

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年4月24日 (24.04.2003)

PCT

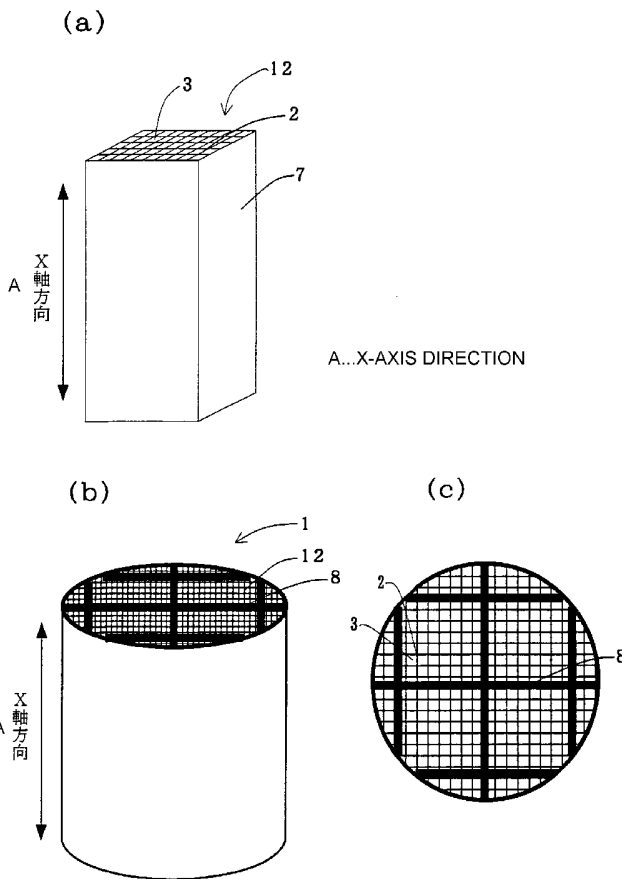
(10) 国際公開番号
WO 03/033104 A1

- (51) 国際特許分類: B01D 39/20, F01N 3/02, B01J 35/04 467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10399
- (22) 国際出願日: 2002年10月7日 (07.10.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 榊川 直 (MASUKAWA, Naoshi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (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2001-316913 2001年10月15日 (15.10.2001) JP (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都 台東区 浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

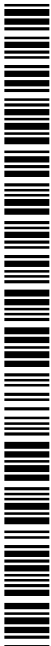
(54) Title: HONEYCOMB FILTER

(54) 発明の名称: ハニカムフィルター



(57) Abstract: A honeycomb filter (1), comprising a plurality of honeycomb segments (12) having a large number of flow holes (3) partitioned by partition walls (2) and passing in the axial direction thereof, connected to each other through connection materials (8) for integration, characterized in that the ratio ($\kappa s / \kappa a$) of the heat conductivity (κs) of the honeycomb segments (12) to the heat conductivity (κa) of the connection materials (8) is within the range of 5 to 300, and the density (ρa) of the connection materials (8) is within the range of 0.1 to 4 g/cc, whereby the excessive rise of temperature can be suppressed, dispersion of temperature distribution can be reduced, and excellent durability can be provided.

[続葉有]



WO 03/033104 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

隔壁2により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する複数のハニカムセグメント12が接合材8を介して接合一体化されてなるハニカムフィルター1である。接合材8の熱伝導率 κ_a に対するハニカムセグメント12の熱伝導率 κ_s の比、 κ_s / κ_a が5~300の範囲内であって、かつ接合材8の密度 ρ_a が0.1~4g/ccの範囲にあることを特徴とするハニカムフィルター1である。温度の過度の上昇を抑制でき、温度分布のばらつきが少なく耐久性に優れたハニカムフィルターである。

明 細 書

ハニカムフィルター

技術分野

本発明は、内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子捕集フィルター等に用いられるハニカムフィルターに関し、特に温度の過度の上昇を抑制でき、温度分布のばらつきが少なく耐久性に優れたハニカムフィルターに関する。

背景技術

内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター等にハニカムフィルターが用いられている。

この様な目的で使用されるハニカムフィルターは、一般に、図6 (a) 及び (b) に示すように、隔壁2により仕切られた、X軸方向に貫通する多数の流通孔3を有し、端面が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で封止された構造を有する。この様な構造を有するハニカムフィルターにおいて、被処理流体は流入口側端面42が封止されていない流通孔3、即ち流出口側端面44が封止されている流通孔3に流入し、多孔質の隔壁2を通過して隣の流通孔3、即ち流入口側端面42が封止され、流出口側端面44が封止されていない流通孔3から排出される。この際隔壁2がフィルターとなり、例えばディーゼルエンジンから排出されるスoot (スス) などが隔壁に捕捉され隔壁上に堆積する。この様に使用されるハニカムフィルターは、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱によってハニカム構造内の温度分布が不均一となり、ハニカムフィルターにクラックを生ずる等の問題があった。特にディーゼルエンジンの排気中の粒子状物質を捕集するフィルター (以下DPFという) として用いられる場合には、溜まったカーボン微粒子を燃焼させて除去し再生することが必要であり、この際に局所的な高温化がおり、再生温度の不均一化による再生効率の低下及び大きな熱応力によるクラックが発生しやすいという問題があった。また、再生時の温度分布が均一でないために、フィルター全体にわたり最適温度とすることが難しく、再生効率の向上を図ることが困難であった。

