

(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  
2014年10月9日(09.10.2014)

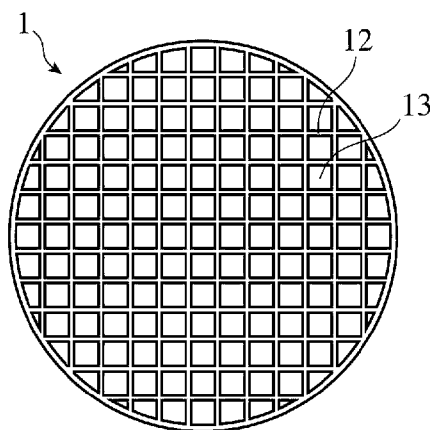


(10) 国際公開番号  
WO 2014/163036 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01J 35/04 (2006.01) B01J 23/56 (2006.01)  
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059433
  - (22) 国際出願日: 2014年3月31日(31.03.2014)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (30) 優先権データ:  
特願 2013-076868 2013年4月2日(02.04.2013) JP
  - (71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦1丁目2-1 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 岡崎 俊二(OKAZAKI Shunji); 〒8000393 福岡県京都郡苅田町長浜町35番地 日立金属株式会社内 Fukuoka (JP).
  - (74) 代理人: 高石 橘馬(TAKAISHI Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂6丁目67 神楽坂F Nビル5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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: セラミックハニカム構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A ceramic honeycomb structure which has a plurality of cells divided by porous partition walls, and which is characterized with respect to the partition walls in that (a) the porosity is 50-80%, (b) the median pore diameter as determined by a mercury intrusion method is 25-50 μm and (c) (i) the cumulative pore volume of the pores having pore diameters of 20 μm or less as determined by a mercury intrusion method is 25% or less of the total pore volume, (ii) the cumulative pore volume of the pores having pore diameters of more than 20 μm but 50 μm or less as determined by a mercury intrusion method is 50% or more of the total pore volume, and (iii) the cumulative pore volume of the pores having pore diameters of more than 50 μm as determined by a mercury intrusion method is 12% or more of the total pore volume.

(57) 要約: 多孔質の隔壁で仕切られた多数のセルを有するセラミックハニカム構造体であって、前記隔壁は、(a)気孔率が50~80%、(b)水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径が25~50μm、(c)(i)水銀圧入法により測定された細孔径20μm以下の累積細孔容積が全細孔容積の25%以下、(ii)水銀圧入法により測定された細孔径20μm超50μm以下の累積細孔容積が全細孔容積の50%以上、及び(iii)水銀圧入法により測定された細孔径50μm超の累積細孔容積が全細孔容積の12%以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。



WO 2014/163036 A1

## 明 細 書

発明の名称：セラミックハニカム構造体及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、自動車等の内燃機関の排気ガス浄化に使用されるセラミックハニカム構造体、及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] フィルター、建設機械用、産業用等の内燃機関から排出される排気ガス中に含まれるPM(Particulate Matter：微粒子状物質)やNO<sub>x</sub>(窒素酸化物)、HC(炭化水素)、CO(一酸化炭素)、SO<sub>x</sub>(硫黄酸化物)等の有害物質を削減するため、排気ガス浄化用の触媒担体や微粒子捕集用のフィルターとして、セラミックハニカム構造体を使用されている。このセラミックハニカム構造体1は、図1(a)及び図1(b)に示すように、多孔質の隔壁12で仕切られ、排気ガスが流通する方向に延びる多数のセル13を有している。触媒担体として用いられるセラミックハニカム構造体は、その隔壁の表面や隔壁内部に存在する細孔に浄化用の触媒が担持されており、セラミックハニカム構造体を通過した排気ガスが、これらの触媒に接触することで排気ガスの浄化が行われる。

[0003] このようなセラミックハニカム構造体を用いて排気ガスを浄化する場合、浄化効率を向上させるためには、排気ガスに含まれる有害物質を隔壁に担持された触媒に効率よく接触させる必要がある。そのために、セル開口面積を小さくしてセル密度を増やし、触媒との接触面積を大きくする方法が一般に行われる。しかしながら、セル密度を増やすと圧力損失が増加してしまうという問題を有している。

[0004] このような問題に対して特表2006-517863号は、多孔質セラミック材料から構成され、入口端から出口端まで貫通する複数の平行なセルを含むハニカム構造体からなり、前記多孔質セラミック材料が、45容積%を超える全体の気孔率と、5 $\mu$ m超30 $\mu$ m未満のメジアン細孔径を有する狭い細孔径分布を有する連通孔の網状組織とを有する触媒支持体(セラミックハニカム構造体)を開示

している。特表2006-517863号は、この触媒支持体(セラミックハニカム構造体)は、圧力低下を伴うことなしに、より高い触媒装填率の達成を可能にする  
と記載している。

[0005] WO 2007/026803は、2つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように  
配置された、多数の細孔を有する多孔質の隔壁と、前記セルをいずれかの端  
面又はセルの内部において目封止するように配置された目封止部とを備え、  
前記隔壁のパーミアビリティーが $7 \times 10^{-12} \sim 4 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>であるセラミックハニカ  
ム構造体を開示しており、このセラミックハニカム構造体は、浄化効率に優  
れ圧力損失が小さいと記載している。

[0006] しかしながら、特表2006-517863号及びWO 2007/026803号に記載されたセラ  
ミックハニカム構造体は、触媒が隔壁の表面や隔壁内部の細孔に担持された  
場合、触媒により隔壁内部の細孔が塞がれる場合があり、触媒担持後のセラ  
ミックハニカム構造体の圧力損失が大きくなり、隔壁内部の細孔に担持され  
た触媒が有効に活用され難く、浄化効率が向上しない場合があった。特に、  
特表2006-517863号に記載の触媒支持体のように目封止部を備えないセラミッ  
クハニカム構造体(触媒担体)の場合、排気ガスが隔壁内部の触媒が担持され  
た細孔に流通し難い場合があり、浄化効率が向上しない場合があった。さら  
に、WO 2007/026803号に記載されたセラミックハニカム構造体は、隔壁のパ  
ーミアビリティーが大きいことから、隔壁自体の強度が小さく、セラミック  
ハニカム構造体としての強度に問題を有していた。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 従って本発明の目的は、目封止部を備えていなくても、強度を維持しつつ  
、隔壁内部の細孔への排気ガスの流通性を確保でき、さらに触媒を担持する  
ことにより、触媒による有害物質の除去能力が高く、かつ圧力損失が小さい  
排気ガス浄化用のセラミックハニカム構造体を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、多孔質の隔壁で仕切られ

