

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月30日 (30.03.2006)

PCT

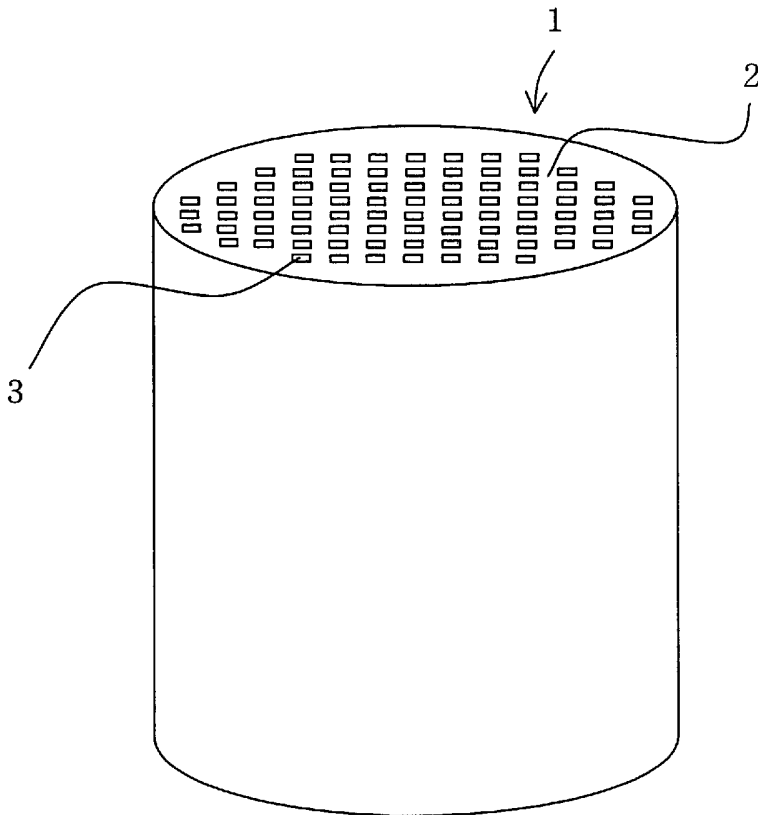
(10) 国際公開番号
WO 2006/033392 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/195 (2006.01) F01N 3/02 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017483
- (22) 国際出願日: 2005年9月22日 (22.09.2005)
- (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2004-276765 2004年9月24日 (24.09.2004) 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]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口 康 (NOGUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒4678530 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). 末信 宏之 (SUENOBU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4678530 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).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 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).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CORDIERITE-BASED HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: コーディエライト質ハニカム構造体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a cordierite-based honeycomb structure, which comprises preparing a raw material for forming cordierite from an alumina source material, a silica source material and a magnesia source material, preparing a body by the use of the resultant material for cordierite, extruding the resultant body into a honeycomb shape to prepare a honeycomb formed article, drying the resultant honeycomb formed article to prepare a dry honeycomb formed article, firing the resultant dry honeycomb formed article to prepare a cordierite-based honeycomb structure, wherein the above raw material for forming cordierite comprises a first alumina source material having a degree of circularity of 0.70 or higher and an average particle diameter of 1 to 10 μ m in an amount of 10 mass % or more relative to the total mass of the raw material for forming cordierite.

(57) 要約: アルミナ源原料とシリカ源原料とマグネシア源原料とを加えてコーディエライト化原料を得、得られたコーディエライト化原料を用いて坯土を得、得られた坯土をハニカム形状に押し出し成形してハニカム成形体を得、得られたハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得、得られたハニカム乾燥体を焼成してコーディエライト質ハニカム構造体を製造するコーディエライト質ハニカム

ム成形体を得、得られたハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得、得られたハニカム乾燥体を焼成してコーディエライト質ハニカム構造体を製造するコーディエライト質ハニカム

[続葉有]



WO 2006/033392 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, 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.

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), OAPI (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 (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,

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。

構造体の製造方法であって、少なくともアルミナ源原料として、円形度0.70以上、且つ平均粒子径が1~10 μ mの第一アルミナ源原料を、コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%以上加えてコーディエライト化原料を得るコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法。

明 細 書

コーディエライト質ハニカム構造体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、コーディエライト質ハニカム構造体の製造方法に関する。さらに詳しくは、圧力損失が低減されたコーディエライト質ハニカム構造体を得ることが可能なコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子や有害物質は、環境への影響を考慮して排ガス中から除去する必要性が高まっている。特にディーゼルエンジンから排出される微粒子(以下「PM」ということがある)の除去に関する規制は世界的に強化される傾向にあり、PMを除去するための捕集フィルタ(ディーゼルパーティキュレートフィルタ、以下「DPF」ということがある)としてハニカム構造体からなるフィルタ(ハニカムフィルタ)の使用が注目され、種々のシステムが提案されている。上記DPFは、通常、多孔質の隔壁によって流体の流路となる複数のセルが区画形成されたものであり、セルを交互に目封じすることで、セルを構成する多孔質の隔壁がフィルタの役目を果たす構造である。また、DPFの材質としては、熱膨張係数が小さく耐熱衝撃性が高いコーディエライトが好適に使用されている。
- [0003] このようなコーディエライト質ハニカム構造体は、例えば、アルミナ源となるアルミナ源原料を含むコーディエライト化原料を用いて坏土を得、得られた坏土をハニカム形状に押出し成形して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム成形体を得、得られたハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得、得られたハニカム乾燥体を焼成することによって製造されている(例えば、特許文献1)。
- [0004] このようにして製造されたハニカム構造体を用いたハニカムフィルタは、ディーゼルエンジンの排ガス系に装着されて使用されるため、エンジンの性能を十分に発揮させることができるように、その圧力損失の低減が求められている。
- [0005] 特許文献1:特開2003-40687号公報
- #### 発明の開示

