

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-515859

(P2019-515859A)

(43) 公表日 令和1年6月13日(2019.6.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C04B 38/06 (2006.01)	C04B 38/06	ZABD 4D148
B28B 3/20 (2006.01)	B28B 3/20	E 4G054
B01J 35/04 (2006.01)	B01J 35/04	301K 4G169
B01D 53/94 (2006.01)	B01J 35/04	301M
	B01D 53/94	222
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-548740 (P2018-548740)
 (86) (22) 出願日 平成29年3月17日 (2017. 3. 17)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年11月14日 (2018. 11. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/022859
 (87) 国際公開番号 W02017/161217
 (87) 国際公開日 平成29年9月21日 (2017. 9. 21)
 (31) 優先権主張番号 62/309, 754
 (32) 優先日 平成28年3月17日 (2016. 3. 17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント プ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100123652
 弁理士 坂野 博行
 (74) 代理人 100175042
 弁理士 高橋 秀明
 (72) 発明者 ビール, ダグラス マンロー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 70 ペインテッド ポスト エス オー
 クウッド ドライブ 3026
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高空隙率のセラミックハニカム構造及び製造方法

(57) 【要約】

チャンネルを形成する複数の交差するチャンネル壁を含むウェブ構造を有するセラミックハニカム構造。該セラミックハニカム構造は、約55%以上の全空隙率、約150µm以下の平均チャンネル壁厚、約10µm以上のメジアン細孔径、約0.45以下の d_f (ここで、 $d_f = d_{50} - d_{10}$) / d_{50} である)、及び約6.21MPa (約900psi) 以上の強度 (MOR / CFA) を有する。約10µm以下のメジアン粒径を有するセラミック前駆体バッチ組成物と約10µm以上のメジアン粒径を有する少なくとも1つのデンブ系細孔形成剤とを混合することによる、セラミックハニカム構造の製造方法。該方法もまた、セラミック前駆体バッチ組成物とデンブ系細孔形成剤との混合物を、ウェブ構造を有する未焼成のセラミック構造へと成形する工程、及び、該未焼成のセラミック構造を焼成してセラミックハニカム構造を生成する工程を含む。

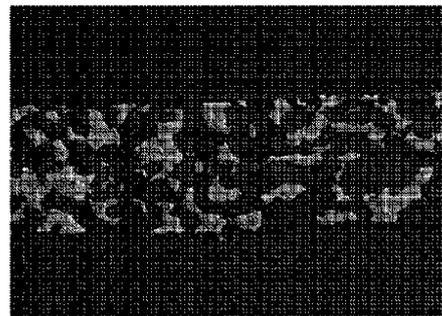


FIG. 4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミックハニカム構造であって、
 チャンネルを形成する複数の交差するチャンネル壁を含み、かつ、
 約 55% 以上の全空隙率；
 約 150 μm 以下の平均チャンネル壁厚；
 約 10 μm 以上のメジアン細孔径；
 約 0.45 以下の d_f 、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である；及び
 約 6.21 MPa (約 900 psi) 以上の強度 (MOR / CFA)

を含むセラミック材料からなる

10

ウェブマトリクスを有する、セラミックハニカム構造。

【請求項 2】

前記メジアン細孔径が、約 10 μm 超 ~ 約 50 μm 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載のセラミックハニカム構造。

【請求項 3】

セラミックハニカム物品であって、
 ウェブ構造を有するセラミックハニカム構造；
 前記ウェブ構造内に形成される複数のチャンネル；及び
 前記セラミックハニカム構造の細孔容積の少なくとも約 50% を満たす、前記セラミックハニカム構造上のウォッシュコート材料

20

を含み、前記セラミックハニカム構造が、

約 55% 以上の全空隙率；
 約 150 μm 以下の平均チャンネル壁厚；
 約 10 μm 以上のメジアン細孔径；
 約 0.45 以下の d_f 、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である；及び
 約 6.21 MPa (約 900 psi) 以上の強度 (MOR / CFA)

を含む、

セラミックハニカム物品。

【請求項 4】

セラミックハニカム構造の製造方法であって、

30

約 10 μm 以下のメジアン粒径を有するセラミック前駆体バッチ組成物と約 10 μm 以上のメジアン粒径を有する少なくとも 1 つのデンブン系細孔形成剤とを混合する工程；
 前記セラミック前駆体バッチ組成物と少なくとも 1 つのデンブン系細孔形成剤との混合物を、ウェブ構造を有する未焼成のセラミック構造へと成形する工程；及び

前記未焼成のセラミック構造を焼成して、ウェブ構造を有する前記セラミックハニカム構造を生成する工程であって、前記セラミックハニカム構造が、

約 55% 以上の全空隙率；
 約 150 μm 以下の平均チャンネル壁厚；
 約 10 μm 以上のメジアン細孔径；
 約 0.45 以下の d_f 、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である；及び
 約 6.21 MPa (約 900 psi) 以上の強度 (MOR / CFA)

40

を含む、工程

を含む、方法。

【請求項 5】

前記バッチ組成物が、約 20 質量% 以上のスピネルを含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、その内容が依拠され、その全体がここに参照することによって本願に援用さ

50

れる、2016年3月17日出願の米国仮特許出願第62/309,754号の優先権の利益を主張する。

【技術分野】

【0002】

本願は、概して、多孔質セラミックハニカム構造に関し、より詳細には、高空隙率、薄壁の多孔質セラミックハニカム構造に関する。

【背景技術】

【0003】

セラミックハニカム構造は、自動車における触媒コンバータ基材として、自動車の排気システムにおける公害対策装置に幅広く用いられている。このような用途に用いられるセラミックハニカム構造は、概して、複数の平行なセルチャネルを画成する、薄い多孔質セラミック壁のマトリクスから形成される。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

一実施形態によれば、セラミックハニカム構造は、チャネルを形成する複数の交差するチャネル壁を含み、かつ、約55%以上の全空隙率；約150 μ m以下の平均チャネル壁厚；約10 μ m以上のメジアン細孔径；約0.45以下の d_f 、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である；及び、約6.21MPa（約900psi）以上の強度（MOR/CFA）を含む、ウェブ構造を有する。

20

【0005】

別の実施形態では、セラミックハニカム物品は、ウェブ構造を有するセラミックハニカム構造；ウェブ構造内に形成された複数のチャネル；及び、セラミックハニカム構造の細孔容積の少なくとも約50%を満たすセラミックハニカム構造上のウォッシュコート材料を含む。セラミックハニカム構造は、約55%以上の全空隙率；約150 μ m以下の平均チャネル壁厚；約10 μ m以上のメジアン細孔径；約0.45以下の d_f 、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である；及び、約6.21MPa（約900psi）以上の強度（MOR/CFA）を含む。