このため、ハニカムフィルターを複数に分割したセグメントを接合材により接合する方法が提案された。例えば、米国特許第4335783号公報には、多数のハニカム体を不連続な接合材で接合するハニカム構造体の製造方法が開示されている。また、特公昭61-51240号公報には、セラミック材料よりなるハニカム構造のマトリックスセグメントを押し出し成形し、焼成後その外周部を加工して平滑にした後、その接合部に焼成後の鉍物組成がマトリックスセグメントと実質的に同じで、かつ熱膨張率の差が800℃において0.1%以下となるセラミック接合材を塗布し、焼成する耐熱衝撃性回転蓄熱式が提案されている。また、1986年のSAE論文860008には、コージェライトのハニカムセグメントを同じくコージェライトセメントで接合したセラミックハニカム構造体が開示されている。さらに特開平8-28246号公報には、ハニカムセラミック部材を少なくとも三次元的に交錯する無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子からなる弾性質シール材で接着したセラミックハニカム構造体が開示されている。また、熱伝導率の高く、耐熱性の高い炭化珪素系の材料等を用いてハニカムフィルターを作ることにより局所的な高温化を防止し、熱応力によるハニカムフィルターの破損を防止することも試みられている。

しかしながらセグメント化することにより、及び／又は炭化珪素系の材料のように耐熱性の高い材料を用いることにより熱応力による破損はある程度抑制できるものの、ハニカムフィルターの外周部と中心部の温度差を解消することはできず、均一な再生による耐久性の向上という点では不十分であった。また、再生時における局所的な発熱が生じる場合もあった。

また、特開2001-162119号公報には、シール材（接合材）層の厚さが0.3～5mmであって、かつその熱伝導率0.1～10W/mkのセラミックフィルタ集合体とすることで、全体の温度を均一化し部分的な燃え残りが生じにくいフィルターが開示されている。しかしながら接合材の厚さと熱伝導率を一定範囲にすることにより、部分的な燃え残りをなくしスートの再生効率を上げることはできるものの、局所的に高温発熱したときに発生する温度勾配を抑制し熱応力を抑えるには十分ではなく、スート再生可能な限界スート量の向上という点では不十分であった。また同公報に開示されているように接合材の厚みを変えるこ

とで接合材の熱伝導率や熱容量を調整することはできるが、接合材の厚みを増していくとフィルターの有効面積を減少させ、スート付圧力損失の特性が低下するという別の不具合を生じるため、低熱伝導率、高熱容量とフィルターの圧力損失は、接合材の厚みで制御しようとするとは背反特性となり、実際にフィルターに適用可能なシール厚さには限界がある。

発明の開示

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、接合材の厚みを特に変えなくても、温度の過度な上昇を抑制でき、耐久性に優れたハニカムフィルターを提供することにある。

本発明は、隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントが接合材を介して接合一体化されてなるハニカムフィルターであって、前記接合材の熱伝導率 κ_a に対する前記ハニカムセグメントの熱伝導率 κ_s の比、 κ_s / κ_a が 5 ~ 300 の範囲内であって、かつ前記接合材の密度 ρ_a が 0.1 ~ 4 g/cc の範囲にあることを特徴とするハニカムフィルターを提供するものである。

本発明において、前記接合材の、比熱 C_{pa} × 密度 ρ_a で表される単位体積当たりの熱容量 H_a が、 $0.1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$ の範囲にあることが好ましい。また、接合材が気孔を有することが好ましく、接合材が金属を含むことが好ましい。さらに、本発明のハニカムフィルターは、熱伝導率 κ_a 及び単位体積当たりの熱容量 H_a の一方又は両方が異なる 2 以上の接合材を含むことが好ましく、接合材の熱膨張率が、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。また、ハニカムセグメントが、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料を主成分とすることが好ましい。さらに、本発明のハニカムセグメントにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることが好ましく、ハニカムフィルターの 70 容量%以上が、断面積が $900 \text{ mm}^2 \sim 10000 \text{ mm}^2$ であるハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1 (a) は、本発明に係るハニカムセグメントの一形態を示す模式的な斜視図、図1 (b) は、本発明のフィルターの一形態を示す模式的な斜視図、図1 (c) は本発明のハニカムフィルターの一形態を示す模式的な平面図である。

図2は、本発明のハニカムフィルターの別の形態を示す模式的な平面図である。

図3は、本発明に係るハニカムセグメントの別の実施形態を示す模式的な斜視図である。

図4は、実施例1～5において作成された本発明のハニカムフィルターを示す模式的な平面図である。

図5は、実施例6、7において作成された本発明のハニカムフィルターを示す模式的な平面図である。

図6 (a) は、従来のハニカムフィルターを示す模式的な斜視図であり、図6 (b) は、その一部拡大平面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に従って、本発明のハニカムフィルターを詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下において断面とは、特に断りのない限り流通孔方向 (X軸方向) に対する垂直の断面を意味する。

本発明のハニカムフィルター1は、例えば図1 (a)、図1 (b) 及び図1 (c) に示すように、隔壁2により仕切られた、X軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する複数のハニカムセグメント12が接合材8を介して接合一体化されてなるハニカムフィルターである。

本発明の重要な特徴は、接合材8の熱伝導率 κ_a に対するハニカムセグメント12の熱伝導率 κ_s の比、即ち κ_s/κ_a が5～300、好ましくは8～280、さらに好ましくは10～250の範囲内であって、かつ接合材8の密度 ρ_a が0.1～4g/cc、好ましくは0.3～3.5g/cc、さらに好ましくは0.5～3.0g/ccの範囲にあることである。この様な範囲に制御することにより、ハニカムフィルターの過度の温度上昇及び/又は温度勾配を抑制すること

ができ耐久性が向上する。特にハニカムフィルターをDPFに用いた際の再生時における最高温度及び／又は温度勾配を抑制することができ耐久性に優れたハニカムフィルターとすることができる。

