

(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
2010 年 12 月 29 日(29.12.2010)

PCT

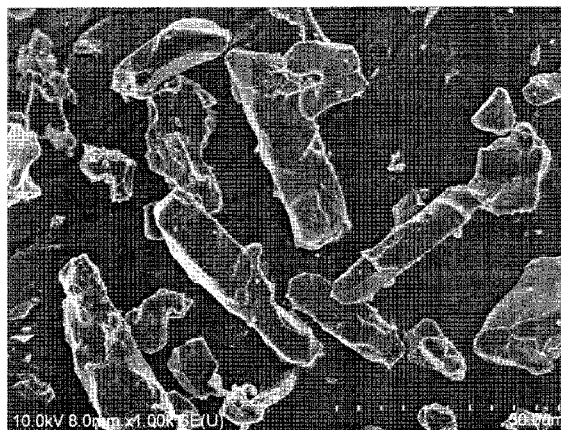
(10) 国際公開番号
WO 2010/150609 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/46 (2006.01) *B01D 39/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058715
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 24 日(24.05.2010)
- (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 2009-151089 2009 年 6 月 25 日(25.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社(OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三島 隆寛 (MISHIMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 糸井 伸樹 (ITOI, Nobuki) [JP/JP]; 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 森宏仁 (MORI, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町 1 丁目 5 番 4 号 大同生命ビル 6 階 Osaka (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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

- (54) Title: HONEYCOMB FILTER
- (54) 発明の名称: ハニカムフィルタ

[図1]



(57) **Abstract:** Disclosed is a honeycomb filter which is composed of aluminum titanate and has low thermal expansion coefficient, high porosity, high strength and excellent thermal shock resistance. Specifically disclosed is a honeycomb filter composed of aluminum titanate, which is characterized in that columnar aluminum titanate particles having an aspect ratio (= number average length of major axis/number average width of minor axis) of 1.3 or more and granular aluminum titanate particles having an aspect ratio (= number average length of major axis/number average width of minor axis) of less than 1.3 are used by being mixed at a weight ratio of the columnar aluminum titanate particles to the granular aluminum titanate particles within the range from 95:5 to 60:40. The honeycomb filter is also characterized in that the number average length of the major axes of the granular aluminum titanate particles is smaller than the number average width of the minor axes of the columnar aluminum titanate particles.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/150609 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

チタン酸アルミニウムからなるハニカムフィルタであって、低い熱膨張係数を有し、気孔率が高く、かつ高強度で、耐熱衝撃性に優れたハニカムフィルタを得る。チタン酸アルミニウムからなるハニカムフィルタであって、アスペクト比(=個数平均長軸径/個数平均短軸径)が1.3以上である柱状チタン酸アルミニウムと、アスペクト比(=個数平均長軸径/個数平均短軸径)が1.3未満である粒状チタン酸アルミニウムとを、柱状チタン酸アルミニウム:粒状チタン酸アルミニウムの重量比で、95:5~60:40の範囲内の割合となるように混合して用い、粒状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径が、柱状チタン酸アルミニウムの個数平均短軸径よりも小さいことを特徴としている。

明 細 書

発明の名称： ハニカムフィルタ

技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸アルミニウムからなるハニカムフィルタに関するものである。

背景技術

[0002] チタン酸アルミニウムは、低熱膨張性で耐熱衝撃性に優れ、かつ融点が高いため、自動車の排ガス処理用触媒担体や、ディーゼルパーティキュレートフィルタ（DPF）等に用いられる多孔質材料として期待され、種々の開発が行われている。

[0003] 特許文献1においては、チタン酸アルミニウムが有する高融点、低熱膨張性を損なうことなく、高強度を有し、繰り返しの熱履歴に対して機械的強度の劣化が少ないチタン酸アルミニウム焼結体を得るため、チタン酸アルミニウムに、酸化マグネシウム及び酸化ケイ素を添加したものを焼結することが提案されている。

[0004] 特許文献2においては、柱状チタン酸アルミニウムを用いて排ガスフィルタを製造することが開示されており、柱状粒子の長手方向が負の熱膨張係数であるとき長手方向と垂直な方向が正の熱膨張係数であるか、あるいは柱状粒子の長手方向が正の熱膨張係数であるとき長手方向と垂直な方向が負の熱膨張係数である排ガスフィルタを製造することが提案されている。

[0005] しかしながら、柱状チタン酸アルミニウムの具体的な製造方法については開示されていない。また、柱状チタン酸アルミニウムと粒状チタン酸アルミニウムを混合して用いることについても開示されていない。

[0006] チタン酸アルミニウムからなるハニカムフィルタにおいては、上述のように、低い熱膨張係数を有し、かつ高強度で、繰り返しの熱履歴に対して機械的強度の劣化が少ないことが求められると共に、高い気孔率が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平 1－2 4 9 6 5 7 号公報

特許文献2：特開平 9－2 9 0 2 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、低い熱膨張係数を有し、気孔率が高く、かつ高強度で耐熱衝撃性に優れたハニカムフィルタを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、チタン酸アルミニウムからなるハニカムフィルタであって、アスペクト比（＝個数平均長軸径／個数平均短軸径）が 1.3 以上である柱状チタン酸アルミニウムと、アスペクト比（＝個数平均長軸径／個数平均短軸径）が 1.3 未満である粒状チタン酸アルミニウムとを、柱状チタン酸アルミニウム：粒状チタン酸アルミニウムの重量比で、95：5～60：40の範囲内の割合となるように混合して用い、粒状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径が、柱状チタン酸アルミニウムの個数平均短軸径よりも小さいことを特徴としている。

[0010] 本発明においては、上述のように、柱状チタン酸アルミニウムと粒状チタン酸アルミニウムとを上記の割合で混合して用い、粒状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径が、柱状チタン酸アルミニウムの個数平均短軸径よりも小さいことを特徴としている。これにより、低い熱膨張係数を有し、気孔率が高く、かつ高強度で、耐熱衝撃性に優れたハニカムフィルタとすることができる。

[0011] 柱状チタン酸アルミニウムは、押出成形により成形する際、柱状形状の長手方向が押出方向に平行に揃うように配列する。このため、低い熱膨張係数を有するC軸が配向し、押出方向におけるハニカムフィルタの熱膨張係数を低くすることができる。

