

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4094830号
(P4094830)

(45) 発行日 平成20年6月4日(2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日(2008.3.14)

(51) Int.Cl.	F I
BO1D 39/20 (2006.01)	BO1D 39/20 D
FO1N 3/02 (2006.01)	FO1N 3/02 3O1D
CO4B 35/195 (2006.01)	CO4B 35/16 A
CO4B 38/00 (2006.01)	CO4B 38/00 3O3Z
CO4B 38/06 (2006.01)	CO4B 38/00 3O4Z
請求項の数 12 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2001-190404 (P2001-190404)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成13年6月22日(2001.6.22)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2002-219319 (P2002-219319A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成14年8月6日(2002.8.6)	(74) 代理人	100088616
審査請求日	平成15年1月27日(2003.1.27)		弁理士 渡邊 一平
(31) 優先権主張番号	特願2000-357305 (P2000-357305)	(72) 発明者	野口 康
(32) 優先日	平成12年11月24日(2000.11.24)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	西 英明
			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
		(72) 発明者	末信 宏之
			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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターであって、

該ハニカムフィルターの気孔率が、50～75%であり、

前記細孔分布が、細孔径10μm未満の細孔容積：全細孔容積の15%以下、細孔径10～50μmの細孔容積：全細孔容積の75%以上、細孔径50μmを超える細孔容積：全細孔容積の10%以下、であることを特徴とする多孔質ハニカムフィルター。

【請求項2】

ハニカムフィルターの気孔率が、65～75%である請求項1に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【請求項3】

ハニカムフィルターの40～800における熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6} /$ 以下である請求項1又は2に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【請求項4】

コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる請求項1に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法であって、

前記コーディエライト化原料が、カオリンを、0～10質量%以下で含有し、かつカオリン及びタルク以外のシリカ(SiO₂)源成分を、粒径75μm以上の粉末が1質量%以下で含有する粒径分布としたことを特徴とする多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

10

20

【請求項 5】

前記コーディエライト化原料が、前記カオリンを、1～10質量%で含有する請求項4に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項 6】

前記カオリン及び前記タルク以外のシリカ(SiO_2)源成分が、石英、又は溶融シリカの少なくとも一種を含有するものである請求項4又は5に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項 7】

前記コーディエライト化原料が、アルミナ(Al_2O_3)源成分として、酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムの少なくとも一種を含有する請求項4～6のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

10

【請求項 8】

前記アルミナ(Al_2O_3)源成分として、粒径1～10 μm の水酸化アルミニウムを15～45質量%含有する請求項7に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項 9】

前記アルミナ(Al_2O_3)源成分として、粒径4～8 μm の酸化アルミニウムを0～20質量%含有する請求項7又は8に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項 10】

前記コーディエライト化原料が、マグネシア(MgO)源成分として、タルクを37～40質量%含有する請求項4～9のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

20

【請求項 11】

前記タルクの粒径が、5～40 μm である請求項10に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【請求項 12】

該セラミックス原料が、該コーディエライト化原料100重量部に対して、発泡樹脂を1～4重量部含有する請求項4～11のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、微粒子(パーティキュレート)等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、排ガス中の微粒子を除去する装置として、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造を有し、排ガス流入側端面から流入した排ガスを、強制的に各貫通孔間の隔壁(複数の細孔を有する)を通過させ、排ガス中の微粒子を捕集、除去する多孔質ハニカムフィルターが用いられている。

40

【0003】

この多孔質ハニカムフィルターでは、排ガス中の微粒子の粒径との関係で、各貫通孔間の隔壁に形成される細孔の孔径をどの程度とするかにより捕集効率、圧力損失等の性能が異なってくる為、細孔分布を制御することが要求されている。

【0004】

従来、多孔質ハニカムフィルターとしては、耐熱性に優れるコーディエライト製又は炭化ケイ素製のものが多く用いられており、細孔径の制御が容易である炭化ケイ素製の多孔質ハニカムフィルターについては、細孔径の平均値が1～15 μm で、細孔分布が標準偏差

50

(SD)0.20以下と極めて狭い範囲で細孔径を制御したものが開示されている(特開平5-23512号公報)。

【0005】

他方、細孔の孔径を制御したコーディエライト製のハニカムフィルターとしては、カオリンと酸化アルミニウムをコーディエライト化原料に含有させないことにより気孔率を向上させるとともに、粒径を特定範囲で制御した水酸化アルミニウム(粒径が0.5~3 μ mの粉末と粒径が5~15 μ mの粉末とが水酸化アルミニウム全体の50~100%を占める)と、溶融シリカ(平均粒径が30~100 μ m)と、タルクからなるコーディエライト化原料に、所定の有機発泡剤又は可燃性物質を添加した原料を用いる製造方法により得られた、平均孔径が25~40 μ mのハニカムフィルターが開示されている(特開平9-77573号公報)。