例えば、ハニカムフィルターをDPFに用いた場合、フィルター内にスラットが堆積するが、堆積スラット量が増大していくと、再生時に生じる発熱量は大きくなってゆき、生じる最高温度、発生する温度勾配が増大し、熱応力が大きくなる。このような場合に、温度勾配を制御し、熱応力の発生を抑制するためには、単にハニカムセグメント12、あるいは接合材8の熱伝導率を制御するのではなく、接合材8の熱伝導率 κ_a に対するハニカムセグメント12の熱伝導率 κ_s の比、即ち κ_s / κ_a 値を制御することが重要である。 κ_s / κ_a 値が小さすぎると接合材8が断熱層として寄与しないために接合材8を介して隣のハニカムセグメントに熱が伝わる効果によりハニカムセグメント内における温度勾配が大きくなる傾向が生じる。一方で κ_s / κ_a 値が大きすぎるとハニカムセグメント12に対して接合材8の熱伝導率が小さすぎると接合材8に生じる温度勾配が大きくなりすぎ接合材8にクラックが生じやすくなり、場合によってはハニカムフィルターの破損に到る。

また併せて接合材8の密度 ρ_a が小さすぎると接合材8の熱伝導率の値に依らず、接合材8が断熱層として寄与しにくくなるために、接合材8を介して隣のセグメントに熱が伝わる効果によりセグメント内に生じる温度勾配が大きくなる。一方で接合材8の密度 ρ_a が大きすぎると接合材8内部に生じる温度勾配が大きくなりすぎ接合材8にクラックが生じやすくなる。従って、 κ_s / κ_a 値及び ρ_a の値を上記本発明の範囲に制御することにより、耐久性に優れたハニカムフィルターとすることができる。

本発明において、ハニカムセグメント12の熱伝導率 κ_s とは、ハニカムセグメント12の隔壁2及び外周壁7の平均の熱伝導率を意味し、流通孔3は含まない。また、接合材8の熱伝導率 κ_a に対するハニカムセグメント12の熱伝導率 κ_s の比、即ち κ_s / κ_a は、ハニカムフィルター1中の各ハニカムセグメント12の熱伝導率 κ_s の平均と接合材8の熱伝導率の平均との比率を意味する。

また、本発明において、接合材8の単位体積当たりの熱容量 H_a が小さすぎると

と接合材 8 が断熱層として寄与しにくくなるために接合材 8 を介して隣のハニカムセグメント 1 2 に熱が伝わりやすくなり、ハニカムセグメント 1 2 内での温度勾配が生じやすくなる。一方で H_a が大きすぎると接合材 8 内部に生じる温度勾配が大きくなりやすくなり接合材 8 にクラックが生じやすくなる。従って、接合材 8 の、比熱 $C_{p a}$ × 密度 ρ_a で表される単位体積当たりの熱容量 H_a は、 $0.1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.3 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $0.6 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$ の範囲にあることが最も好ましい。

ハニカムセグメントの材質や気孔率、接合材の材質等を適切に選択することにより、 κ_s / κ_a の値及び ρ_a の値を、本発明の範囲に制御することができる。 κ_s / κ_a の値及び ρ_a の値の具体的な好ましい制御手段としては、接合材が、ある設定された気孔を有する構成とし、接合材の密度を狙いとする値に下げることが挙げられる。この手段によれば、単位体積当たりの熱容量 H_a 、密度 ρ_a 及び熱伝導率 κ_a を同時に下げる方向に調整することができる。接合材が気孔を有する構成とするためには、例えば接合材を形成する際に、接合材の原料に一定体積の空孔を予め含有する造孔材を添加する方法が挙げられる。好適な造孔材としてはバルーン状の発泡樹脂、シラスバルーン等の、各種無機、有機材質の中空粒子などが挙げられる。また接合後に熱処理の工程を設けることが可能であれば、所定温度で焼失あるいは溶融することによって気孔を形成するデンプン、セルロース、各種無機、有機材質の粒子を造孔材として添加する方法もある。

κ_s / κ_a 値及び ρ_a の値の別の好ましい制御手段としては、接合材が金属繊維、粒子等の金属を含む構成とすることが挙げられる。この手段によれば、熱伝導率、熱容量及び密度を同時に上げる方向に調整することができる。好ましい金属としては銅、ステンレスなど、特に好ましくはこれらの繊維状物等が挙げられる。また、 κ_s / κ_a の値及び ρ_a の値のさらに別の好ましい制御手段としては、接合材が、高比重材、例えば珪酸ジルコニウム、ジルコニアなどを含む構成とすることが挙げられる。この手段によれば、熱容量のみを上げて熱伝導率を下げるという方向に調整することができる。

ハニカムセグメントを形成する際の原料組成や原料の粒径等を変化させること

により、 κ_s を変化させ、 κ_s/κ_a 値を適切な範囲にすることもできる。例えば、ハニカムセグメントの原料として造孔剤を用いることにより、気孔率を大きくし、熱伝導率を下げることができ、ハニカムセグメントの構成材料として金属珪素と炭化珪素を用いた場合には、金属珪素の比率を大きくすることにより熱伝導率を上げることができる。

これらの手段を適宜選択し又は組み合わせて用いることにより本発明のハニカムセグメントを好適に製造することができる。

また、本発明のハニカムフィルターが、熱伝導率 κ_a 及び単位体積当たりの熱容量 H_a の一方又は両方が異なる2以上の接合材を含むことも好ましい。例えば、DPFとして使用する場合、発熱が大きいのはハニカムフィルター内の特に中央部である。従って、例えば図2に示すように、中央部に熱伝導率が小さく単位体積当たりの熱容量の小さい接合材8A、外周部には熱伝導率 κ_a が高く熱容量 H_a の大きい接合材8Bを用いることにより、中央部の温度上昇が抑制され、ハニカムフィルター内の温度分布がより均一となる。この様に、フィルター内の必要特性に応じて異なる接合材を用いてハニカムセグメント同士を接合し、フィルター内の温度勾配を制御することで、ハニカムフィルターの耐久性をより向上させることができる。この組み合わせに特に制限はなく、ハニカムフィルターの構造や使用される状況等に応じて、ハニカムフィルター全体の温度分布が均一になるように、 κ_a 及び/又は H_a が異なる複数の接合材を組み合わせることができる。 κ_a 及び/又は H_a が異なる接合材は、上記、造孔剤、金属及び高比重材などを用いた手段で作ることができる。