【0006】

ある実施形態では、セラミックハニカム構造の製造方法は、約10 μ m以下のメジアン粒径を有するセラミック前駆体バッチ組成物と約10 μ m以上のメジアン粒径を有する少なくとも1つのデンブ系細孔形成剤とを混合する工程；セラミック前駆体バッチ組成物と少なくとも1つのデンブ系細孔形成剤との混合物を、ウェブ構造を有する未焼成のセラミック構造へと成形する工程；及び、未焼成のセラミック構造を焼成して、ウェブ構造を有するセラミックハニカム構造を生成する工程を含む。セラミックハニカム構造は、約55%以上の全空隙率；約150 μ m以下の平均チャネル壁厚；約10 μ m以上のメジアン細孔径；約0.45以下の d_f 、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である；及び、約6.21MPa（約900psi）以上の強度（MOR/CFA）を含む。

30

【0007】

さらなる特徴及び利点は、以下の詳細な説明に記載され、一部には、その記載から当業者に容易に明らかとなり、あるいは、以下の詳細な説明、特許請求の範囲、並びに添付の図面を含めた本明細書に記載される実施形態を実施することによって認識されよう。

40

【0008】

前述の概要及び以下の詳細な説明はいずれも、さまざまな実施形態を説明しており、特許請求される主題の性質及び特徴を理解するための概観又は枠組みを提供することが意図されていることが理解されるべきである。添付の図面は、さまざまな実施形態のさらなる理解を提供するために含まれ、本明細書に取り込まれて、その一部を構成する。図面は、さまざまな本明細書に記載される実施形態を例証しており、その説明とともに、特許請求される主題の原理及び動作を説明する役割を担う。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 本明細書に示されかつ説明される 1 つ以上の実施形態に従う多孔質セラミックハニカム構造の概略図

【 図 2 】 本明細書に示されかつ説明される 1 つ以上の実施形態に従う多孔質セラミックハニカム構造の概略図

【 図 3 】 本明細書に示されかつ説明される 1 つ以上の実施形態に従う多孔質セラミックハニカム構造の多孔質ウェブの研磨断面の S E M 顕微鏡写真

【 図 4 】 本明細書に示されかつ説明される 1 つ以上の実施形態に従う多孔質セラミックハニカム構造の多孔質ウェブの研磨断面の S E M 顕微鏡写真

【 図 5 】 本明細書に示されかつ説明される 1 つ以上の実施形態に従う触媒ウォッシュコートでコーティングされた多孔質セラミックハニカム物品の多孔質セルのウェブの研磨断面の S E M 顕微鏡写真

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

これより、その例が添付の図面に示される、多孔質セラミックハニカム構造及び物品の実施形態について詳細に言及される。可能な限り、同一又は同様の部分に対する言及には、図面全体を通して同じ参照番号が用いられる。

【 0 0 1 1 】

本明細書に開示されるセラミックハニカム構造は、ガソリンエンジンを有する自動車などの車両における触媒基材として用いることができ、ここで、例えばセルチャネルは、概して、両端が開放されており、触媒コーティングが壁の外面に施されている。セルチャネルを通して流れる排ガスは、次に、壁の表面の触媒コーティングと接触しうる。このようなハニカム基材は、フロールー基材と称される。ディーゼルシステムでは、排ガスは、S C R 又は D O C ユニット内に配置されたものなど、ハニカム構造の壁の表面の触媒コーティングとも接触しうる。ディーゼル用途では、セラミックハニカム構造はまた、排気の排出の前にスート及びアッシュ微粒子を捕捉及び濾過除去するために、排ガスが多孔質ウェブ内を通過するように強いるように、交互のセルチャネルにエンドプラグを有していてもよい。これらのセラミックハニカム構造は、セラミックウォールフロー微粒子フィルタと称され、より具体的には、ディーゼル微粒子フィルタ (D P F) と称される。

20

【 0 0 1 2 】

ハニカム構造に触媒ウォッシュコートを施すことにより、ウォッシュコートがハニカム構造の壁上及び細孔内に堆積される際に、ハニカム構造の特性が変化する。これは、結果的に、ハニカムを通して流れる排ガスの背圧の増加につながる。さらには、自動車及びディーゼル用途の両方に用いられるハニカム構造が経験する温度変動によって、セラミックハニカム構造は、温度誘発性の亀裂の影響を受けやすくなり、該ハニカム構造の劣化につながる。

30

【 0 0 1 3 】

多孔質セラミックハニカム構造の一実施形態が図 1 に概略的に示されている。多孔質セラミックハニカム構造は、多孔質ウェブによって形成された複数のセルチャネルを含むハニカムを含む。ある実施形態では、ハニカム体のウェブは、約 5 5 % 以上の全空隙率 P、約 1 0 μ m 以上のメジアン細孔径、約 0 . 4 5 以下の d 因子 d_f (ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である)、及び約 6 . 2 1 M P a (約 9 0 0 p s i) 以上の中央対向領域の破断係数として正規化された強度 (M O R / C F A) を有する。ハニカム体の多孔質ウェブは、約 1 5 0 μ m 以下のチャネル壁厚 T を有する。幾つかの実施形態では、ハニカム構造はまた、1 平方インチあたり約 2 0 0 セル (c p s i) (1 平方センチメートルあたり約 1 2 . 2 セル) 以上のセル密度も有する。幾つかの実施形態では、ハニカム構造は、単峰型の細孔分布を有する。幾つかの実施形態では、ハニカム構造は、約 0 . 5 ($d_{50} - 5 . 0$) 以上の軸方向熱膨張係数 (axial coefficient of thermal expansion) (C T E) を有し、ここで、 d_{50} は μ m で表され、C T E は $10^{-7} /$ で表され、2 0 ~ 8 0 0 の温度範囲にわたる。実施形態では、本明細書に記載されるセラミックハ

40

50

ニカム構造は、セラミックハニカム物品の一部であり、該物品は、セラミックハニカム構造の細孔容積の少なくとも約50%を満たす、セラミックハニカム構造上のウォッシュコート材料をさらに含む。多孔質セラミックハニカム構造、物品、並びに、該多孔質セラミックハニカム構造及び物品の製造方法は、本明細書において、より詳細に説明される。

【0014】

本明細書で用いられる場合、名詞は、別段の明確な指示がない限り、複数の指示対象を指す。よって、例えば、「シリカ形成源」又は「アルミナ形成源」についての言及は、別段の明確な指示がない限り、このような形成源を2つ以上有する態様を含みうる。

【0015】

本明細書で用いられる場合、有機構成成分の「質量%」又は「質量パーセント」又は「質量によるパーセント」は、特に断りのない限り、構成成分が含まれる無機物全体の総重量に基づいている。例えば細孔形成剤及び結合剤などの有機添加剤はすべて、本明細書では、用いられる無機物の100%の重量に基づいた上乘せ添加として指定される。

【0016】

これより図1を参照すると、多孔質セラミックハニカム構造100が概略的に示されている。多孔質セラミックハニカム構造100は、微粒子物質の濾過のためのウォールフローフィルタとして用いることができる。例えば、多孔質セラミックハニカム構造100は、車両排気からの微粒子物質の濾過に用いることができる。多孔質セラミックハニカム構造100は、概して、第1の端部102と第2の端部104との間に延在する複数のセルチャンネル101を有する多孔質セラミックハニカム体を含む。交差する多孔質ウェブ106によって形成され、かつ、それによって少なくとも部分的に画成される、複数の概ね平行なセルチャンネル101は、第1の端部102から第2の端部104へと延在する。多孔質セラミックハニカム構造100はまた、複数のセルチャンネルの周囲に形成され、かつ、それらを取り囲む外皮も含みうる。この外皮は、ウェブ106の形成の間に押出成形されてもよく、あるいは、セルの外周部に外皮用セメントを施すことによって、後で施される外皮として後処理において形成されてもよい。

