(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年4 月16 日 (16.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/048156 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 39/20 (2006.01) *F01N 3/02* (2006.01)
C04B 38/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/068605

(22) 国際出願日: 2008 年10 月14 日 (14.10.2008)

(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 2007-267119
2007 年10 月12 日 (12.10.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡崎 俊二 (OKAZAKI, Shunji) [JP/JP]; 〒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). 石澤 俊崇 (ISHIZAWA, Toshitaka) [JP/JP]; 〒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).

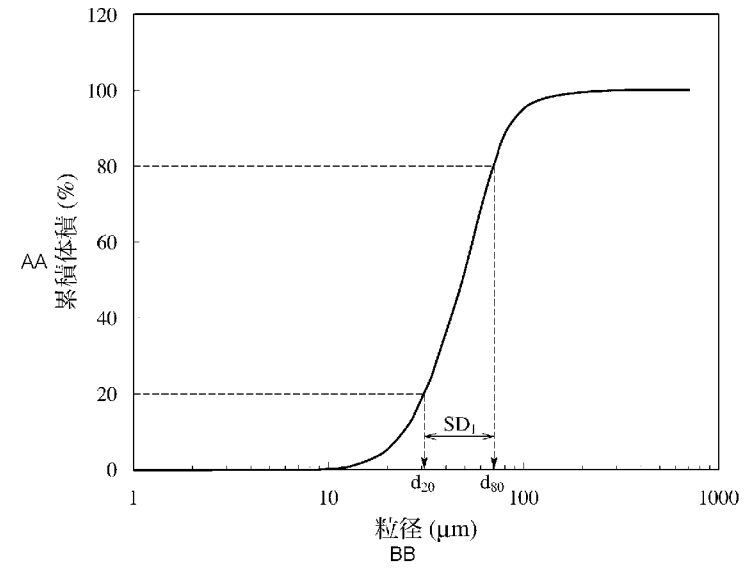
(74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂６丁目６７ 神楽坂ＦＮビル５階 Tokyo (JP).

/続葉有/

(54) Title: CORDIERITE CERAMIC HONEYCOMB FILTER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: コージェライト質セラミックハニカムフィルタ及びその製造方法

[図4]



AA... CUMULATIVE VOLUME (%)
BB... PARTICLE DIAMETER (μm)

(57) Abstract: A cordierite ceramic honeycomb filter which comprises a honeycomb structure having many channels separated by porous partitions and a sealing part disposed in each of the channels alternately on the exhaust gas inflow side or the exhaust gas outflow side. An exhaust gas is passed through the porous partitions to remove fine particles from the exhaust gas. The filter is characterized in that the porous partitions have a porosity of 45-58% and an average pore diameter of 15-30 μm and satisfy the following: the proportion of the volume of pores having a pore diameter exceeding 50 μm to the total pore volume is 10 to 25%, excluding 10%; the proportion of the volume of pores having a pore diameter of 100 μm or larger to the total pore volume is 1-8%; the proportion of the volume of pores having a pore diameter less than 10 μm to the total pore volume is 3-10%; and the pore distribution deviation (σ) [σ=log(D20)-log(D80), wherein D20 indicates the pore diameter (μm) for the pore volume corresponding to 20% of the total pore volume in a curve showing the relationship between pore diameter and cumulative pore volume, and D80 indicates the pore diameter (μm) for the pore volume corresponding to 80% of the total pore volume in the curve, provided that D80<D20] is 0.6 or less.

(57) 要約: 多孔質の隔壁で仕切られた多数の流路を有するハニカム構造体と、前記流路の排気ガス流入側又は排気ガス流出側に交互に設けられた封止部とを有し、前記多孔質隔壁に排気ガスを通過させ、排気ガス中に含まれる微粒子を

/続葉有/

WO 2009/048156 A1

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書

除去するコージェライト質セラミックハニカムフィルタであって、前記多孔質隔壁の気孔率が45～58%、平均細孔径が15～30μm、細孔径50μmを超える細孔容積が全細孔容積の10%を超え25%以下、細孔径100μm以上の細孔容積が全細孔容積の1～8%、細孔径10μm未満の細孔容積が全細孔容積の3～10%であり、かつ細孔分布偏差σ［ただし、σ＝log(D20)-log(D80)であり、D20は、細孔径と累積細孔容積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(μm)を示し、D80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(μm)を示す。D80＜D20である。］が0.6以下であることを特徴とする。

明 細 書

コージェライト質セラミックハニカムフィルタ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ディーゼル機関の排出ガス中に含まれる微粒子を除去するためのコージェライト質セラミックハニカムフィルタに関する。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジンの排気ガス中には、炭素質からなる煤と高沸点炭化水素成分からなるSOF分(Soluble Organic Fraction:可溶性有機成分)とを主成分とするPM(Particulate Matter:粒子状物質)が含まれており、これが大気中に放出されると、人体や環境に悪影響を与えるおそれがある。このため、ディーゼルエンジンの排気管の途中に、PMを捕集するためのセラミックハニカムフィルタ(以下セラミックハニカムフィルタを略して「ハニカムフィルタ」という)を装着することが従来から行われている。

[0003] 排気ガス中のPMを捕集、浄化するハニカムフィルタの一例を図1(a)及び図1(b)に示す。ハニカムフィルタ10は、多数の流出側封止流路3及び流入側封止流路4を形成する多孔質隔壁2と外周壁1とからなるセラミックハニカム構造体と、流出側封止流路3及び流入側封止流路4の排気ガス流入側端面8及び排気ガス流出側端面9を市松模様に交互に封止する上流側封止部6aと下流側封止部6cとからなる。

[0004] このセラミックハニカムフィルタ10は、図2に示すように、金属製収納容器12内に支持部材14を介して圧着把持され、支持部材13a,13bを介して軸方向に挟持され収納されている。支持部材14は一般に金属メッシュ及び/又はセラミックス製のマットで形成されている。セラミックハニカムフィルタ10をディーゼル機関に装着して使用する際に、支持部材13a,13b及び14を介して、エンジン、路面等からの機械的振動や衝撃がセラミックハニカムフィルタ10に伝わり負荷を与える。特に、建設機械等に使用する産業用セラミックフィルタや、外径200 mmを超えるような大型のセラミックハニカムフィルタは、振動や衝撃による負荷がさらに大きくなるため、従来以上に強度を改善することを要求される。

[0005] セラミックハニカムフィルタの特性の中で、微粒子の捕集効率、圧力損失、微粒子

の捕集時間(捕集開始から一定圧力損失に達するまでの時間)の3つが重要である。特に捕集効率と圧力損失とは相反する関係にあり、捕集効率を高くしようとすると、圧力損失が増大し捕集時間が短くなり、また圧力損失を低くすると、捕集時間は長くできるが捕集効率が悪くなる。これらの相反するフィルタの特性を全て満足させるため、セラミックハニカム構造体の気孔率、平均細孔径、隔壁表面に存在する細孔の大きさを制御する技術が従来から検討されてきた。

[0006] 特開昭61-129015号は、孔径5～40μmの小孔と、孔径40～100μmの大孔とからなり、前記小孔の数が前記大孔の数の5～40倍となるように構成された細孔を隔壁表面に有することにより、捕集効率を初期から高い値に維持できるようにした、圧力損失の低い排出ガス浄化用フィルタを開示している。さらに隔壁内部に存在する細孔は、平均孔径が15μmより大きく、かつ累積細孔容積が0.3～0.7 cm^3/gであるのが好ましいと記載されている。ここで、隔壁の気孔率P(体積%)は、コージェライト材料の真比重ρ(＝2.5g/cm^3)及び累積細孔容積V(cm^3/g)から、式:P＝100×V×ρ/(1＋V×ρ)で算出することができるので、前記隔壁内部に存在する細孔の累積細孔容積の範囲0.3～0.7cm^3/gは、気孔率に換算すると42.8～63.6体積%となる。特開昭61-129015号の第4図に記載の細孔分布線図から、実施例1、2、5及び6に記載のハニカムフィルタは、累積細孔容積がそれぞれ0.58 cm^3/g(気孔率59%)、0.4 cm^3/g(気孔率50%)、0.7 cm^3/g(気孔率64%)及び0.3 cm^3/g(気孔率43%)、平均細孔径が40μm、35μm、44μm及び15μmである。