10

【0006】

しかし、このハニカムフィルターでは、細孔径を主に水酸化アルミニウムと、有機発泡剤又は可燃性物質により制御する為、平均細孔径は制御できても細孔分布を所望の狭い範囲とすることは不可能であった。また、水酸化アルミニウムを粗粒化する為、熱膨張係数が増大するという問題も有していた。

【0007】

これに対して、タルク、シリカ、アルミナ、カオリンの各成分を特定の粒径の粉末とし、特定の含有率で混合したコーディエライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを添加した原料を用いる製造方法により得られた、細孔分布が、それぞれ 1 細孔径2 μ m以下の細孔が全細孔中7容積%以下、 2 細孔径100 μ m以上の細孔が全細孔中10容積%以下、のハニカムフィルターが開示されている(特許第2578176号公報、特許第2726616号公報)。

20

【0008】

しかし、これらのハニカムフィルターでは、各成分毎に細孔径を制御する容易性が異なる点について特に考慮されていない為、細孔分布の下限又は上限を制御するのが限界であり、細孔分布を所望の狭い範囲とすることは不可能であった。

【0009】

これらに対して、タルク、シリカ、アルミナ、カオリンの各成分毎に細孔径を制御する容易性が異なる点に着目して、タルクとシリカの両成分について、粒径150 μ m以上の粉末を原料全体で3質量%以下とし、かつ粒径45 μ m以下の粉末を25質量%以下に調整したコーディエライト化原料を用いる製造方法により得られた、細孔径10~50 μ mの細孔が全細孔中52.0~74.1容積%を占めるハニカムフィルターが提案されている(特公平7-38930号公報)。

30

【0010】

このハニカムフィルターは、細孔径を10~50 μ mの狭い範囲に制御することをコーディエライト製のハニカムフィルターで初めて達成するものであり、前述した種々のコーディエライト製ハニカムフィルターに比べ、捕集効率を向上することができるとともに、目詰まりの防止により圧力損失の増大を防止することができるものである。また、タルクの粒径を小さくすることで、熱膨張係数を小さくすることができるものである。

40

【0011】

しかし、近年、排ガス中の微粒子は、ディーゼルエンジンの改良(高圧燃料噴射、コモンレール等が採用されている。)により、排出量の低減化とともに微粒子が小径化、均一化している(微粒子の粒径は、殆ど、略1 μ mである。)ことから、細孔径を極めて高度に制御したハニカムフィルターが強く要望されている。

【0012】

これに対して、このハニカムフィルターでは、コーディエライト化原料におけるカオリンが10 μ m以下の細孔の形成に深く関与することについて全く意図せずに製造されていたことから、細孔径10~50 μ mの細孔を75.0容積%以上の高率で形成することができず、このような近年の要望に応じることができないものではなかった。

50

【 0 0 1 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、微粒子（パティキュレート）等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 4 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、コーディライト化原料のシリカ成分の粒径を制御するとともに、カオリンを低濃度化することにより、細孔径分布を所望の範囲で高度に制御できることを知見し、本発明を完成させた。

10

【 0 0 1 5 】

即ち、本発明によれば、細孔径分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなる多孔質ハニカムフィルターであって、ハニカムフィルターの気孔率が、50～75%であり、細孔径分布が、細孔径10μm未満の細孔容積：全細孔容積の15%以下、細孔径10～50μmの細孔容積：全細孔容積の75%以上、細孔径50μmを超える細孔容積：全細孔容積の10%以下、であることを特徴とする多孔質ハニカムフィルターが提供される。

【 0 0 1 6 】

本発明のハニカムフィルターにおいては、ハニカムフィルターの気孔率が65～75%であることがより好ましく、68～75%であることが特に好ましい。また、ハニカムフィルターの40～800における熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6}/$ 以下であることが好ましい。

20

【 0 0 1 7 】

また、本発明によれば、コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる上記特性を有する多孔質ハニカムフィルターの製造方法であって、コーディエライト化原料が、カオリンを、10質量%以下で含有し、かつカオリン及びタルク以外のシリカ（ SiO_2 ）源成分を、粒径75μm以上の粉末が1質量%以下で含有する粒径分布としたことを特徴とする多孔質ハニカムフィルターの製造方法が提供される。