- [0012] また、柱状チタン酸アルミニウムは、アスペクト比が大きいいため、柱状チタン酸アルミニウム粒子同士が重なりやすくなり、高強度化することができる。また、アスペクト比が大きいため、気孔率を高めることができる。
- [0013] しかしながら、柱状チタン酸アルミニウムを用いたハニカムフィルタは、押出方向に対して垂直な方向における熱膨張率が大きいため、押出方向と、押出方向に対して垂直な方向とにおいて、大きな熱膨張率の差を生じる。その結果、ハニカムフィルタとして強度は高いが、耐熱衝撃性に劣る。
- [0014] 本発明においては、柱状チタン酸アルミニウムと、粒状チタン酸アルミニウムとを、上記の所定の範囲内の割合となるように混合して用いている。柱状チタン酸アルミニウムと粒状チタン酸アルミニウムを混合して用いることにより、柱状チタン酸アルミニウム粒子の間に粒状チタン酸アルミニウム粒子を配置することができ、押出方向に対して垂直な方向における熱膨張係数を低くすることができる。このため、押出方向における熱膨張係数と、これに垂直な方向における熱膨張係数との差を小さくすることができ、耐熱衝撃性を高めることができる。
- [0015] また、粒状チタン酸アルミニウムを混合することにより、ハニカムフィルタにおけるチタン酸アルミニウムの構造を緻密化することができ、気孔率が高く、かつ強度が高いハニカムフィルタとすることができる。
- [0016] 粒状チタン酸アルミニウムの混合割合が少ないと、耐熱衝撃性及び強度が向上するという効果が十分に得られない。また、粒状チタン酸アルミニウムの混合割合が多すぎると、気孔率が減少すると共に、強度が低くなり、耐熱衝撃性も低下する。
- [0017] 本発明において、粒状チタン酸アルミニウムは、その個数平均長軸径が、柱状チタン酸アルミニウムの個数平均短軸径よりも小さいものが用いられる。これにより、気孔率及び強度が高く、耐熱衝撃性に優れたハニカムフィルタとすることができる。粒状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径が、柱状チタン酸アルミニウムの個数平均短軸径より大きくなると、柱状チタン酸アルミニウム同士の重なりが減少し、強度が低下すると共に、焼結が進行し

にくくなり、押出方向に対して垂直な方向における熱膨張係数の低減が十分にできなくなり、耐熱衝撃性が低下する。

[0018] 本発明における柱状チタン酸アルミニウムは、チタン源、アルミニウム源、及びマグネシウム源を含む原料をメカノケミカルに粉砕しながら混合し、粉砕した混合物を焼成することにより製造することができる。

[0019] マグネシウム源を、チタン源及びアルミニウム源の合計に対しそれぞれの酸化物換算で、0.5～2.0重量%の範囲内となるように混合した原料を用いることが好ましい。マグネシウム源の混合割合をこのような範囲内とすることにより、平均アスペクト比が1.3以上である柱状チタン酸アルミニウムが得られやすくなる。

[0020] 粉砕混合物を焼成する温度としては、1300～1600℃の範囲内の温度であることが好ましい。このような温度範囲内で焼成することにより、本発明の柱状チタン酸アルミニウムをより効率的に製造することができる。

[0021] 焼成時間は、特に限定されるものではないが、0.5時間～20時間の範囲内で行うことが好ましい。

[0022] メカノケミカルな粉砕としては、物理的な衝撃を与えながら粉砕する方法が挙げられる。具体的には、振動ミルによる粉砕が挙げられる。振動ミルによる粉砕処理を行うことにより、混合粉体の摩砕による剪断応力によって、原子配列の乱れと原子間距離の減少が同時に起こり、異種粒子の接点部分の原子移動が起こる結果、準安定相が得られると考えられる。これにより、反応活性の高い粉砕混合物が得られ、この反応活性の高い粉砕混合物を焼成することにより、上記本発明の柱状チタン酸アルミニウムを製造することができる。

[0023] 本発明におけるメカノケミカルな粉砕は、一般に、水や溶剤を用いない乾式処理として行われる。

[0024] メカノケミカルな粉砕による混合処理の時間は特に限定されるものではないが、一般には0.1時間～6時間の範囲内であることが好ましい。

[0025] 本発明において用いる原料には、チタン源、アルミニウム源、及びマグネ

シウム源が含まれる。チタン源としては、酸化チタンを含有する化合物を用いることができ、具体的には、酸化チタン、ルチル鉱石、水酸化チタンウェットケーキ、含水チタニアなどが挙げられる。

[0026] アルミニウム源としては、加熱により酸化アルミニウムを生じる化合物を用いることができ、具体的には、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。これらの中でも、特に酸化アルミニウムが好ましく用いられる。

[0027] チタン源とアルミニウム源の混合割合としては、 $Ti : Al = 1 : 2$ （モル比）の割合を基本とするが、それぞれ $\pm 10\%$ 程度であれば変化させても支障はない。

[0028] マグネシウム源としては、加熱により酸化マグネシウムを生じる化合物を用いることができ、具体的には、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムなどが挙げられる。これらの中でも、特に水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムが好ましく用いられる。

[0029] また、原料中にケイ素源がさらに含まれていても良い。

[0030] ケイ素源が含有させることにより、チタン酸アルミニウムの分解を抑制することができ、高温安定性に優れた柱状チタン酸アルミニウムを製造することができる。

[0031] ケイ素源としては、酸化ケイ素、ケイ素などが挙げられる。これらの中でも、特に酸化ケイ素が好ましく用いられる。ケイ素源の原料中における含有量は、チタン源及びアルミニウム源の合計に対してそれぞれの酸化物換算で、 $0.5 \sim 10$ 重量%の範囲内であることが好ましい。このような範囲内とすることにより、柱状チタン酸アルミニウムをより安定して製造することができる。

[0032] 本発明の粒状チタン酸アルミニウムは、例えば、従来から公知の製造方法により製造することができる。また、チタン源、アルミニウム源、及びマグネシウム源を含む原料をメカノケミカルに粉砕しながら混合し、粉砕した混合物を焼成することによっても製造することができる。この場合、マグネシ