[0007] しかしながら、特に建設機械等に使用する産業用セラミックフィルタや、外径200 mmを超えるような大型のセラミックハニカムフィルタとして用いた場合、実施例1、2及び5に記載のハニカムフィルタは、平均細孔径又は気孔率が大き過ぎるため強度が不十分であり、実施例6に記載のハニカムフィルタは、気孔率が小さ過ぎるため低圧力損失特性が不十分である。つまり実施例1、2、5及び6に記載のハニカムフィルタは、低圧力損失及び高強度を両立するものではない。

[0008] 特開2002-219319号は、細孔径10μm未満の細孔容積が全細孔容積の15%以下、細孔径10～50μmの細孔容積が全細孔容積の75%以上、細孔径50μmを超える細孔容積が全細孔容積の10%以下である多孔質ハニカムフィルタを開示しており、この

多孔質ハニカムフィルタは、微粒子の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大が防止されると記載している。しかしながら、特開2002-219319号に記載の多孔質ハニカムフィルタは、特に建設機械等に使用する産業用や、外径200 mmを超えるような大型の用途の場合、低圧力損失特性は十分に満足できるものではない。

[0009] 特開2004-322082号は、全細孔容積が0.55～0.80cm^3/g(前述の式を用いて換算すると気孔率59～67%となる。)、100μm以上の細孔容積が0.02～0.10 cm^3/gであるセラミックハニカムフィルタを開示しており、このフィルタは低圧力損失で、かつ高い強度を有すると記載している。しかしながら、特開2004-322082号に記載されたような高い気孔率を有するセラミックハニカムフィルタは、特に建設機械等に使用する産業用や、外径200 mmを超えるような大型の用途の場合、低圧力損失と使用時の機械的振動や衝撃に耐えうる強度との両立という点で、なお改善の余地があった。

[0010] 特開2004-250324は、粒子径75～250μmの粒子の割合が1質量%を超え10質量%以下であるシリカ粒子を10～20質量%含有するコージェライト化原料を用いたセラミックハニカム構造体の製造方法が開示されており、低圧力損失特性を有し、強度の高いセラミックハニカムフィルタが得られると記載している。しかしながら、特開2004-250324の表2に記載の石英及びシリカ粒子を用いると、得られるセラミックハニカムフィルタの微小細孔の割合が多くなり過ぎるため圧損性能が低下する。また特開2004-250324に記載のセラミックハニカムフィルタはいずれも気孔率が高いため、特に建設機械等に使用する産業用や、外径200 mmを超えるような大型の用途の場合、低圧力損失と使用時の機械的振動や衝撃に耐えうる強度との両立という点で、なお改善の余地があった。

[0011] 特開2003-193820は、60%以上の気孔率、15μm以上の平均細孔径を有し、細孔径に対する累積細孔容積分布曲線の傾きの最大値が0.7以上である隔壁を有するセラミックハニカムフィルタが開示されており、低圧力損失特性、高い強度及び耐久性を有すると記載している。しかしながら、特開2003-193820に記載のセラミックハニカムフィルタはいずれも気孔率が高いため、特に建設機械等に使用する産業用や、外径200 mmを超えるような大型の用途の場合、低圧力損失と使用時の機械的振動や

衝撃に耐えうる強度との両立という点で、なお改善の余地があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 従って本発明の目的は、建設機械等に使用する産業用セラミックフィルタや、外径200 mmを超えるような大型のセラミックハニカムフィルタの場合であっても、低圧力損失であって、かつ従来よりも強度が改善され、使用時の機械的振動や衝撃に耐えうるセラミック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

[0013] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、低圧力損失に有効な細孔と高強度に有効な細孔とをバランスよく存在させることで、比較的低い気孔率であっても圧力損失を悪化させないことを見出し、本発明に想到した。

[0014] すなわち、本発明のコージェライト質セラミックハニカムフィルタは、多孔質の隔壁で仕切られた多数の流路を有するハニカム構造体と、前記流路の排気ガス流入側又は排気ガス流出側に交互に設けられた封止部とを有し、前記多孔質隔壁に排気ガスを通過させ、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するフィルタであって、前記多孔質隔壁の気孔率が45～58%、平均細孔径が15～30μm、細孔径50μmを超える細孔容積が全細孔容積の10%を超え25%以下、細孔径100μm以上の細孔容積が全細孔容積の1～8%、細孔径10μm未満の細孔容積が全細孔容積の3～10%であり、かつ細孔分布偏差σ[ただし、σ＝log(D20)-log(D80)であり、D20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(μm)を示し、D80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(μm)を示す。D80＜D20である。]が0.6以下であることを特徴とする。

[0015] 前記累積細孔容積は水銀圧入法で測定された値であるのが好ましい。

[0016] 前記セラミックハニカム構造体のA軸強度は4 MPa以上であるのが好ましい。

[0017] コージェライト質セラミックハニカムフィルタを製造する本発明の方法は、シリカを含むコージェライト化原料及び造孔材を含む坏土を所定の成形体に押出成形し、所定の流路を目封止して製造する方法であって、前記シリカは前記コージェライト化原料

中に10～20質量%含有し、前記シリカ粒子はモード径30～70μm、粒子径200μm以上の粒子が1%以下であり、粒子径100μm以上の粒子が2～10%であり、粒子径20μm以下の粒子が2～10%であり、粒度分布偏差SD[ただし、SD＝log(d80)-log(d20)であり、d20は、粒径と累積体積(特定の粒子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において、20%の累積体積に相当する粒子径(μm)を示し、d80は同じく80%の累積体積に相当する粒子径(μm)を示す。なおd20＜d80である。]が0.5以下であることを特徴とする。

[0018] 前記造孔材は前記コージェライト化原料に対して1～10%含有し、前記造孔材粒子はモード径30～70μm、粒度分布偏差SDは0.5以下であるのが好ましい。

[0019] 前記シリカ粒子のモード径M50と前記造孔材粒子のモード径m50の差の絶対値｜M50-m50｜は15μm以下であるのが好ましい。

[0020] 前記シリカ粒子の粒度分布偏差をSD_1、造孔材粒子の粒度分布偏差をSD_2としたとき、SD_1-SD_2は0.3以下であるのが好ましい。

[0021] 前記シリカの真球度は0.6以上であるのが好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明のコージェライト質セラミックハニカムフィルタは、低い圧力損失特性を有すると共に、従来以上に強度が改善され機械的振動や衝撃に耐えることができるため、建設機械等の産業用セラミックハニカムフィルタや、外径200 mmを超えるような大型のセラミックハニカムフィルタに好適である。

[0023] 本発明の製造方法により、本発明のコージェライト質セラミックハニカムフィルタを効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1(a)]ハニカムフィルタの一例を流路に垂直に示す模式断面図である。

[図1(b)]ハニカムフィルタの一例を流路に平行に示す模式断面図である。

[図2]セラミックハニカムフィルタを金属製容器に収納した様子の一例を示す模式断面図である。

[図3]本発明の実施例11の細孔径と細孔容積の関係を示したグラフである。

[図4]本発明の実施例11で使用したシリカの粒度分布を示したグラフである。

[図5]シリカ粒子及び造孔材粒子の粒度分布を示すグラフである。

[図6]球状シリカの一例を示す電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0025] [1] セラミックハニカムフィルタ

本発明のセラミックハニカムフィルタは、多孔質の隔壁で仕切られた多数の流路を有するハニカム構造体と、前記流路の排気ガス流入側又は排気ガス流出側に交互に設けられた封止部とを有し、前記多孔質隔壁に排気ガスを通過させ、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するコージェライト質セラミックハニカムフィルタであって、前記多孔質隔壁の気孔率が45～58%、平均細孔径が15～30μm、細孔径50μmを超える細孔容積が全細孔容積の10%を超え25%以下、細孔径100μm以上の細孔容積が全細孔容積の1～8%、細孔径10μm未満の細孔容積が全細孔容積の3～10%であり、かつ細孔分布偏差σ[ただし、σ＝log(D20)－log(D80)であり、D20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(μm)を示し、D80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(μm)を示す。D80＜D20である。]が0.6以下である。つまり、低圧力損失の特性に寄与する細孔が多く、かつ低圧力損失に悪影響を与える微小細孔及び高強度に悪影響を与える粗大細孔が少ない多孔質隔壁を有することにより、低圧力損失と高強度とを両立させたセラミックハニカムフィルタを得ることができる。

[0026] 気孔率が45%未満の場合、圧力損失が大きくなり、多孔質隔壁の気孔率が58%を超えると、十分な強度が得られなくなる。前記気孔率は、好ましくは48～57%であり、さらに好ましくは50～56%である。