30

【 0 0 1 8 】

本発明のハニカムフィルターの製造方法においては、特開平9-77573号公報に記載の製造方法と異なり、カオリンを、1～10質量%の割合で含有させることができる。

【 0 0 1 9 】

また、カオリン及びタルク以外のシリカ（ SiO_2 ）源成分は、石英、又は溶融シリカの少なくとも一種を含有したものが好ましい。

【 0 0 2 0 】

また、コーディエライト化原料は、アルミナ（ Al_2O_3 ）源成分として、酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムの少なくとも一種を含有したものが好ましい。この際、アルミナ（ Al_2O_3 ）源成分として、粒径1～10μmの水酸化アルミニウムを15～45質量%含有するか、粒径4～8μmの酸化アルミニウムを0～20質量%含有することが好ましい。

40

【 0 0 2 1 】

また、コーディエライト化原料は、マグネシア（ MgO ）源成分として、タルクを37～40質量%含有することが好ましく、この際、タルクの粒径は、5～40μmであることが好ましい。

また、セラミックス原料として、コーディエライト化原料100重量部に対して、発泡樹脂を1～4重量部含有させたものを用いることも好ましい。

【 0 0 2 2 】

【 発明の実施の形態 】

50

以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

1. 多孔質ハニカムフィルター

本発明の多孔質ハニカムフィルターは、細孔分布を特定の範囲に高度に制御したコーディエライトを主結晶相とする多孔質ハニカムフィルターである。

以下、具体的に説明する。

【0023】

本発明の多孔質ハニカムフィルターは、コーディエライトを主結晶とするものであるが、コーディエライトは、配向、無配向、結晶質、結晶質等のいずれでもよい。

【0024】

また、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、チタニア等の他の結晶相を含有するものであってもよい。

10

尚、これら結晶相は、1種単独又は2種以上を同時に含有するものであってもよい。

【0025】

本発明の多孔質ハニカムフィルターにおける細孔分布は、細孔径10 μ m未満の細孔容積が全細孔容積の15%以下、細孔径10~50 μ mの細孔容積が全細孔容積の75~100%、細孔径50 μ mを超える細孔容積が全細孔容積の10%以下である。

【0026】

細孔径10~50 μ mの細孔容積が全細孔容積の75%未満となつて、細孔径10 μ m未満の細孔容積が全細孔容積の15%を超えると、細孔の目詰まりにより圧力損失の増大を生じてしまい、また、フィルターに触媒を付ける場合に、触媒による細孔の目詰まりによって圧力損失の増大を生じてしまう。一方、細孔径10~50 μ mの細孔容積が全細孔容積の75%未満となつて、細孔径50 μ mを超える細孔容積が全細孔容積の10%を超えると、パティキュレートの捕集効率が低下してしまう。

20

【0027】

特に、近年のディーゼルエンジンの改良に伴いパティキュレートが径小化、均一化していることから、細孔径10~50 μ mの細孔容積が全細孔容積の75%以上と高効率化しなければ、このようなディーゼルエンジンの改良に対応してパティキュレートの捕集効率を向上させることが困難になる。

【0028】

本発明のハニカムフィルターは、圧力損失の低減化及び捕集効率の向上という点から、気孔率が50~75%であることが好ましく、気孔率が65~75%であることがより好ましく、気孔率が68~75%であることが特に好ましい。また、高温使用時における耐熱衝撃性の向上という点から、40~800における熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/$ 以下であることが好ましい。

30

【0029】

本発明のハニカムフィルターは、通常、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造を有するものであるが、ハニカムフィルターの形状について特に制限はなく、例えば、端面の形状が真円又は楕円の円柱、端面の形状が三角、四角等の多角形である角柱、これらの円柱、角柱の側面がくの字に湾曲した形状等いずれでもよい。また、貫通孔の形状についても特に制限はなく、例えば、断面形状が四角、八角等の多角形、真円、楕円等いずれでもよい。

40

【0030】

尚、本発明の多孔質ハニカムフィルターは、次ぎに述べる方法等で製造することができる。

【0031】

2. 多孔質ハニカムフィルターの製造方法

本発明の多孔質ハニカムフィルターの製造方法は、コーディエライト化原料を主原料とするセラミックス原料を用いる多孔質ハニカムフィルターを製造する方法であつて、コーディエライト化原料中の特定成分の含有率及び粒径を特定の範囲に制御するものである。

50

以下、具体的に説明する。

【0032】

本発明に用いられるコーディエライト化原料は、カオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分を、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粉末が 1 質量% 以下、好ましくは 0.5 質量% 以下の粒径分布としたものである。

【0033】

これにより、細孔径 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の狭い範囲の細孔を極めて高率で形成することができ、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のないハニカムフィルターを製造することができる。

【0034】

即ち、本発明は、コーディエライト化原料中のカオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分が、他の成分と異なり、成分粒径に略対応した細孔径の細孔を形成することができること、及び細孔径 $10 \mu\text{m}$ 以下の細孔の形成に殆ど関与しないことに着目し、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粗粒粉末をカットすることにより、細孔径 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の狭い範囲の細孔を極めて高率で形成できることを見出したものである。