ウム源の混合割合は、チタン源及びアルミニウム源の合計に対してそれぞれの酸化物換算で、2.0重量%より多くなるように混合することが好ましい。また、原料をメカノケミカルに粉砕せずに混合することによっても、粒状チタン酸アルミニウムを製造することができる。

[0033] 粒状チタン酸アルミニウムを製造する場合のアルミニウム源及びシリカ源の混合割合は、柱状チタン酸アルミニウムを製造する場合と同様の割合とすることができる。

[0034] 本発明におけるチタン酸アルミニウムのアスペクト比は、上述のように個数平均長軸径／個数平均短軸径の比から求められる値である。個数平均長軸径及び個数平均短軸径は、例えば、フロー式粒子像分析装置により測定することができる。

[0035] 本発明における柱状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径は、7～17 μm の範囲内であることが好ましく、個数平均短軸径は、5～10 μm の範囲内であることが好ましい。

[0036] また、粒状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径は、0.1～10 μm の範囲内であることが好ましく、個数平均短軸径は、0.1～10 μm の範囲内であることが好ましい。

[0037] 上述のように、粒状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径は、柱状チタン酸アルミニウムの個数平均短軸径よりも小さくなるように、粒状チタン酸アルミニウム及び柱状チタン酸アルミニウムが選ばれる。

[0038] 本発明における柱状チタン酸アルミニウムのアスペクト比は、好ましくは1.3～5.0の範囲内であり、さらに好ましくは1.3～2.5の範囲内であり、さらに好ましくは1.3～2.0の範囲内である。

[0039] 本発明における粒状チタン酸アルミニウムのアスペクト比は、1.2以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.1～1.0の範囲内である。

[0040] 本発明のハニカムフィルタは、柱状チタン酸アルミと粒状チタン酸アルミとを上述のようにして混合して用いることにより、押出方向に対して垂直な方向における30～800℃の間の熱膨張係数を低くすることができ、押出

方向の熱膨張係数と、これに垂直な方向における熱膨張係数の差を小さくすることができ、耐熱衝撃性に優れたハニカムフィルタとすることができる。

[0041] 本発明のハニカムフィルタは、押出成形により成形された成形体を焼成することによって得られるハニカムフィルタであり、押出方向に対して垂直な方向における $30 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の間の熱膨張係数が、 $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴としている。

[0042] 押出方向に対して垂直な方向における熱膨張係数は、さらに好ましくは、 $0.0 \sim 1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

[0043] また、本発明のハニカムフィルタの押出方向における $30 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の間の熱膨張係数は、 $0.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $-2.0 \sim 0.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

[0044] 本発明のハニカムフィルタは、柱状チタン酸アルミニウム及び粒状チタン酸アルミニウムの混合物に、例えば、造孔剤、バインダー、分散剤、及び水を添加した混合組成物を作製し、これを、例えば押出成形機を用いてハニカム構造体となるように成形し、セルの開口が市松模様となるように片側の目封止を行った後、乾燥して得られた成形体を焼成して製造することができる。焼成温度としては、例えば、 $1400 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ が挙げられる。

[0045] 造孔剤としては、黒鉛、グラファイト、木粉、ポリエチレンが挙げられる。また、バインダーとしては、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコールが挙げられる。分散剤としては、脂肪酸石鹼、エチレングリコールが挙げられる。造孔剤、バインダー、分散剤、及び水の量は適宜調整することができる。

発明の効果

[0046] 本発明によれば、低い熱膨張係数を有し、気孔率が高く、かつ高強度で、耐熱衝撃性に優れたハニカムフィルタとすることができる。

図面の簡単な説明

[0047] [図1] 図1は、本発明に従う実施例において用いられた柱状チタン酸アルミニウムを示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図2] 図2は、本発明に従う実施例において用いられた粒状チタン酸アルミニウムを示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図3] 図3は、ハニカム焼結体を示す斜視図である。

[図4] 図4は、ハニカム焼結体から切り出した測定サンプルを示す斜視図である。

[図5] 図5は、ハニカム焼結体の曲げ強度の測定方法を説明するための模式図である。

[図6] 図6は、ハニカム焼結体から切り出した測定サンプルを示す斜視図である。

[図7] 図7は、ハニカム焼結体を示す斜視図である。

[図8] 図8は、ハニカム焼結体から切り出した押出面のX線回折を測定するための測定サンプルを示す斜視図である。

[図9] 図9は、本発明に従う実施例で得られた柱状チタン酸アルミニウムのX線回折チャートを示す図である。

発明を実施するための形態

[0048] 以下、本発明を具体的な実施例により詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0049] 【柱状チタン酸アルミニウムの製造方法】

(製造例1)

酸化チタン360.0g、酸化アルミニウム411.1g、水酸化マグネシウム9.7g、及び酸化ケイ素19.0gを振動ミルにて粉碎しながら、2.0時間混合した。

[0050] 以上のようにして得られた粉碎混合粉500gをルツボに充填し、電気炉にて1500℃で4時間焼成した。得られた生成物について、X線回折にて結晶相を同定したところ、 Al_2TiO_5 であった。

[0051] また、得られた生成物について走査型電子顕微鏡(SEM)にて形状を確認した。また、フロー式粒子像分析にてアスペクト比(=個数平均長軸径/個数平均短軸径)を測定した。表1に組成、形状、個数平均長軸径、個数平

均短軸径、及びアスペクト比を示す。

[0052] 図1は、本製造例で得られた柱状チタン酸アルミニウムを示すSEM写真である。

[0053] 図9は、本製造例において得られた柱状チタン酸アルミニウムのX線回折チャートを示す図である。

[0054] (製造例2)

酸化チタン354.7g、酸化アルミニウム405.0g、水酸化マグネシウム21.3g、及び酸化ケイ素19.0gを振動ミルにて粉碎しながら、2.0時間混合した。

[0055] 以上のようにして得られた粉碎混合粉500gをルツボに充填し、電気炉にて1500℃で4時間焼成した。得られた生成物は、X線回折にて結晶相を同定したところ、 Al_2TiO_5 であった。