- [0006] しかしながら、従来の製造方法においては、得られるコーディエライト質ハニカム構造体の圧力損失を効果的に低減することができず、特に、得られるコーディエライト質の組成や気孔率を維持したままで、その圧力損失を低減することができず問題となっていた。
- [0007] 本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、圧力損失が低減されたコーディエライト質ハニカム構造体を得ることが可能なコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法を提供する。
- [0008] 本発明者らは、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、従来のハニカム構造体の製造方法において使用されるコーディエライト化原料に含まれるアルミナ源原料が、円形度の比較的に低い粒子、即ち、比較的に扁平な粒子を多く含んで構成されたものであり、このような坏土を用いて押出し成形した場合に、この扁平な粒子がハニカム成形体の隔壁の表面に配列し、多孔質体の気孔の開口部が十分に形成されない、ということが、最終製品としてのハニカム構造体の圧力損失の低減を妨げている原因であることを見出した。そして、所定の形状のアルミナ源原料粒子を所定の割合で含むアルミナ源原料を用いることにより、上記課題を解決し得ることに想到して、本発明を完成させた。即ち、本発明によれば、以下のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法が提供される。
- [0009] [1]アルミナ源原料とシリカ源原料とマグネシア源原料とを加えてコーディエライト化原料を得、得られた前記コーディエライト化原料を用いて坏土を得、得られた前記坏土をハニカム形状に押出し成形して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム成形体を得、得られた前記ハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得、得られた前記ハニカム乾燥体を焼成してコーディエライト質ハニカム構造体を製造するコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法であって、少なくとも前記アルミナ源原料として、円形度0.70以上、且つ平均粒子径が1~10 μ mの第一アルミナ源原料を、前記コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%以上加えて前記コーディエライト化原料を得るコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法。
- [0010] [2]前記第一アルミナ源原料として、アルミナ及び／又は水酸化アルミニウムの粒子を用いる前記[1]に記載のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法。

- [0011] [3]前記第一アルミナ源原料が、円形度0.80以上のものである前記[1]又は[2]に記載のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法である。
- [0012] [4]前記第一アルミナ源原料が、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の粒子を前記第一アルミナ源原料の全質量に対して10質量%以上含むものである前記[1]～[3]のいずれかに記載のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法。
- [0013] [5]アルミナ源原料とシリカ源原料とマグネシア源原料とを加えてコーディエライト化原料を得、得られた前記コーディエライト化原料を用いて坏土を得、得られた前記坏土をハニカム形状に押出し成形して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム成形体を得、得られた前記ハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得、得られた前記ハニカム乾燥体を焼成して得られた、コーディエライト質ハニカム構造体であって、前記コーディエライト化原料が、少なくとも前記アルミナ源原料として、円形度0.70以上、且つ平均粒子径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の第一アルミナ源原料を、前記コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%以上加えて得られたものであるコーディエライト質ハニカム構造体。
- [0014] [6]前記コーディエライト質ハニカム構造体を構成する前記隔壁が多孔質体であり、前記コーディエライト質ハニカム構造体を構成する前記隔壁の表面を平面とした場合における全面積に対する、前記隔壁の表面に形成された気孔の開口部の面積の割合が、30～50%である前記[5]に記載のコーディエライト質ハニカム構造体。
- [0015] 本発明のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法によれば、多孔質体の気孔の開口部を隔壁の表面に多く形成することにより、圧力損失が低減されたコーディエライト質ハニカム構造体を得ることがきる。これにより、製品としてのコーディエライト質ハニカム構造体の組成や気孔率を維持したままで、その圧力損失を低減することが可能となり、耐衝撃性や耐熱性においても優れたコーディエライト質ハニカム構造体を得ることがきる。また、得られたコーディエライト質ハニカム構造体を触媒担体として使用した場合には、その隔壁の表面に触媒が担持し易く、好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法の一の実施の形態によ

って得られるコーディエライト質ハニカム構造体の一例を示す斜視図である。

符号の説明

[0017] 1:コーディエライト質ハニカム構造体、2:隔壁、3:セル。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、本発明を実施するための最良の形態を具体的に説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。

[0019] 本発明のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法の一の実施の形態は、アルミナ源原料とシリカ源原料とマグネシア源原料とを加えてコーディエライト化原料を得、得られたコーディエライト化原料を用いて坏土を得、得られた坏土をハニカム形状に押し出し成形して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム成形体を得、得られたハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得、得られたハニカム乾燥体を焼成してコーディエライト質ハニカム構造体(以下、単に「ハニカム構造体」ということがある)を製造するコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法であって、少なくともアルミナ源原料として、円形度0.70以上(即ち、円形度0.70から真円の円形度である1.00まで)、且つ平均粒子径が1~10 μ mの第一アルミナ源原料を、コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%(即ち、10~100質量%)以上加えてコーディエライト化原料を得るコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法である。

[0020] 従来のハニカム構造体の製造方法においては、坏土を得るためのコーディエライト化原料を構成するアルミニウム源材料は、円形度の比較的に低い粒子、即ち、比較的扁平な粒子を多く含んだものを用いていたため、多孔質のコーディエライト質ハニカム構造体を製造した場合に、押し出し成形したハニカム成形体の隔壁の表面に、その比較的平坦なアルミニウム源原料の粒子が配列してしまい、隔壁の表面に気孔の開口部があまり形成されなかった。

[0021] 本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法においては、上述したようにコーディエライト化原料を得る際に、少なくともアルミナ源原料として、円形度0.70以上(即ち、0.70~1.00)、且つ平均粒子径が1~10 μ mの第一アルミナ源

原料を、コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%以上(即ち、10~100質量%)用いるため、アルミナ源原料の粒子が隔壁の表面に配列する際に、粒子表面の曲率によって隙間ができ、この隙間が、気孔の開口部となって、得られるコーディエライト質ハニカム構造体の圧力損失を低減することが可能となる。

[0022] なお、アルミナ源原料の粒子は、コーディエライト化原料の中では比較的融点の高いものが多く、骨材として特に有効に機能し得る粒子である。また、本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法によれば、製品としてのコーディエライト質ハニカム構造体の組成や気孔率を維持したままでも、その圧力損失を低減することができるため、耐衝撃性や耐熱性においても優れたコーディエライト質ハニカム構造体を得ることがきる。また、触媒担体として使用した場合には、隔壁の表面に気孔の開口部が多いため、触媒が担持し易く、好適に用いることができる。

[0023] なお、本明細書における「円形度」とは、対象となる粒子を平面視した際の形状が、真円からどの程度ズレているのかを示す指標であり、フロー式粒子像分析装置(例えば、商品名:FPIA-2000、シスメックス(株)製等)を用いて、その粒子の投影面積 S 、及び周囲長 L を測定し、下記式(1)に基づいて算出される円形度 SD を意味するものとする。この指標では円形度1.00が真円であり、値が小さくなる程、真円とのズレが大きいことを示す。

$$SD=4\pi S/L^2 \quad (1)$$

(但し、 SD :円形度、 S :投影面積、 L :周囲長)

[0024] また、本明細書において「平均粒子径」というときは、ストークスの液相沈降法を測定原理とし、X線透過法により検出を行う、X線透過式粒度分布測定装置(例えば、商品名:セディグラフ5000-02型、(株)島津製作所製等)により測定した50%粒子径の値を意味するものとする。なお、セディグラフ5000-02型の測定範囲は、0.1~300 μm である。

[0025] 本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法によって製造させるコーディエライト質ハニカム構造体は、図1に示すような、多孔質の隔壁2によって複数のセル3が区画形成されたコーディエライト質ハニカム構造体1である。