【0035】

カオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分としては、石英、熔融シリカ、ムライト等を挙げることができるが、中でも、焼成時に高温まで安定して存在し、細孔径の制御が容易である点で、石英、熔融シリカの少なくとも一種を含有するものが好ましい。

【0036】

このシリカ (SiO_2) 源成分は、コーディエライト化原料中、15 ~ 20 質量% 含有させるのが好ましい。また、不純物として Na_2O 、 K_2O 等を含有してもよいが、これら不純物の含有率は、熱膨張係数の増大を防止することができる点で、シリカ (SiO_2) 源成分中、合計で 0.01 質量% 以下であることが好ましい。

【0037】

本発明で用いられるコーディエライト化原料は、更に、カオリンを 10 質量% 以下の含有率とするものである。

【0038】

カオリンが 10 質量% を超えて含有すると、細孔径 $10 \mu\text{m}$ 未満の細孔の形成を抑制できない為、前述したカオリン及びタルク以外のシリカ (SiO_2) 源成分の粒径を制御しても細孔径 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の細孔容積を全細孔容積の 75% 以上とすることが不可能となる。

【0039】

即ち、本発明は、前述したシリカ (SiO_2) 源成分の粒度分布の制御に加え、コーディエライト化原料中のカオリンが、主に細孔径 $10 \mu\text{m}$ 未満の細孔の形成に関与していることに着目し、カオリンの含有率を 10 質量% 以下の低率とすることにより、細孔径 $10 \mu\text{m}$ 未満の細孔の形成を殆ど抑制できることを見出したものである。

【0040】

尚、本発明は、細孔分布の制御という点からカオリンの含有率を抑制する為、特開平 9 - 77573 号公報に記載の製造方法と異なり、1 ~ 10 質量% の範囲で含有させてもよい。

【0041】

また、カオリンは、不純物として雲母、石英等を含有してもよいが、これら不純物の含有率は、熱膨張係数の増大を防止することができる点、2 質量% 以下であることが好ましい。

【0042】

本発明に用いられるコーディエライト化原料は、コーディエライト結晶の理論組成となるように各成分を配合する為、上述したシリカ (SiO_2) 源成分及びカオリン以外に、例えば、タルク等のマグネシア (MgO) 源成分、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミナ (Al_2O_3) 源成分等を配合する必要がある。

10

20

30

40

50

【0043】

アルミナ (Al_2O_3) 源成分としては、不純物が少ないという点で酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウムのいずれか一種又はこれら両方を含有するものが好ましく、中でも水酸化アルミニウムを含有するものが好ましい。

【0044】

また、アルミナ (Al_2O_3) 源原料の粒径は、熱膨張係数を低くすることができるとともに、前述したシリカ (SiO_2) 源成分の粒径分布による孔径分布の制御を精密に行うことができる点で、水酸化アルミニウムの場合は $1 \sim 10 \mu m$ が好ましく、酸化アルミニウムの場合は $4 \sim 8 \mu m$ が好ましい。

【0045】

また、アルミナ (Al_2O_3) 源原料は、コーディエライト化原料中、水酸化アルミニウムは $15 \sim 45$ 質量% 含有させることが好ましく、酸化アルミニウムは $0 \sim 20$ 質量% 含有させることが好ましい。

【0046】

マグネシア (MgO) 源成分としては、例えば、タルク、マグネサイト等を挙げることができ、中でも、タルクが好ましい。タルクは、コーディエライト化原料中 $37 \sim 40$ 質量% 含有させることが好ましく、タルクの粒径は、熱膨張係数を低くする点から $5 \sim 40 \mu m$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu m$ がより好ましい。

【0047】

また、本発明に用いるタルク等のマグネシア (MgO) 源成分は、不純物として Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等を含有してもよい。

【0048】

但し、 Fe_2O_3 の含有率は、マグネシア (MgO) 源成分中、 $0.1 \sim 2.5$ 質量% とするのが好ましい。この範囲の含有率であれば、熱膨張係数を低くすることができるとともに、高い気孔率を得ることができる。

【0049】

また、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O の含有率は、熱膨張係数を低くするという点から、マグネシア (MgO) 源成分中、これら合計で 0.35 質量% 以下とすることが好ましい。

【0050】

本発明の製造方法では、更に気孔率を増大させることにより、捕集効率を向上させ、かつ圧力損失を低減することができる点で、コーディエライト化原料に、添加剤として、気孔を形成する為の造孔剤等を含有させることが好ましい。

【0051】

造孔剤としては、例えば、アクリル系マイクロカプセル等の発泡樹脂、グラファイト、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を挙げることができるが、中でも、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂が好ましい。