[0056] また、得られた生成物について走査型電子顕微鏡(SEM)にて形状を確認した。また、フロー式粒子像分析にてアスペクト比(=個数平均長軸径/個数平均短軸径)を測定した。表1に組成、形状、個数平均長軸径、個数平均短軸径、及びアスペクト比を示す。

[0057] [粒状チタン酸アルミニウムの製造]

(製造例3)

酸化チタン340.1g、酸化アルミニウム388.3g、水酸化マグネシウム52.6g、及び酸化ケイ素19.0gを振動ミルにて粉碎しながら、2.0時間混合した。

[0058] 以上のようにして得られた粉碎混合粉500gをルツボに充填し、電気炉にて1500℃で4時間焼成した。得られた生成物は、X線回折にて結晶相を同定したところ、 Al_2TiO_5 であった。

[0059] また、得られた生成物について走査型電子顕微鏡(SEM)にて形状を確認した。また、フロー式粒子像分析にてアスペクト比(=個数平均長軸径/個数平均短軸径)を測定した。表1に組成、形状、個数平均長軸径、個数平均短軸径、及びアスペクト比を示す。

[0060] 図2は、本製造例で得られた粒状チタン酸アルミニウムを示すSEM写真である。

[0061] (製造例4)

酸化チタン340.1g、酸化アルミニウム388.3g、水酸化マグネシウム52.6g、及び酸化ケイ素19.0gを振動ミルにて粉碎しながら、2.0時間混合した。

[0062] 以上のようにして得られた粉碎混合粉500gをルツボに充填し、電気炉にて1500℃で4時間焼成した。更に、生成物を自動乳鉢にて12時間粉碎して粒径を調整した。得られた生成物は、X線回折にて結晶相を同定したところ、 Al_2TiO_5 であった。

[0063] また、得られた生成物について走査型電子顕微鏡（SEM）にて形状を確認した。また、フロー式粒子像分析にてアスペクト比（＝個数平均長軸径／個数平均短軸径）を測定した。表1に組成、形状、個数平均長軸径、個数平均短軸径、及びアスペクト比を示す。

[0064] (製造例5)

酸化チタン340.1g、酸化アルミニウム388.3g、水酸化マグネシウム52.6g、及び酸化ケイ素19.0gを振動ミルにて粉碎しながら、2.0時間混合した。

[0065] 以上のようにして得られた粉碎混合粉500gをルツボに充填し、電気炉にて1500℃で4時間焼成した。更に、生成物を自動乳鉢にて100時間粉碎して粒径調整を行った。得られた生成物は、X線回折にて結晶相を同定したところ、 Al_2TiO_5 であった。

[0066] また、得られた生成物について走査型電子顕微鏡（SEM）にて形状を確認した。また、フロー式粒子像分析にてアスペクト比（＝個数平均長軸径／個数平均短軸径）を測定した。表1に組成、形状、個数平均長軸径、個数平均短軸径、及びアスペクト比を示す。

[0067] 製造例1～5で得られたチタン酸アルミニウムの組成、形状、長軸径（個数平均長軸径）、短軸径（個数平均短軸径）、アスペクト比を表1に示す。

[0068] [表1]

	粉体物性				
	組成	形状	長軸径(μm)	短軸径(μm)	アスペクト比
製造例1	Al_2TiO_5	柱状	15.8	8.9	1.78
製造例2	Al_2TiO_5	柱状	11.7	8.7	1.34
製造例3	Al_2TiO_5	粒状	12.2	11.6	1.05
製造例4	Al_2TiO_5	粒状	8.4	8.2	1.02
製造例5	Al_2TiO_5	粒状	3.3	3.1	1.06

[0069] 表1に示すように、製造例1及び2で得られたチタン酸アルミニウムは、アスペクト比が1.3以上の柱状チタン酸アルミニウムである。また、製造例3～5により得られたチタン酸アルミニウムは、アスペクト比が1.3未満の粒状チタン酸アルミニウムである。

[0070] [ハニカム焼結体の製造]

表2に示すように、実施例1～9及び比較例6～8については、ベース材のチタン酸アルミニウムと、添加材のチタン酸アルミニウムを混合して用い、ハニカム焼結体を製造した。実施例1～9においては、製造例1または2の柱状チタン酸アルミニウムをベース材とし、製造例4または5の粒状チタン酸アルミニウムを添加材として用いた。

[0071] 比較例6～8においては、製造例1または2の柱状チタン酸アルミニウムをベース材として用い、製造例3～5のいずれかの粒状チタン酸アルミニウムを添加材として用いた。

[0072] 比較例1～5においては、ベース材のみを用い、ベース材として製造例1～2の柱状チタン酸アルミニウムまたは製造例3～5の粒状チタン酸アルミニウムを用いた。

[0073] ベース材と添加材の混合比は、表2に示す通りである。

[0074] 上記のチタン酸アルミニウムを用いて、以下のようにしてハニカム焼結体を製造した。

[0075] チタン酸アルミニウム100重量部に対し、黒鉛20重量部、メチルセルロース10重量部、脂肪酸石鹼0.5重量部を配合し、さらに水を適量添加して混練し、押出成形可能な坯土を得た。

[0076] 得られた坯土を押出成形機にてハニカム構造体となるように押し出して成形し、次に熱風乾燥機で乾燥した後、得られた成形体を1600℃で焼成し、ハニカム焼結体を得た。

[0077] [ハニカム焼結体の評価]

得られた各ハニカム焼結体について気孔率、曲げ強度、熱膨張係数、結晶配向度、及び耐熱衝撃温度を以下のようにして測定した。

[0078] (気孔率)

図3は、ハニカム焼結体を示す斜視図である。図3に示すように、ハニカム焼結体1は、8×8セルを有し、端面1aは、縦1.8cm、横1.8cmの大きさを有している。矢印Aは、押出方向を示しており、矢印Bは押出方向Aに対し垂直な方向を示している。

[0079] 気孔率は、上記の8×8セルのハニカム焼結体1の中心部2から、2×2セルに相当する部分を、押出方向Aに沿う長さが2cm程度となるように切り出し、測定サンプルとした。

[0080] 図4は、測定サンプル3を示す斜視図である。図4に示す測定サンプル3を用い、JIS R1634に準拠して気孔率を測定した。

[0081] (曲げ強度)