[0026] このコーディエライト質ハニカム構造体1は、上述したように、アルミナ源原料とシリ

カ源原料とマグネシア源原料とを加えてコーディエライト化原料を得、得られたコーディエライト化原料を用いて坏土を得、得られた坏土をハニカム形状に押し出し成形して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム成形体を得、得られたハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得、得られたハニカム乾燥体を焼成して得られた、コーディエライト質ハニカム構造体であって、コーディエライト化原料が、少なくともアルミナ源原料として、円形度0.70以上(即ち、円形度0.70から真円の円形度である1.00まで)、且つ平均粒子径が1~10 μ mの第一アルミナ源原料を、コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%以上(即ち、10~100質量%)加えて得られたものである。

[0027] なお、得られるコーディエライト質ハニカム構造体1の全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、図1に示すような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。また、セル形状(セル3の形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状)についても特に限定はされず、例えば、図1に示すような四角形セルの他、六角形セル、三角形セル、円形セル等の形状を挙げることができる。なお、このようなコーディエライト質ハニカム構造体は、例えば、多孔質の隔壁表面や気孔中に触媒を担持させて、触媒担体として用いることができる。また、複数のセルの一方の開口部と、他方の開口部とを互い違いに目封止して、フィルタとして用いることもできる。

[0028] なお、本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法によって製造されるコーディエライト質ハニカム構造体においては、コーディエライト質ハニカム構造体を構成する隔壁が多孔質体であり、この隔壁の表面を平面とした場合における全面積に対する、隔壁の表面に形成された気孔の開口部の面積の割合(以下、単に「気孔の開口面積の割合」ということがある)が、30~50%であることが好ましい。気孔の開口面積の割合が上述した範囲であると、フィルタ等に用いるために十分な機械的強度を保持しつつ、圧力損失が低減されたものとなる。

[0029] 上述した気孔の開口面積の割合は、得られたコーディエライト質ハニカム構造体の隔壁の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)によって撮像し、得られた画像を画像処理によって二値化処理して、隔壁の表面を平面とした場合における全面積と、隔壁の

表面に形成された気孔の開口面積とを得、得られた値からその割合を求めて算出することができる。

[0030] 以下、本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法の実施の形態について、各工程毎にさらに詳細に説明する。まず、コーディエライト組成におけるアルミナ源、シリカ源、及びマグネシア源となる、アルミナ源原料とシリカ源原料とマグネシア源原料とを加えてコーディエライト化原料を得、得られたコーディエライト化原料に、水等の分散媒を加え、混合・混練することによって坏土を得る。このコーディエライト化原料とは、焼成によりコーディエライトに変換され得る物質を意味し、具体的には、上述したシリカ源原料、アルミナ源原料、及びマグネシア源原料を含む混合物である。通常は、これら原料の粒子を、焼成後の組成がコーディエライトの理論組成($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)となるように混合したもの、具体的には、シリカ源原料の粒子をシリカ換算で47～53質量%、アルミナ源原料の粒子をアルミナ換算で32～38質量%、マグネシア源原料の粒子をマグネシア換算で12～16質量%の比率で混合したものが好適に用いられる。このような原料の粒子は、多孔質構造の骨材となるものである。上述したように本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法は、少なくともアルミナ源原料として、円形度0.70以上(即ち、0.70～1.00)、且つ平均粒子径が1～10 μm の第一アルミナ源原料を、コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%以上(即ち、10～100質量%)加えてコーディエライト化原料を得ることを特徴とする。

[0031] アルミナ源原料は、アルミナ、アルミナを含む複合酸化物、又は焼成によりアルミナに変換される物質等の粒子であればよい。但し、不純物が少ない市販品を入手できる、アルミナ、又は水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)の粒子を用いることが好ましく、アルミナ、及び水酸化アルミニウムの粒子を併用することがさらに好ましい。また、カオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)やムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)等の粒子は、アルミナ源とシリカ源との役割を果たす物質であることから、アルミナ源原料としても用いることができる。なお、アルミナ源原料が、上述した形状の第一アルミナ源原料を所定の割合以上含んでいる場合には、コーディエライトの理論組成を実現するために必要な他のアルミナ源原料粒子の形状や粒子径については特に制限はない。

- [0032] さらに、本実施の形態においては、第一アルミナ源原料の円形度は、0.80～1.00であることが好ましく、0.85～1.00であることが特に好ましい。このように、第一アルミナ源原料の円形度がより高くなる、即ち、第一アルミナ源原料がより球状に近づくにつれて、隔壁表面に形成される気孔の開口部が多くなり、得られるコーディエライト質ハニカム構造体の圧力損失を低減する効果をより得ることができる。また、円形度が高い粒子は、焼成時に高温まで安定して存在し、気孔径の制御が容易である点においても好ましい。なお、第一アルミナ源原料の円形度が0.70未満であると、隔壁表面に気孔の開口部があまり形成されないため、圧力損失を低減する効果を得ることができない。また、第一アルミナ源原料の円形度が0.80未満であると、圧力損失を低減する効果が低下することがある。
- [0033] なお、本発明の効果を得るためには、第一アルミナ源原料の円形度が高いほど好ましいが、生産性・製造コスト等の面では不利となる場合がある。このような観点からは、第一アルミナ源原料の円形度の最大値としては、0.90であることが好ましい。すなわち、本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法においては、第一アルミナ源原料の円形度は、0.70～0.90であることが好ましく、0.80～0.90であることがさらに好ましく、0.85～0.90であることが特に好ましい。
- [0034] 上記のような円形度の粒子を得る方法(球状化处理)としては、所定のアルミナ源原料粒子を、その融点以上の温度で加熱処理する方法が挙げられる。所定のアルミナ源原料粒子をその融点以上の温度で加熱処理することにより、その表面が溶融し、エッジ部分が少ない球状の粒子(第一アルミナ源原料)を得ることができる。例えば、アルミナの融点は2050℃であるから、2050℃以上の火炎中で加熱処理する方法等により容易に球状化处理を行い、円形度が0.70以上(即ち、0.70～1.00)の第一アルミナ源原料粒子を簡便に得ることができる。なお、加熱処理の際の温度は、対象とする物質の融点から、その融点よりも300℃高い温度までとすることが好ましい。このため、アルミナ源原料粒子を上記加熱処理する場合には、2050～2350℃の火炎中で加熱処理することが好ましい。
- [0035] また、所定のアルミナ源原料粒子をジェット気流により粉砕処理する方法も好適に用いることができる。所定のアルミナ源原料粒子をジェット気流により粉砕処理するこ

とにより、所定のアルミナ源原料粒子の表面が摩滅し、エッジ部分が少ない球状の粒子を得ることができる。具体的には、ジェットミル等の装置を用いて、空気や窒素等の高圧ガスとともに所定のアルミナ源原料粒子をノズルから加圧噴射し、所定のアルミナ源原料粒子自体の摩擦や衝突を利用して粉碎処理を行う方法等が挙げられる。