【0052】

アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂は、中空であることから少量で高気孔率のハニカムフィルターを得ることができ、焼成工程での造孔材の発熱を抑える事ができるため、造孔材を添加して高気孔率のハニカムフィルターとする場合でも、焼成工程での発熱が少なく、熱応力の発生を低減することができる。

【0053】

もっとも、発泡樹脂を多量に添加すると、得られるハニカムフィルターの気孔率が極めて大きくなる反面、強度が低下して、キャニング等の際に、損傷し易くなるので、コーディエライト化原料 100 重量部に対して、 $1.0 \sim 4.0$ 重量部含有させることが好ましく、 $1.5 \sim 3.0$ 重量部含有させることがより好ましい。

【0054】

本発明においては、必要に応じて、この他の添加剤を含有させることができ、例えば、バインダー、媒液への分散を促進するための分散剤等を含有させてもよい。

10

20

30

40

50

【0055】

また、バインダーとしては、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挙げることができ、分散剤としては、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挙げることができる。

なお、以上述べた各添加剤は、目的に応じて1種単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0056】

本発明においては、コーディエライト化原料中の特定成分の含有率及び粒径を特定の範囲に制御すること以外について特に制限はなく、例えば、以下に示す製造工程でハニカムフィルターを製造することができる。

10

【0057】

まず、上述したコーディエライト化原料100重量部に対して、バインダー3～5重量部、造孔剤2～40重量部、分散剤0.5～2重量部、水10～40重量部を投入後、混練し、可塑性とする。

【0058】

次いで、可塑性原料の成形は、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法、セラミックス原料を円柱状に成形後貫通孔を形成する方法等を行うことができ、中でも、連続成形が容易であるとともに、コーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法を行うことが好ましい。

20

【0059】

次いで、生成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等を行うことができ、中でも、全体を迅速か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た乾燥工程を行うことが好ましい。

【0060】

最後に、乾燥成形体の焼成は、乾燥成形体の大きさにもよるが、通常、1410～1440の温度で、3～7時間焼成することが好ましい。また、乾燥工程と焼成工程を連続して行ってもよい。

【0061】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

30

【0062】

1. 評価方法

後述する実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターについて以下に示す方法で評価を行った。

【0063】

(1) 細孔分布、細孔の平均孔径

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで細孔分布、平均孔径を測定した。

40

【0064】

(2) 気孔率

コーディエライトの真比重を2.52 g / c cとし、全細孔容積から、気孔率を計算した。

【0065】

(3) 捕集効率

ストージェネレーターにより煤を発生させた排ガスを、各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターに、一定時間(2分)通過させ、フィルター通過後排ガスに含まれる煤を濾紙で捕集し、煤の重量(W¹)を測定した。また、同じ時間、煤を発生させた排ガス

50

を、フィルターを通過させずに濾紙で捕集し、煤の重量 (W^2) を測定した。次いで、得られた各重量 (W^1) (W^2) を以下に示す式 (1) に代入して捕集効率を求めた。

【0066】

【数1】

$$(W^2 - W^1) / (W^2) \times 100 \dots (1)$$

【0067】

(4) スート捕集圧損

まず、各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターの両端面に、内径 130 mm のリングを圧接し、このリングを介して、スートジェネレーターで発生させたスートを、ハニカムフィルターの 130 mm の範囲内に流入し、10 g のスートを捕集させた。次いで、ハニカムフィルターがスートを捕集した状態で、 $2.27 \text{ Nm}^3/\text{min}$ の空気を流し、フィルター前後の圧力差を測定して、スートを捕集した状態での圧力損失を評価した。

【0068】

2. 実施例、及び比較例

実施例 1

表 1 に示す平均粒径及び粒径分布のタルク (平均粒径: $20 \mu\text{m}$ 、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粉末: 4 質量%)、熔融シリカ B (平均粒径: $35 \mu\text{m}$ 、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粉末: 0.5 質量%)、水酸化アルミニウム (平均粒径: $2 \mu\text{m}$ 、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粉末: 0 質量%) を、表 2 に示すように、タルク 37 質量%、熔融シリカ B 19 質量%、水酸化アルミニウム 44 質量% の割合で混合してコーディエライト化原料を調整した。

【0069】

次いで、表 2 に示すように、このコーディエライト化原料 100 重量部に対して、グラファイト 20 重量部、ポリエチレンテレフタレート 7 重量部、ポリメタクリル酸メチル 7 重量部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース 4 重量部、ラウリン酸カリ石鹸 0.5 重量部、水 30 重量部を投入、混練して可塑性とし、この可塑性の原料を、真空土練機でシリンダー状の坯土を成形し、押出し成形機に投入してハニカム状に成形した。

【0070】

次いで、得られた成形体を、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た。

【0071】

次いで、このハニカム状の乾燥体における貫通孔を、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で、貫通孔が開く両端面で互い違いに目封じした。