【0017】

実施形態では、複数の平行なセルチャンネル101は、概して、正方形の断面をしており、ハニカム構造内に形成される。しかしながら、代替的な実施形態では、ハニカム構造の複数の平行なセルチャンネルは、長方形、円形、楕円形、三角形、八角形、六角形、又はそれらの組合せを含めた、他の断面構成を有していてもよい。用語「ハニカム」とは、本明細書で用いられる場合には、ウェブ106から形成された、好ましくはその中に概ね繰り返す格子パターンを有する、長手方向に延在するセルの構造として定められる。ある特定のフィルタ用途に用いられるハニカムについては、幾つかのセルが入口セル108として指定され、幾つかの他のセルは、出口セル110として指定される。さらには、多孔質セラミックハニカム構造100において、少なくとも幾つかのセルは、フィルタを形成するために、プラグ112で閉栓されていてもよい。概して、プラグ112は、セルチャンネルの末端又はその近くには位置され、かつ、セルが1つおきに末端で閉栓される、図1に示される市松模様などの幾つかの定められたパターンで、配置される。入口チャンネル108は、第2の端部104又はその近くで閉栓されてよく、出口チャンネル110は、入口チャンネルに対応しないチャンネルの第1の端部102又はその近くで閉栓されうる。したがって、各セルは、多孔質セラミックハニカム構造の一方の端部又はその近くでのみ、閉栓されうる。

【0018】

図2を参照すると、多孔質セラミックハニカム構造200の代替的な実施形態が、概略的に示されている。この実施形態では、幾つかのセルチャンネルは、フロースルーチャンネル（それらの全長に沿って閉栓されていない）でありうるが、他のチャンネルは閉栓されていてもよく、それによって、いわゆる「部分フィルタ」の設計を提供する。より具体的には、図2に示される多孔質セラミックハニカム構造は、概して、交差する多孔質壁206、出口端204がプラグ（図示せず）で閉栓された入口セル208、入口端がプラグ212

10

20

30

40

50

で閉栓された出口セル 210、及び、流れが多孔質ウェブ 206 を通過せずに多孔質セラミックハニカム構造の本体を直接通過する、少なくとも幾つかのフロースルー（閉栓されていない）チャンネル 214 を含む。例えば、一実施形態（図示せず）では、1つおきの行の1つおきのセルが、フロースルーチャンネルである。よって、この実施形態では、50%未満のチャンネルが閉栓されていなくてもよい。

【0019】

図1及び2は、幾つか又はすべてのチャンネルが閉栓されている多孔質セラミックハニカム構造100、200の実施形態を示しているが、代替的な実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造100、200がガソリンエンジンと共に使用するための触媒フロースルー基材として用いられる場合など、多孔質セラミックハニカム構造のすべてのチャンネルが閉栓されていなくてもよいことが理解されるべきである。

10

【0020】

ガスが多孔質セラミックハニカム構造100、200に、及びその中へと流れる際に、多孔質セラミックハニカム構造を通る限られた流域に起因して、圧力の蓄積又は背圧が生じうる。この背圧は望ましくなく、最終的には、多孔質セラミックハニカム構造100、200、及び/又は、例えば排気システムなど、多孔質セラミックハニカム構造が含まれるシステムの損傷につながりうる。ガスが流れうる多孔質セラミックハニカム構造100、200の面積の増加（例えば、多孔質セラミックハニカム構造100、200の格子パターンのオープンスペースの増加）は、背圧を低下させる1つの方法である。薄いウェブ106、206の形成は、ガスが流れうる多孔質セラミックハニカム構造100、200の面積を増加させる1つの方法である。しかしながら、形成されるウェブ106、206が薄すぎる場合には、多孔質セラミックハニカム構造100、200の強度は低下するであろう。多孔質セラミックハニカム構造及び本明細書に開示され論じられる構造の実施形態は、高い空隙率、薄いウェブ、及び高い強度を含む。

20

【0021】

本明細書に記載される多孔質セラミックハニカム構造100、200の実施形態では、多孔質ウェブ106、206の厚さTは、通常多孔質セラミックハニカム基材と比較して薄い。幾つかの実施形態では、平均チャンネル壁厚は、約130 μm 以下など、約150 μm 以下である。他の実施形態では、平均チャンネル壁厚は、約100 μm 以下など、約110 μm 以下である。さらに他の実施形態では、平均チャンネル壁厚は、約80 μm 以下など、約90 μm 以下である。実施形態では、平均チャンネル壁厚は、約75 μm 以上など、約70 μm 以上である。したがって、幾つかの実施形態では、平均チャンネル壁厚は、約75 μm ～約130 μm など、約70 μm ～約150 μm でありうる。他の実施形態では、平均チャンネル壁厚は、約80 μm ～約100 μm でありうる。

30

【0022】

実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造100、200のセル密度CDは、約15.3セル/cm²（約250cps_i）以上など、約12.2セル/cm²（約200cps_i）以上でありうる。他の実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造100、200のセル密度は、約16.8セル/cm²（約275cps_i）以上でありうる。さらに別の実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造100、200のセル密度は、約24.4セル/cm²（約400cps_i）以下でありうる。したがって、幾つかの実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造100、200のセル密度は、約15.3セル/cm²（約250cps_i）以上～約24.4セル/cm²（約400cps_i）以下、又は約16.8セル/cm²（約275cps_i）以上～約24.4セル/cm²（約400cps_i）以下など、約12.2セル/cm²（約200cps_i）～約24.4セル/cm²（約400cps_i）以下である。

40

【0023】

本明細書に記載される多孔質セラミックハニカム構造は、概して、水銀ポロシメトリーで測定して、比較的高い全空隙率(%P)を有する。本明細書に記載される多孔質セラミックハニカム構造の実施形態では、全空隙率%Pは、約60%以上、約65%以上など、

50

約 55% 以上である。他の実施形態では、全空隙率 % P は、約 75% 以下である。幾つかの実施形態では、全空隙率は、約 80% 以下である。幾つかの実施形態では、全空隙率 % P は、約 65% ~ 約 75% など、約 60% ~ 約 75% である。幾つかの実施形態では、全空隙率 % P は、約 55% ~ 約 70% である；他の実施形態では、全空隙率 % P は約 60% ~ 約 70% である；他の実施形態では、全空隙率 % P は約 65% ~ 約 70% である。