[0036] また、本実施の形態においては、アルミナ源原料として、上述した第一アルミナ源原料を、コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%以上(即ち、10~100質量%)加えてコーディエライト化原料を得る必要があるが、圧力損失低減の効果をより確実に得るためには、第一アルミナ源原料を、コーディエライト化原料の全質量に対して15質量%以上(即ち、15~100質量%)加えることが好ましく、20質量%以上(即ち、20~100質量%)加えることが特に好ましい。なお、第一アルミナ源原料が、コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%未満である場合には、第一アルミナ源原料が少なく過ぎて、圧力損失を低減する効果を十分に得ることができない。

[0037] また、例えば、アルミナ源原料の種類によっては、球状化処理を行わない方が好ましい粒子も存在する。例えば、カオリン等については、球状化処理を行わない方が好ましいことがある。これは、形成すべき隔壁と相補的な形状のスリットを有する口金から押し出す押出成形を用いてハニカム形状の成形体を得る場合等には、板状結晶であるタルクやカオリンが、口金のスリットを通過する際に配向するため、最終的に得られるコーディエライト質ハニカム構造体を低熱膨張化させるという好ましい効果を奏するためである。

[0038] このため、第一アルミナ源原料の上限としては33質量%とすることが好ましい。即ち、第一アルミナ源原料の好ましい上限を考慮した場合には、第一アルミナ源原料を、コーディエライト化原料の全質量に対して10~33質量%加えることが好ましく、15~33質量%加えることがさらに好ましく、20~33質量%加えることが特に好ましい。

[0039] また、本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法に用いられる第一アルミナ源原料の平均粒子径は、1~10 μm であるが、1~5 μm であることが好ましく、2~5 μm であることが特に好ましい。このような平均粒子径の第一アルミナ源原料球状粒子は、コーディエライト化原料の骨材粒子として非常に適した大きさで

あるとともに、これらの粒子が配列することにより、多孔質体の気孔の開口部となる空間を良好に形成することができる。

[0040] なお、本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法において、第一アルミナ源原料は、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の粒子(即ち、使用する第一アルミナ源原料のうちの、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の全ての粒子)を、この第一アルミナ源原料の全質量に対して10質量%以上(即ち、10~100質量%)含むものであることが好ましく、10~76質量%含むことがさらに好ましい。使用する第一アルミナ源原料のうち粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上のアルミナ源原料(粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の全ての粒子)は、骨材としても、また、気孔の開口部として適した空間を形成する材料としても、特に好適なものである。

[0041] さらに、本実施の形態のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法においては、使用する第一アルミナ源原料の最大粒子径を $300\mu\text{m}$ とし、この第一アルミナ源原料において、粒子径が $5\sim 300\mu\text{m}$ の粒子を、第一アルミナ源原料の全質量に対して10~100質量%含むことがさらに好ましい。このように、使用する第一アルミナ源原料の最大粒子径を $300\mu\text{m}$ とし、粒子径が $5\sim 300\mu\text{m}$ の粒子を10~100質量%含むことにより、上述した効果を維持しつつ、品質に優れたコーディエライト質ハニカム構造体を製造することができる。第一アルミナ源原料の最大粒子径を $300\mu\text{m}$ とすることにより、コーディエライト質ハニカム構造体を成形するための坏土がより均質なものとなり、ハニカム成形体の押し出し成形も容易となる。

[0042] このように使用する第一アルミナ源原料の最大粒子径を $300\mu\text{m}$ とした場合には、粒子径が $5\sim 300\mu\text{m}$ の粒子を、第一アルミナ源原料の全質量に対して10~76質量%含むことがさらに好ましい、これは、上記したように、第一アルミナ源原料においては、球状化処理を行わない方が好ましい粒子も存在するためである。粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の粒子や、粒子径が $5\sim 300\mu\text{m}$ の粒子は、例えば、この粒子径に相当する大きさの目開きの篩を通過させて篩い分けすることによって得ることができる。

[0043] シリカ源原料は、シリカ、シリカを含む複合酸化物、又は焼成によりシリカに変換される物質等の粒子を用いることができる。具体的には、石英をはじめとするシリカ(SiO_2)、カオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、又はムライト(

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)等の粒子が挙げられる。

- [0044] 上記のシリカ源原料としての粒子(シリカ源原料粒子)は、不純物として酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)等を含含有していてもよい。但し、熱膨張係数の上昇を防止し、耐熱性を向上させる観点から、シリカ源原料粒子の全質量に対する上記不純物の合計質量の比率が0.01質量%以下(即ち、0~0.01質量%)であることが好ましい。また、カオリン粒子は、不純物として雲母、石英等を含含有していてもよい。但し、熱膨張係数の上昇を防止し、耐熱性を向上させる観点から、カオリン粒子の全質量に対する上記不純物の合計質量の比率が2質量%以下(即ち、0~2質量%)であることが好ましい。
- [0045] シリカ源原料粒子の平均粒子径は特に限定されないが、石英粒子であれば5~50 μm 、カオリン粒子であれば2~10 μm 、タルク粒子であれば5~40 μm 、ムライト粒子であれば2~20 μm 程度のものが好適に用いられる。
- [0046] マグネシア源原料は、マグネシア、マグネシアを含む複合酸化物、又は焼成によりマグネシアに変換される物質等の粒子であればよい。具体的には、タルク、又はマグネサイト(MgCO_3)等の粒子が挙げられるが、中でも、タルク粒子が好ましい。
- [0047] これらのマグネシア源原料としての粒子(マグネシア源原料粒子)には、不純物として酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)等を含含有していてもよい。但し、熱膨張係数の上昇を防止し、耐熱性を向上させる観点から、マグネシア源原料粒子の全質量に対する酸化鉄の質量比率が0.1~2.5質量%であることが好ましく、同じくマグネシア源原料粒子の全質量に対する酸化カルシウム、酸化ナトリウム、及び酸化カリウムの合計質量の比率が0.35質量%以下(即ち、0~0.35質量%)であることが好ましい。
- [0048] マグネシア源原料粒子の平均粒子径は特に限定されないが、タルク粒子であれば5~40 μm (好ましくは10~30 μm)、マグネサイト粒子であれば4~8 μm 程度のものが好適に用いられる。
- [0049] なお、シリカ源原料粒子やマグネシア源原料粒子においても、上述したアルミナ源原料粒子と同様の方法(加熱処理やジェット気流により粉碎処理)の球状化処理を行ってもよい。