た多数のセルを有するセラミックハニカム構造体において、前記隔壁が、(a) 50~80%の気孔率を有し、(b)水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径が25~50  $\mu\text{m}$ 、(c)水銀圧入法により測定された細孔径20  $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の25%以下、(d)水銀圧入法により測定された細孔径20  $\mu\text{m}$ 超50  $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の50%以上、及び(e)水銀圧入法により測定された細孔径50  $\mu\text{m}$ 超の累積細孔容積が全細孔容積の12%以上の条件を満たすときに、高い強度と細孔への排気ガスの高い流通性とを両立したハニカム構造体が見出され、本発明に想到した。

- [0009] すなわち、本発明のセラミックハニカム構造体は、多孔質の隔壁で仕切られた多数のセルを有し、  
前記隔壁は、  
(a)気孔率が50~80%、  
(b)水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径が25~50  $\mu\text{m}$ 、  
(c)(i)水銀圧入法により測定された細孔径20  $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の25%以下、  
(ii)水銀圧入法により測定された細孔径20  $\mu\text{m}$ 超50  $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の50%以上、及び  
(iii)水銀圧入法により測定された細孔径50  $\mu\text{m}$ 超の累積細孔容積が全細孔容積の12%以上であることを特徴とする。
- [0010] 前記隔壁表面に開口した細孔の開口面積率（隔壁表面の単位面積当たり開口する細孔の総開口面積）は30%以上であるのが好ましい。
- [0011] 前記隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合のメジアン開口径は60  $\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましい。
- [0012] 前記隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の開口径30  $\mu\text{m}$ 以下の累積開口面積は全開口面積の20%以下であるのが好ましい。
- [0013] 前記隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の開口径100  $\mu\text{m}$ 以上の累積開口面積は全開口面積の30~70%であるのが好ましい。
- [0014] 前記隔壁の通気度は $10 \times 10^{-12} \sim 30 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ であるのが好ましい。

[0015] 前記セラミックハニカム構造体のA軸圧縮強度は1.0 MPa以上であるのが好ましい。

[0016] 前記セラミックハニカム構造体を製造する本発明の方法は、

コーディエライト化原料と造孔材とを含む原料粉末を混練して坏土を得る工程、前記坏土を押出成形してハニカム状の成形体を得る工程、並びに前記成形体を乾燥及び焼成してセラミックハニカム構造体を得る工程からなり、

(a)前記コーディエライト化原料は、10~60  $\mu\text{m}$ のメジアン粒子径を有するシリカを10~25質量%含み、

(b)前記造孔材は、

(i)70  $\mu\text{m}$ を超え200  $\mu\text{m}$ 以下のメジアン粒子径を有し、

(ii)粒子径と累積体積(特定の粒子径以下の粒子体積を累積した値)との関係を示す曲線において、全体積の90%に相当する累積体積での粒子径D90が90~250  $\mu\text{m}$ 、及び全体積の10%に相当する累積体積での粒子径D10が15~160  $\mu\text{m}$ であり、

(iii)粒度分布偏差SDが0.3以下であり、

(c)前記造孔材の含有量が、コーディエライト化原料に対して1~20質量%であることを特徴とする。

### 発明の効果

[0017] 本発明のセラミックハニカム構造体は、目封止部を備えない場合でも、強度を維持しつつ、隔壁内部の細孔への排気ガスの高い流通性を確保できるので、触媒を担持することにより、触媒による有害物質の除去能力が高く、かつ圧力損失が小さい排気ガス浄化用のセラミックハニカム構造体を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1(a)]本発明のセラミックハニカム構造体の一例を模式的に示す正面図である。

[図1(b)]本発明のセラミックハニカム構造体の一例を模式的に示す部分断面図である。

[図2]本発明のセラミックハニカム構造体の隔壁の表面を示す電子顕微鏡写真である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態を具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられてもよい。

[0020] 本発明のセラミックハニカム構造体は、多孔質の隔壁で仕切られた多数のセルを有するセラミックハニカム構造体であって、

前記隔壁は、

(a)気孔率が50~80%、

(b)水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径が25~50  $\mu\text{m}$ 、

(c)(i)水銀圧入法により測定された細孔径20  $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の25%以下、

(ii)水銀圧入法により測定された細孔径20  $\mu\text{m}$ 超50  $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の50%以上、及び

(iii)水銀圧入法により測定された細孔径50  $\mu\text{m}$ 超の累積細孔容積が全細孔容積の12%以上であることを特徴とする。

[0021] 本発明のセラミックハニカム構造体に触媒を担持することにより、隔壁内部の細孔に排気ガスが容易に流通でき、そのため触媒による有害物質の除去能力が高く、かつ圧力損失が小さい排気ガス浄化用のセラミックハニカム構造体を得ることができる。

[0022] (a) 隔壁の気孔率

隔壁の気孔率は50~80%である。隔壁の気孔率が50%未満の場合、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体において、低い圧力損失を維持することできず、一方、気孔率が80%を超えると、使用時に耐え得る強度を確保できなくなる。前記気孔率は、好ましくは55~75%であり、さらに好ましくは58~72%である。

[0023] (b) 隔壁のメジアン細孔径

水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径は25~50 $\mu\text{m}$ である。前記メジアン細孔径が25 $\mu\text{m}$ 未満の場合、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体において、圧力損失特性が低下する場合があります、一方、メジアン細孔径が50 $\mu\text{m}$ を超えると、強度が低下するため実用上問題となる場合がある。メジアン細孔径は、好ましくは28~45 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは30~40 $\mu\text{m}$ である。

[0024] (c)隔壁の細孔径分布

隔壁は、水銀圧入法により測定された(i)細孔径20 $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の25%以下、(ii)細孔径20 $\mu\text{m}$ 超50 $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の50%以上、及び(iii)細孔径50 $\mu\text{m}$ 超の累積細孔容積が全細孔容積の12%以上である。隔壁がこのような細孔径分布を有することにより、セラミックハニカム構造体としての強度を安定して維持しつつ、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体において、隔壁内部の細孔に排気ガスがより一層容易に流通でき、それにより、触媒による有害物質の除去能力がより高く、かつ圧力損失がより一層小さくなる。

[0025] 細孔径20 $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の25%超の場合、細孔径20 $\mu\text{m}$ を超える細孔の割合が相対的に少なくなるため圧力損失が悪化する。細孔径20 $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積の割合は、好ましくは、3~22%、さらに、好ましくは5~18%である。

[0026] 細孔径20 $\mu\text{m}$ 超50 $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の50%未満の場合、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体において、微小細孔及び粗大細孔の割合が大きくなり、圧力損失特性の悪化及び強度の低下を招く。細孔径20 $\mu\text{m}$ 超50 $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積の割合は、好ましくは、55~80%、さらに、好ましくは60~75%である。

[0027] 細孔径50 $\mu\text{m}$ を超える累積細孔容積が全細孔容積の12%未満の場合、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体において、圧力損失特性が低下する。細孔径50 $\mu\text{m}$ を超える累積の割合は、好ましくは、15~30%、さらに、好ましくは18~25%である。