[0027] 平均細孔径が15μm未満の場合、圧力損失が大きくなり、平均細孔径が30μmを超えると、十分な強度が得られなくなる。前記平均細孔径は、好ましくは19～28μmであり、さらに好ましくは20～27μmである。

[0028] 細孔径50μmを超える細孔容積が全細孔容積の10%以下の場合、圧力損失が大きくなり、25%を超えると、強度が著しく低下する。前記細孔径50μmを超える細孔容積は、好ましくは全細孔容積の12～23%である。

[0029] 細孔径100μm以上の細孔容積が全細孔容積の1%未満の場合、圧力損失が大きくなり、8%を超えると、強度が著しく低下する。前記細孔径100μm以上の細孔容積は、好ましくは全細孔容積の2～7%である。

[0030] 細孔径10μm未満の細孔は、細孔径10μm以上の細孔の連通性を確保し、圧力損失特性を向上させる。細孔径10μm未満の細孔容積が全細孔容積の3%未満の場合、細孔の連通性が十分確保されないため圧力損失が大きくなり、10%を超えると連通性は確保されるものの、細孔径10μm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特性に悪影響を与える。前記細孔径10μm未満の細孔容積は、好ましくは全細孔容積の4～8%である。

[0031] 隔壁が前記気孔率、平均細孔径、細孔径分布を有するとき、細孔分布偏差σが0.6以下であると、平均細孔径15～30μmを中心とする細孔の割合が多くなり、すなわち細孔分布がシャープになるため、低圧力損失に貢献し、かつ強度に悪影響を与えない細孔の割合が多くなる。細孔分布偏差が0.6を超えると、低圧力損失及び強度に悪影響を与える細孔の割合が多くなるため、低圧力損失かつ高強度のセラミックハニカムフィルタが得られなくなる。前記細孔分布偏差σは、好ましくは0.5以下であり、さらに好ましくは0.45以下である。

[0032] ここで、σ＝log(D20)－log(D80)であり、D20は、図3に示すように、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(μm)を示し、D80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(μm)を示す。D80＜D20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。

[0033] 高い強度を有するセラミックハニカムフィルタを得るには、多孔質隔壁の細孔の断面形状が、ほぼ円形であるのが好ましい。

[0034] 本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、A軸強度が4 MPa以上であるのが好ましい。前記A軸強度が4 MPa未満であると、建設機械等の産業用、又は外径200 mmを超えるような大型のセラミックハニカムフィルタとして使用した場合、機械的振動や衝撃に耐えうる十分な強度が得られない場合がある。前記A軸強度は、好ましくは5

MPa以上であり、さらに好ましくは6 MPa以上である。

[0035] 使用時の急熱や急冷による熱衝撃割れの発生を防ぐためには、隔壁の熱膨張係数(40～800℃間の平均熱膨張係数)が1.2×10^{-6}/℃以下であるのが好ましい。

[0036] 低圧力損失と高強度を両立させるためには、隔壁の厚さが0.1～0.5 mm、セルピッチが1～3 mmであるのが好ましい。

[0037] [2] セラミックハニカムフィルタの製造方法

本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法は、シリカ粒子を含むコージェライト化原料及び造孔材を含む坏土を所定の成形体に押出成形し、所定の流路を目封止して製造する方法であって、前記シリカ粒子は前記コージェライト化原料中に10～20質量%含有し、前記シリカ粒子はモード径30～70μm、粒子径200μm以上の粒子が1%以下であり、粒子径100μm以上の粒子が2～10%であり、粒子径20μm以下の粒子が2～10%であり、粒度分布偏差SDが0.5以下であることを特徴とする。ここで、モード径とは、図5に示すように、粒子の粒子径区間の体積%を示す粒度分布図において体積が最大となる粒子径を指す。

[0038] ここで、SD＝log(d80)－log(d20)であり、d20は、図4に示すように、粒径と累積体積(特定の粒子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子径(μm)を示し、d80は同じく80%の累積体積に相当する粒子径(μm)を示す。d20＜d80である。なおコージェライト化原料中に含まれるタルク粒子の粒度分布偏差SDも0.5以下とするのが好ましい。シリカ粒子、タルク粒子等の粒度は、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。

[0039] コージェライト質セラミックス中に形成される細孔は、焼成過程における、主にシリカ粒子の溶融により生じた形骸によるものである。シリカ粒子は、他の原料に比べて高温まで安定に存在し、1300℃以上で溶融拡散し細孔を形成する。コージェライト化原料中にシリカを10～20%含有することにより、所望の量の細孔が得られる。20%を超えた含有量でシリカを使用する場合、主結晶をコーディエライトに維持するためには他のシリカ源成分であるカオリン及びタルクを低減させる必要があり、その結果、押出し成形時の配向方向での低熱膨張化が十分でなくなり、耐熱衝撃性が低下する。一方

、シリカ含有量が10%未満の場合、細孔の量が少なくなるので、低い圧力損失特性を有するセラミックハニカムフィルタが得られなくなる。シリカ含有量は、好ましくは13～18%である。

[0040] 本発明の製造方法によって、シリカ粒子のモード径や粒度分布を最適に調節することにより、コージェライト質セラミックスが焼成された際に生じる細孔を制御することができる。その結果、前述の気孔構造を有する多孔質隔壁が形成され、低圧力損失と高強度とを両立させたセラミックハニカムフィルタを得ることができる。

[0041] シリカ粒子のモード径が30μm未満の場合、低圧力損失特性に寄与する細孔が少なくなり、低圧力損失のセラミックハニカムフィルタが得られなくなる。モード径が70μmを超えると、十分な強度が得られなくなる。前記モード径は、好ましくは40～60μmである。

[0042] 粒子径200μm以上のシリカ粒子が1%を超える場合、及び／又は粒子径100μm以上のシリカ粒子が10%を超える場合、粗大細孔が多くなりセラミックハニカムフィルタの強度が低下する。粒子径200μm以上のシリカ粒子は、好ましくは0.8%以下であり、粒子径100μm以上のシリカ粒子は、好ましくは5%以下である。粒子径20μm以下の粒子が10%を越える場合、細孔径10μm未満の細孔が増加し、粒子径10μmを超える細孔の割合が相対的に少なくなるため、セラミックハニカムフィルタの圧力損失特性に悪影響を与える。粒子径20μm以下の粒子が2%未満の場合、細孔径10μm未満の細孔容積が全細孔容積の3%未満となって、細孔の連通性が十分確保されなくなり、圧力損失に悪影響を及ぼす。

[0043] シリカ粒子のモード径が30～70μm、粒子径200μm以上の粒子が1%以下、粒子径100μm以上の粒子が2～10%、及び粒子径20μm以下の粒子が2～10%である場合、粒度分布偏差SDが0.5を超えると、粒度分布がブロードになり、形成される細孔分布もブロードになる。そのため、圧力損失特性及び強度に悪影響を与える細孔の割合が多くなり、低圧力損失と高強度とを両立させたセラミックハニカムフィルタが得られなくなる。粒度分布偏差SDは、好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.3以下である。上記のような所望の粒子径分布を有するシリカ粒子は、分級装置でシリカ粒子を分級し、もしくはいくつかの粒子径に分級した複数のシリカ粒子の割合を調整すること、

又は粉砕条件を最適化することにより得ることができる。

[0044] 前記シリカ粒子は結晶質のもの、又は非晶質のものを用いることができるが、粒度分布を調整する観点から非晶質のものが好ましい。非晶質シリカは高純度の天然珪石を高温溶融して製造したインゴットを粉砕して得ることができる。シリカ粒子は不純物としてNa_2O、K_2O、CaOを含有しても良いが、熱膨張係数が大きくなるのを防止するため、前記不純物の含有量は合計で0.1%以下であるのが好ましい。

[0045] 造孔材は前記コージェライト化原料に対して1～10%含有するのが好ましい。造孔材は、コージェライト質セラミックスの焼成過程において、コージェライトが合成される前の比較的低温(例えば1000℃以下)で燃焼消失して細孔を形成する。このため造孔材が1%未満である場合、造孔材により形成される細孔の量が少なくなるので、低い圧力損失特性を有するセラミックハニカムフィルタが得られなくなる。造孔材が10%を超えると、細孔の量が多くなり過ぎて、十分な強度を確保できなくなる。好ましくは2～6%である。