【0024】

図 3 及び 4 を参照すると、多孔質セラミックハニカム構造の細孔は、相互侵入したネットワーク構造を示す、コーゼライトセラミックのチャンネル様のドメイン内に高度に接続されている。具体的には、図 3 及び 4 は、およそ 100 μm の平均厚さ及び高い全空隙率を有する、実施形態に従う、セルのウェブの研磨された軸断面の細孔形態の SEM 顕微鏡写真である。図 3 及び 4 に見られるように、本明細書に開示されるさまざまな実施形態に従う多孔質セラミックハニカム構造は、好ましくは、特に狭い細孔径分布を有する、単峰型の細孔分布を有する。本明細書で用いられる場合、「単峰型の細孔分布」とは、第 1 の軸に沿った細孔径及び第 1 の軸に対して垂直な軸に沿った細孔数を用いてプロットした場合に、実質的に単一のピークを有する細孔分布を指す。

10

【0025】

本明細書に記載される多孔質セラミックハニカム構造は、概して、約 13 μm 以上など、約 10 μm 以上のメジアン細孔径 d_{50} を有する。幾つかの実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造のメジアン細孔径 d_{50} は、約 20 μm 以上など、約 15 μm 以上である。さらに他の実施形態では、メジアン細孔径 d_{50} は、約 25 μm 以上である。幾つかの実施形態では、メジアン細孔径 d_{50} は、約 45 μm 以下など、約 50 μm 以下である。他の実施形態では、メジアン細孔径 d_{50} は、約 30 μm 以下など、約 40 μm 以下である。したがって、実施形態では、メジアン細孔径 d_{50} は、約 15 μm 以上 ~ 約 30 μm 以下、又は約 15 μm 以上 ~ 約 25 μm 以下、又は約 25 μm 以上 ~ 約 35 μm 以下など、約 10 μm 以上 ~ 約 50 μm 以下である。他の実施形態では、メジアン細孔径 d_{50} は、約 20 μm 以上 ~ 約 30 μm 以下である。さらに他の実施形態では、メジアン細孔径 d_{50} は、約 13 μm 以上 ~ 約 30 μm 以下である。メジアン細孔径 d_{50} がこれらの範囲内になるように空隙率を制御することで、セラミック構造内へのウォッシュコートの侵入を制限する非常に小さい細孔の量が制限され、したがって、例えばセラミック構造の最表面の下など、壁内に配置されるウォッシュコートの量が増加し、例えばセラミック構造の最表面上など、壁上に配置されるウォッシュコートの量を低下させることができ、それによって、焼成された多孔質セラミック構造のウォッシュコーティングによる背圧を最小限に抑えることができる。

20

30

【0026】

本明細書に記載される実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造の細孔径分布は、好ましくは d_{50} に近い d_{10} 値を含む；幾つかの実施形態では、 d_{10} は、6 μm 以上、又はさらには 8 μm 以上、又は 10 μm 以上、又はさらには 12 μm 以上の値を有する。数量 d_{10} は、本明細書で用いられる場合、細孔容積の 10% が d_{10} の値より小さい直径を有する細孔で構成される細孔径である；よって、水銀ポロシメトリー法を使用して空隙率を測定して、 d_{10} は、セラミックの開放空隙率の 90 容積% に多孔度測定中に水銀が侵入した、細孔径に等しい。

40

【0027】

本明細書で用いられる場合、 d 因子 d_f は、メジアン細孔径 d_{50} よりも細かい細孔径の分布の相対幅によって特徴付けられる。 d 因子 d_f は、次のように定められる：

$$d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$$

ここで、 d_{50} 及び d_{10} は、先に定められたとおりである。本明細書に記載される実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造の多孔質壁の開放された相互接続した空隙率の細孔径分布は、 d_f が、約 0.35 以下など、約 0.45 以下になるように、比較的狭い。他の実施形態では、 d_f は、約 0.25 以下など、約 0.3 以下である。幾つかの実施形態では、 d_f は、約 0.05 以上である。したがって、実施形態では、 d_f は、約 0.

50

0.5以上～約0.35以下など、約0.05以上～約0.45以下である。他の実施形態では、 d_f は、約0.05以上～約0.25以下など、約0.05以上～約0.3以下である。

【0028】

本明細書に記載される実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造は、 $55\mu\text{m}$ 以下など、 $60\mu\text{m}$ 以下の d_{90} 値を伴う細孔径分布を有する。さまざまな実施形態では、より高い d_{90} 値を有することは、壁又はハニカム構造全体の全体的な強度を妥協又は制限しうる、より大きい細孔を示している。多孔質セラミックハニカム構造の幾つかの実施形態は、 $45\mu\text{m}$ 以下の d_{90} 値を伴う細孔径分布を有する。数量 d_{90} は、本明細書で用いられる場合には、細孔容積の90%が d_{90} の値より小さい直径を有する細孔からなる、細孔径である；よって、水銀ポロシメトリー技法を使用して空隙率を測定して、 d_{90} は、セラミックの開放空隙率の10容積%に多孔度測定中に水銀が侵入した、細孔径に等しい。

10

【0029】

さらには、幾つかの実施形態では、セラミックハニカム構造は、チャンネル壁厚より大きい内接円を有する個々の細孔を含まない細孔構造を有する、セラミック壁を有する。本明細書で用いられる場合、内接円とは、細孔内に描かれた仮想円であり、ここで、内接円と同じ平面上の細孔のすべての辺が内接円に接する。

【0030】

さらには、本明細書に記載される全空隙率、メジアン細孔径 d_{50} 、及び d 因子 d_f の組合せが、概して、単一のウォッシュコーティング工程で、かなりの量のウォッシュコートで容易にコーティングすることができる多孔質セラミックハニカム構造を提供し、それによって、多孔質セラミックハニカム内に設けられた細孔空間の優れたアクセス性を示すことが判明した。実施形態では、ウォッシュコートは、該ウォッシュコートが、多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の少なくとも約50%を満たすように、多孔質セラミックハニカム構造中に存在する。他の実施形態では、ウォッシュコートは、該ウォッシュコートが多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の少なくとも約55%を満たすように、多孔質セラミックハニカム構造中に存在する。さらに他の実施形態では、ウォッシュコートは、該ウォッシュコートが多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の少なくとも約60%を満たすように、多孔質セラミックハニカム構造中に存在する。さらに他の実施形態では、ウォッシュコートは、該ウォッシュコートが多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の少なくとも約65%を満たすように、多孔質セラミックハニカム構造中に存在する。実施形態では、ウォッシュコートは、該ウォッシュコートが多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の約50%以上～多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の約95%以下を満たすように、多孔質セラミックハニカム構造中に存在する。他の実施形態では、ウォッシュコートは、該ウォッシュコートが多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の約55%以上～多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の約90%以下を満たすように、多孔質セラミックハニカム構造中に存在する。さらに他の実施形態では、ウォッシュコートは、該ウォッシュコートが多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の約60%以上～多孔質セラミックハニカム構造の細孔容積の約85%以下を満たすように、多孔質セラミ

20

30

40

【0031】

さらには、図3及び4に示されるものなど、均一に分布し良好に接続された高密度の細孔は、フロースルー多孔質セラミック物品など、排ガスなどのガスに対する多孔質セラミック物品の浸透性を依然として維持しつつ、多孔質セラミック構造内により多量の触媒をウォッシュコーティングすることができるようにする。同様に、多孔質セラミック構造は、比較的小さいメジアン細孔径を伴う、狭い細孔径分布を有することから、細孔は、該細孔内における触媒の保持を補助する、高い微細毛管力を有する。したがって、ウォッシュコートでウォッシュコーティングする間に細孔内に堆積される触媒は、より大きいメジアン細孔径及びより幅広い細孔径分布を有する多孔質セラミック物品と比較して、高流量の