図5に示すように、上記の8×8セルのハニカム焼結体1を、支持点11及び12に支持した状態で、焼結体1の中心部を押圧棒10で押圧することにより、JIS R1601に準拠して、曲げ強度を測定した。

[0082] (熱膨張係数)

図3及び図4を参照して説明した、気孔率の測定サンプル3と同様にして、8×8セルのハニカム焼結体1の中心部2から、押出方向Aに沿う長さが2cm程度となるように切り出し、測定サンプル3とした。図6に示すように、測定サンプル3の押出方向Aにおける線膨張係数を、JIS R1618に準拠して測定した。同様に、押出方向Aと垂直な方向Bに沿う長さが2cm程度となるようにハニカム焼結体1の中心部2から測定サンプルを切り出し、この測定サンプルの垂直な方向Bにおける熱膨張係数を測定した。

[0083] (結晶配向度)

結晶配向度は、ハニカム焼結体の押出面のX線回折を測定し、(002)面の回折ピーク強度(=I(002))及び(230)面の回折ピーク強度(=I(230))より、以下の式により算出した。

[0084] 結晶配向度 = $I(002) / \{I(002) + I(230)\}$

なお、(002)面の回折強度は、 $2\theta = 50.8^\circ$ 付近に現れるピークであり、(230)面の回折ピークは、 $2\theta = 33.7^\circ$ 付近に現れるピークである。

[0085] 図7及び図8は、押出面のX線回折を測定するための測定サンプルの作製を示す斜視図である。

[0086] 図7に示すように、ハニカム焼結体1の端面1aを含む領域4を切り取り、図8に示す測定サンプルを作製した。図8に示す測定サンプル5を用い、この測定サンプル5の押出面5aのX線回折を測定した。

[0087] なお、(002)面はC軸に垂直な面であり、(002)面の強度が高いということは、C軸が配向していることを意味する。

[0088] (耐熱衝撃温度)

得られた各ハニカム焼結体を、所定温度にて電気炉内で30分間保持した後、水中へ導入し、ひび割れが生じない最高温度を耐熱衝撃温度とした。

[0089] なお、加熱する所定温度は $500^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲内の 50°C 毎の温度とした。

[0090] 以上のようにして測定した結果を、表2に示した。

[0091]

[表2]

ベース材 粉体物性						添加材 粉体物性				ハニカム焼結体の物性							
組成	形状	長軸径 (μm)	短軸径 (μm)	アスペクト比		組成	形状	長軸径 (μm)	短軸径 (μm)	アスペクト比	混合比 (柱状ノ粒状)	結晶配向度	気孔率 (%)	曲げ強度 (MPa)	押出方向 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	熱膨張係数 垂直方向 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	耐熱衝撃温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例1	Al_2TiO_5	柱状	158	89	1.78	Al_2TiO_5	粒状	33	31	1.06	95/5	0.76	40.3	8.6	-1.6	1.6	1100
実施例2	Al_2TiO_5	柱状	158	89	1.78	Al_2TiO_5	粒状	33	31	1.06	80/20	0.75	39.5	9.4	-1.5	1.3	1150
実施例3	Al_2TiO_5	柱状	158	89	1.78	Al_2TiO_5	粒状	33	31	1.06	60/40	0.72	36.8	8.7	-1.6	1.2	1100
実施例4	Al_2TiO_5	柱状	117	87	1.34	Al_2TiO_5	粒状	33	31	1.06	95/5	0.66	40.3	8.5	-1.2	1.8	1050
実施例5	Al_2TiO_5	柱状	117	87	1.34	Al_2TiO_5	粒状	33	31	1.06	80/20	0.65	38.7	9.2	-1.3	1.5	1100
実施例6	Al_2TiO_5	柱状	117	87	1.34	Al_2TiO_5	粒状	33	31	1.06	60/40	0.61	35.6	8.4	-1.1	1.4	1050
実施例7	Al_2TiO_5	柱状	117	87	1.34	Al_2TiO_5	粒状	84	8.2	1.02	95/5	0.65	39.6	8.3	-1.2	1.9	1000
実施例8	Al_2TiO_5	柱状	117	87	1.34	Al_2TiO_5	粒状	84	8.2	1.02	80/20	0.64	40.3	8.6	-1.1	1.6	1050
実施例9	Al_2TiO_5	柱状	117	87	1.34	Al_2TiO_5	粒状	84	8.2	1.02	60/40	0.60	37.9	8.2	-1.1	1.5	1000
比較例1	Al_2TiO_5	柱状	158	89	1.78	—	—	—	—	—	—	0.77	40.9	7.5	-1.6	3.1	900
比較例2	Al_2TiO_5	柱状	117	87	1.34	—	—	—	—	—	—	0.67	39.8	7.1	-1.2	2.8	850
比較例3	Al_2TiO_5	粒状	122	116	1.05	—	—	—	—	—	—	0.29	36.7	4.3	2.4	2.5	650
比較例4	Al_2TiO_5	粒状	84	82	1.02	—	—	—	—	—	—	0.29	22.5	5.2	1.6	1.5	700
比較例5	Al_2TiO_5	粒状	33	31	1.06	—	—	—	—	—	—	0.31	12.3	5.5	1.1	1.3	750
比較例6	Al_2TiO_5	柱状	117	87	1.34	Al_2TiO_5	粒状	33	31	1.06	50/50	0.57	27.6	7.4	-1.0	1.3	900
比較例7	Al_2TiO_5	柱状	117	87	1.34	Al_2TiO_5	粒状	84	8.2	1.02	50/50	0.49	32.1	6.6	-0.9	1.8	850
比較例8	Al_2TiO_5	柱状	158	89	1.78	Al_2TiO_5	粒状	122	11.6	1.05	80/20	0.48	38.7	5.8	-0.8	2.8	750

[0092] 表2に示すように、本発明に従う実施例1～9のハニカム焼結体（ハニカ

ムフィルタ)は、高い気孔率を維持したままで、垂直方向における熱膨張係数を低くすることができ、かつ焼結体の強度を向上させることができる。このため、高い耐熱衝撃温度を得ることができ、耐熱衝撃性に優れていることがわかる。