[0046] 造孔材としては、公知の小麦粉、グラファイト、澱粉粉、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル系マイクロカプセル等の発泡樹脂等を挙げることができるが、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発泡樹脂が好ましい。前記発泡樹脂は未発泡、発泡済みどちらも用いることができるが、発泡済み発泡樹脂が好ましい。

[0047] 造孔材粒子のモード径は30～70μmであるのが好ましい。モード径が30μm未満の場合、低圧力損失の特性に寄与する細孔が少なくなり、低圧力損失のセラミックハニカムフィルタを得ることができなくなる。モード径が70μmを超えると、形成される細孔が粗大になるので十分な強度が得られなくなる。造孔材粒子のモード径は、好ましくは40～60μmである。

[0048] 前記造孔材の粒度分布偏差SDは0.5以下であるのが好ましい。前記造孔材の粒度分布偏差SDを0.5以下とすることで、形成される細孔分布がシャープになるため、低圧力損失に貢献し、かつ強度に悪影響を与えない細孔の割合が多くなる。その結果、本発明に記載の気孔構造を有する多孔質隔壁が形成され、低圧力損失と高強度とを両立させたセラミックハニカムフィルタを得ることができる。

[0049] 造孔材のモード径が30～70μmである場合、粒度分布がブロードになり、形成される細孔分布もブロードになる。そのため、圧力損失特性及び強度に悪影響を与える細孔の割合が多くなり、低圧力損失と高強度とが両立したセラミックハニカムフィルタが得られなくなる。前記造孔材の粒度分布偏差SDは、好ましくは0.4以下である。

[0050] 前記シリカのモード径M50と前記造孔材のモード径m50との差の絶対値|M50-m50|は15μm以下であるのが好ましい。|M50-m50|を15μm以下とすることで、シリカ及び造孔材の粒度分布が揃い、コージェライト質セラミックス中に形成するシリカ等が焼成して生じる細孔と、造孔材が燃焼して生じる細孔の分布が揃う。その結果、低圧力損失に貢献し、かつ強度に悪影響を与えない細孔の割合がより多くなり、低圧力損失と高強度とを両立させたセラミックハニカムフィルタを得ることができる。|M50-m50|は好ましくは10μm以下であり、さらに好ましくは8μm以下であり、さらにより好ましくは6μm以下である。なおコージェライト化原料中のタルクのモード径M50と前記造孔材のモード径m50との差の絶対値|M50-m50|を15μm以下としても良い。

[0051] 前記シリカの粒度分布偏差をSD_1、造孔材の粒度分布偏差をSD_2としたとき、SD_1-SD_2は0.3以下であるのが好ましい。SD_1-SD_2が0.3以下であると、シリカ及び造孔材の粒度分布偏差がほぼ揃い、シリカ等が焼成されて生じる細孔と、造孔材が燃焼されて生じる細孔分布偏差がほぼ揃う。これにより、低圧力損失に貢献し、かつ強度に悪影響を与えない細孔の割合がより多くなり、低圧力損失と高強度とを両立させたセラミックハニカムフィルタが得られる。SD_1-SD_2は好ましくは0.2以下であり、さらに好ましくは0.1以下である。なおコージェライト化原料中のタルクの粒度分布偏差をSD_1、造孔材の粒度分布偏差をSD_2としたときのSD_1-SD_2を0.3以下としても良い。

[0052] 前記シリカの真球度は0.6以上であるのが好ましい。前記シリカの真球度が0.6以上であると、シリカが焼成されて生じる細孔が、応力が集中し難いほぼ球状となるので、多孔質隔壁の強度を高めることができるのである。シリカの真球度が0.6未満である場合、シリカが焼成されて生じる細孔は応力が集中し易くなり、多孔質隔壁の強度が低下する。シリカの真球度は、好ましくは0.7以上である。なおシリカ粒子の真球度は、電子顕微鏡写真の像から画像解析により、シリカ粒子の投影面積と、シリカ粒子の重心を通り、粒子外周の2点を結ぶ最大径の円の面積に対する割合で表す。

[0053] 真球度の高いシリカ粒子は、高純度の天然珪石を微粉砕し、高温火炎の中に溶射することにより得られる。このような工程により、シリカ粒子の溶融と球状化とを同時に行い、図6に示すような球状の非晶質シリカを得ることができる。この球状シリカ粒子は、分級等の方法により粒度の調整を行うのが好ましい。

[0054] 本発明の製造方法では、前述のようにシリカの粒度分布を調整することが重要である。従って、本発明では、シリカ粒子、タルク粒子、カオリン粒子、アルミナ粒子等からなるコージェライト化原料に、造孔材やバインダーを加えた後、ヘンシェルミキサー等の粉砕メディアを持たない混合方法により混合を行い、その後、水を加え混練を行って押出成形用の可塑化された杯土を作製するのが好ましい。粉砕メディアを持たない混合方法により混合を行うことにより、シリカ粒子、特に非晶質シリカ粒子が混合過程で粉砕されることを防ぎ、所望の粒度分布及び粒子形状を有するシリカ粒子を、押出成形後の成形体にそのまま存在させることができる。そのため、低圧力損失と高強度とを両立させたセラミックハニカムフィルタを得ることができる。特に球状シリカを用いる場合、前記混合方法を採用する効果が大きい。混合工程でボールミル等の粉砕メディアを有する混合方法を採用した場合は、シリカ粒子、特に球状シリカ粒子が混合過程で粉砕されその形状や粒径が変化するため好ましくない。

[0055] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0056] 実施例1

破砕された非晶質シリカ(粒度分布偏差SD_1:0.45、モード径M50:30.5μm、200μm以上の粒子の割合:0.9%、100μm以上の粒子の割合:4.0%、20μm以下の粒子の割合:8.5%、真球度:0.4、及び不純物として$CaO + Na_2O + K_2O$を0.005質量%含有)、カオリン(平均粒径:3.0μm及び不純物として$CaO + Na_2O + K_2O$を0.32質量%含有)、タルク(平均粒径:12μm及び不純物として$CaO + Na_2O + K_2O$を0.5質量%含有)、アルミナ(平均粒径:4.2μm及び不純物として$CaO + Na_2O + K_2O$を0.3質量%含有)、水酸化アルミニウム(平均粒径:1.8μm及び不純物として$CaO + Na_2O + K_2O$を0.05質量%含有)等の原料粉末を表1に示す添加量で調整して、コーディエライト化原料粉末を得た。このコーディエライト化原料粉末に対し、表1に示す粒度分布偏差SD_2

及びモード径m50を有する発泡樹脂の造孔材、並びにメチルセルロースを添加して、ヘンシェル型のミキサーで乾式混合し、水を加えて湿式混合をした後、混練機で混練し、可塑性のあるセラミック坏土を作製した。この坏土を押出成形し、乾燥後、焼成炉にて最高温度1400℃で焼成して、外径267 mm、全長304 mm、隔壁ピッチ1.57 mm及び隔壁厚さ0.3 mmのセラミックハニカム構造体を2個作製した。

[0057] シリカ粉末等の粒子特性は、マイクロトラック粒度分布測定装置(MT3000)を用いて測定した。シリカ粉末の真球度は、電子顕微鏡で撮影した写真から20個の粒子を抽出し、画像解析装置(Media Cybernetics社製 Image-Pro Plus ver.3.0)でシリカ粒子の投影面積及び重心を通りシリカ粒子外周の2点を結ぶ最大径の円の面積を求め、各粒子の真球度[＝(シリカ粒子の投影面積)／(シリカ粒子の重心を通り、粒子外周の2点を結ぶ最大径の円の面積)×100(%)]の平均値で表した。

[0058] 実施例2～7及び比較例5～7

シリカ粉末の粒子特性及び添加量、タルク粉末、カオリン粉末、アルミナ粉末及び水酸化アルミニウム粉末の添加量、造孔剤の粒子特性及び添加量を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、外径267 mm、全長304 mm、隔壁ピッチ1.57 mm及び隔壁厚さ0.3 mmの実施例2～7及び比較例5～7のセラミックハニカム構造体を各2個作製した。

[0059] 実施例8～17、比較例1～4及び8

高純度の天然珪石を微粉砕し、高温火炎中に溶射して得た球状の非晶質シリカ粉末(表1に粒子特性を示す)を表1に示す添加量で用いて、タルク粉末、シリカ粉末、カオリン粉末、アルミナ粉末及び水酸化アルミニウム粉末の添加量、造孔剤の粒子特性及び添加量を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、外径267 mm、全長304 mm、隔壁ピッチ1.57 mm及び隔壁厚さ0.3 mmの実施例8～17、比較例1～4及び8のセラミックハニカム構造体を各2個作製した。なお、実施例11で使用したシリカの粒度分布を図4に示す。