[0028] 細孔分布偏差  $\sigma$  は0.35以下であるのが好ましい。細孔分布偏差  $\sigma$  が0.35を超えると、圧力損失特定及び強度に悪影響を与える細孔の割合が多くなる。好ましくは、0.32以下、さらに好ましくは0.30以下である。ここで、細孔分布偏差  $\sigma = \log(d_{20}) - \log(d_{80})$  であり、 $d_{20}$  は、細孔径と累積細孔容積(最大の細孔径から特定の細孔径までの細孔容積を累積した値)との関係を示す曲線において、全細孔容積の20%に相当する細孔容積での細孔径( $\mu\text{m}$ )を示し、 $d_{80}$  は同じく全細孔容積の80%に相当する細孔容積での細孔径( $\mu\text{m}$ )を示す。 $d_{80} < d_{20}$  である。前記細孔径と累積細孔容積との関係は水銀圧入法で測定することができる。特に水銀ポロシメータで測定するのが好ましい。

[0029] (d) 隔壁表面に開口した細孔の開口面積率

隔壁表面に開口した細孔の開口面積率(隔壁表面の単位面積当りに開口する細孔の総面積)は30%以上であるのが好ましい。前記開口面積率が30%未満の場合、隔壁内部の細孔に排気ガスが流通し難くなるので、排気ガスと、隔壁の表面や内部の細孔に担持された触媒との接触が少なくなり、浄化効率が低下する場合がある。

[0030] ここで、隔壁表面に開口した細孔の開口面積率は、例えば図2に示すような、隔壁の表面を隔壁厚さの2倍以上の視野面積(例えば、隔壁厚さが300  $\mu\text{m}$  の場合は、600  $\mu\text{m}$  × 600  $\mu\text{m}$  以上の視野)で撮影した電子顕微鏡写真から、画像解析装置(例えば、Media Cybernetics 社製 Image-Pro Plus ver.6.3)で各細孔の開口面積の合計を求め、測定視野面積で除算して開口面積率を算出する。

[0031] (e) 隔壁表面に開口した細孔のメジアン開口径

隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合のメジアン開口径は60  $\mu\text{m}$  以上であるのが好ましい。前記メジアン開口径が60  $\mu\text{m}$  未満の場合、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体において、圧力損失が大きくなる場合がある。

[0032] ここで、隔壁表面に開口した細孔のメジアン開口径は、開口した細孔の円相当径(細孔の開口面積と同等の面積を有する円の直径)に対して、隔壁表面に開口した細孔の累積面積(特定の円相当径以下の細孔の開口面積を累積した

値)をプロットしたグラフにおいて、全細孔面積の50%に相当する累積面積となる細孔の円相当径である。前記細孔の開口面積及び円相当径は、隔壁の表面を撮影した電子顕微鏡写真から、画像解析装置(例えば、Media Cybernetics社製 Image-Pro Plus ver.6.3)で解析することによって求めることができる。

[0033] (f)隔壁表面の細孔径分布

(i)隔壁表面に開口した細孔の開口径 $30\mu\text{m}$ 以下の累積開口面積

隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の開口径 $30\mu\text{m}$ 以下の累積開口面積は全開口面積の20%以下であるのが好ましい。前記開口径 $30\mu\text{m}$ 以下の累積開口面積は全開口面積の20%超である場合、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体において、圧力損失が大きくなる場合がある。前記開口径 $30\mu\text{m}$ 以下の累積開口面積は、好ましくは全開口面積の17%以下、さらに、好ましくは15%以下である。

[0034] (ii)隔壁表面に開口した細孔の開口径 $100\mu\text{m}$ 以上の累積開口面積

隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の開口径 $100\mu\text{m}$ 以上の累積開口面積は全開口面積の30~70%であるのが好ましい。前記開口径 $100\mu\text{m}$ 以上の累積開口面積が全開口面積の30未満である場合、隔壁内部の細孔に排気ガスが流通し難くなるので、排気ガスと、隔壁の表面や内部の細孔に担持された触媒との接触が少なくなり、浄化効率が低下する場合があり、70%超である場合強度の低下を招く。前記開口径 $100\mu\text{m}$ 以上の累積開口面積は、好ましくは全開口面積の33~65%、さらに、好ましくは35~60%である。

[0035] (g)通気度

隔壁の通気度は $10\times 10^{-12}\sim 30\times 10^{-12}\text{m}^2$ であるのが好ましい。隔壁の通気度が $10\times 10^{-12}\sim 30\times 10^{-12}\text{m}^2$ であることで、触媒による有害物質の除去能力がより高く、かつ触媒が担持された後であっても圧力損失がより小さい排気ガス浄化用のセラミックハニカム構造体を得ることができる。隔壁の通気度が $10\times 10^{-12}\sim$ 未満の場合、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体の圧力損失が増加し、一方 $30\times 10^{-12}\text{m}^2$ を超える場合、隔壁の強度が低下する場合がある。

隔壁の通気度は、好ましくは、 $12 \times 10^{-12} \sim 28 \times 10^{-12} \text{m}^2$ である。

[0036] (h)A軸圧縮強度

セラミックハニカム構造体のA軸圧縮強度が1.0 MPa以上であるのが好ましい。セラミックハニカム構造体のA軸圧縮強度が1.0 MPa以上であることで、触媒による有害物質の除去能力がより高く、かつ触媒が担持された後であっても圧力損失がより小さい排気ガス浄化用のセラミックハニカム構造体を得ることができる。セラミックハニカム構造体のA軸圧縮強度が1.0 MPa未満である場合、使用時に耐え得る強度を維持できない場合がある。前記A軸圧縮強度は、好ましくは、1.2 MPa以上である。

[0037] (i)熱膨張係数

セラミックハニカム構造体は、 $20 \sim 800^\circ\text{C}$ 間の熱膨張係数が $15 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であるのが好ましい。このような熱膨張係数を有するセラミックハニカム構造体は、高い耐熱衝撃性を有するので、内燃機関から排出される排気ガスの浄化用触媒担体や微粒子捕集用フィルターとして、十分に実用に耐えることができる。前記熱膨張係数は、好ましくは $3 \times 10^{-7} \sim 13 \times 10^{-7}$ である。