[0093] 本発明に従うことにより、ハニカム構造体を押出成形する際、押出方向に配向した柱状チタン酸アルミニウム粒子と造孔剤との間に粒状チタン酸アルミニウム粒子が配置され、これによって結晶配向性を損なうことなく、垂直方向における線熱膨張係数を小さくすることができるものと思われる。または、粒状チタン酸アルミニウムを柱状チタン酸アルミニウムと混合することにより、ハニカム焼結体が緻密化し、高い強度が得られるものと思われる。

[0094] 柱状チタン酸アルミニウムを用いた比較例 1 及び 2 においては、高い強度及び高い気孔率が得られているが、垂直方向における熱膨張係数が大きくなっており、押出方向と、それに垂直な方向における熱膨張係数の差が大きくなるため、耐熱衝撃温度が低くなっている。

[0095] 粒状チタン酸アルミニウムを用いた比較例 3～5 においては、押出方向と、それに垂直な方向における熱膨張係数の差が小さくなっているが、ハニカム焼結体の強度が非常に低いため、耐熱衝撃温度が低くなっている。また、チタン酸アルミニウムの粒子径が小さいほど、焼結の進行により熱膨張係数が小さくなっているが、同時に気孔率も減少するため、適切な焼結体を得られないことがわかる。

[0096] 比較例 6 及び 7 においては、粒状チタン酸アルミニウムの添加量が多いため、柱状チタン酸アルミニウム粒子同士の重なりが減少して、強度が低下すると共に、気孔率が低くなっている。

[0097] 粒状チタン酸アルミニウムの長軸径が、柱状チタン酸アルミニウムの短軸径よりも大きい比較例 8 においては、柱状チタン酸アルミニウムの配向が、粒状チタン酸アルミニウムにより妨げられるため、柱状チタン酸アルミニウム粒子同士の重なりが減少する。このため、強度が低くなっている。また、焼結性が悪いため、押出方向と垂直な方向における熱膨張係数が高くなって

いる。

[0098] 以上のように、本発明に従い、柱状チタン酸アルミニウム：粒状チタン酸アルミニウムの重量比で、95：5～60：40の範囲内の割合となるように、柱状チタン酸アルミニウムと粒状チタン酸アルミニウムを混合して用い、かつ粒状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径が、柱状チタン酸アルミニウムの個数平均短軸径よりも小さくなるように設定することにより、低い熱膨張係数を有し、気孔率が高く、かつ高強度で、耐熱衝撃性に優れたハニカムフィルタを得ることができる。

符号の説明

- [0099] 1…ハニカム焼結体（ハニカムフィルタ）
1 a…ハニカム焼結体の端面
2…ハニカム焼結体の中心部
3…ハニカム焼結体から切り出した測定サンプル
4…ハニカム焼結体の端面近傍の領域
5…ハニカム焼結体の押出面をX線回折測定するためのサンプル
5 a…押出面

請求の範囲

[請求項1]

チタン酸アルミニウムからなるハニカムフィルタであって、

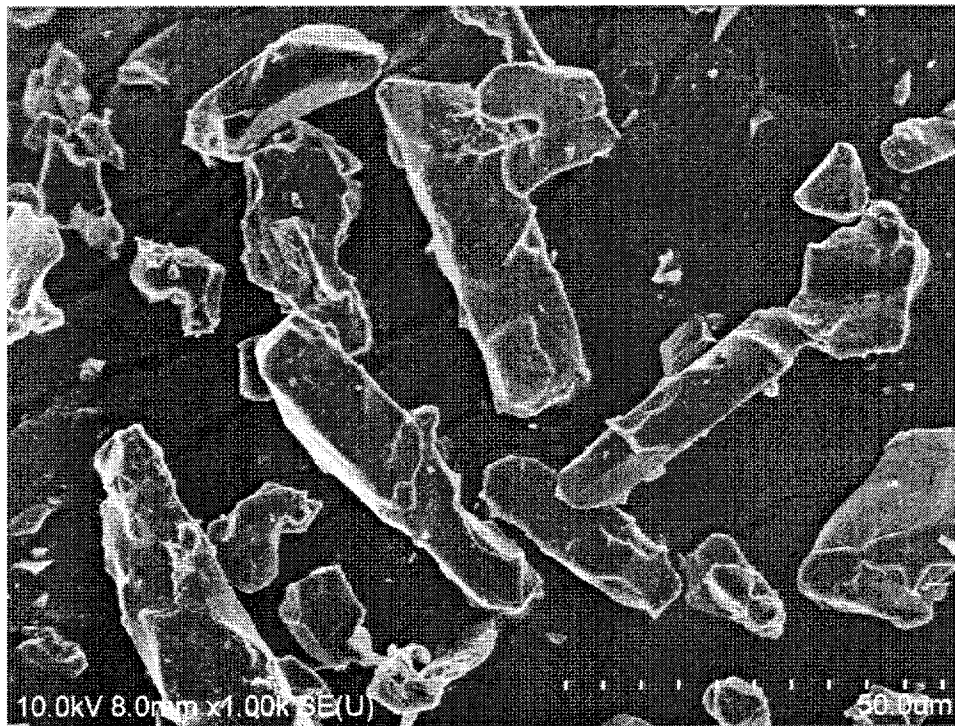
アスペクト比（＝個数平均長軸径／個数平均短軸径）が1.3以上である柱状チタン酸アルミニウムと、アスペクト比（＝個数平均長軸径／個数平均短軸径）が1.3未満である粒状チタン酸アルミニウムとを、柱状チタン酸アルミニウム：粒状チタン酸アルミニウムの重量比で、95：5～60：40の範囲内の割合となるように混合して用い、

粒状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径が、柱状チタン酸アルミニウムの個数平均短軸径よりも小さいことを特徴とするハニカムフィルタ。