- [0050] コーディエライト化原料に加える分散媒としては、水、或いは水とアルコール等の有機溶媒との混合溶媒等が挙げられ、特に、水が好適に用いられる。
- [0051] また、コーディエライト化原料と分散媒とを混合・混練する際には、造孔材、有機バインダ、分散剤等の添加物をさらに加えて、得られる坯土を調製してもよい。
- [0052] 造孔材は、成形体を焼成する際に焼失して気孔を形成させることによって、気孔率を増大させ、高気孔率のコーディエライト質ハニカム構造体を得るための添加剤である。造孔材としては、成形体を焼成する際に焼失する可燃性物質である必要があり、例えば、グラファイト等のカーボン、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等が挙げられるが、アクリル樹脂等の有機樹脂からなるマイクロカプセルを特に好適に用いることができる。マイクロカプセルは中空粒子であるために、単位質量当たりの造孔効果が高く、少量の添加で高気孔率のハニカム構造体を得られることに加え、焼成時の発熱が少なく、熱応力の発生を低減することができるという利点がある。
- [0053] 有機バインダは、成形時に坯土に流動性を付与し、焼成前のハニカム乾燥体においてゲル状となり、乾燥体の機械的強度を維持する補強剤としての機能を果たす添加剤である。従って、バインダとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を好適に用いることができる。
- [0054] 分散剤は、コーディエライト化原料を構成するそれぞれの粒子等の分散媒への分散を促進し、均質な坯土を得るための添加剤である。従って、分散剤としては、界面活性効果を有する物質、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を好適に用いることができる。
- [0055] なお、坯土を得るためにコーディエライト化原料と分散媒とを混合・混練する際には、公知の混合・混練方法に準じて行うことができる。但し、混合については、攪拌羽根を500rpm以上(好ましくは1000rpm以上)の高速で回転させることが可能な、攪拌力・分散力に優れた混合機を用い、剪断力を加えながら攪拌する方法により行うことが好ましい。このような混合方法により、得られるハニカム構造体の内部欠陥の原因となる、それぞれの原料粒子中に含まれる微粒子の凝集塊を粉砕し消失させることが

できる。

- [0056] 混合の際に攪拌羽根を高速で回転させるほど凝集塊を粉碎する効果は高いが、現状、前記の装置における回転速度の上限は10000rpm程度である。即ち、本発明においては攪拌羽根の回転速度は500～10000rpmであることが好ましく、1000～5000rpmであることがさらに好ましい。
- [0057] なお、混合については、従来公知の混合機、例えば、シグマニーダ、リボンミキサ等により行うことができる。混練については、従来公知の混練機、例えば、シグマニーダ、バンバリーミキサ、スクルー式の押出し混練機等により行うことができる。特に、真空減圧装置(例えば、真空ポンプ等)を備えた混練機(いわゆる真空土練機や二軸連続混練押出し成形機等)を用いると、欠陥が少なく、成形性の良好な坏土を得ることができる点において好ましい。
- [0058] 次に、このようにして得られた坏土を押出し成形して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム成形体を得る。押出し成形の方法は、特に限定されるものではなく、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出し成形する方法を好適に用いることができる。
- [0059] 次に、得られたハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得る。乾燥の方法も特に限定されず、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等の従来公知の乾燥法を用いることができるが、中でも、成形体全体を迅速且つ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせ合わせた乾燥方法が好ましい。
- [0060] 次に、得られたハニカム乾燥体を焼成してコーディエライト質ハニカム構造体を製造する。この焼成とは、それぞれの原料粒子(アルミナ源原料粒子、シリカ源原料粒子、及びマグネシア源原料粒子)を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作を意味する。焼成条件(温度・時間)は、ハニカム成形体を構成するそれぞれの原料粒子の種類により異なるため、その種類に応じて適当な条件を選択すればよい。例えば、1410～1440℃の温度で、3～10時間焼成することが好ましい。焼成条件(温度・時間)が上記範囲未満であると、骨材原料粒子のコーディエライト結晶化が不十分となるおそれがある点において好ましくなく、上記範囲を超えると、生成した

コーディエライトが溶融するおそれがある点において好ましくない。

- [0061] なお、焼成の前、或いは焼成の昇温過程において、ハニカム乾燥体中の有機物(造孔材、有機バインダ、分散剤等)を燃焼させて除去する操作(仮焼)を行うと、有機物の除去をより促進させることができる点において好ましい。有機バインダの燃焼温度は200℃程度、造孔材の燃焼温度は300～1000℃程度であるので、仮焼温度は200～1000℃程度とすればよい。仮焼時間は特に限定されないが、通常は、10～100時間程度である。
- [0062] このようにして製造されたコーディエライト質ハニカム構造体は、隔壁の表面に形成された気孔の開口部が、従来のハニカム構造体より多いことから、圧力損失が低減されている。特に、その組成や気孔率を維持したままでも、圧力損失が低減されるために、耐衝撃性や耐熱性においても優れている。
- [0063] なお、得られたコーディエライト質ハニカム構造体において、その気孔径(細孔径ということもある)や気孔率等については特に制限はないが、例えば、気孔径は、10～40 μmであることが好ましく、15～30 μmであることがさらに好ましい。また、気孔率は、40～70%であることが好ましく、50～65%であることがさらに好ましい。
- [0064] なお、上述した気孔径は、水銀圧入法によって得られた値のことであり、例えば、水銀圧入式ポロシメーターによって測定することができる。また、上述した気孔率は、上記水銀圧入法により得られる多孔質体の全気孔容積 V と、その多孔質体の構成材料の真比重 d_t (コーディエライトの場合であれば、 $2.52\text{g}/\text{cm}^3$)とから、下記式(2)に基づいて算出される気孔率 P を意味するものとする。
- $$P = V / (V + 1/d_t) \times 100 \quad (2)$$
- (但し、 P :気孔率、 V :全細孔容積、 d_t :真比重)
- [0065] また、得られたコーディエライト質ハニカム構造体を、集塵用フィルタとして用いる場合には、セルの一方の開口部と他方の開口部と互い違いに目封止する目封止部をさらに備えたものとする。
- [0066] 目封止部を形成する方法については特に限定されないが、例えば、コーディエライト質ハニカム構造体の一方の端面に、粘着シートを貼着し、画像処理を利用したレーザー加工等によりその粘着シートの目封止すべきセルに対応する部分のみに孔開けを

してマスクとし、そのマスクが貼着されたコーディエライト質ハニカム構造体の端面をセラミックスラリー中に浸漬し、コーディエライト質ハニカム構造体の目封止すべきセルにセラミックスラリーを充填して目封止部を形成し、これと同様の工程をコーディエライト質ハニカム構造体の他方の端面についても行った後、目封止部を乾燥し、焼成する方法が挙げられる。また、この目封止部をハニカム形状のセラミック乾燥体に形成し、セラミック乾燥体の焼成と目封止部の焼成を同時に行ってもよい。