[0060] これらのセラミックハニカム構造体の流路端部を交互に目封止するように、コーディエライト化原料からなる目封止材スラリーを充填した後、乾燥及び焼成を行い、実施例1～17及び比較例1～8のコーディエライト質セラミックハニカムフィルタを2個ずつ

作製した。流路の目封止材の長さは7～10 mmとなるよう調整した。

[0061] 得られたセラミックハニカムフィルタの1個を用いて、煤捕集圧力損失の評価を行った。煤捕集圧力損失は、圧力損失テスト用スタンドに固定したセラミックハニカムフィルタに、空気流量10 Nm^3/minで、粒径0.042 μmのカーボン粉を3 g/hの速度で投入し、フィルタ体積1リットルあたりの煤付着量が2 gとなったときの流入側と流出側との差圧(圧力損失)を測定し、下記の基準で評価した。結果を表2に示す。

圧力損失が1.2 kPa以下の場合・・・◎

圧力損失が1.2を超え1.4 kPa以下の場合・・・○

圧力損失が1.4を超え1.5 kPa以下の場合・・・△

圧力損失が1.5 kPaを越える場合・・・×

[0062] 他の1個のセラミックハニカムフィルタから試験片を切り出し、気孔率、平均細孔径、細孔分布偏差σ=log(D20)-log(D80)、熱膨張係数及びA軸圧縮強度の測定を行った。

[0063] 気孔率、平均細孔径、細孔分布偏差σ=log(D20)-log(D80)の測定は、水銀圧入法により行った。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の測定セル内にセットし、セル内を減圧した後、水銀を導入して加圧した。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から、細孔径と累積細孔容積との関係を求めた。水銀を導入する圧力は、0.5 psi(0.35×10^{-3} kgf/mm^2)とし、圧力から細孔径を算出する際の常数は、接触角=130°、表面張力484 dyne/cmとした。このとき、気孔率は、全細孔容積の測定値から、コージェライトの真比重を2.52 g/cm^3として、計算によって求めた。結果を表2に示す。また、実施例11の細孔径と細孔容積との関係を図4に示す。

[0064] 熱膨張係数は、断面形状4.5 mm×4.5 mm×全長50 mmの寸法の試験片を、全長の方向が流路方向にほぼ一致するように切り出し、熱機械分析装置(TMA、リガク社製ThermoPlus、圧縮荷重方式/示差膨張方式)を用いて、一定荷重20 gをかけながら、昇温速度10℃/min.で室温から800℃まで加熱したときの全長方向の長さの増加量を測定して、40～800℃間の平均熱膨張係数として求めた。

[0065] 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

浄化触媒用セラミックモノリス担体の試験方法」に従って測定し、以下に記載の基準で評価した。結果を表2に示す。

A軸強度が6.0 MPa以上であったもの・・・◎

A軸強度が5.0 MPa以上6.0 MPa未満であったもの・・・○

A軸強度が4.0 MPa以上5.0 MPa未満であったもの・・・△

A軸強度が4.0 MPa未満であったもの・・・×

[0066] [表1]

例No.	シリカ				
	形状	粒度分布偏差SD_1 (log(μm))	モード径 M50 (μm)	200μm以上の粒子の割合(%)	100μm以上の粒子の割合(%)
実施例1	破砕	0.45	30.5	0.9	4.0
実施例2	破砕	0.45	30.5	0.9	4.0
実施例3	破砕	0.45	30.5	0.9	4.0
実施例4	破砕	0.45	30.5	0.9	4.0
実施例5	破砕	0.43	48.1	0.8	3.0
実施例6	破砕	0.46	47.1	0.7	3.0
実施例7	破砕	0.50	62.2	0.9	3.0
実施例8	球状	0.35	48.7	0.6	3.0
実施例9	球状	0.39	44.0	0.7	3.0
実施例10	球状	0.33	43.0	0.6	3.0
実施例11	球状	0.35	48.7	0.6	5.0
実施例12	球状	0.38	50.0	0.9	7.0
実施例13	球状	0.35	48.7	0.6	3.0
実施例14	球状	0.35	48.7	0.6	3.0
実施例15	球状	0.35	48.7	0.6	3.0
実施例16	球状	0.35	48.7	0.6	3.0
実施例17	球状	0.35	48.7	0.6	3.0
比較例1	球状	0.64	35.2	3.0	15.0
比較例2	球状	0.63	35.0	4.0	15.0
比較例3	球状	0.68	27.5	8.0	20.0
比較例4	球状	0.68	40.1	9.0	20.0
比較例5	破砕	0.94	20.0	0.0	1.5
比較例6	破砕	0.56	37.0	0.0	3.5
比較例7	破砕	0.61	51.0	2.0	15.0
比較例8	球状	0.35	48.7	0.6	3.0

[0067] 表1(続き)

例No.	シリカ			
	20μm以下の粒子の割合(%)	真球度	添加量(質量%)	不純物(1)(質量%)
実施例1	8.5	0.4	17.5	0.005
実施例2	8.5	0.4	17.5	0.005
実施例3	8.5	0.4	17.5	0.005
実施例4	8.5	0.4	17.5	0.005
実施例5	5.5	0.4	17.5	0.006
実施例6	5.5	0.4	17.5	0.006
実施例7	6.0	0.4	17.5	0.006
実施例8	7.0	0.8	17.5	0.006
実施例9	7.0	0.9	18.0	0.005
実施例10	9.0	0.8	18.0	0.005
実施例11	5.0	0.8	18.0	0.005
実施例12	6.5	0.9	18.0	0.005
実施例13	7.0	0.8	12.0	0.005
実施例14	7.0	0.8	18.0	0.005
実施例15	7.0	0.8	20.0	0.005
実施例16	7.0	0.8	17.5	0.006
実施例17	7.0	0.8	17.5	0.006
比較例1	3.0	0.8	16.0	0.006
比較例2	3.0	0.9	16.0	0.006
比較例3	1.5	0.8	16.0	0.005
比較例4	3.5	0.7	16.0	0.006
比較例5	59.3	0.2	16.0	0.006
比較例6	31.7	0.2	16.0	0.006
比較例7	16.1	0.2	16.0	0.006
比較例8	7.0	0.8	9.0	0.005

注(1):シリカ中に不純物として存在するCaO+Na_2O+K_2Oの合計量

[0068] 表1(続き)

例No.	カオリン	タルク	アルミナ	水酸化アルミニウム
	添加量(質量%)	添加量(質量%)	添加量(質量%)	添加量(質量%)
実施例1	7.6	41.0	22.8	11.1
実施例2	7.6	41.0	22.8	11.1
実施例3	7.6	41.0	22.8	11.1
実施例4	7.6	41.0	22.8	11.1
実施例5	7.6	41.0	22.8	11.1
実施例6	7.6	41.0	22.8	11.1
実施例7	7.6	41.0	22.8	11.1
実施例8	7.6	41.0	22.8	11.1
実施例9	6.2	41.1	23.3	11.3
実施例10	6.2	41.1	23.3	11.3
実施例11	6.2	41.1	23.3	11.3
実施例12	6.2	41.1	23.3	11.3
実施例13	18.9	40.8	19.2	9.2
実施例14	6.2	41.1	23.3	11.3
実施例15	1.7	41.4	24.8	12.0
実施例16	7.6	41.0	22.8	11.1
実施例17	7.6	41.0	22.8	11.1
比較例1	10.3	41.0	22.0	10.6
比較例2	10.3	41.0	22.0	10.6
比較例3	10.3	41.0	22.0	10.6
比較例4	10.3	41.0	22.0	10.6
比較例5	10.3	41.0	22.0	10.6
比較例6	10.3	41.0	22.0	10.6
比較例7	10.3	41.0	22.0	10.6
比較例8	19.0	41.0	17.4	8.4

[0069] 表1(続き)