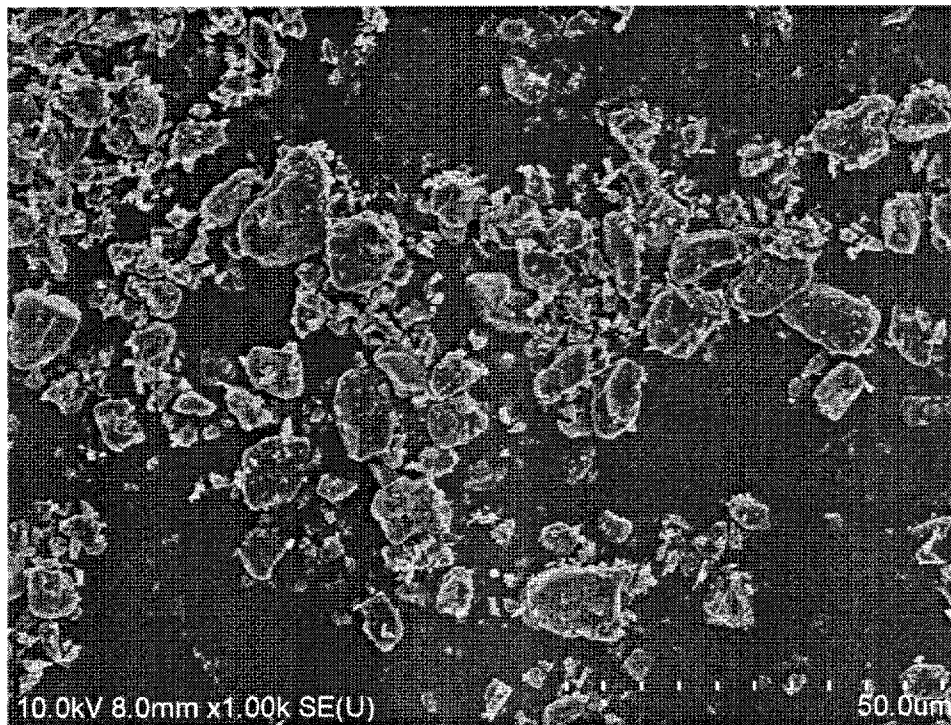
[請求項2]

押出成形により成形された成形体を焼成することによって得られるハニカムフィルタであり、押出方向に対して垂直な方向における30～800℃の間の熱膨張係数が、 $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のハニカムフィルタ。

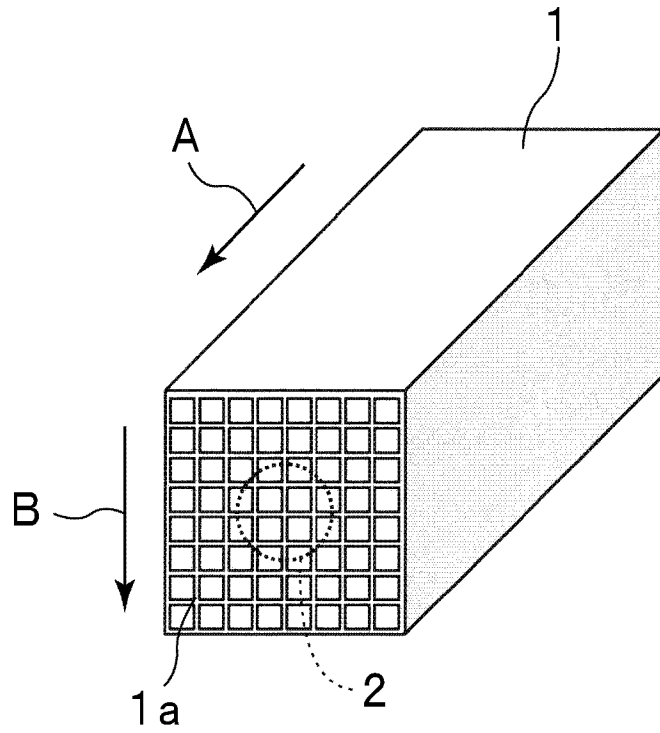
[図1]



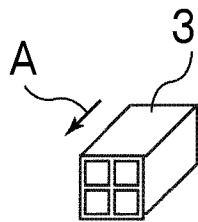
[図2]



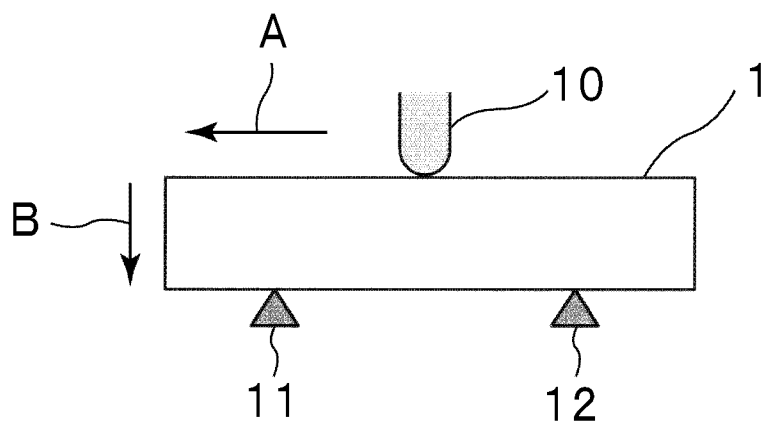
[図3]



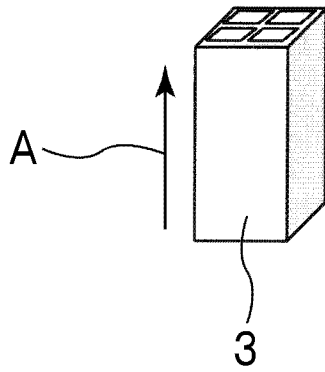
[図4]



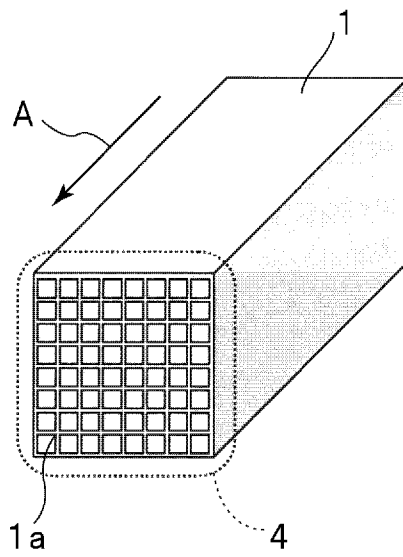
[図5]



