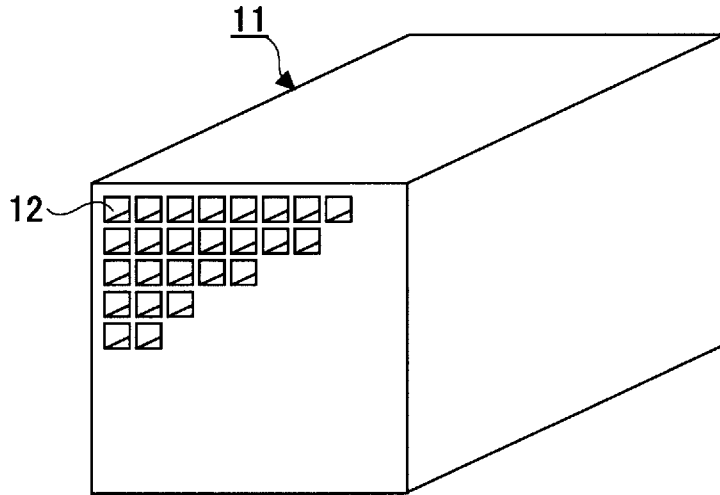
[図1]



[図2A]



[図2B]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/059284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
B01J35/04 (2006.01) i, B01D53/94 (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)  
B01J33/20-39/54, B01D53/94

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
A	JP 2003-117320 A (NGK Insulators, Ltd.), 22 April, 2003 (22.04.03), Full text & EP 1440722 A1 & WO 2003/031023 A1	1-13
A	JP 2002-60279 A (NGK Insulators, Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Full text & EP 1291061 A1 & WO 2001/093984 A1	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 July, 2008 (17.07.08)	Date of mailing of the international search report 05 August, 2008 (05.08.08)
---	--

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. B01J35/04(2006.01)i, B01D53/94(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 (IPC)) Int.Cl. B01J33/20-39/54, B01D53/94		
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 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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
A	J P 2 0 0 3 - 1 1 7 3 2 0 A (日本碍子株式会社) 2003.04.22 全文 & EP 1440722 A1 & WO 2003/031023 A1	1-13
A	J P 2 0 0 2 - 6 0 2 7 9 A (日本碍子株式会社) 2002.02.26 全文 & EP 1291061 A1 & WO 2001/093984 A1	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 17.07.2008	国際調査報告の発送日 05.08.2008	
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) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9266