[0038] (j)その他の構成

セラミックハニカム構造体は、平均隔壁厚さが $0.10 \sim 0.50 \text{ mm}$ 、平均セル密度が $150 \sim 500 \text{ cpsi}$ であるのが好ましい。ことで、セラミックハニカム構造体がこのような平均隔壁厚さ及び平均セル密度を有することにより、強度を維持しつつ圧力損失が小さい排気ガス浄化用のセラミックハニカム構造体を得ることができる。平均隔壁厚さが $0.10 \text{ mm}$ 未満の場合、隔壁の強度が低下し、一方、 $0.50 \text{ mm}$ を超える場合、低い圧力損失を維持することが難しくなる。平均隔壁厚さは、好ましくは $0.15 \sim 0.45 \text{ mm}$ である。また平均セル密度が $150 \text{ cpsi}$  ( $23.3 \text{ セル}/\text{cm}^2$ ) 未満の場合、隔壁の強度が低下し、一方、 $500 \text{ cpsi}$  ( $77.5 \text{ セル}/\text{cm}^2$ ) をを超える場合、低い圧力損失を維持することが難しくなる。平均セル密度は、好ましくは $170 \sim 300 \text{ cpsi}$ であり、さらに好ましくは、 $160 \sim 280 \text{ cpsi}$ である。

[0039] セラミックハニカム構造体の材質としては、セラミックハニカム構造体が

排気ガス浄化用の触媒担体や微粒子捕集用のフィルターとして使用されることから、耐熱性を有するセラミックス、すなわちアルミナ、ムライト、コーディエライト、炭化珪素、窒化珪素、ジルコニア、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミニウムシリケート等を主結晶とするセラミックスであるのが好ましい。中でも耐熱衝撃性に優れる低熱膨張のコーディエライトを主結晶とするものが好ましい。主結晶相がコーディエライトである場合、スピネル、ムライト、サフィリン等の他の結晶相を含有しても良く、さらにガラス成分を含有しても良い。

[0040] [2]セラミックハニカム構造体の製造方法

本発明のセラミックハニカム構造体を製造する方法は、コーディエライト化原料と造孔材とを含む原料粉末を混練して坏土を得る工程、前記坏土を押出成形してハニカム状の成形体を得る工程、並びに前記成形体を乾燥及び焼成してセラミックハニカム構造体を得る工程からなり、

- (a)前記コーディエライト化原料は、 $10\sim 60\mu\text{m}$ のメジアン粒子径を有するシリカを $10\sim 25$ 質量%含み、
  - (b)前記造孔材は、
    - (i) $70\mu\text{m}$ を超え $200\mu\text{m}$ 以下のメジアン粒子径を有し、
    - (ii)粒子径と累積体積(特定の粒子径以下の粒子体積を累積した値)との関係を示す曲線において、全体積の $90\%$ に相当する累積体積での粒子径 $D_{90}$ が $90\sim 250\mu\text{m}$ 、及び全体積の $10\%$ に相当する累積体積での粒子径 $D_{10}$ が $15\sim 160\mu\text{m}$ であり、
    - (iii)粒度分布偏差SDが $0.3$ 以下であり、
  - (c)前記造孔材の含有量が、コーディエライト化原料に対して $1\sim 20$ 質量%である
- ことを特徴とする。

- [0041] このような方法により、隔壁の気孔率が $50\sim 80\%$ 、水銀圧入法により測定される前記隔壁のメジアン細孔径が $25\sim 50\mu\text{m}$ 、水銀圧入法により測定された(i)細孔径 $20\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容

積の25%以下、(ii)細孔径 $20\mu\text{m}$ 超 $50\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の50%以上、及び(iii)細孔径 $50\mu\text{m}$ 超の累積細孔容積が全細孔容積の12%以上であるセラミックハニカム構造体を得ることができる。

[0042] (a) コーディエライト化原料

コーディエライト化原料は、主結晶がコーディエライト(主成分の化学組成が42~56質量%の $\text{SiO}_2$ 、30~45質量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び12~16質量%の $\text{MgO}$ )となるように、シリカ源成分、アルミナ源成分及びマグネシア源成分の各原料粉末を配合したものである。コーディエライトを主結晶とするセラミックスに形成される細孔は、主にシリカが焼成されて生じる細孔及び造孔材が燃焼されて生じる細孔を有している。

[0043] コーディエライト化原料には、メジアン粒子径が $10\sim 60\mu\text{m}$ のシリカを10~25%用いる。シリカのメジアン粒子径が $10\mu\text{m}$ 未満の場合、圧力損失特性を悪化させる微小細孔が多くなり、一方 $60\mu\text{m}$ を超える場合、強度を低下させる粗大細孔が多くなる。シリカのメジアン粒子径は、好ましくは $35\sim 55\mu\text{m}$ である。

[0044] (b) 造孔材

造孔材は、 $70\mu\text{m}$ を超え $200\mu\text{m}$ 以下のメジアン粒子径を有する。造孔材のメジアン粒子径が $70\mu\text{m}$ 以下の場合、隔壁の表面と内部に形成される細孔が相対的に小さくなって、触媒と有効に接触しにくくなり、浄化効率が低下する場合がある。また、メジアン粒子径が $200\mu\text{m}$ を超えると、形成される細孔が粗大になり、強度が低下する。造孔材のメジアン粒子径は、好ましくは $75\sim 180\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $80\sim 150\mu\text{m}$ である。

[0045] 造孔材の粒子径と累積体積(特定の粒子径以下の粒子体積を累積した値)との関係を示す曲線において、全体積の90%に相当する累積体積での粒子径 $D_{90}$ が $90\sim 250\mu\text{m}$ 、全体積の10%に相当する累積体積での粒子径 $D_{10}$ が $15\sim 160\mu\text{m}$ 、及び粒度分布偏差 $SD$ が0.3以下である。

[0046] 造孔材がこのような粒径分布を有する場合に、前述の細孔構造を有する隔壁が得られ易い。ここで粒子径 $D_{10}$ と粒子径 $D_{90}$ とは、 $D_{90} > D_{10}$ の関係である

。

[0047] 前記粒度分布偏差 $SD = \log(D80) - \log(D20)$ で定義される値である。ただし、 $D20$ は、粒径と累積体積(特定の粒径以下の粒子体積が全体の何%であるかを表わしたもの)との関係を示す曲線(累積粒度分布曲線)において、20%の累積体積に相当する粒径( $\mu\text{m}$ )であり、 $D80$ は同じく80%の累積体積に相当する粒径( $\mu\text{m}$ )である。 $D20 < D80$ である。粒度分布偏差 $SD$ は好ましくは0.27以下であり、さらに好ましくは0.25以下である。造孔材の粒子径(粒子分布)は、日機装(株)製マイクロトラック粒度分布測定装置(MT3000)を用いて測定することができる。

[0048] 造孔材としては、小麦粉、グラファイト、澱粉粉、中実又は中空の樹脂(ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリルエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、メチルメタクリレート・アクリロニトリル共重合体等)等を用いることができる。これらのうち、中空の樹脂粒子が好ましく、中でもメチルメタクリレート・アクリロニトリル共重合体で形成された中空の樹脂粒子が好ましい。中空の樹脂粒子は、炭化水素等のガスを内包した、外殻厚さが0.1~2 $\mu\text{m}$ のものが好ましく、70~95%の水分を含有しているのが好ましい。前記水分を含有していることで、樹脂粒子のすべり性が改善され、混合、混練及び成形において、樹脂粒子がつぶれ難くなる。