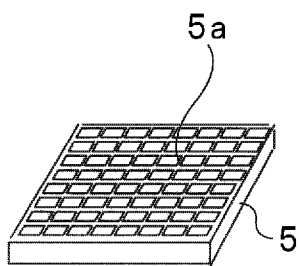
[図6]



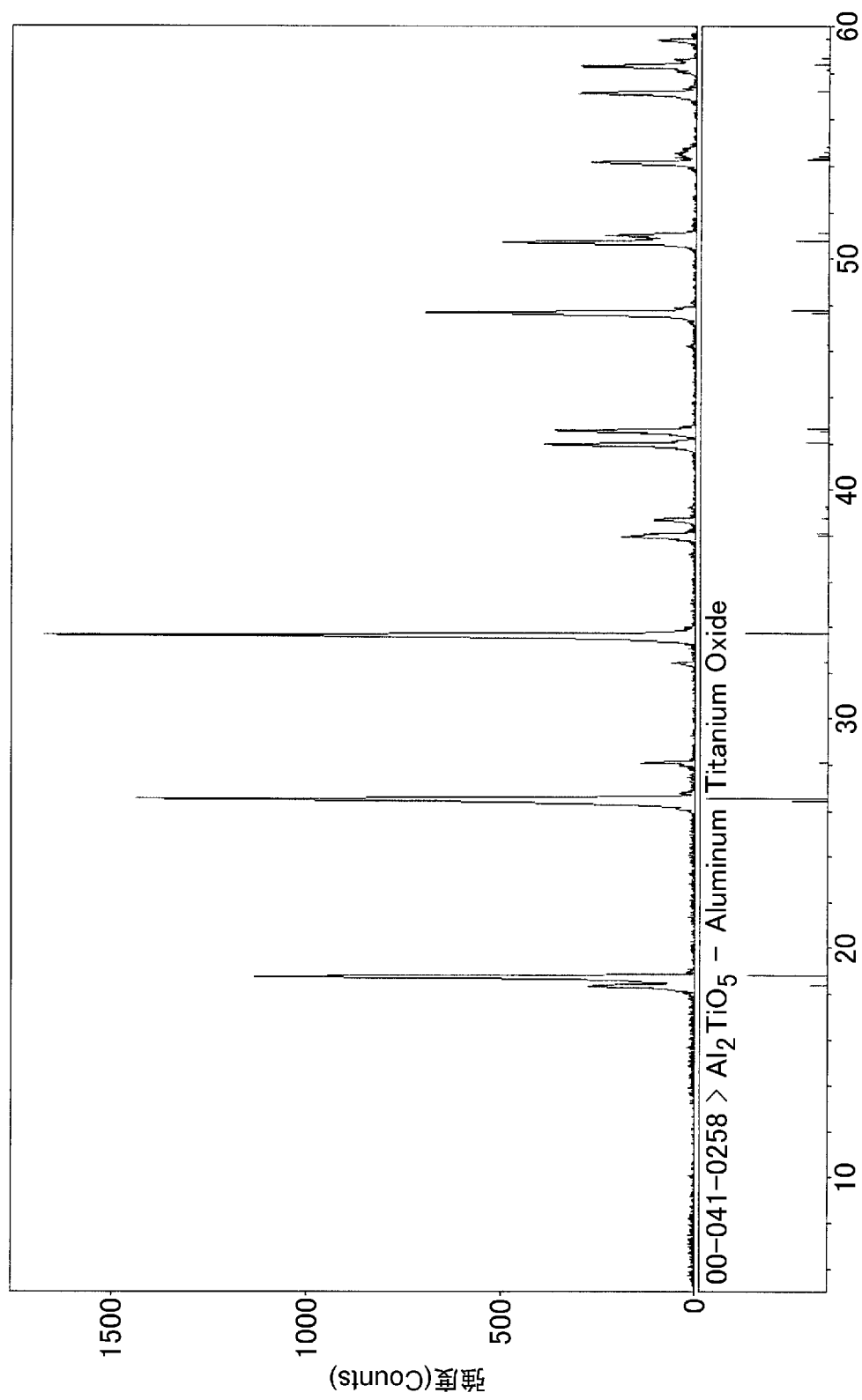
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/46(2006.01) i, B01D39/20(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)

C04B35/46, B01D39/20

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

WPI, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-138083 A (Toyota Motor Corp.), 30 May 1995 (30.05.1995), claim 2; paragraph [0009]; table 3 (Family: none)	1, 2
A	JP 8-72038 A (Toyota Motor Corp.), 19 March 1996 (19.03.1996), claims; paragraphs [0007] to [0010] (Family: none)	1, 2
A	JP 9-29023 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 February 1997 (04.02.1997), claim 2; table 1 & US 5846276 A & GB 2302826 A & DE 19626375 A	1, 2



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

09 August, 2010 (09.08.10)

Date of mailing of the international search report

24 August, 2010 (24.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058715

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2010/024383 A1 (Kyocera Corp.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0035] to [0040] & JP 2010-77008 A	1, 2
E, A	JP 2010-116290 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 27 May 2010 (27.05.2010), claims; paragraphs [0001], [0002], [0084] (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C04B35/46(2006.01)i, B01D39/20(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（I P C））

Int.Cl. C04B35/46, B01D39/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

WPI, JSTPlus(JDreamII)

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
A	JP 7-138083 A（トヨタ自動車株式会社）1995.05.30, 請求項 2, 段落【0009】, 表 3（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 8-72038 A（トヨタ自動車株式会社）1996.03.19, 特許請求の範囲, 段落【0007】-【0010】（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 9-29023 A（松下電器産業株式会社）1997.02.04, 請求項 2, 表 1 & US 5846276 A & GB 2302826 A & DE 19626375 A	1, 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日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

0 9 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

相田 悟

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

3 9 4 8

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
P, A	WO 2010/024383 A1 (京セラ株式会社) 2010.03.04, 請求の範囲, 段落[0035]-[0040] & JP 2010-77008 A	1, 2
E, A	JP 2010-116290 A (大塚化学株式会社) 2010.05.27, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0002】, 【0084】 (ファミリーなし)	1, 2