50

ガスが多孔質セラミック物品内を通過する間に、細孔から容易に脱落しない。

【0032】

加えて、本明細書に記載される多孔質セラミックハニカム構造及び物品は、該構造及び物品が車両の排気システムで経験するような温度など、高温での使用に適しているという指標を提供する、物理的特性（例えば、熱膨張係数（CTE）、熱衝撃限界（TSL）、強度（MOR / CFA）等）のセットを有する。CTEは、本明細書で用いられる場合には、

別段の定めがない限り、指定された温度範囲における、構造の少なくとも1つの方向における熱膨張係数であることが理解されるべきである。

【0033】

熱衝撃限界（TSL）は、本明細書で用いられる場合、次のように定められる：

$$TSL = TSP + 500$$

式中、TSPは、：

【0034】

【数1】

$$TSP = \frac{MOR}{\{[E_{mod}][CTE_H]\}}$$

【0035】

となるような熱衝撃パラメータである。

【0036】

E_{mod} は、25（すなわち、室温（RT））におけるその構造の弾性率であり、MORは、室温における破断強度係数であり、かつ、psi単位で測定され、 CTE_H は、500～900で測定される高温熱膨張係数である。TSPが増加するにつれて、構造が熱勾配に耐える能力もまた増加する。MOR、 E_{mod} 、及び CTE_H はすべて、本明細書では軸方向と称される、チャンネルの長さに対して平行なセル試験片上で測定される。MORは、約10.16×2.54×1.27cm（4×1×0.5インチ）の寸法を有する長方形のセルのバーの軸方向における4点曲げ法を使用して測定された。

【0037】

幾つかの実施形態では、CTEは、約4.0×10⁻⁷/～約20×10⁻⁷/など、約2.0×10⁻⁷/～約25×10⁻⁷/であり、幾つかの実施形態では、CTE>10×10⁻⁷/であり、幾つかの実施形態では、CTEは、約10×10⁻⁷/～約20×10⁻⁷/であり、幾つかの実施形態では、約12×10⁻⁷/～約21×10⁻⁷/である。他の実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造及び物品は、約5.0×10⁻⁷/～約18×10⁻⁷/のCTEを有する。特記しない限り、CTEは、RT～800である。幾つかの実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造及び物品は、約0.5（ d_{50} - 5.0）以上である、室温～800で測定されるCTEを有し、ここで、CTEは、10⁻⁷/単位で表される。本明細書に記載される幾つかの実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造及び物品は、約1000超の熱衝撃限界（TSL）、幾つかの実施形態では、約1000～約1550の範囲の熱衝撃限界（TSL）を有する。

【0038】

本明細書に開示される多孔質セラミックハニカム構造及び物品の強度は、多孔質セラミックハニカム構造及び物品の閉鎖前面面積（CFA）によって正規化された破断係数（MOR）を用いて測定することができる。破断係数（MOR）という用語は、多孔質セラミックハニカム構造の軸方向曲げ強度を指す。MORは、多孔質セラミックハニカム構造のチャンネルの長さに対して平行に切断したセルのバーにおいて、4点法を使用して測定される。閉鎖前面面積（CFA）という用語は、セルチャンネルの長さに対して垂直な断面における、多孔質チャンネル壁が占める部分面積を指す。多孔質セラミックハニカム構造の所与

10

20

30

40

50

のバルク密度について、CFAを、次式に従って計算することができる：

【0039】

【数2】

$$CFA = \frac{\text{バルク密度}}{\{2.51 \times [1 - (\%P/100)]\}}$$

【0040】

ここで、バルク密度は、 g/cm^3 単位であり、%Pは、多孔質セラミックハニカム構造の空隙率である。他の事例では、CFAは、次の関係に従って計算することができる：

$$CFA = (w)(N)[2N^{-0.5} - w]$$

式中、wは、インチ単位の多孔質セラミックハニカム構造の壁厚であり、Nは、 in^{-2} 単位のセル密度である。

【0041】

本明細書に開示される実施形態では、薄壁、高い空隙率、及び粗い細孔を提供するとともに、十分に高い強度（例えば、高いMOR/CFA）の多孔質コージエライトセラミック体が提供される。MOR/CFAの値は、多孔質セラミックハニカム構造の壁を含むセラミックの強度に比例する。本明細書に記載される幾つかの実施形態では、ウォッシュコーティング及びか焼の前後のMOR/CFAの値（すなわち、焼成されたままのMOR/CFA値及びコーティングされたMOR/CFA値）は、約6.89MPa（約1000psi）以上など、約6.21MPa（約900psi）以上である。他の実施形態では、焼成されたままのMOR/CFA値及びコーティングされたMOR/CFA値は、約10.3MPa（約1500psi）以上など、約8.27MPa（約1200psi）以上である。さらに他の実施形態では、焼成されたままのMOR/CFA値及びコーティングされたMOR/CFA値は、約13.8MPa（約2000psi）以上など、約12.4MPa（約1800psi）以上である。実施形態では、焼成されたままのMOR/CFA値及びコーティングされたMOR/CFA値は、約20.7MPa（約3000psi）以下である。したがって、実施形態では、焼成されたままのMOR/CFA値及びコーティングされたMOR/CFA値は、約6.89MPa（約1000psi）以上～約20.7MPa（約3000psi）以下など、約6.21MPa（約900psi）以上～約20.7MPa（約3000psi）以下である。他の実施形態では、焼成されたままのMOR/CFA値及びコーティングされたMOR/CFA値は、約10.3MPa（約1500psi）以上～約20.7MPa（約3000psi）以下など、約8.27MPa（約1200psi）以上～約20.7MPa（約3000psi）以下である。さらに他の実施形態では、焼成されたままのMOR/CFA値及びコーティングされたMOR/CFA値は、約13.8MPa（約2000psi）以上～約20.7MPa（約3000psi）以下など、約12.4MPa（約1800psi）以上～約20.7MPa（約3000psi）以下である。

【0042】

本明細書に記載される多孔質セラミックハニカム構造及び物品は、最初に、前駆体バッチ組成物を混合し、該前駆体バッチ組成物を未焼成ハニカム体へと成形し、該未焼成ハニカム体を乾燥し、かつ、低微少亀裂化された多孔質セラミックハニカム構造を生成するのに適した条件下で未焼成ハニカム体を焼成することによって形成される。実施形態では、未焼成ハニカム構造を焼成して多孔質セラミックハニカム構造を形成した後、該多孔質セラミックハニカム構造を、触媒含有ウォッシュコートでウォッシュコーティングして、コーティングされた多孔質セラミックハニカム物品を形成してもよい。多孔質セラミックハニカム構造は、比較的少ない微少亀裂を有することから、ウォッシュコートを施す前に別の不動態化コーティングを必要としない。