[0049] (c)製造工程

セラミックハニカム構造体は、コーディエライト化原料と造孔材とを有する原料粉末にバインダー、水等を加えて混練して坏土を得る工程、得られた坏土を、公知の方法で金型から押出すことによりハニカム構造の成形体を形成する工程、前記成形体を乾燥した後、必要に応じて端面及び外周等の加工を施し、焼成する工程によって製造する。

[0050] 焼成は、連続炉又はバッチ炉を用いて、昇温及び冷却の速度を調整しながら行う。セラミック原料がコーディエライト化原料である場合、1350~1450 $^{\circ}\text{C}$ で1~50時間保持し、コーディエライト主結晶が十分生成した後、室温まで

冷却し、主結晶相がコーディエライトであるセラミックハニカム構造体を得る。なお、スピネル、ムライト、サフィリン等の他の結晶相を含有しても良く、さらにガラス成分を含有しても良い。前記昇温速度は、特に外径150 mm以上、及び全長150 mm以上の大型のセラミックハニカム構造体を製造する場合、焼成過程で成形体に亀裂が発生しないよう、バインダーが分解する温度範囲(例えば150~350℃)では0.2~10℃/hr、コーディエライト化反応が進行する温度域(例えば1150~1400℃)では5~20℃/hrであるのが好ましい。冷却は、特に1400~1300℃の範囲では20~40℃/hの速度で行うのが好ましい。

[0051] 得られたハニカムセラミック構造体の隔壁に、Pt、Rh、Pdからなる群から選択される一以上の貴金属を含有する触媒を担持させて、排気ガス浄化用触媒担体とすることができる。

[0052] 得られたハニカムセラミック構造体は、公知の方法で所望の流路の端部又は流路内部を目封止することによりセラミックハニカムフィルタとすることもできる。なお、この目封止部は、焼成前に形成してもよい。

## 実施例

[0053] (1)セラミックハニカム構造体の作製 (実施例1~16及び比較例1~10)

表1に示す粒径を有するシリカ、カオリン、タルク、アルミナ、水酸化アルミの原料粉末を表3に示す添加量で調整して、50質量%のSiO<sub>2</sub>、35質量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び13質量%のMgOからなる化学組成を有するコーディエライト化原料粉末とした。このコーディエライト化原料粉末に対し、表2に示す造孔材、及びメチルセルロースを添加して混合した後、水を加えて混練し、可塑性のあるコーディエライト化原料からなるセラミック坯土を作製した。この坯土を押出成形口金を使用し、隔壁厚さ13 mil(0.33 mm)、セル密度255 cpsi(39.5セル/cm<sup>2</sup>)のハニカム構造の成形体を得られるように押出成形し、乾燥後、ハニカム構造の乾燥体の周縁部を除去加工し、焼成炉にて最高温度1410℃の条件で200時間のスケジュールで焼成し、主結晶がコーディエライトのセラミックハニカム構造体を得た。焼成されたセラミックハニカム構造体の外周に、非晶質シリカとコロイダルシリカからなる外皮材をコーティングして乾燥させ

、外径266.7 mm、全長304.8 mmの実施例1~16及び比較例1~10のセラミックハニカム構造体を各2個得た。

[0054] (2)セラミックハニカム構造体の隔壁構造、通気度及び強度の測定

実施例1~16及び比較例1~10で得られたセラミックハニカム構造体の各1個について、試料を切り出して、水銀圧入法による隔壁の細孔分布の測定、隔壁表面に開口した細孔径及びその分布の測定、通気度、及びA軸圧縮強度の測定を行った。それらの結果を表4に示す。

[0055] 水銀圧入法による測定は、セラミックハニカムフィルタから切り出した試験片(10 mm×10 mm×10 mm)を、Micromeritics社製オートポアIIIの測定セル内に収納し、セル内を減圧した後、水銀を導入して加圧し、加圧時の圧力と試験片内に存在する細孔中に押し込まれた水銀の体積との関係を求めることにより行った。前記圧力と体積との関係から細孔径と累積細孔容積との関係(累積細孔容積分布曲線)を求めた。水銀を導入する圧力は0.5 psi ( $0.35 \times 10^{-3}$  kg/mm<sup>2</sup>)とし、圧力から細孔径を算出する際の常数は、接触角=130°及び表面張力=484 dyne/cmの値を使用した。

[0056] 水銀圧入法により求めた累積細孔容積分布曲線、すなわち細孔径と累積細孔容積との関係から、気孔率及び細孔径及びその分布が求まる。気孔率は、全細孔容積の測定値から、コーディエライトの真比重を2.52g/cm<sup>3</sup>として、計算によって求めた。細孔のメジアン細孔径、及び所定の細孔径分布(細孔径20 µm以下の累積細孔容積、細孔径20 µm超50 µm以下の累積細孔容積、及び細孔径50 µm超の累積細孔容積)は、累積細孔容積分布曲線から求めた。

[0057] 隔壁表面に開口した細孔径及びその分布は、800 µm×800 µmの視野で、隔壁の表面を撮影した電子顕微鏡写真から、画像解析装置(例えば、Media Cybernetics社製 Image-Pro Plus ver.6.3)で解析することによって求めた。隔壁表面に開口した細孔の開口面積率、隔壁表面に開口した細孔のメジアン開口径、隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合のメジアン開口径、開口径30 µm以下の累積開口面積、及び開口径100 µm以上の累積開口面積を算出した。

[0058] 通気度は、Perm Automated Porometer(登録商標)6.0版(ポーラスマテリアルズ社)を使用し、エア流量を30 cc/secから400 cc/secまで増加させながら測定した通気度の最大値とした。

[0059] A軸圧縮強度は、社団法人自動車技術会が定める規格M505-87「自動車排気ガス浄化用セラミックモノリス担体の試験方法」に従って測定した。

[0060] 20~800°C間の熱膨張係数(CTE)は、ハニカムフィルタから切り出した別の試験片を用いて測定した。

[0061] (3)フィルター性能の評価

実施例1~16及び比較例1~10で得られたセラミックハニカム構造体のうちの残りの各1個に以下のようにして触媒を担持して、得られたフィルターの圧力損失及び触媒効果を評価した。

[0062] (a)触媒の担持

活性アルミナ、貴金属として白金(Pt)、及び助触媒としてセリウム(Ce)の酸化物(CeO<sub>2</sub>)を含有する触媒スラリーを、セラミックハニカム構造体の隔壁表面及び隔壁内部の細孔に、吸引法により導入しコート層を形成し、加熱乾燥して触媒が担持されたセラミックハニカム構造体を作製した。