【0072】

最後に、1420、4 時間、焼成して、サイズ: $144 \text{ mm} \times L 152 \text{ mm}$ 、隔壁厚さ: $300 \mu\text{m}$ 、セル数: $300 \text{ セル}/\text{inch}^2$ のハニカムフィルターを得た。

【0073】

実施例 2

実施例 1 において、熔融シリカ B (平均粒径: $35 \mu\text{m}$ 、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粉末: 0.5 質量%) に代え、石英 B (平均粒径: $19 \mu\text{m}$ 、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粉末: 0.3 質量%) を混合したこと以外は、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0074】

比較例 1

実施例 1 において、熔融シリカ B (平均粒径: $35 \mu\text{m}$ 、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粉末: 0.5 質量%) に代え、熔融シリカ A (平均粒径: $40 \mu\text{m}$ 、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粉末: 6 質量%) を混合したこと以外は、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0075】

実施例 3

実施例 1 において、表 1 に示す平均粒径及び粒径分布のタルク (平均粒径: $20 \mu\text{m}$ 、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上の粉末: 4 質量%)、カオリン (平均粒径: $10 \mu\text{m}$ 、粒径 $75 \mu\text{m}$ 以上

の粉末：2質量%）、石英D（平均粒径：5 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.1質量%）、酸化アルミニウム（平均粒径：6 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.2質量%）水酸化アルミニウム（平均粒径：2 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0質量%）を、表2に示すようにタルク40質量%、カオリン1質量%、石英D21質量%、酸化アルミニウム19質量%、水酸化アルミニウム19質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート10重量部、ポリメタクリル酸メチル10重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0076】

10

実施例4

実施例1において、表1に示す平均粒径及び粒径分布のタルク（平均粒径：20 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：4質量%）、カオリン（平均粒径：10 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：2質量%）、石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量%）、酸化アルミニウム（平均粒径：6 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.2質量%）水酸化アルミニウム（平均粒径：2 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0質量%）を、表2に示すようにタルク40質量%、カオリン3質量%、石英B20質量%、酸化アルミニウム18質量%、水酸化アルミニウム19質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート9重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

20

【0077】

実施例5

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量%）に代え、石英D（平均粒径：5 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.1質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト25重量部、ポリエチレンテレフタレート5重量部、ポリメタクリル酸メチル10重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

30

【0078】

実施例6

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量%）に代え、石英E（平均粒径：10 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.1質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート4重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0079】

実施例7

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量%）に代え、溶融シリカB（平均粒径：35 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.5質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート3重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にしてハニカムフィルターを得た。

40

【0080】

実施例8

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量%）に代え、溶融シリカC（平均粒径：16 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：1質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料

50

100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト10重量部、ポリメタクリル酸メチル17重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にして八ニカムフィルターを得た。

【0081】

比較例2

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量%）に代え、石英A（平均粒径：20 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：8質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート7重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にして八ニカムフィルターを得た。

10

【0082】

比較例3

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量%）に代え、石英C（平均粒径：5 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：3質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート10重量部、ポリメタクリル酸メチル10重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にして八ニカムフィルターを得た。

【0083】

比較例4

実施例4において、表2に示すように、表1に示す石英B（平均粒径：19 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：0.3質量%）に代え、溶融シリカD（平均粒径：70 μ m、粒径75 μ m以上の粉末：39質量%）を混合したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート6重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にして八ニカムフィルターを得た。

20

【0084】

実施例9

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン5質量%、石英B19質量%、酸化アルミニウム17質量%、水酸化アルミニウム19質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート7重量部、ポリメタクリル酸メチル7重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にして八ニカムフィルターを得た。

30

【0085】

実施例10

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン10質量%、石英B17質量%、酸化アルミニウム16質量%、水酸化アルミニウム17質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト10重量部、ポリエチレンテレフタレート8重量部、ポリメタクリル酸メチル15重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にして八ニカムフィルターを得た。

40

【0086】

比較例5

実施例4において、表2に示すように、タルク40質量%、カオリン15質量%、石英B14質量%、酸化アルミニウム15質量%、水酸化アルミニウム16質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料100重量部に対して、造孔剤として、グラファイト20重量部、ポリエチレンテレフタレート4重量部、ポリメタクリル酸メチル9重量部を添加したこと以外は、実施例4と同様にして八ニカムフィルターを得た。

50

【 0 0 8 7 】

比較例 6

実施例 4 において、表 2 に示すように、タルク 4 0 質量%、カオリン 1 9 質量%、石英 B 1 2 質量%、酸化アルミニウム 1 4 質量%、水酸化アルミニウム 1 5 質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 1 0 0 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 2 0 重量部、ポリエチレンテレフタレート 4 重量部、ポリメタクリル酸メチル 7 重量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にして八ニカムフィルターを得た。