例No.	造孔材			|M50-m50| (μm)	SD_1-SD_2 (log(μm))
	粒度分布偏差 SD_2 (log(μm))	モード径 m50 (μm)	添加量(1) (質量部)		
実施例1	0.29	48.0	2.5	17.5	0.16
実施例2	0.29	48.0	3.5	17.5	0.16
実施例3	0.29	48.0	4.5	17.5	0.16
実施例4	0.29	48.0	6.0	17.5	0.16
実施例5	0.29	48.0	5.6	0.1	0.14
実施例6	0.29	48.0	5.6	0.9	0.17
実施例7	0.29	48.0	6.0	14.3	0.21
実施例8	0.29	48.0	4.5	0.7	0.06
実施例9	0.29	48.0	6.0	4.0	0.10
実施例10	0.29	48.0	5.1	5.0	0.04
実施例11	0.29	48.0	5.1	0.7	0.06
実施例12	0.29	45.2	5.6	4.8	0.09
実施例13	0.29	48.0	5.1	0.7	0.06
実施例14	0.29	48.0	5.1	0.7	0.06
実施例15	0.29	48.0	5.1	0.7	0.06
実施例16	0.28	41.0	4.5	7.7	0.07
実施例17	0.28	56.0	4.5	7.4	0.07
比較例1	0.29	48.0	1.5	12.8	0.35
比較例2	0.29	48.0	6.5	13.0	0.34
比較例3	0.29	48.0	5.6	20.5	0.39
比較例4	0.55	44.2	6.0	4.1	0.13
比較例5	0.55	44.2	6.0	24.2	0.39
比較例6	0.55	44.2	6.0	7.2	0.01
比較例7	0.55	44.2	6.0	6.8	0.06
比較例8	0.29	48.0	5.1	0.7	0.06

注(1):コーディエライト化原料粉末100質量部に対する添加量

[0070] [表2]

例No.	細孔分布			
	全細孔容積 (cm^3/g)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	細孔分布偏差σ ($\log(\mu m)$)
実施例1	0.33	45	17.6	0.60
実施例2	0.37	48	18.0	0.59
実施例3	0.40	50	17.9	0.58
実施例4	0.55	58	17.6	0.60
実施例5	0.52	57	19.1	0.55
実施例6	0.53	57	19.2	0.54
実施例7	0.55	58	24.0	0.59
実施例8	0.51	56	23.0	0.45
実施例9	0.55	58	20.0	0.53
実施例10	0.51	56	21.0	0.45
実施例11	0.51	56	25.2	0.40
実施例12	0.53	57	23.0	0.59
実施例13	0.40	50	20.2	0.40
実施例14	0.51	56	26.0	0.40
実施例15	0.53	57	25.0	0.40
実施例16	0.52	57	17.0	0.58
実施例17	0.55	58	28.0	0.59
比較例1	0.27	40	18.0	0.62
比較例2	0.56	59	18.1	0.61
比較例3	0.54	57	14.8	0.63
比較例4	0.54	58	19.8	0.68
比較例5	0.51	56	19.8	0.64
比較例6	0.54	58	19.8	0.68
比較例7	0.58	59	19.8	0.68
比較例8	0.38	49	18.2	0.41

[0071] 表2(続き)

例No.	細孔分布		
	10μm未満の細孔容積の割合(%)	50μm超の細孔容積の割合(%)	100μm以上の細孔容積の割合(%)
実施例1	3.3	10	1.0
実施例2	3.3	10	1.0
実施例3	3.5	11	1.5
実施例4	3.5	11	1.5
実施例5	4.5	12	2.0
実施例6	4.5	13	2.5
実施例7	5.8	18	3.0
実施例8	6.0	15	3.5
実施例9	6.0	18	3.0
実施例10	6.0	15	3.5
実施例11	6.0	15	3.5
実施例12	5.8	18	4.0
実施例13	4.0	16	4.0
実施例14	7.0	14	3.0
実施例15	6.5	13	2.8
実施例16	7.0	12	2.0
実施例17	3.0	21	6.0
比較例1	3.5	11	1.0
比較例2	3.5	11	1.0
比較例3	2.5	8	0.5
比較例4	4.5	12	2.0
比較例5	15.0	12	2.0
比較例6	11.0	12	2.0
比較例7	9.0	20	5.0
比較例8	3.0	9.0	3.0

[0072] 表2(続き)

例No.	評価結果		
	熱膨張係数 ($\times 10^{-7}$/℃)	煤捕集圧損	A軸強度
実施例1	8.0	△	△
実施例2	8.0	△	△
実施例3	8.0	△	△
実施例4	8.0	△	△
実施例5	7.0	○	△
実施例6	7.0	○	△
実施例7	7.0	△	△
実施例8	7.0	◎	◎
実施例9	8.0	○	◎
実施例10	8.0	◎	◎
実施例11	8.0	◎	◎
実施例12	8.0	○	○
実施例13	6.0	△	◎
実施例14	10.0	◎	○
実施例15	12.0	△	◎
実施例16	8.0	△	○
実施例17	8.0	○	△
比較例1	7.0	×	△
比較例2	7.0	×	△
比較例3	7.0	×	×
比較例4	7.0	×	×
比較例5	7.0	×	△
比較例6	7.0	×	×
比較例7	7.0	×	×
比較例8	6.0	×	○

[0073] 表1及び2より、本発明の実施例1～17のセラミックハニカムフィルタは、低圧力損失で高い強度を有し、熱膨張係数が12×10^{-7}/℃以下であることがわかる。特に球状シリカ粉末を13～18質量%含有し、シリカ粒子のモード径M50と造孔材粒子のモード径m50の差の絶対値｜M50-m50｜が6以下である実施例8～12及び14のセラミックハニカムフィルタは、優れた低圧力損失特性と高い強度を有していることがわかる。一方、比較例1～8のセラミックハニカムフィルタでは、低圧力損失及び高強度が両立できないことがわかる。

請求の範囲

[1] 多孔質の隔壁で仕切られた多数の流路を有するハニカム構造体と、前記流路の排気ガス流入側又は排気ガス流出側に交互に設けられた封止部とを有し、前記多孔質隔壁に排気ガスを通過させ、排気ガス中に含まれる微粒子を除去するコージェライト質セラミックハニカムフィルタであって、前記多孔質隔壁の気孔率が45～58%、平均細孔径が15～30μm、細孔径50μmを超える細孔容積が全細孔容積の10%を超え25%以下、細孔径100μm以上の細孔容積が全細孔容積の1～8%、細孔径10μm未満の細孔容積が全細孔容積の3～10%であり、かつ細孔分布偏差σ[ただし、σ＝log(D20)-log(D80)であり、D20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(μm)を示し、D80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(μm)を示す。D80＜D20である。]が0.6以下であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタ。

[2] 請求項1に記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタにおいて、前記累積細孔容積は水銀圧入法で測定された値であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタ。

[3] 請求項1又は2に記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタにおいて、前記セラミックハニカム構造体のA軸強度が4 MPa以上であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタ。

[4] シリカを含むコージェライト化原料及び造孔材を含む坏土を所定の成形体に押出成形し、所定の流路を目封止してセラミックハニカムフィルタを製造する方法であって、前記シリカは前記コージェライト化原料中に10～20質量%含有し、前記シリカ粒子はモード径30～70μm、粒子径200μm以上の粒子が1%以下であり、粒子径100μm以上の粒子が2～10%であり、粒子径20μm以下の粒子が2～10%であり、粒度分布偏差SD[ただし、SD＝log(d80)-log(d20)であり、d20は、粒径と累積体積(特定の粒子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において、20%の累積体積に相当する粒子径(μm)を示し、d80は同じく80%の累積体積に相当する粒子径(μm)を示す。なおd20＜d80である。]が0.5以下であることを特徴とするコー

ジェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

[5] 請求項4に記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記造孔材は前記コージェライト化原料に対して1～10%含有し、前記造孔材粒子はモード径30～70μm、粒度分布偏差SDが0.5以下であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

[6] 請求項4又は5に記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記シリカ粒子のモード径M50と前記造孔材粒子のモード径m50の差の絶対値｜M50-m50｜が15μm以下であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

[7] 請求項4～6のいずれかに記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記シリカ粒子の粒度分布偏差をSD_1、造孔材粒子の粒度分布偏差をSD_2としたとき、SD_1-SD_2が0.3以下であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

[8] 請求項4～7のいずれかに記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記シリカの真球度が0.6以上であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

補正された請求の範囲

［2009年2月10日（10.02.2009）国際事務局受理］

ジェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

[5] （補正後）請求項4に記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記造孔材は前記コージェライト化原料に対して1～6%含有し、前記造孔材粒子はモード径30～70μm、粒度分布偏差SDが0.5以下であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

[6] 請求項4又は5に記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記シリカ粒子のモード径M50と前記造孔材粒子のモード径m50の差の絶対値｜M50-m50｜が15μm以下であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