[0067] セラミックスラリーは、少なくとも骨材としての原料粒子(骨材原料粒子)と分散媒(例えば、水等)とを混合することにより調製することができる。さらに、必要により、バインダ、分散剤等の添加剤を加えてもよい。骨材原料粒子の種類は特に限定されないが、上述したコーディエライト化原料を構成する粒子を好適に用いることができる。バインダとしては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の樹脂、分散剤としては、特殊カルボン酸型高分子界面活性剤を用いることが好ましい。

[0068] セラミックスラリーの粘度は5~50Pa・sの範囲内に調製することが好ましく、10~30Pa・sの範囲に調製することがより好ましい。セラミックスラリーの粘度が低すぎると、ヒケ欠陥が発生し易くなる傾向がある。スラリーの粘度は、例えば、骨材原料粒子と分散媒(例えば、水等)との比率、或いは分散剤の量等によって調製することができる。

実施例

[0069] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0070] (実施例1)

本実施例においては、コーディエライト質ハニカム構造体として、セルの一方の開口部と他方の開口部と互い違いに目封止する目封止部をさらに備えたコーディエライト質ハニカム構造体(ハニカムフィルタ)を製造した。具体的な製造方法としては、まず、タルク(平均粒子径21 μ m、円形度0.72)42質量%、カオリン(平均粒子径11 μ m、円形度0.68)20質量%、アルミナA(平均粒子径2.4 μ m、円形度0.71)25質量%、シリカ(平均粒子径25 μ m、円形度0.84)13質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製した。本実施例においては、アルミナAが第一アルミナ源原料である。なお、本実施例の第一アルミナ源原料においては、最も大きな粒子

の粒子径が $300\ \mu\text{m}$ 以下となるように、第一アルミナ源原料を篩い分けした原料を用いた。

- [0071] 次に、このコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(グラファイト)(平均粒子径 $53\ \mu\text{m}$)10.0質量部、発泡樹脂(平均粒子径 $50\ \mu\text{m}$)2.0質量部、バインダ4質量部、界面活性剤0.5質量部、水31質量部を混練機に投入し、60分混練し坏土を得た。
- [0072] 次に、得られた坏土を真空土練機に投入、混練して、シリンダー状の坏土を作製し、この坏土を押出し成形機に投入して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム状に成形してハニカム成形体を得た。次に、得られたハニカム成形体を、誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、所定の寸法に両端面を切断してハニカム乾燥体を得た。
- [0073] 次に、得られたハニカム乾燥体のセルの一方の開口部と他方の開口部とに、上述したコーディエライト化原料と同様の組成のコーディエライト化原料からなるスラリーを充填して目封止した。
- [0074] 次に、最高温度 1420°C で7時間保持、120時間の焼成スケジュールで焼成して、円筒状のコーディエライト質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタを製造した。ハニカムフィルタの全体形状は、端面(セル開口面)形状が $229.0\text{mm}\ \phi$ の円形、長さが 305.0mm であり、隔壁の厚さが $300\ \mu\text{m}$ 、セル密度が 46.5×10^{-2} セル/ mm^2 (300 セル/ inch^2)。
- [0075] 本実施例に用いられたコーディエライト化原料を構成するアルミナ源原料としての粒子(アルミナA)の円形度、その平均粒子径(μm)、粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以上(最大の粒子径が $300\ \mu\text{m}$ であることから、実質的には、 $5\sim 300\ \mu\text{m}$)の粒子がその粒子の全質量に対して含まれる割合(以下、「 $5\ \mu\text{m}$ 以上割合(質量%)」という)、及び、そのアルミナ源原料としての粒子がコーディエライト化原料の全質量に対して含まれる割合(以下、「含有割合(質量%)」という)を表1に示す。
- [0076] [表1]

	原料	円形度	平均粒子径 (μm)	5 μm 以上割合 (質量%)	含有割合 (質量%)	気孔の開口面積の 割合 (%)	圧力損失 (KPa)	圧縮強度 (MPa)	気孔率 (%)	気孔径 (μm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
実施例1	アルミナA	0.71	2.4	21	25	31	5.5	2.0	63	20	0.5
実施例2	アルミナB	0.82	2.7	23	25	36	5.2	2.0	63	21	0.5
実施例3	アルミナC	0.90	2.5	20	25	40	4.9	2.0	63	21	0.5
実施例4	アルミナD	0.90	1.2	11	25	30	5.5	2.5	63	18	0.4
実施例5	アルミナE	0.90	4.9	48	25	46	4.7	1.5	63	23	0.6
実施例6	アルミナF	0.90	9.0	76	25	50	4.6	1.0	62	26	0.9
実施例7	アルミナC	0.90	2.5	20	10	30	5.5	2.0	64	21	0.5
	アルミナG	0.61	2.6	25	15						
実施例8	水酸化アルミニウムA	0.72	2.8	29	33	33	5.4	2.0	63	22	0.5
比較例1	アルミナH	0.90	0.5	3	25	19	6.3	3.0	64	14	0.35
比較例2	アルミナC	0.90	2.5	25	5	25	5.8	2.0	63	21	0.5
	アルミナG	0.61	2.6	20	20						
比較例3	水酸化アルミニウムB	0.62	2.7	25	33	21	6.3	2.0	63	21	0.5

[0077] また、得られたハニカムフィルタにおいて、その隔壁の表面を平面とした場合における全面積に対する、隔壁の表面に形成された気孔の開口部の面積の割合(以下、「気孔の開口面積の割合(%)」)という)と、圧力損失(KPa)と、圧縮強度(MPa)と、気孔率(%)と、気孔径(μm)と、熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とを測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。なお、気孔の開口面積の割合、気孔率、及び気孔径については、上述した本発明の一の実施の形態において説明した方法によって測定を行った。

[0078] 圧力損失の測定方法としては、まず、得られたハニカムフィルタの両端面に、内径 $\phi 215\text{mm}$ のリングを圧接し、スートジェネレーターで発生させたスートを、このハニカムフィルタの端面に圧接したリングの内側($\phi 215.0\text{mm}$ の範囲内)に導入して捕集させた。そして、合計33gのスートを捕集させた状態のハニカムフィルタに、 $6.2\text{Nm}^3/\text{min}$ の空気を流し、ハニカムフィルタの前後での圧力差を求めて圧力損失を測定した。

[0079] また、圧縮強度は、得られたハニカムフィルタを、端面が $25.4\text{mm}\phi$ の円形で、長さが 25.4mm の柱状に削り貫き、その長さ方向の圧縮強度を測定した値とした。

[0080] (実施例2~6)

アルミナAに変えて、表1記載のアルミナB~Fを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコーディエライト質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタを得、得られたハニカムフィルタにおいて、気孔の開口面積の割合(%)と、圧力損失(KPa)と、圧縮強度(MPa)と、気孔率(%)と、気孔径(μm)と、熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とを測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。なお、それぞれの測定方法については、実施例1と同様である。また、アルミナB~Fについても、最も大きな粒子の粒子径が $300\mu\text{m}$ 以下となるように、アルミナ源原料を篩い分けした原料を用いた。