【0043】

本明細書に開示される多孔質セラミックハニカム構造及び物品は、コージエライト多孔

10

20

30

40

50

質セラミックハニカム構造及び物品を含む。このような実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物は、コージエライト結晶相を主に含むセラミック構造の生成に適した構成材料の組合せを含む。概して、バッチ組成物は、マグネシア形成源粒子（タルクなど）、シリカ形成源粒子、及びアルミナ形成源粒子を含む、無機構成成分の組合せを含む；幾つかの実施形態では、スピネル粒子は、マグネシア及びアルミナの供給源としての役割を果たす；好ましくは、すべての無機構成成分粒子は、寸法が細かい。さらに他の実施形態では、バッチ組成物は、例えばカオリン粘土などの粘土を含んでいてもよい。コージエライト前駆体バッチ組成物は、好ましくは、1つ以上の有機細孔形成剤など、1つ以上の有機構成成分を含む。例えば、バッチ組成物は、細孔形成剤及び/又は他の加工助剤としての使用に適した1種類以上のデンプンを含みうる。本明細書に記載される幾つかの実施形態では、有機細孔形成剤は、少なくとも2つの異なる有機細孔形成剤材料を含む。本明細書に記載される他の実施形態では、有機細孔形成剤は、異なる有機材料の混合物とは対照的に、単一の材料を含み、それによって、コージエライト前駆体バッチ組成物中の構成材料の数を低減させる。

10

20

30

40

50

【0044】

本明細書に記載される実施形態では、無機バッチ構成成分及び有機バッチ構成成分は、特定の微細構造など、主コージエライト結晶相を含む多孔質セラミックハニカム構造を生成するように、特定の焼成サイクルと併せて選択される。しかしながら、焼成後に、多孔質セラミックハニカム構造は、ある量のムライト、スピネル、及び/又はそれらの混合物を含んでいてもよいことが理解されるべきである；追加的に、セラミックハニカム構造は、幾つかの実施形態では3%超であり、幾つかの実施形態では20%未満であり、幾つかの実施形態では15%未満であり、幾つかの実施形態では5%~15%である、ガラス相などの非晶質相を含む。幾つかの実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造は、x線回折で測定して、物品の少なくとも90質量%など、80質量%以上を構成しうる。生成されるコージエライト結晶相は、酸化物の質量パーセント基準で特徴付けして、約49質量%~約53質量%のSiO₂、約33質量%~約38質量%のAl₂O₃、及び約12質量%~約16質量%のMgOを含む。さらには、コージエライト結晶相の化学量論は、Mg₂Al₄Si₅O₁₈に近似する。無機コージエライト前駆体バッチ組成物は、多孔質セラミックハニカム構造のコージエライト結晶相内に上記酸化物重量を達成するように適宜調整することができる。

【0045】

本明細書に記載される幾つかの実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物は、マグネシア源、好ましくは、タルクとアルミン酸マグネシウムスピネルなど、2つのマグネシア源を含む；幾つかの実施形態では、約20質量%~約30質量%のタルクを含む。他の実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物は、約38質量%~約43質量%のタルクを含みうる。タルクは、比較的細かい粒径を有しうる。例えば、幾つかの実施形態では、タルクは、約10µm以下のメジアン粒径d_{p,t50}、又はさらには、約9µm以下のd_{p,t50}を有する。他の実施形態では、タルクは、約8µm以下のメジアン粒径d_{p,t50}、又はさらには、約6µm以下のd_{p,t50}を有する。さらに他の実施形態では、タルクは、約5µm以下のメジアン粒径d_{p,t50}を有しうる。1つの例示的な実施形態では、タルクは、約3µm以上~約10µm以下の範囲のメジアン粒径d_{p,t50}を有する。別の例示的な実施形態では、タルクは、約8µm以上~約10µm以下の範囲のメジアン粒径d_{p,t50}を有する。本明細書に記載される粒径はすべて、粒径分布(PSD)法によって、好ましくは、Micrometrics社のSediGraphで、測定される。

【0046】

幾つかの実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物中のシリカ形成源の量は、約13質量%~約24質量%である。他の実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物中のシリカ形成源の量は、約15質量%~約18質量%でありうる。シリカ形成源は、概して、細かい粒径を有する。例えば、幾つかの実施形態では、シリカ形成源は、約1

0 μm 以下のメジアン粒径 $d_{p_{s50}}$ 、又はさらには約 9 μm 以下の $d_{p_{s50}}$ を有する。他の実施形態では、シリカ形成源は、約 8 μm 以下のメジアン粒径 $d_{p_{s50}}$ を有する。実施形態では、シリカ形成源は、Imasil (登録商標) A-25などの微結晶シリカである。しかしながら、他のシリカ形成源を用いることもできることが理解されるべきである。例えば、他の適切なシリカ形成源としては、熔融シリカ；コロイド状シリカ；若しくは、石英又はクリストパライトなどの結晶シリカが挙げられる。

【0047】

幾つかの実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物中のアルミナ形成源の量は、約 20 質量%～約 35 質量%であるが、他の実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物中のアルミナ形成源の量は、約 22 質量%～約 33 質量%である。さらに他の実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物中のアルミナ形成源の量は、約 26 質量%～約 29 質量%である。アルミナ形成源は、概して、細かい粒径を有する。例えば、幾つかの実施形態では、アルミナ形成源は、約 10 μm 以下のメジアン粒径 $d_{p_{a50}}$ 、又はさらには、約 8 μm 以下の $d_{p_{a50}}$ を有する。他の実施形態では、シリカ形成源は、約 6 μm 以下のメジアン粒径 $d_{p_{a50}}$ を有する。

10

【0048】

例示的なアルミナ形成源としては、任意の酸化アルミニウム、若しくは、 γ -アルミナ及び δ -アルミナ又は水和アルミナなど、十分に高温まで加熱されると実質的に 100%の酸化アルミニウムを生成する、アルミニウムを含む化合物が挙げられうる。アルミナ形成源のさらなる非限定的な例としては、コランダム、 α -アルミナ、又は遷移アルミナが挙げられる。水酸化アルミニウムには、ギブサイト及びバイヤーライト、ペーサイト、ダイアスポア、アルミニウムイソプロポキシドなどが含まれうる。必要に応じて、アルミナ形成源は、分散性のアルミナ形成源も含みうる。本明細書で用いられる場合、分散性のアルミナ形成源とは、溶媒又は液体媒体中に少なくとも実質的に分散可能であり、かつ、溶媒又は液体媒体のコロイド懸濁液をもたらすように用いることができるものである。一態様では、分散性のアルミナ形成源は、少なくとも 20 m^2/g 、少なくとも 50 m^2/g 、又はさらには少なくとも 100 m^2/g の比表面積を有する、比較的高表面積のアルミナ源でありうる。適切な分散性のアルミナ源は、一般には、ペーサイト、擬ペーサイト、及びアルミニウム-水和物と称される、 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む。代替的な実施形態では、分散性のアルミナ源は、さまざまな量の化学結合水又はヒドロキシル官能基を含むことができる、いわゆる遷移又は活性アルミナ（すなわち、オキシ水酸化アルミニウム及び γ -、 δ -、 θ -、 κ -、 λ -、及び μ -アルミナ）を含みうる。