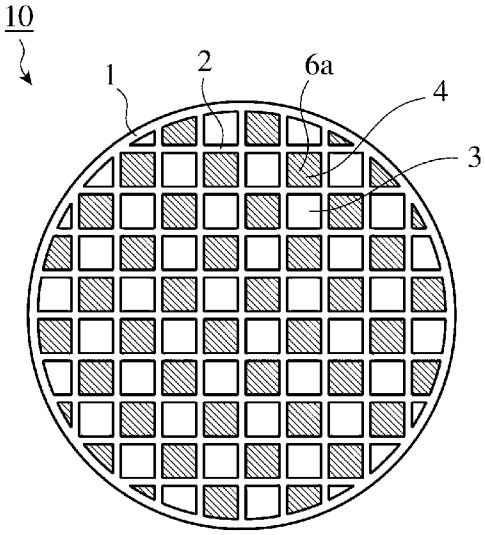
[7] 請求項4～6のいずれかに記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記シリカ粒子の粒度分布偏差をSD_1、造孔材粒子の粒度分布偏差をSD_2としたとき、SD_1-SD_2が0.3以下であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

[8] 請求項4～7のいずれかに記載のコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法において、前記シリカの真球度が0.6以上であることを特徴とするコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法。

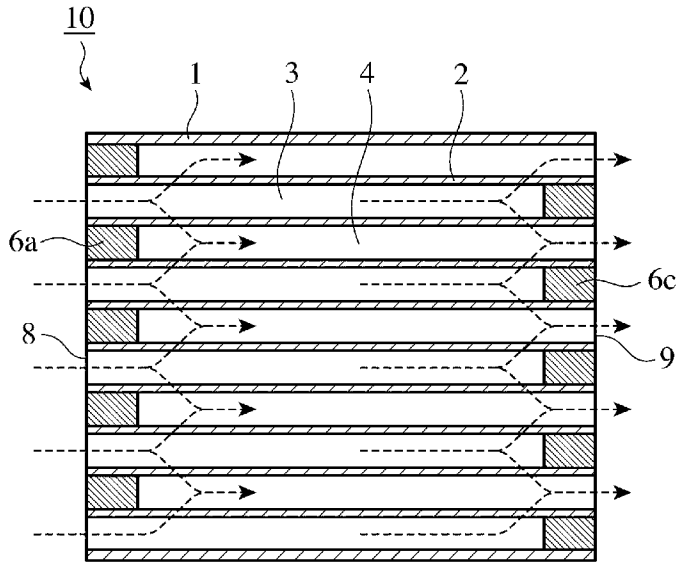
条約第19条(1)に基づく説明書

(1) 請求の範囲第5項は、本発明のコージェライト質セラミックハニカムフィルタの製造方法において造孔材の含有量の規定を「1～10%」から「1～6%」に変更したものです。

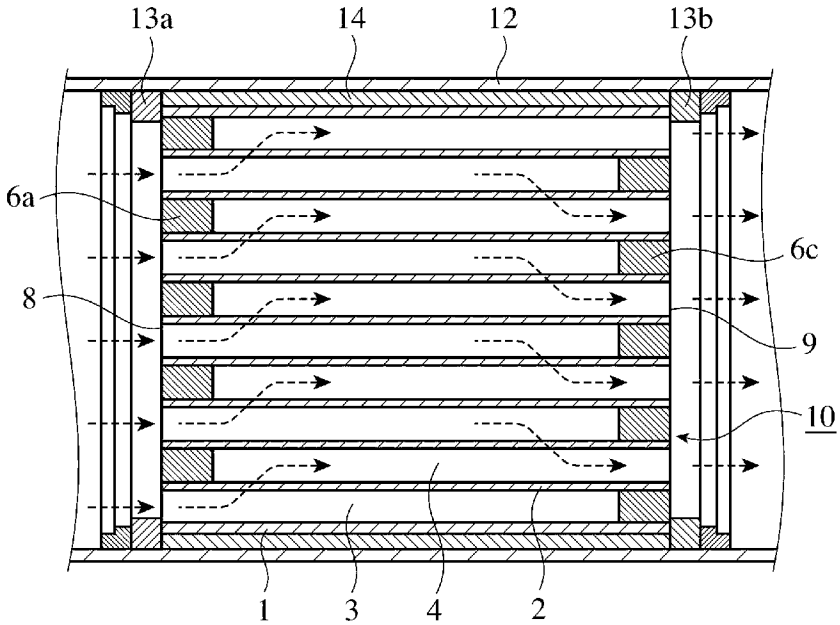
[図1(a)]



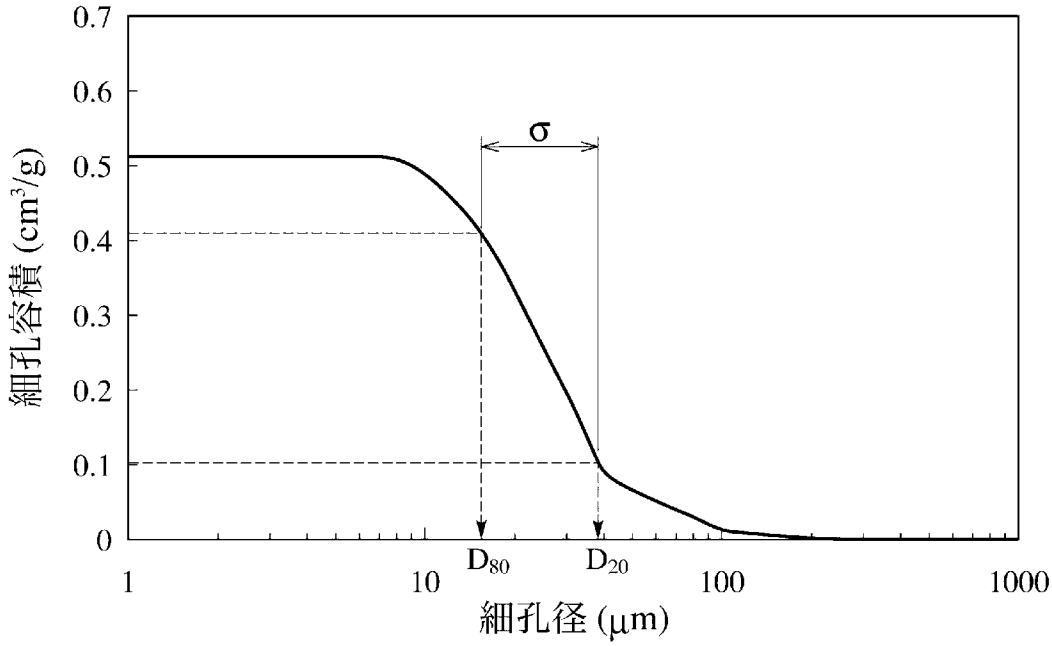
[図1(b)]



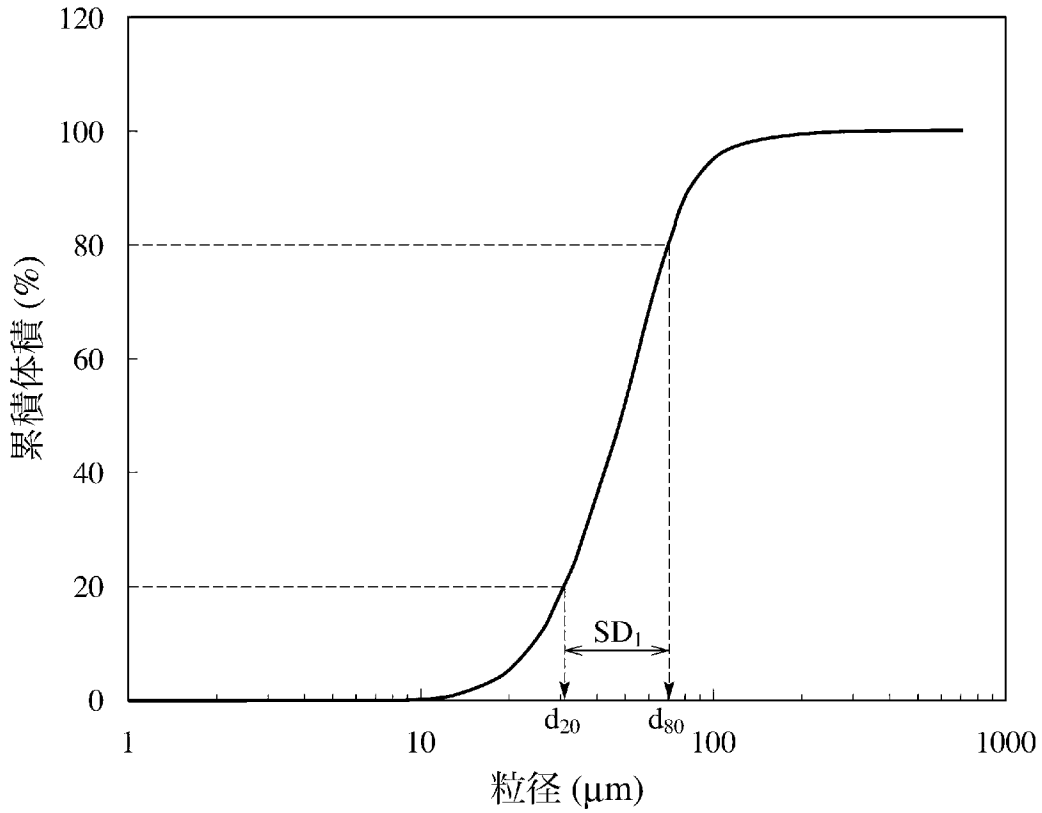
[図2]