[0063] (b)圧力損失

圧力損失テストスタンドに固定したセラミックハニカム構造体に、流量10 Nm<sup>3</sup>/minで空気を送り込み、その時の、流入側と流出側との差圧を初期圧力損失として求めた。その結果、圧力損失が、比較例1の圧力損失に対して、

0.9倍以上であった場合を(×)

0.7倍を超え0.9倍以下であった場合を(△)、

0.5倍を超え0.7倍以下であった場合を(○)、及び

0.5倍以下であった場合を(◎)

として圧力損失を評価した。結果を表4に示す。

[0064] (c)触媒効果

触媒が担持されたセラミックハニカム構造体に、排気ガス温度300°C、NO<sub>x</sub>を400 ppm含む排気ガスを導入し、排気ガス中のNO<sub>x</sub>量と同量のディーゼル燃

料(HC)を添加し、触媒が担持されたセラミックハニカム構造体出口での排気ガス中NO<sub>x</sub>量を測定して、触媒による浄化効果を測定した。その結果、NO<sub>x</sub>浄化率が、比較例1でのNO<sub>x</sub>浄化率に対して、

0.9倍以上であった場合を(×)

0.7倍を超え0.9倍以下であった場合を(△)、

0.5倍を超え0.7倍以下であった場合を(○)、及び

0.5倍以下であった場合を(◎)

として触媒による浄化効果を評価した。結果を表4に示す。

[0065] 表1

原料名	メジアン粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
シリカ A	4.4
シリカ B	11.0
シリカ C	20.2
シリカ D	41.0
シリカ E	58.3
シリカ F	75.0
カオリン	3.1
タルク	10.0
アルミナ	6.1
水酸化アルミニウム	1.8

[0066] 表2

原料名	種類	メジアン粒子径( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )	d10 ( $\mu\text{m}$ )	粒度分布 偏差
造孔材 A	中空樹脂	42.0	83.2	13.5	0.41
造孔材 B	中空樹脂	72.1	105.0	15.3	0.30
造孔材 C	中空樹脂	79.3	129.0	59.0	0.24
造孔材 D	中空樹脂	96.5	135.8	68.4	0.22
造孔材 E	中空樹脂	165.0	200.0	85.0	0.26
造孔材 F	中空樹脂	191.0	250.0	101.0	0.22
造孔材 G	中空樹脂	240.0	295.0	110.0	0.30
造孔材 H	グラファイト	150.0	235.0	41.0	0.30

[0067] 表3

例番号	シリカ		カオリン	タルク
	種類	添加量 (質量%)	添加量 (質量%)	添加量 (質量%)
実施例 1	シリカ B	20.3	6.1	42
実施例 2	シリカ C	20.3	6.1	42
実施例 3	シリカ D	20.3	6.1	42
実施例 4	シリカ E	20.2	6.2	42
実施例 5	シリカ D	20.3	6.1	42
実施例 6	シリカ D	20.3	6.1	42
実施例 7	シリカ D	20.3	6.1	42
実施例 8	シリカ D	20.3	6.1	42
実施例 9	シリカ D	20.3	6.1	42
実施例 10	シリカ D	20.3	6.1	42
実施例 11	シリカ D	12.0	15.4	41
実施例 12	シリカ D	24.0	2.4	42
実施例 13	シリカ D	20.3	6.1	42
実施例 14	シリカ E	20.3	6.1	42
実施例 15	シリカ B	20.3	6.1	42
実施例 16	シリカ C	20.3	6.1	42
比較例 1	シリカ A	20.3	6.1	42
比較例 2	シリカ A	20.3	6.1	42
比較例 3	シリカ A	20.3	6.1	42
比較例 4	シリカ F	20.3	6.1	42
比較例 5	シリカ F	20.3	6.1	42
比較例 6	シリカ F	20.3	6.1	42
比較例 7	シリカ D	20.3	6.1	42
比較例 8	シリカ D	20.3	6.1	42
比較例 9	シリカ D	20.3	6.1	42
比較例 10	シリカ D	20.3	6.1	42

[0068] 表3 (続き)

例番号	アルミナ	水酸化アルミニウム	造孔材	
	添加量 (質量%)	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)
実施例 1	22.1	9.5	造孔材 D	9.0
実施例 2	22.0	9.6	造孔材 D	9.0
実施例 3	22.1	9.5	造孔材 D	9.0
実施例 4	22.1	9.5	造孔材 D	9.0
実施例 5	22.1	9.5	造孔材 B	9.0
実施例 6	22.1	9.5	造孔材 C	9.0
実施例 7	22.1	9.5	造孔材 E	9.0
実施例 8	22.1	9.5	造孔材 F	9.0
実施例 9	22.0	9.6	造孔材 D	18.0
実施例 10	22.0	9.6	造孔材 D	2.0
実施例 11	22.0	9.6	造孔材 D	9.0
実施例 12	22.1	9.5	造孔材 D	9.0
実施例 13	22.1	9.5	造孔材 D	6.0
実施例 14	22.1	9.5	造孔材 H	20.0
実施例 15	22.0	9.6	造孔材 B	7.0
実施例 16	22.1	9.5	造孔材 B	7.0
比較例 1	22.1	9.5	造孔材 A	9.0
比較例 2	22.1	9.5	造孔材 C	9.0
比較例 3	22.1	9.5	造孔材 G	9.0
比較例 4	22.1	9.5	造孔材 C	9.0
比較例 5	22.1	9.5	造孔材 A	9.0
比較例 6	22.1	9.5	造孔材 G	9.0
比較例 7	22.1	9.5	造孔材 A	9.0
比較例 8	22.1	9.5	造孔材 G	9.0
比較例 9	22.1	9.5	造孔材 D	0.5
比較例 10	22.1	9.5	造孔材 D	25.0