20

30

【0049】

幾つかの実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物は、粘土をさらに含んでもよい。コージエライト前駆体バッチ組成物中の粘土の量は、約 0 質量%～約 20 質量%でありうる。別の実施形態では、コージエライト前駆体バッチ組成物中の粘土の量は、約 10 質量%～約 18 質量%、又はさらには約 12 質量%～約 16 質量%である。コージエライトバッチ組成物に含まれる場合、粘土は、概して、約 10 μm 以下のメジアン粒径 $d_{p_{c50}}$ を有する。幾つかの実施形態では、メジアン粒径 $d_{p_{c50}}$ は、約 5 μm 以下、又はさらには約 3 μm 以下である。コージエライト前駆体バッチ組成物に含まれうる適切な粘土としては、限定はしないが、生のカオリン粘土、か焼されたカオリン粘土、及び δ -又はそれらの混合物が挙げられる。例示的かつ非限定的な粘土には、非剥離カオリナイト生粘土及び剥離したカオリナイトが含まれる。

40

【0050】

本明細書に記載される実施形態では、コージエライトバッチ組成物の無機構成成分（すなわち、タルク、シリカ、アルミナ及び粘土）は、約 8 μm 以下など、約 10 μm 以下のメジアン粒径 d_{50IP} を有する。他の実施形態では、コージエライトバッチ組成物の無機構成成分は、約 6 μm 以下など、約 7 μm 以下のメジアン粒径 d_{50IP} を有する。さらに他の実施形態では、コージエライトバッチ組成物の無機構成成分は、約 4 μm 以下など、約 5 μm 以下のメジアン粒径 d_{50IP} を有する。したがって、実施形態では、コー

50

ジエライトバッチ組成物の無機構成成分は、約 $5 \mu\text{m}$ 以上～約 $9 \mu\text{m}$ 以下など、約 $4 \mu\text{m}$ 以上～約 $10 \mu\text{m}$ 以下のメジアン粒径 d_{50IP} を有する。他の実施形態では、コージェライトバッチ組成物の無機構成成分は、約 $6 \mu\text{m}$ 以上～約 $8 \mu\text{m}$ 以下のメジアン粒径 d_{50IP} を有する。

【0051】

本明細書で上述したように、コージェライト前駆体バッチ組成物は、デンブ系細孔形成剤などの有機構成成分をさらに含む。実施形態では、デンブ系細孔形成剤は、比較的小さいメジアン細孔径及び比較的狭い細孔径分布を伴う、比較的高い細孔数密度を生成するのに十分な量で、バッチ組成物に加えらる。実施形態では、コージェライト前駆体バッチ組成物は、無機バッチ成分の 100% の重量に対する上乗せ添加として、約 30 質量% 以上など、約 20 質量% 以上のデンブ系細孔形成剤を含む。幾つかの実施形態では、バッチ組成物に加えらるデンブ系細孔形成剤の量は、最大で約 60 質量% である。他の実施形態では、バッチ組成物に加えらるデンブ系細孔形成剤の量は、約 30% 以上～約 60% 以下など、約 20 質量% 以上～約 60 質量% 以下である。他の実施形態では、バッチ組成物に加えらるデンブ系細孔形成剤の量は、約 40 質量% 以上～約 50 質量% 以下など、約 40 質量% 以上～約 60 質量% 以下である。バッチ組成物中の細孔形成剤の量が増加すると、焼成後の多孔質セラミックハニカム構造の細孔数密度が増加することが理解されるべきである。

【0052】

実施形態では、デンブ系細孔形成剤は、概して、約 $10 \mu\text{m}$ 以上のメジアン粒径 d_{pp50} を有する。幾つかの実施形態では、有機細孔形成剤は、約 $15 \mu\text{m}$ 以上など、約 $2 \mu\text{m}$ 以上のメジアン粒径 d_{pp50} を有する。他の実施形態では、メジアン粒径 d_{pp50} は、約 $20 \mu\text{m}$ 以上など、約 $17 \mu\text{m}$ 以上である。さらに他の実施形態では、メジアン粒径 d_{pp50} は、約 $30 \mu\text{m}$ 以上など、約 $25 \mu\text{m}$ 以上である。さらに他の実施形態では、メジアン粒径 d_{pp50} は、約 $40 \mu\text{m}$ 以上など、約 $35 \mu\text{m}$ 以上である。実施形態では、メジアン粒径 d_{pp50} は、約 $50 \mu\text{m}$ 以下である。したがって、実施形態では、メジアン粒径 d_{pp50} は、約 $12 \mu\text{m}$ 以上～約 $50 \mu\text{m}$ 以下など、約 $10 \mu\text{m}$ 以上～約 $50 \mu\text{m}$ 以下である。他の実施形態では、メジアン粒径 d_{pp50} は、約 $17 \mu\text{m}$ 以上～約 $50 \mu\text{m}$ 以下など、約 $15 \mu\text{m}$ 以上～約 $50 \mu\text{m}$ 以下である。さらに他の実施形態では、メジアン粒径 d_{pp50} は、約 $20 \mu\text{m}$ 以上～約 $50 \mu\text{m}$ 以下である。さらに他の実施形態では、メジアン粒径 d_{pp50} は、約 $30 \mu\text{m}$ 以上～約 $50 \mu\text{m}$ 以下など、約 $25 \mu\text{m}$ 以上～約 $50 \mu\text{m}$ 以下である。さらなる実施形態では、メジアン粒径 d_{pp50} は、約 $40 \mu\text{m}$ 以上～約 $50 \mu\text{m}$ 以下など、約 $35 \mu\text{m}$ 以上～約 $50 \mu\text{m}$ 以下である。デンブ系細孔形成剤は、架橋された細孔形成剤（すなわち、架橋されたデンブなど）であってもよく、あるいは、架橋されてない細孔形成剤であってもよい。適切な細孔形成剤の例としては、限定はしないが、架橋された及び架橋されてないコーンスターチ、小麦デンブ、ジャガイモデンブ、未焼成の豆デンブ、エンドウデンブ、及びそれらの組合せが挙げられる。

【0053】

幾つかの実施形態では、微少亀裂の量を低減するため、アルミン酸マグネシウムスピネルが組成物に加えらる。特定の理論に縛られるわけではないが、アルミン酸マグネシウムスピネルは、微少亀裂を実質的に含まない微細構造を生じる、小さいコージェライトドメインサイズを生じると考えられる。幾つかの実施形態では、前駆体バッチ組成物は、約 15 質量% 超のスピネル、又は好ましくは約 20 質量% 以上のスピネル、幾つかの実施形態では約 25 質量% 以上のスピネル、又は幾つかの実施形態では約 30 質量% 以上のスピネルを含む。他の実施形態では、前駆体バッチ組成物は、約 35 質量% 以上のスピネルを含む。幾つかの実施形態では、バッチ組成物は、約 40 質量% 以下のスピネルを含む。幾つかの実施形態では、バッチ組成物は、約 25 質量% 以上～約 35 質量% 以下のスピネルなど、約 25 質量% 以上～約 40 質量% のスピネルを含む。