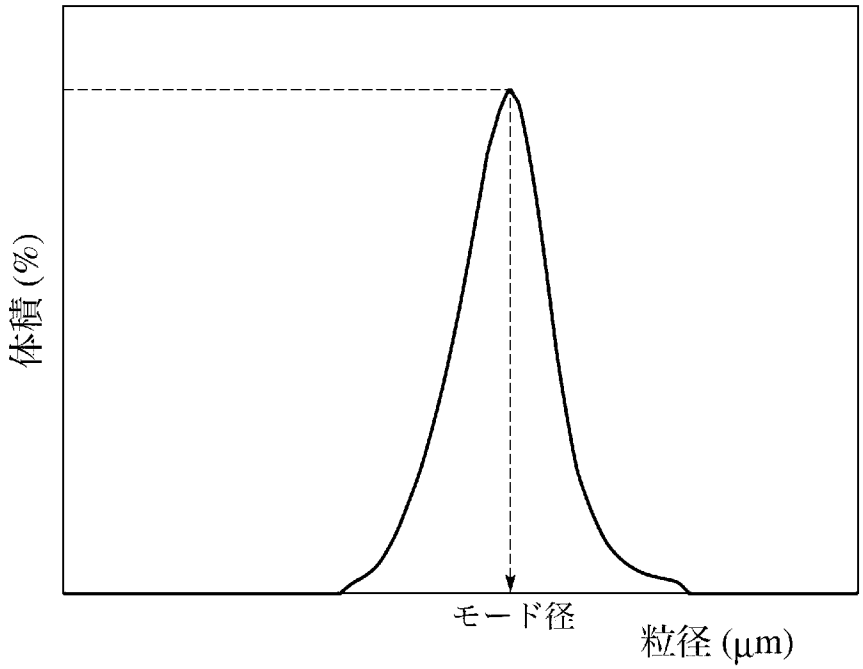
[図3]


0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
σ
細孔容積 (cm³/g)
D80
D20
1
10
100
1000
細孔径 (μm)

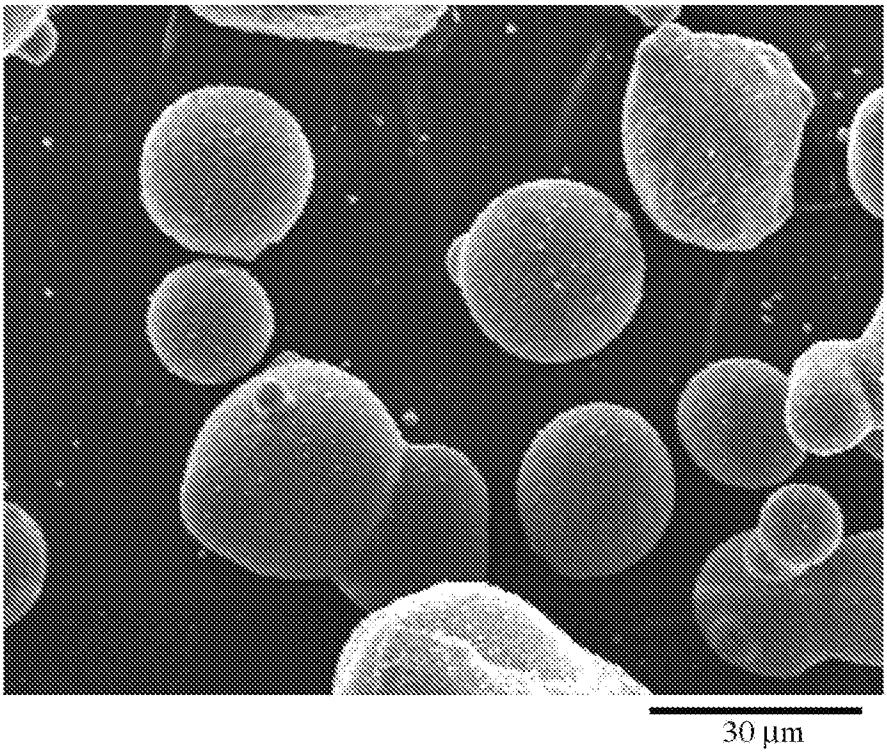
[図4]


120
100
80
60
40
20
0
累積体積 (%)
SD1
d20
d80
1
10
100
1000
粒径 (μm)

[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/068605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D39/20(2006.01)i, *C04B38/06*(2006.01)i, *F01N3/02*(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)
B01D39/20, C04B38/06, F01N3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-219319 A (NGK Insulators, Ltd.), 06 August, 2002 (06.08.02), Par. Nos. [0076] to [0080]; table 3 & US 2003/0041574 A1 & EP 1342494 A1 & WO 2002/041972 A1 & AU 9234501 A & BR 107762 A & CA 2396846 A & CN 1419469 A	1-3 4-8
Y	WO 2005/090263 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 29 September, 2005 (29.09.05), Par. Nos. [0005], [0010], [0034], [0044] to [0054], [0067], [0101] & US 2007/0225149 A1 & WO 2005/090263 A1 & DE 112005000638 T & CN 1934056 A	4-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26 November, 2008 (26.11.08)	09 December, 2008 (09.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/068605

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 2005-324154 A (Hitachi Metals, Ltd.), 24 November, 2005 (24.11.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2005-296936 A (Hitachi Metals, Ltd.), 27 October, 2005 (27.10.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2007-45686 A (NGK Insulators, Ltd.), 22 February, 2007 (22.02.07), Full text; all drawings & US 2007/0045909 A1	1-8
A	JP 2006-95352 A (NGK Insulators, Ltd.), 13 April, 2006 (13.04.06), Full text; all drawings & US 2006/0107641 A1 & EP 1640054 A2	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６８６０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D39/20(2006.01)i, C04B38/06(2006.01)i, F01N3/02(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.　B01D39/20, C04B38/06, F01N3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-219319 A（日本碍子株式会社）2002.08.06,【００７６】～【００８０】、表３ & US 2003/0041574 A1 & EP 1342494 A1 & WO 2002/041972 A1 & AU 9234501 A & BR 107762 A & CA 2396846 A & CN 1419469 A	１－３ ４－８
Y	WO 2005/090263 A1（日本碍子株式会社）2005.09.29,【０００５】、【００１０】、【００３４】、【００４４】～【００５４】、【００６７】、【０１０１】 & US 2007/0225149 A1 & WO 2005/090263 A1 & DE 112005000638 T & CN 1934056 A	４－８

☑　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 ２６．１１．２００８	国際調査報告の発送日 ０９．１２．２００８
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）　４Ｑ　４１５７ 三崎　仁 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

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 2005-324154 A (日立金属株式会社) 2005.11.24, 全文、全図（ファミリーなし）	１－８
Ａ	JP 2005-296936 A (日立金属株式会社) 2005.10.27, 全文、全図（ファミリーなし）	１－８
Ａ	JP 2007-45686 A (日本碍子株式会社) 2007.02.22, 全文、全図 & US 2007/0045909 A1	１－８
Ａ	JP 2006-95352 A (日本碍子株式会社) 2006.04.13, 全文、全図 & US 2006/0107641 A1 & EP 1640054 A2	１－８