[0069] 表4

例番号	水銀圧入法による細孔				
	全細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	気孔率(%)	メジアン細孔径(μm)	20 μm 以下の累積細孔容積の割合(%)	20 μm 超 50 μm 以下の累積細孔容積の割合(%)
実施例 1	0.605	60.4	28.0	23.1	63.6
実施例 2	0.630	61.4	30.0	20.0	64.1
実施例 3	0.780	66.3	33.0	21.8	61.5
実施例 4	0.880	68.9	35.0	17.6	65.9
実施例 5	0.640	61.7	29.3	20.0	67.5
実施例 6	0.700	63.8	30.2	24.3	60.0
実施例 7	0.900	69.4	36.0	19.1	62.6
実施例 8	1.250	75.9	41.0	20.0	52.0
実施例 9	1.200	75.1	45.0	13.3	57.5
実施例 10	0.450	53.1	28.0	24.9	56.2
実施例 11	0.700	63.8	29.0	20.0	65.7
実施例 12	0.910	69.6	31.2	23.1	56.0
実施例 13	0.715	64.3	30.4	17.5	67.8
実施例 14	0.896	69.3	40.0	16.3	55.8
実施例 15	0.580	59.4	26.8	24.1	62.6
実施例 16	0.610	60.9	28.0	23.3	59.8
比較例 1	0.300	43.1	21.0	46.7	45.0
比較例 2	0.350	46.9	25.0	25.7	62.9
比較例 3	0.399	50.1	29.0	27.3	58.9
比較例 4	2.000	83.4	55.0	15.0	25.0
比較例 5	1.580	79.9	50.0	5.1	19.0
比較例 6	2.200	84.7	60.0	11.4	34.1
比較例 7	0.690	63.5	22.0	30.4	52.2
比較例 8	0.950	70.5	45.0	20.0	43.2
比較例 9	0.320	44.6	22.0	29.7	65.6
比較例 10	1.920	82.9	53.0	11.5	36.5

[0070] 表4 (続き)

例番号	水銀圧入法による細孔		隔壁表面に開口した細孔		
	50 $\mu\text{m}$ 超の累積細孔容積(%)	細孔分布偏差 $\sigma$	開口面積率(%)	メジアン開口径( $\mu\text{m}$ )	30 $\mu\text{m}$ 以下の累積開口面積(%)
実施例 1	13.2	0.30	32.5	68.8	24.1
実施例 2	15.9	0.28	34.6	74.9	17.0
実施例 3	16.7	0.32	36.7	83.3	13.2
実施例 4	16.5	0.28	40.5	90.5	10.2
実施例 5	12.5	0.28	33.3	61.7	20.0
実施例 6	15.7	0.27	34.1	66.4	18.3
実施例 7	18.3	0.31	41.2	92.3	16.5
実施例 8	28.0	0.26	55.2	122.0	9.1
実施例 9	29.2	0.22	54.1	109.0	11.4
実施例 10	18.9	0.26	32.1	82.1	21.2
実施例 11	14.3	0.32	34.8	82.9	18.8
実施例 12	20.9	0.32	38.8	85.1	17.9
実施例 13	14.7	0.32	35.1	82.2	16.7
実施例 14	27.9	0.37	52.0	111.0	15.0
実施例 15	13.3	0.30	27.9	58.7	26.0
実施例 16	17.0	0.30	32.1	59.2	23.8
比較例 1	8.3	0.30	18.0	32.0	46.2
比較例 2	11.4	0.30	25.0	41.0	38.8
比較例 3	13.8	0.30	32.0	58.0	30.3
比較例 4	60.0	0.38	31.0	71.0	23.4
比較例 5	75.9	0.22	28.0	59.0	29.2
比較例 6	54.5	0.40	59.0	151.0	7.3
比較例 7	17.4	0.36	26.8	80.2	22.2
比較例 8	36.8	0.44	41.1	93.3	11.2
比較例 9	4.7	0.27	27.0	48.2	33.6
比較例 10	52.1	0.35	52.1	113.3	10.3

[0071] 表4 (続き)

例番号	隔壁表面に 開口した細孔	通気度 ( $\times 10^{-12} \text{ m}^2$ )	A 軸圧縮 強度 (MPa)	CTE (20-800°C) ( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	フィルター評価	
	100 $\mu\text{m}$ 以上の 累積開口面積(%)				圧力 損失	触媒 効果
実施例 1	25.1	8.0	1.7	11.3	△	△
実施例 2	27.9	13.0	1.6	10.0	○	○
実施例 3	35.0	19.0	1.5	7.9	◎	◎
実施例 4	44.9	21.0	1.4	8.5	◎	◎
実施例 5	27.2	9.5	1.5	10.1	○	△
実施例 6	31.9	16.0	1.3	9.7	◎	△
実施例 7	33.0	20.0	1.3	9.5	◎	○
実施例 8	55.1	28.0	1.1	9.5	◎	◎
実施例 9	51.9	27.4	1.1	8.3	◎	◎
実施例 10	26.8	9.0	1.7	11.8	△	△
実施例 11	31.7	15.6	1.6	9.5	○	○
実施例 12	32.3	14.7	1.4	10.2	○	○
実施例 13	34.3	15.9	1.5	9.5	○	◎
実施例 14	62.1	21.5	1.1	9.0	◎	○
実施例 15	29.0	8.5	1.6	11.0	△	△
実施例 16	32.0	10.0	1.5	11.5	△	○
比較例 1	14.8	2.1	3.0	10.0	—	—
比較例 2	23.4	4.0	2.6	11.1	×	×
比較例 3	30.0	8.0	1.9	9.7	△	×
比較例 4	31.2	8.5	0.7	13.0	×	×
比較例 5	31.8	6.0	0.8	12.2	△	×
比較例 6	72.3	38.0	0.4	11.0	○	×
比較例 7	32.0	26.0	1.0	10.1	○	×
比較例 8	44.5	32.0	0.6	11.2	○	×
比較例 9	11.0	2.2	3.3	8.5	×	×
比較例 10	75.6	26.0	0.9	12.0	△	×

[0072] 表4より、本発明の実施例1～16のセラミックハニカム構造体は、強度を維持しつつ、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体において、触媒による有害物質の除去能力が高く、かつ圧力損失が小さいことがわかる。一方、比較例1～10のセラミックハニカム構造体では、強度や、触媒が担持された後のセラミックハニカム構造体において、触媒による有害物質の除去能力や圧力損失に問題があることがわかる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 多孔質の隔壁で仕切られた多数のセルを有するセラミックハニカム構造体であって、  
前記隔壁は、  
(a)気孔率が50～80%、  
(b)水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径が25～50  $\mu\text{m}$ 、  
(c)(i)水銀圧入法により測定された細孔径20  $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の25%以下、  
(ii)水銀圧入法により測定された細孔径20  $\mu\text{m}$ 超50  $\mu\text{m}$ 以下の累積細孔容積が全細孔容積の50%以上、及び  
(iii)水銀圧入法により測定された細孔径50  $\mu\text{m}$ 超の累積細孔容積が全細孔容積の12%以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [請求項2] 請求項1に記載のセラミックハニカム構造体において、  
前記隔壁表面に開口した細孔の開口面積率（隔壁表面の単位面積当たり開口する細孔の総開口面積）が30%以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のセラミックハニカム構造体において、  
前記隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合のメジアン開口径が60  $\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、  
、  
前記隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の開口径30  $\mu\text{m}$ 以下の累積開口面積が全開口面積の20%以下であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、  
、  
前記隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の開口径100  $\mu\text{m}$