【 0 0 8 8 】

実施例 1 1

実施例 1 0 において、表 2 に示すように、コーディエライト化原料に、造孔剤として、グラファイト、ポリエチレンテレフタレート、及びポリメタクリル酸メチルを添加せずに、発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル（商品名：F - 5 0 E、松本油脂製薬株式会社製）を、コーディエライト化原料 1 0 0 重量部に対して 2 . 4 重量部投入したこと以外は、実施例 1 0 と同様にして八ニカムフィルターを得た。

【 0 0 8 9 】

実施例 1 2

実施例 1 0 において、表 2 に示すように、タルク 4 0 質量%、カオリン 0 質量%、石英 D 2 1 質量%、酸化アルミニウム 1 6 質量%、水酸化アルミニウム 2 3 質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、並びに得られたコーディエライト化原料 1 0 0 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 1 0 重量部、ポリエチレンテレフタレート 5 重量部、ポリメタクリル酸メチル 5 重量部、及び発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル 1 . 8 重量部を添加したこと以外は、実施例 1 0 と同様にして八ニカムフィルターを得た。

【 0 0 9 0 】

実施例 1 3

実施例 1 0 において、表 2 に示すように、タルク 4 0 質量%、カオリン 5 質量%、石英 B 1 9 質量%、酸化アルミニウム 1 7 質量%、水酸化アルミニウム 1 9 質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整したこと、及び得られたコーディエライト化原料 1 0 0 重量部に対して、造孔剤として、グラファイト 2 0 重量部、及び発泡樹脂であるアクリル系マイクロカプセル 2 . 8 重量部を添加したこと以外は、実施例 1 0 と同様にして八ニカムフィルターを得た。

【 0 0 9 1 】

3 . 評価

カオリン及びタルク以外のシリカ源成分が、粒径 7 5 μm 以上の粉末 1 . 0 質量%以下の粒径分布を有する実施例 1 ~ 1 3 では、5 0 μm を超える細孔の容積が、全体の細孔容積の 1 0 %以下に制御されている八ニカムフィルターを得ることができ、この八ニカムフィルターでは、8 5 %以上と高い捕集効率を達成することができた。特に、カオリン及びタルク以外のシリカ源成分が、粒径 7 5 μm 以上の粉末を、0 . 1 質量%以下で含有する粒径分布を有する実施例 3、5 では、5 0 μm を超える細孔の容積が、全体の細孔容積の 2 %以下に制御されている八ニカムフィルターを得ることができ、この八ニカムフィルターでは、9 4 %以上と極めて高い捕集効率を達成することができた。

【 0 0 9 2 】

一方、カオリン及びタルク以外のシリカ源成分の粒径分布が、粒径 7 5 μm 以上の粉末を、1 . 0 質量%超過で含有する比較例 1 ~ 4 では、5 0 μm を超える細孔の容積が、全体の細孔容積の 1 0 %を超える八ニカムフィルターが得られ、この八ニカムフィルターでは、7 5 %以下の低い捕集効率となってしまった。

【 0 0 9 3 】

また、カオリンの含有率が、1 0 質量%以下である実施例 1 ~ 1 3 では、1 0 μm 未満の細孔容積が、全体の細孔容積の 1 5 %以下に制御されている八ニカムフィルターを得るこ

10

20

30

40

50

とができた。このフィルターに触媒を付けた場合、触媒による細孔の目詰まりが抑制され、煤捕集時の圧力損失が小さいものと推定される。

【0094】

一方、カオリンの含有率が、10質量%を超える比較例5、6では、10 μ m未満の細孔容積が、全体の細孔容積の15%を超えるハニカムフィルターが得られた。このハニカムフィルターでは、触媒を付けた場合、触媒による細孔の目詰まりにより圧力損失が大きいものと推定される。

【0095】

また、コーディエライト化原料100重量部に対して、発泡剤を1.8~2.8重量部添加した実施例11~13では、気孔率が68~75%であるハニカムフィルターを得ることができ、このハニカムフィルターでは、91%以上と高い捕集効率を達成することができ、しかも、捕集圧損が、8.5(KPa)以下とスート捕集状態での圧力損失が小さかった。

【0096】

なお、実施例12において、発泡樹脂の添加量を3.2重量部に変更してハニカムフィルターを製造したところ、気孔率80%のハニカムフィルターが得られたものの、構造強度の点で、必ずしも十分なものではなかった。