本発明のハニカムフィルターにおける接合材としては熱膨張が大きいと熱衝撃などでクラックを生じやすいために、熱膨張率が比較的低いものが好ましい。接合材の20℃～800℃の範囲における熱膨張率は、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $1.5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲がさらに好ましく、 $2 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が最も好ましい。また、接合材とハニカムセグメントとの熱膨張係数の差が大きすぎると加熱・冷却時において接合部に熱応力が集中するため好ましくない。接合材とハニカムセグメントとの20℃から800℃までの熱膨張係数の差は、好ましくは $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である。接合

材は、セラミックスを主成分としたものが通常は好適に用いられる。接合材を形成するための原料としては、例えば珪酸アルミニウム、リン酸アルミニウム等の粒子又は繊維とコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等のコロイダルゾルの混合物に、先に述べたように必要特性に応じて金属繊維等の金属、造孔材、各種セラミックスの粒子などが用いられる。

本発明において、ハニカムセグメントの主成分は、強度、耐熱性等の観点から、コージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、炭化珪素-コージェライト系複合材料、珪素-炭化珪素系複合材料、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe-Cr-Al系金属及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなることが好ましいが、熱伝導率及び耐熱性の点で、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料が特に適している。ここで、「主成分」とは、ハニカムセグメントの50質量%以上、好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上を構成することを意味する。また、本発明において、ハニカムセグメントが金属珪素(Si)と炭化珪素(SiC)の複合材料を主成分とする場合、ハニカムセグメントの $Si / (Si + SiC)$ で規定されるSi含有量が少なすぎるとSi添加の効果が得られにくくなり、50質量%を超えるとSiCの特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくくなる。従ってSi含有量は、5~50質量%であることが好ましく、10~40質量%であることがさらに好ましい。

本発明において、ハニカムセグメントの隔壁は、フィルターの役割を果たす多孔質体であることが好ましい。隔壁の厚さに特に制限はないが、隔壁が厚すぎると多孔質の隔壁を被処理流体が透過する際の圧力損失が大きくなりすぎ、隔壁が薄すぎるとフィルターとしての強度が不足し各々好ましくない。隔壁の厚さは、好ましくは30~2000 μm 、さらに好ましくは40~1000 μm 、最も好ましくは50~500 μm の範囲である。

本発明において、ハニカムセグメントのセル密度(単位断面積当たりの流通孔の数)に特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、フィルターとしての強度及び有効GSA(幾何学的表面積)が不足し、セル密度が大きすぎると、被処理流体が流れる場合の圧力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、6~20

00セル/平方インチ(0.9~311セル/cm²)、さらに好ましくは50~1000セル/平方インチ(7.8~155セル/cm²)、最も好ましくは100~400セル/平方インチ(15.5~62.0セル/cm²)の範囲である。また、流通孔の断面形状(セル形状)に特に制限はないが、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形及びコルゲート形状のうちのいずれかであることが好ましい。

本発明において、ハニカムセグメントの大きさに制限はないが、各セグメントが大きすぎると、熱応力による破損の問題が生じ、小さすぎると各セグメントの製造や接合による一体化が煩雑となり好ましくない。好ましいハニカムセグメントの大きさは、断面積が900mm²~10000mm²、さらに好ましくは900mm²~5000mm²、最も好ましくは900mm²~3600mm²であり、ハニカムフィルターの70容量%以上が、この大きさのハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。ハニカムセグメントの形状に特に制限はないが、例えば図1(a)に示すように断面形状が四角形状、即ちハニカムセグメントが四角柱状であるものを基本形状とし、図1(b)、図1(c)に示すように一体化した場合のハニカムフィルターの形状に合わせて外周側のハニカムセグメントの形状を適宜選択することができる。

本発明のハニカムフィルターの断面形状は特に制限はなく、例えば図2に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、三角、略三角、四角、略四角形状などの多角形状や異形状とすることができる。また、ハニカムフィルター全体の熱伝導率に特に制限はないが、熱伝導率が高すぎると本発明のハニカムフィルターであっても放熱が大きすぎて、再生時に十分に温度が上昇せず再生効率が低下するため好ましくない。また、熱伝導率が低すぎると放熱が少なすぎるために温度上昇が大きすぎて好ましくない。40℃における熱伝導率は好ましくは、10~60W/mK、さらに好ましくは15~55W/mK、最も好ましくは20~50W/mKである。

本発明におけるハニカムセグメント12は、特にDPFとして用いる場合には、図3に示すように、所定の流通孔3aの開口部が一の端面46において封止され、残余の流通孔3bの開口部が他の端面48において封止されていることが好

ましい。特に、図3に示すように、端面46及び48が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で封止されていることが好ましい。この様に封止することにより、例えば一の端面46から流入した被処理流体は隔壁2を通過して、他の端面48から流出し、被処理流体が隔壁2を通過する際に隔壁2がフィルターの役目をはたし、目的物を除去することができる。

封止に用いる材料としては、上述のハニカムセグメントに好適に用いることができるセラミックス又は金属として挙げたものの中から選択された1種又は2種以上の材料を好適に用いることができる。

本発明のハニカムフィルターを、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置の排気ガスの浄化、又は液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合、本発明のハニカムフィルターに触媒、例えば触媒能を有する金属を担持させることが好ましい。触媒能を有する金属の代表的なものとしては、Pt、Pd、Rhが挙げられ、これらのうちの少なくとも1種をハニカムフィルターに担持させることが好ましい。

つぎに本発明のハニカムフィルターの製造方法を説明する。

ハニカムフィルターの原料粉末として、前述の好適な材料、例えば炭化珪素粉末を使用し、これにバインダー、例えばメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロースを添加し、さらに界面活性剤及び水を添加し、可塑性の坯土を作製する。この坯土を押出成形することにより、所定の形状を有するハニカムセグメントを得る。