[0081] (実施例7)

アルミナAに変えて、表1記載のアルミナCを10質量%及びアルミナGを15質量%用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコーディエライト質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタを得、得られたハニカムフィルタにおいて、気孔の開口面積の割合(%)と、圧力損失(KPa)と、圧縮強度(MPa)と、気孔率(%)と、気孔径(μm)と、熱

膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とを測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。なお、それぞれの測定方法については、実施例1と同様である。本実施例においては、アルミナCが第一アルミナ源原料である。

[0082] (比較例1)

アルミナAに変えて、表1記載のアルミナHを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコーディエライト質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタを得、得られたハニカムフィルタにおいて、気孔の開口面積の割合(%)と、圧力損失(KPa)と、圧縮強度(MPa)と、気孔率(%)と、気孔径(μm)と、熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とを測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。なお、それぞれの測定方法については、実施例1と同様である。

[0083] (比較例2)

アルミナAに変えて、表1記載のアルミナCを5質量%及びアルミナGを20質量%用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコーディエライト質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタを得、得られたハニカムフィルタにおいて、気孔の開口面積の割合(%)と、圧力損失(KPa)と、圧縮強度(MPa)と、気孔率(%)と、気孔径(μm)と、熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とを測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。なお、それぞれの測定方法については、実施例1と同様である。なお、アルミナH及びアルミナGについても、最も大きな粒子の粒子径が $300\mu\text{m}$ 以下となるように、アルミナ源原料を篩い分けした原料を用いた。

[0084] (実施例8)

本実施例においては、コーディエライト化原料を、タルク(平均粒子径 $21\mu\text{m}$ 、円形度0.72)37質量%、カオリン(平均粒子径 $11\mu\text{m}$ 、円形度0.68)19質量%、水酸化アルミニウムA(平均粒子径 $2.8\mu\text{m}$ 、円形度0.72)33質量%、シリカ(平均粒子径 $25\mu\text{m}$ 、円形度0.84)11質量%の割合で混合して調製した以外は、実施例1と同様にしてコーディエライト質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタを得、得られたハニカムフィルタにおいて、気孔の開口面積の割合(%)と、圧力損失(KPa)と、圧縮強度(MPa)と、気孔率(%)と、気孔径(μm)と、熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とを測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。なお、それぞれの測定方法については

、実施例1と同様である。本実施例においては、水酸化アルミニウムAが第一アルミナ源原料である。なお、水酸化アルミニウムAについても、最も大きな粒子の粒子径が300 μm 以下となるように、アルミナ源原料を篩い分けした原料を用いた。

[0085] (比較例3)

水酸化アルミニウムAに変えて、表1記載の水酸化アルミニウムBを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコーディエライト質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタを得、得られたハニカムフィルタにおいて、気孔の開口面積の割合(%)と、圧力損失(KPa)と、圧縮強度(MPa)と、気孔率(%)と、気孔径(μm)と、熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とを測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。なお、それぞれの測定方法については、実施例1と同様である。

[0086] (実施例9~11)

タルク(平均粒子径21 μm 、円形度0.72)42質量%、表2に記載のそれぞれのカオリン(カオリンA~C)20質量%、アルミナ(平均粒子径4.5 μm 、円形度0.65)25質量%、シリカ(平均粒子径25 μm 、円形度0.84)13質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製したこと以外は、実施例1と同様にしてコーディエライト質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタを得、得られたハニカムフィルタにおいて、気孔の開口面積の割合(%)と、圧力損失(KPa)と、圧縮強度(MPa)と、気孔率(%)と、気孔径(μm)と、熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とを測定した。それぞれの測定結果を表2に示す。なお、それぞれの測定方法については、実施例1と同様である。本実施例においては、カオリンA~Cが第一アルミナ源原料である。

[0087] [表2]

	原料	円形度	平均粒子径 (μm)	5 μm 以上割合 (質量%)	含有割合 (質量%)	気孔の開口面積の 割合 (%)	圧力損失 (KPa)	圧縮強度 (MPa)	気孔率 (%)	気孔径 (μm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
実施例9	カオリンA	0.72	4.8	43	20	31	5.5	2.0	62	21	0.5
実施例10	カオリンB	0.81	4.7	41	20	34	5.2	2.0	63	21	0.6
実施例11	カオリンC	0.88	4.5	38	20	39	4.9	2.0	63	22	0.7
比較例4	カオリンD	0.61	4.9	47	20	20	6.3	2.0	62	20	0.4

[0088] (比較例4)

カオリンAに変えて、表2記載のカオリンDを用いたこと以外は、実施例9と同様にしてコーディエライト質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタを得、得られたハニカムフィルタにおいて、気孔の開口面積の割合(%)と、圧力損失(KPa)と、圧縮強度(MPa)と、気孔率(%)と、気孔径(μm)と、熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とを測定した。それぞれの測定結果を表2に示す。なお、それぞれの測定方法については、実施例1と同様である。

[0089] なお、上記した水酸化アルミニウムB、及び、カオリンA～Dについても、最も大きな粒子の粒子径が $300\mu\text{m}$ 以下となるように、アルミナ源原料を篩い分けした原料を用いた。

[0090] 実施例1～11によって得られたハニカムフィルタは、気孔の開口面積の割合が高く、その圧力損失は低くなっていた。それに対し、比較例1においては、円形度が0.9のアルミナHの平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ と小さ過ぎたため、隣接する粒子同士が詰まって配列してしまい、得られたハニカムフィルタにおいては、気孔の開口面積の割合が低く、圧力損失は高くなっていた。また、比較例2においては、円形度が0.9のアルミナCの含有割合が5質量%と低いため、圧力損失を低減する効果を得ることができなかった。比較例3及び比較例4においても、水酸化アルミニウムAの円形度が0.62と小さく、また、カオリンDの円形度が0.61と小さいため、気孔の開口面積の割合が低く、圧力損失は高くなっていた。

[0091] また、実施例と比較例とで得られたハニカムフィルタにおいては、その気孔率や気孔径については特に大きな違いは見られず、これらの特性を維持したままでも圧力損失を低減できることが判明した。なお、実施例6によって得られたハニカムフィルタは、アルミナFの平均粒子径が $9\mu\text{m}$ と大きいため、コーディエライト化反応性が若干減少することから、熱膨張係数が、 $0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と多少大きくなっている。気孔の開口面積の割合は大きく圧力損失は低いものであるが、耐熱衝撃性に劣る可能性がある。高い耐熱衝撃性が必要である場合は、アルミナ源原料の平均粒子径は、 $1\sim 5\mu\text{m}$ が好ましい。