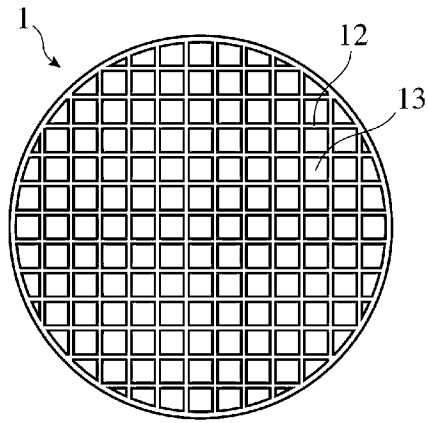
以上の累積開口面積が全開口面積の30～70%であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

[請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、  
、  
前記隔壁の通気度が $10 \times 10^{-12} \sim 30 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

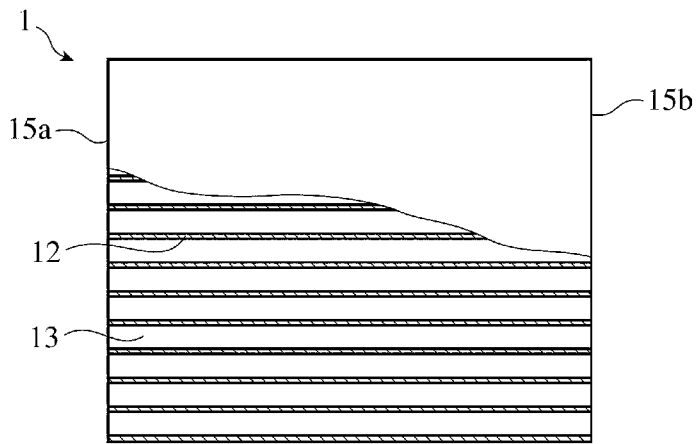
[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体において、  
、  
前記セラミックハニカム構造体のA軸圧縮強度が1.0 MPa以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

[請求項8] コーディエライト化原料と造孔材とを含む原料粉末を混練して坏土を得る工程、前記坏土を押出成形してハニカム状の成形体を得る工程、並びに前記成形体を乾燥及び焼成してセラミックハニカム構造体を得る工程からなるセラミックハニカム構造体の製造法であって、  
(a)前記コーディエライト化原料は、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ のメジアン粒子径を有するシリカを10～25質量%含み、  
(b)前記造孔材は、  
(i) $70 \mu\text{m}$ を超え $200 \mu\text{m}$ 以下のメジアン粒子径を有し、  
(ii)粒子径と累積体積(特定の粒子径以下の粒子体積を累積した値)との関係を示す曲線において、全体積の90%に相当する累積体積での粒子径D90が $90 \sim 250 \mu\text{m}$ 、及び全体積の10%に相当する累積体積での粒子径D10が $15 \sim 160 \mu\text{m}$ であり、  
(iii)粒度分布偏差SDが0.3以下であり、  
(c)前記造孔材の含有量が、コーディエライト化原料に対して1～20質量%であることを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

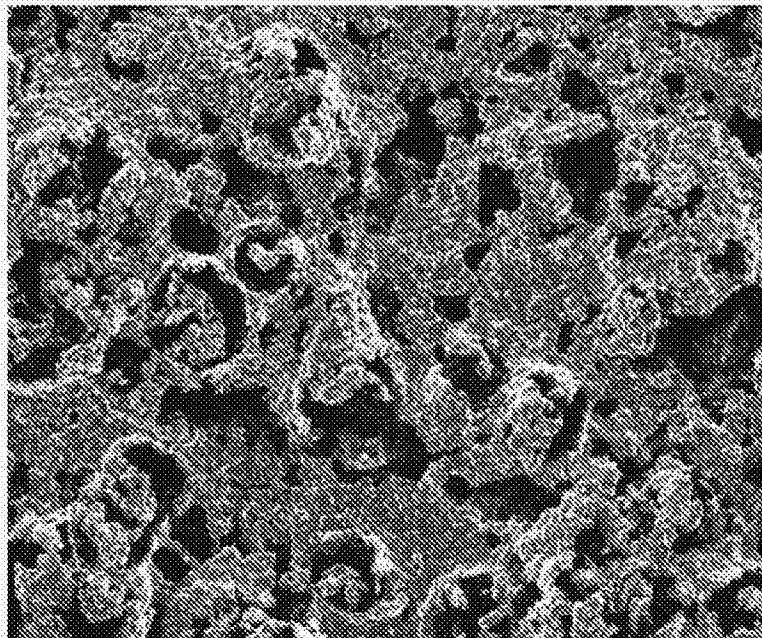
[図1(a)]



[図1(b)]



[図2]



100μm

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/059433

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01J35/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/56(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*B01J35/04, B01D53/94, B01J23/56, F01N3/28*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-50978 A (NGK Insulators, Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), claims 1, 4; paragraphs [0016], [0021], [0050] to [0054], [0066] to [0073]; fig. 4, 6A to 8B & US 2012/0064286 A1 & EP 2425888 A1	1-8
A	JP 2011-213585 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), entire text & US 2013/0062275 A1 & EP 2548626 A1 & WO 2011/115181 A1 & CN 102791351 A & KR 10-2013-0006621 A	1-8
A	WO 2012/074504 A1 (CORNING INC.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text & EP 2646392 A & CN 103228596 A	1-8

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 04 June, 2014 (04.06.14)	Date of mailing of the international search report 01 July, 2014 (01.07.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059433

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 2012-197186 A (NGK Insulators, Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2009-542566 A (Corning Inc.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text & US 2010/0237007 A1      & EP 2038237 A & WO 2008/005249 A2      & CN 101479213 A	1-8

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, B01J23/56(2006.01)i, F01N3/28(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. B01J35/04, B01D53/94, B01J23/56, F01N3/28		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-50978 A（日本碍子株式会社）2012.03.15, 請求項1, 4、 【0016】、【0021】、【0050】～【0054】、【0066】 ～【0073】、図4、図6A～図8B & US 2012/0064286 A1 & EP 2425888 A1	1-8
A	JP 2011-213585 A（住友化学株式会社）2011.10.27, 全文 & US 2013/0062275 A1 & EP 2548626 A1 & WO 2011/115181 A1 & CN 102791351 A & KR 10-2013-0006621 A	1-8
<input checked="" 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 04.06.2014	国際調査報告の発送日 01.07.2014	
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） 森坂 英昭 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4760

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 請求項の番号
A	WO 2012/074504 A1 (CORNING INCORPORATED) 2012.06.07, 全文 & EP 2646392 A & CN 103228596 A	1-8
A	JP 2012-197186 A (日本碍子株式会社) 2012.10.18, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-542566 A (コーニング インコーポレイテッド) 2009.12.03, 全文 & US 2010/0237007 A1 & EP 2038237 A & WO 2008/005249 A2 & CN 101479213 A	1-8