これを、例えばマイクロ波及び熱風で乾燥後、端面が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部でハニカムフィルターの製造に用いた材料と同様の材料で封止し、さらに乾燥した後、例えばN₂雰囲気中で加熱脱脂し、その後Ar等の不活性雰囲気中で焼成することにより所定の熱伝導率 κ_s のハニカムセグメントを得る。得られたセグメントを、例えば、造孔剤、金属繊維などの金属、高比重材等を含むセラミックセメント等の接合材原料を用いて接合した後、200℃で乾燥硬化し、ハニカムフィルターを得ることができる。

この様にして製造されたハニカムフィルターに触媒を担持させる方法は、当業

者が通常行う方法でよく、例えば触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。また、ハニカムセグメントに触媒を担持させてから接合し、ハニカムフィルターとしても良く、ハニカムフィルターとしてから触媒を担持させても良い。

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例及び比較例)

(ハニカムセグメントの作製)

原料として、SiC粉及び金属Si粉、及び造孔材としてポリメタクリル酸メチルを表1に示す質量割合で混合し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坏土を作製した。この坏土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁の厚さが $380\mu\text{m}$ 、セル密度が約 $31.0\text{セル}/\text{cm}^2$ ($200\text{セル}/\text{平方インチ}$)、断面が一辺 35mm の正方形、長さが 152mm のハニカムセグメントを得た。これを、端面が市松模様状を呈するように、隣接する前記流通孔が互いに反対側となる一方の端部でハニカムフィルターの製造に用いた材料と同様の材料で封止して、乾燥させた後、大気雰囲気中約 400°C で脱脂し、その後Ar不活性雰囲気中で約 1450°C で焼成して、Si結合SiCのハニカムフィルターのセグメントA及びBを得た。

ハニカムセグメントA及びBの気孔率、4点曲げ強度、ヤング率及び熱伝導率を測定し、その結果も表1に示した。気孔率はアルキメデス法にて測定した。また、熱伝導率はJIS R1611に記載の方法に準拠してレーザーフラッシュ法にて測定した。4点曲げ強度は及びヤング率は、JIS R1601に準拠した方法にて測定した。

(表1)

ハニカム セグメント	SiC粉体平均 粒径[μm]	SiC粉末配合 量[質量部]	金属Si平均 粒径[μm]	金属Si配合 量[質量部]	造孔材平均 径[μm]	造孔材配合 量[質量部]	平均細孔径 [μm]	気孔率 [%]	4点曲げ 強度 [MPa]	ヤング率 [GPa]	熱伝導率 [W/mK]
A	50	70	4	30	—	—	15	40	35	25	40
B	32.6	80	4	20	12	20	10	55	12	10	12

(接合材原料の調製)

表2に示す組成で、平均径100 μ mのアルミノシリケート質繊維、平均径100 μ mの炭化珪素粉体、珪酸ジルコニウム、無機バインダーとしてコロイダルシリカ40質量%水溶液及び粘土を混合、水を加えてミキサーを用いて30分間混練を行い、接合材原料1～5を調製した。ここで接合材原料2、3は造孔材として発泡樹脂を、接合材原料4では金属繊維として長さ1mmのCu繊維を添加したものである。また炭化珪素にかえて珪酸ジルコニウムを用いたものを接合材原料6、アルミノシリケート質繊維及び炭化珪素にかえて、珪酸ジルコニウム及びコロイダルシリカを用いて調製したものを接合材原料7とした。接合材原料1～7を200℃で乾燥硬化させて、各々接合材1～7とした後の熱伝導率、密度及び熱容量を測定し、その結果を表3に示した。熱伝導率はJIS R1611に記載の方法に準拠してレーザーフラッシュ法にて測定した。熱容量はJIS R1611に準拠してレーザーフラッシュ法にて比熱容量を測定、さらにアルキメデス法によって密度を測定し、両者の積を熱容量として求めた。

(表2)

接合材原料	アルミシケート繊維[質量%]	炭化珪素[質量%]	珪酸シロコウム[質量%]	コロイタルシカ[質量%]	粘土[質量%]	水[質量%]	Cu繊維[質量%]	発泡樹脂[質量%]
1	32	37	—	20	1	10	—	—
2	28	27	—	27	1	9	—	8
3	24	24	—	24	1	8	—	19
4	27	33	—	16	1	8	15	—
5	—	69	—	27	1	3	—	—
6	27	—	46	18	1	8	—	—
7	—	—	50	29	1	20	—	—

(表3)

接合材	熱伝導率 [W/mK]	密度[g/cc]	熱膨張係数 [$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]	熱容量(Ha) $\times 10^{-6}$ [J/m ³ .K]
1	0.9	1.7	3.2	1.3
2	0.2	1	2.8	0.8
3	0.05	0.6	2.5	0.5
4	2	2	3.8	1.8
5	3.5	1.9	3.6	1.3
6	0.3	1.3	3.5	1.4
7	0.1	4.3	3.3	3.1

(実施例1～5及び比較例1～3)

上記の操作により得られたハニカムセグメントA、B及び接合材原料1～7を表4に示す組み合わせで用い、ハニカムセグメントを接合して200℃で乾燥硬化させた後、切削により、図4に示す、直径144mm、長さ152mmのDPF用の円柱状のハニカムフィルターを得た。作製したハニカムフィルターを、直噴式3リットルディーゼルエンジンの排気管に接続し、30ppmのローディア社製Ce燃料添加剤を含有する軽油を用いてエンジンを運転し、規定量のスート(ス)をフィルターに溜めた後、続けてプロパンガスバーナーにてハニカムフィルターを600℃に昇温させ、バイパスバルブの切り替えによりハニカムフィルター内を18%の酸素濃度としスートを再生した。スートの量を4g/リットルから2g/リットルずつ増やしていき、顕微鏡観察においてフィルター端面にクラックが認められた時点の捕集堆積スート量を限界スート量とし、その結果を表4に示した。表4に示すように、実施例1～5で得られたハニカムフィルターは、本発明の κ_s/κ_a 値及びHa値を示すものであり、本発明の範囲外の κ_s/κ_a 値及びHa値を示す比較例1～3で得られたハニカムフィルターに比べて、限界スート量の値が大きく耐久性において明らかに優れていることがわかる。