産業上の利用可能性

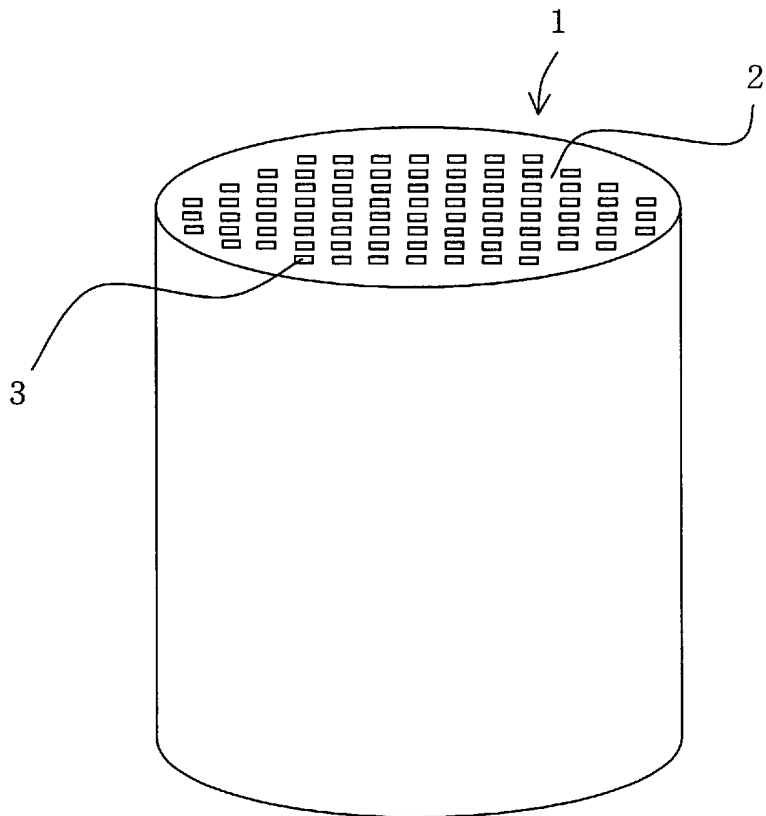
[0092] 本発明のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法によれば、フィルタ等として好適に用いられる圧力損失が低減されたコーディエライト質ハニカム構造体を得ることがきる。また、得られるコーディエライト質ハニカム構造体は、隔壁の表面に触媒等が担持し易いことから、好適な触媒担体として用いることもできる。

請求の範囲

- [1] アルミナ源原料とシリカ源原料とマグネシア源原料とを加えてコーディエライト化原料を得、得られた前記コーディエライト化原料を用いて坏土を得、得られた前記坏土をハニカム形状に押出し成形して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム成形体を得、得られた前記ハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得、得られた前記ハニカム乾燥体を焼成してコーディエライト質ハニカム構造体を製造するコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法であって、
- 少なくとも前記アルミナ源原料として、円形度0.70以上、且つ平均粒子径が1~10 μ mの第一アルミナ源原料を、前記コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%以上加えて前記コーディエライト化原料を得るコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法。
- [2] 前記第一アルミナ源原料として、アルミナ及び/又は水酸化アルミニウムの粒子を用いる請求項1に記載のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法。
- [3] 前記第一アルミナ源原料が、円形度0.80以上のものである請求項1又は2に記載のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法である。
- [4] 前記第一アルミナ源原料が、粒子径が5 μ m以上の粒子を前記第一アルミナ源原料の全質量に対して10質量%以上含むものである請求項1~3のいずれかに記載のコーディエライト質ハニカム構造体の製造方法。
- [5] アルミナ源原料とシリカ源原料とマグネシア源原料とを加えてコーディエライト化原料を得、得られた前記コーディエライト化原料を用いて坏土を得、得られた前記坏土をハニカム形状に押出し成形して、隔壁によって複数のセルが区画形成されたハニカム成形体を得、得られた前記ハニカム成形体を乾燥してハニカム乾燥体を得、得られた前記ハニカム乾燥体を焼成して得られた、コーディエライト質ハニカム構造体であって、
- 前記コーディエライト化原料が、少なくとも前記アルミナ源原料として、円形度0.70以上、且つ平均粒子径が1~10 μ mの第一アルミナ源原料を、前記コーディエライト化原料の全質量に対して10質量%以上加えて得られたものであるコーディエライト質ハニカム構造体。

- [6] 前記コーディエライト質ハニカム構造体を構成する前記隔壁が多孔質体であり、前記コーディエライト質ハニカム構造体を構成する前記隔壁の表面を平面とした場合における全面積に対する、前記隔壁の表面に形成された気孔の開口部の面積の割合が、30～50%である請求項5に記載のコーディエライト質ハニカム構造体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/195(2006.01), B01D39/20(2006.01), F01N3/02(2006.01)

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)

C04B35/00-35/22(2006.01), B01D39/20(2006.01), F01N3/02(2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/58827 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 16 August, 2001 (16.08.01), Claims 1 to 4; examples 1, 2 & EP 1203758 A1 & US 6589465 B2 & US 2710701 A	1-6
A	JP 9-227223 A (Sumikin Hotonseramikusu Kabushiki Kaisha), 02 September, 1997 (02.09.97), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 60-226416 A (Kanto Chemical Co., Inc.), 11 November, 1985 (11.11.85), Full text & US 468317 A & US 4898317 A & EP 160267 A2 & DE 160267 T	1-6

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2005 (18.10.05)Date of mailing of the international search report
08 November, 2005 (08.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017483

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 7-196363 A (Osaka Cement Co., Ltd.), 01 August, 1995 (01.08.95), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 6-172023 A (Chichibu Cement Co., Ltd.), 21 June, 1994 (21.06.94), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C04B35/195 (2006.01), B01D39/20 (2006.01), F01N3/02 (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. ⁷ C04B35/00-35/22 (2006.01), B01D39/20 (2006.01), F01N3/02 (2006.01)		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/58827 A1 (日本碍子株式会社) 2001.08.16, 請求項1-4, 実施例1,2 & EP 1203758 A1 & US 6589465 B2 & AU 2710701 A	1-6
A	JP 9-227223 A (住金ホトンセラミックス株式会社) 1997.09.02, 全文参照 ファミリーなし	1-6
A	JP 60-226416 A (関東化学株式会社) 1985.11.11, 全文参照 & US 468317 A & US 4898317 A & EP 160267 A2 & DE 160267 T	1-6
<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	18.10.2005	国際調査報告の発送日
		08.11.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 増山 淳子 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 9830

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 7-196363 A (大阪セメント株式会社) 1995. 08. 01, 全文参照 フ ァミリーなし	1-6
A	JP 6-172023 A (秩父セメント株式会社) 1994. 06. 21, 全文参照 フ ァミリーなし	1-6