【0097】

【表1】

コーディエライト化原料成分	平均粒径 (μ m)	粒径75 μ m以上の 粉末含有率(質量%)
タルク	20	4
カオリン	10	2
石英A	20	8
石英B	19	0.3
石英C	5	3
石英D	5	0.1
石英E	10	0.1
溶融シリカA	40	6
溶融シリカB	35	0.5
溶融シリカC	16	1
溶融シリカD	70	39
酸化アルミニウム	6	0.2
水酸化アルミニウム	2	0

【0098】

【表2】

No.	コーデイエライト化原料				造孔剤					
	タルク (質量%)	カオリン (質量%)	シリカ 源成分		酸化アルミニウム (質量%)	水酸化アルミニウム (質量%)	グラファイト (質量部)	PET *1 (質量部)	PMM *2 (質量部)	発泡樹脂 *3 (質量部)
			成分	含有率(質量%)						
実施例1	37	0	溶融シリカB	19	0	44	20	7	7	0
実施例2	37	0	石英B	19	0	44	20	7	7	0
実施例3	40	1	石英D	21	19	19	20	10	10	0
実施例4	40	3	石英B	20	18	19	20	9	9	0
実施例5	40	3	石英D	20	18	19	25	5	10	0
実施例6	40	3	石英E	20	18	19	20	4	0	0
実施例7	40	3	溶融シリカB	20	18	19	20	3	9	0
実施例8	40	3	溶融シリカC	20	18	19	10	0	17	0
実施例9	40	5	石英B	19	17	19	20	7	7	0
実施例10	40	10	石英B	17	16	17	10	8	15	0
実施例11	40	10	石英B	17	16	17	0	0	0	2.4
実施例12	40	0	石英D	21	16	23	10	5	5	1.8
実施例13	40	5	石英B	19	17	19	20	0	0	2.8
比較例1	37	0	溶融シリカA	19	0	44	20	7	7	0
比較例2	40	3	石英A	20	18	19	20	7	9	0
比較例3	40	3	石英C	20	18	19	20	10	10	0
比較例4	40	3	溶融シリカD	20	18	19	20	6	7	0
比較例5	40	15	石英B	14	15	16	20	4	9	0
比較例6	40	19	石英B	12	14	15	20	4	7	0

* 1 PET:ホリエチレンテレフタレート
* 2 PMM:ホリメタクリル酸メチル
* 3 発泡樹脂:アクリル系マイクロカプセル

【 0 0 9 9 】
【 第 3 】

10

20

30

40

No.	気孔率 (%)			細孔分布 (%)			平均細孔径 (μm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	捕集圧損 (KPa)	捕集効率 (%)
	$\sim 10\mu\text{m}$	10 $\sim 50\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}\sim$	$\sim 10\mu\text{m}$	10 $\sim 50\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}\sim$				
実施例1	2	89	9	2	89	9	26	0.6	9.4	86
実施例2	2	91	7	2	91	7	22	0.7	8.9	88
実施例3	5	93	2	5	93	2	17	0.6	8.7	94
実施例4	5	88	7	5	88	7	21	0.7	9.0	87
実施例5	10	88	2	10	88	2	16	0.6	8.5	95
実施例6	7	90	3	7	90	3	19	0.6	10.4	93
実施例7	7	85	8	7	85	8	23	0.6	9.9	87
実施例8	13	77	10	13	77	10	20	0.5	10.2	85
実施例9	8	86	6	8	86	6	20	0.7	9.1	89
実施例10	15	80	5	15	80	5	19	0.7	9.2	90
実施例11	15	75	10	15	75	10	21	0.9	8.5	91
実施例12	12	82	6	12	82	6	18	0.9	7.8	98
実施例13	8	82	10	8	82	10	25	1.0	7.4	96
比較例1	2	83	15	2	83	15	28	0.6	9.4	71
比較例2	4	79	17	4	79	17	22	0.7	9.1	68
比較例3	11	77	12	11	77	12	17	0.6	8.7	75
比較例4	5	57	38	5	57	38	33	0.7	10.1	48
比較例5	19	75	6	19	75	6	19	0.7	9.7	90
比較例6	24	70	7	24	70	7	17	0.7	10.2	88

【0100】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法によれば、パテキュレート等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の増大を防止することができ、特に、近年の高圧燃料噴射、コモンレール等を採用したディーゼルエンジンに対応してこれらの特性を発揮することができる多孔質ハニカムフィルター及びその製造方法を提供することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 46/00 (2006.01) C 0 4 B 38/06 B
B 0 1 D 46/00 3 0 2

審査官 中村 泰三

(56)参考文献 特開昭61-129015(JP,A)
特開平03-284313(JP,A)
特開平09-077573(JP,A)
特開平10-156118(JP,A)
特開平07-163822(JP,A)
特開2000-226253(JP,A)
特開2000-302540(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 39/20
C04B 35/195
C04B 38/00
C04B 38/06
F01N 3/02