(表 4)

	ハニカム セグメント	接合材	κ_s / κ_a	$H_a \times 10^{-6} [J/m^3K]$	限界スート堆積量 [g/リットル]	サンプル外観
実施例1	A	1	44	0.9	10	マイクロクラック
実施例2	A	2	200	0.2	12	マイクロクラック
実施例3	A	5	11	1.9	12	マイクロクラック
実施例4	B	3	240	0.6	12	マイクロクラック
実施例5	B	4	6	1.8	10	マイクロクラック
比較例1	A	3	800	0.5	6	接合材内クラック
比較例2	B	5	4.3	1.3	6	45度方向クラック
比較例3	A	7	400	3.1	4	接合材内クラック

(実施例 6、7)

図5に示すように、接合材8A（中心を通る十字状の接合材の部分）と接合材8B（周辺部）の接合材を表3に示すような組み合わせの接合材とした以外は実施例1と同様の方法で、ハニカムフィルターを作成し、実施例1と同様の方法で限界スート堆積量を測定した。結果は、表5に示すように、周辺部に熱伝導率、熱容量の値の小さい接合材を用いることにより、温度分布がより生じにくい方向になり、接合材として1種類の接合材のみを用いた実施例1、3と比較して限界スート量が1ランク上がり、さらに耐久性が増した。

(表 5)

	基材	接合材8A (十字部)	接合材8B (周辺部)	$\kappa_s / \kappa_a(8A)$	$\kappa_s / \kappa_a(8B)$	限界スート堆積量 [g/リットル]
実施例6	A	1	2	44	200	14
実施例7	A	5	2	11	200	14

産業上の利用可能性

以上述べてきたように本発明のハニカムフィルターは、接合材の熱伝導率 κ_a に対する前記ハニカムセグメントの熱伝導率 κ_s の比、 κ_s / κ_a が 5 ~ 300 の範囲内であって、かつ前記接合材の密度 ρ_a が 0.1 ~ 4 g/cc の範囲にあ

るので、良好な耐久性を示した。なお、本発明のハニカムフィルターはDPFに特に好適に用いられるが、本発明の効果は、フィルターの過度の温度上昇を抑え、フィルター内の温度分布を均一にすることにあり、その用途はDPFだけには限られない。

請求の範囲

1. 隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントが接合材を介して接合一体化されてなるハニカムフィルターであって、前記接合材の熱伝導率 κ_a に対する前記ハニカムセグメントの熱伝導率 κ_s の比、 κ_s / κ_a が $5 \sim 300$ の範囲内であって、かつ前記接合材の密度 ρ_a が $0.1 \sim 4 \text{ g/cc}$ の範囲にあることを特徴とするハニカムフィルター。
2. 前記接合材の、比熱 $C_{p_a} \times$ 密度 ρ_a で表される単位体積当たりの熱容量 H_a が、 $0.1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のハニカムフィルター。
3. 接合材が気孔を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカムフィルター。
4. 接合材が金属を含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハニカムフィルター。
5. 熱伝導率 κ_a 及び単位体積当たりの熱容量 H_a の一方又は両方が異なる2以上の接合材を含むことを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載のハニカムフィルター。
6. 接合材の熱膨張率が、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のハニカムフィルター。
7. ハニカムセグメントが、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のハニカムフィルター。
8. ハニカムセグメントにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載のハニカムフィルター。
9. ハニカムフィルターの70容量%以上が、断面積が $900 \text{ mm}^2 \sim 10000 \text{ mm}^2$ であるハニカムセグメントから構成されていることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載のハニカムフィルター。

図1(a)

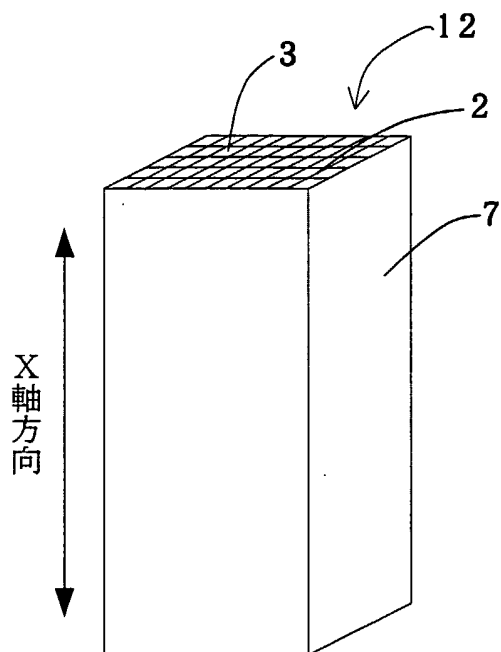


図1(b)

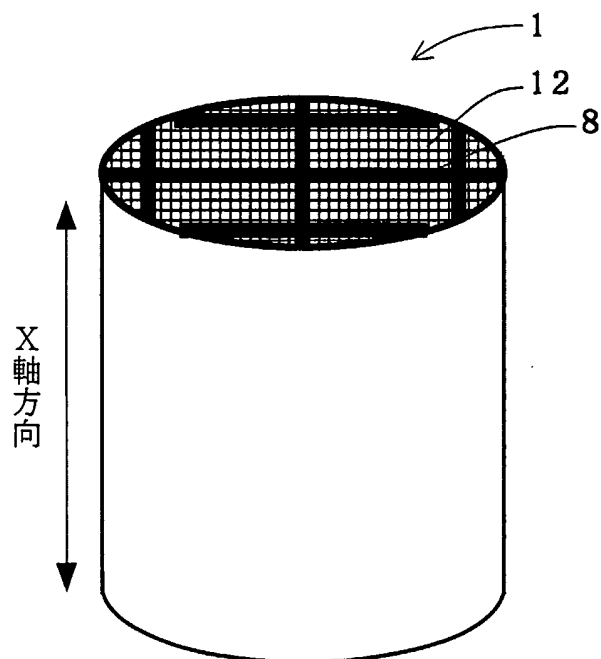


図1(c)

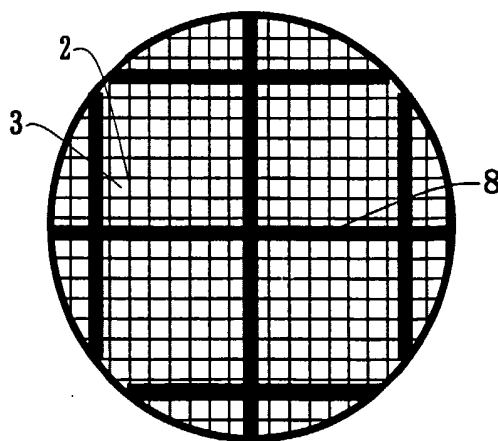


図2

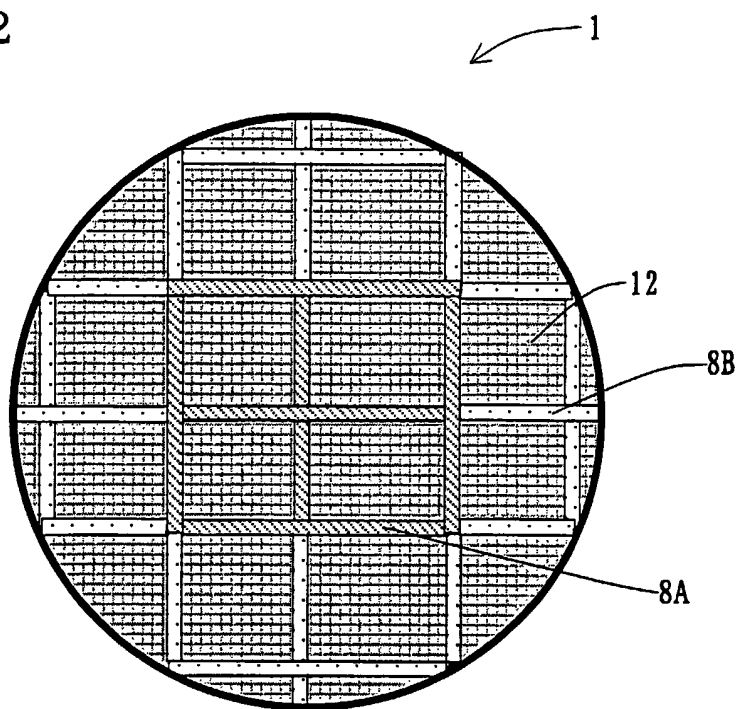


図3

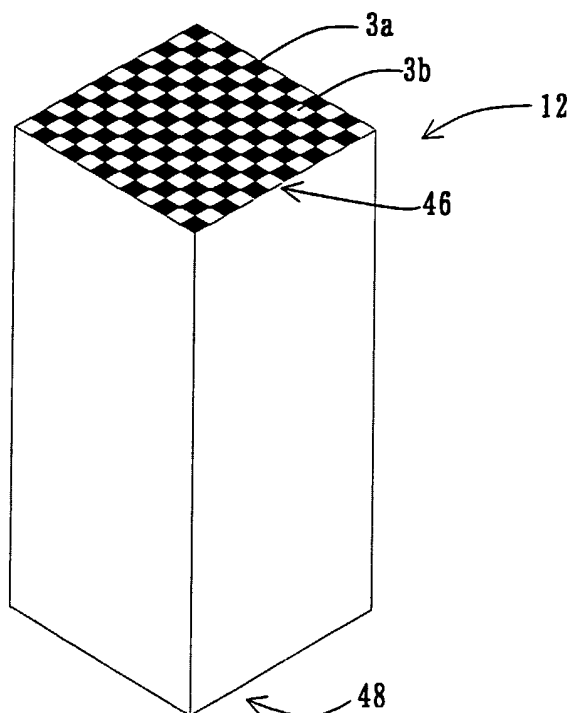


図4

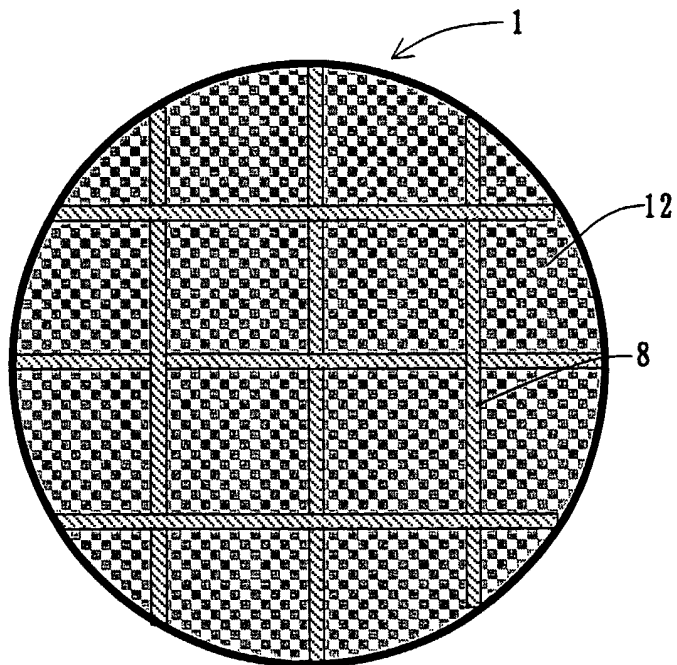


図5

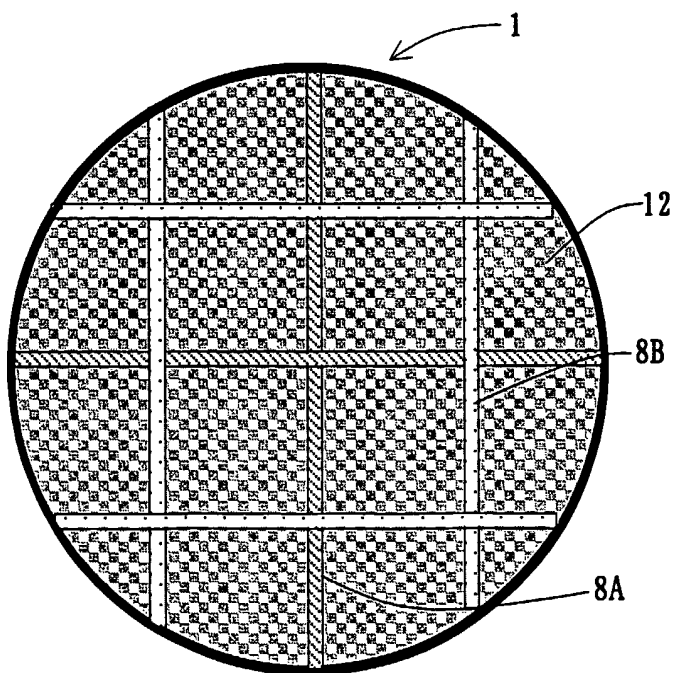
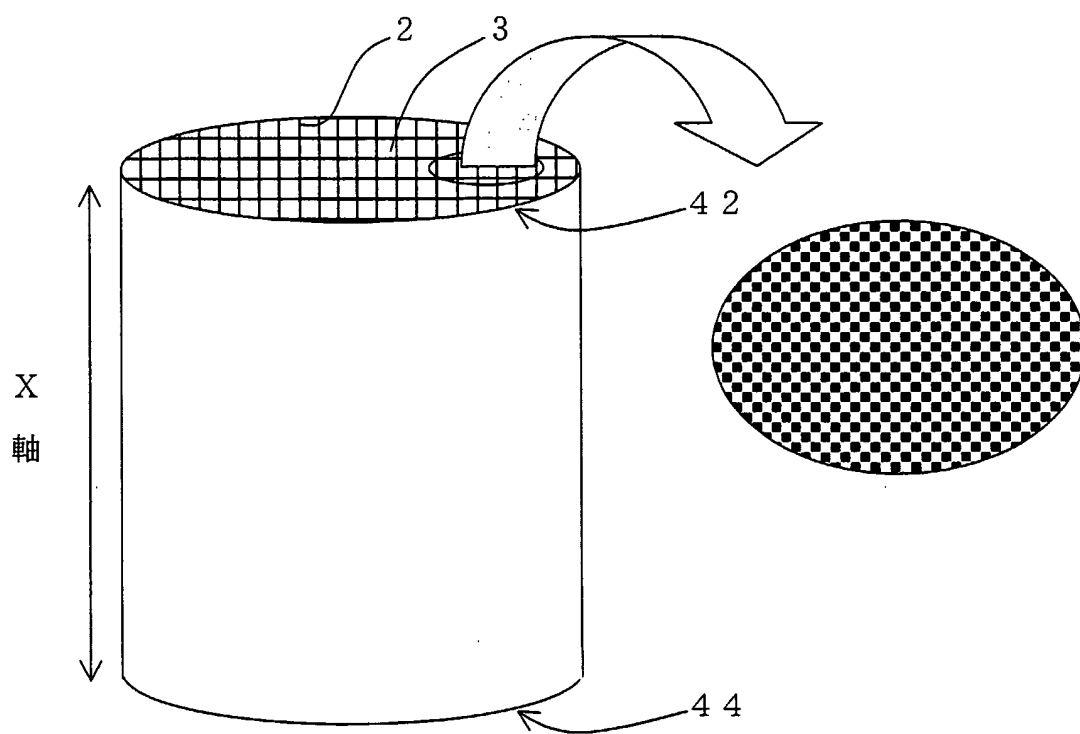


図6(a)

図6(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01J35/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/14-39/20, B01D46/00-46/54, B01J32/00,
C04B38/00-38/10, F01N3/00-3/38

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 1142619 A1 (IBIDEN CO., LTD.), 10 October, 2001 (10.10.01), Page 5; Par. Nos. [0040] to [0043] & JP 2001-162119 A & WO 01/23069 A1	1, 7-9 2-6
Y A	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 073813/1992 (Laid-open No. 047620/1994) (Ibiden Co., Ltd.), 28 June, 1994 (28.06.94), Page 2, Claim 1 (Family: none)	1, 7-9 2-6
A	JP 8-325070 A (Kyocera Corp.), 10 December, 1996 (10.12.96), Full text (Family: none)	3

 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 document 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
21 November, 2002 (21.11.02)Date of mailing of the international search report
10 December, 2002 (10.12.02)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. Cl⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01J35/04

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. Cl⁷ B01D39/14-39/20, B01D46/00-46/54, B01J32/00, C04B38/00-38/10, F01N3/00-3/38

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 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2002
 日本国登録実用新案公報 1994-2002
 日本国実用新案登録公報 1996-2002

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 A	EP 1142619 A1 (IBIDEN CO., LTD.), 2001. 10. 10, 第5頁【0040】-【0043】 & JP 2001-162119 A & WO 01/23069 A1	1, 7-9 2-6
Y A	日本国実用新案登録出願4-073813号 (日本国実用新案出 願公開6-047620号) の願書に添付された明細書及び図面の CD-ROM (イビデン株式会社), 1994. 06. 28, 第2頁【請求項1】, (ファミリーなし)	1, 7-9 2-6

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」 白頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21. 11. 02

国際調査報告の発送日 10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 新居田 知生 印
 4Q 3128
 電話番号 03-3581-1101 内線 6433

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 8-325070 A (京セラ株式会社) , 1996. 12. 10, 全文, (ファミリーなし)	3