【0054】

10

20

30

40

50

上述の無機及び有機構成成分を合わせ、例えば結合剤などの加工助剤、及び液体ビヒクルと混合して、可塑化パッチ混合物を生成する。これらの加工助剤は、加工性を高めること、及び/又は、亀裂の乾燥及び/又は焼成を低減すること、及び/又は、ハニカム構造に望ましい特性の生成に役立てることができる。例えば、結合剤は、有機結合剤を含みうる。適切な有機結合剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース誘導体、アクリル酸ヒドロキシエチル、ポリビニルアルコール、及び/又はそれらの任意の組合せなどの水溶性セルロースエーテル結合剤が挙げられる。幾つかの実施形態では、有機結合剤は、無機粉末パッチ組成物の約0.1質量%～約10.0質量%の範囲の量の上乗せ添加として組成物中に存在する。これらの実施形態の幾つかでは、有機結合剤は、無機粉末パッチ組成物の約2.0%～約8.0質量%の範囲の量の上乗せ添加として組成物中に存在する。可塑化パッチ組成物に有機結合剤を取り込むことで、可塑化パッチ組成物を容易に押出成形することができるようになる。

10

20

30

40

50

【0055】

パッチ組成物に流動性又はペースト状の粘稠度をもたらす液体ビヒクルの1つは水であるが、適切な一時的な有機結合剤に対して溶媒作用を示す他の液体ビヒクルも使用することができることが理解されるべきである。液体ビヒクル構成成分の量は、最適な取り扱い特性及びパッチ組成物中の他の構成成分との相容性を付与するために、変動させてもよい。幾つかの実施形態では、液体ビヒクル含量は、約20質量%～約50質量%の範囲の量、及び他の実施形態では約20質量%～約35質量%の範囲の量の上乗せ添加として存在する。パッチ組成物中の液体構成成分を最小限に抑えることにより、乾燥プロセス中の望ましくない乾燥収縮及び亀裂形成をさらに低減することができる。

【0056】

液体ビヒクル及び結合剤に加えて、可塑化パッチ組成物は、例えば潤滑剤などの1つ以上の任意選択的な成形助剤又は加工助剤を含んでいてもよい。例示的な潤滑剤としては、ツール油、ステアリン酸ナトリウム又は他の適切な潤滑剤が挙げられうる。可塑化パッチ混合物中に存在する潤滑剤の量は、約0.5質量%～約10質量%でありうる。

【0057】

パッチ組成物中に含まれる液体ビヒクル、細孔形成剤、結合剤、潤滑剤及び任意の他の加工助剤は、無機材料の100%の質量%に基づいて、上乗せ添加としてパッチ組成物に加えられることが理解されるべきである。

【0058】

無機パッチ構成成分、細孔形成剤、結合剤、液体ビヒクル、潤滑剤及び任意の他の添加剤の組合せを、L i t t l e f o r dミキサーなどで混合し、およそ5～20分間、混練して、所望の可塑的成形性及び未焼成強度を有する可塑化パッチ組成物を生成することによって可塑化パッチ組成物をハニカム構造へと成形可能にする。

【0059】

結果的に得られる可塑化コージエライト前駆体パッチ組成物を、次に、例えば押出成形などの通常のセラミック成形プロセスによって、未焼成体へと成形する。未焼成ハニカム体が押出成形によって成形される場合、該押出成形は、油圧ラム押出プレス、あるいは、代替的に、二段階脱気一軸オーガー押出機、又は排出端にダイアセンブリが取り付けられた二軸スクリュミキサを使用して、行うことができる。

【0060】

可塑化コージエライト前駆体パッチ組成物を未焼成ハニカム体へと成形した後に、未焼成ハニカム体を乾燥させて、該未焼成ハニカム体から過剰の液体を除去する。適切な乾燥法としては、マイクロ波乾燥、熱風乾燥、RF乾燥、又はそれらのさまざまな組合せが挙げられる。乾燥後、未焼成ハニカム体を窯又は加熱炉内に置き、該未焼成ハニカム体を、主要コージエライト結晶相を含むセラミックハニカム構造へと変換するのに有効な条件下で焼成する。

【0061】

未焼成ハニカム体をセラミックハニカム構造へと変換するために用いられる焼成条件は

、例えば、特定の組成物、未焼成ハニカム体の大きさ、及び用いられる装置の性質などに
応じて変動させてよいことが理解されるべきである。この目的で、一態様では、本明細書
で指定される最適な焼成条件は、例えば、非常に大きいコージェライト構造に適合させる
(すなわち、減速させる)ことができる。焼成条件は、多孔質セラミックハニカム構造及
び物品の所望の用途及び大きさについて知られている。

【0062】

本明細書に記載される幾つかの実施形態では、多孔質セラミックハニカム構造は、焼成
後に、触媒ウォッシュコートでウォッシュコーティングされる。例えば、微粒子触媒ウォ
ッシュコーティング用組成物のスラリーを、多孔質セラミックハニカム構造の表面(内面
及び外面の両方)に施すことができる。例えば、本明細書に記載される実施形態では、触
媒ウォッシュコートは、多孔質セラミックハニカム物品内を通じて導かれる排ガス流中の
NO_xの還元、及び/又は、CO、炭化水素、及びNOの酸化を含めた触媒反応を促進す
る触媒機能を有する。よって、微粒子フィルタとしての作用に加えて、本明細書に記載さ
れる多孔質セラミックハニカム物品は、触媒機能も示すことができ、そのようなものとし
て、4元フィルタ脱NO_x一体型フィルタ(NIF)として用いることができることが理
解されるべきである。

10

【0063】

幾つかの実施形態では、ウォッシュコーティング用スラリーの主要微粒子構成成分は、
アルミナである。他の実施形態では、主要微粒子構成成分は、約7質量%~約12質量%
の量で水中に取り込まれて触媒ウォッシュコートスラリーを形成しうる、Fe-ZSM-
5などのゼオライトである。しかしながら、他の実施形態では、触媒ウォッシュコートは
、異なる主要微粒子構成成分を含んでいてもよいことが理解されるべきである。幾つかの
実施形態では、触媒ウォッシュコートは、追加的に、例として、限定せずに、白金、パラ
ジウム、ロジウム、又は任意の他の触媒材料及び/又はそれらのさまざまな合金など、微
粒子触媒を含みうる。

20

【0064】

多孔質セラミックハニカム構造は、単位容積あたり比較的少ない微少亀裂を含むことか
ら(すなわち、微少亀裂パラメータNb³は、約0.04~約0.25であるため)、よ
り高度に微少亀裂化した構造のように、ウォッシュコーティング材料が微少亀裂内に詰ま
るのを防ぐために、多孔質セラミックハニカム構造に予備的な不動態化コーティングを施
す必要はない。

30

【実施例】

【0065】

実施形態は、以下の実施例によってさらに明らかになるであろう。

【0066】

実施例1~25は、本明細書に開示及び記載される実施形態に従って作られた多孔質セ
ラミックハニカム構造である。前駆体バッチ組成物及び焼成サイクルは、表1に示される
とおりである。表1の焼成サイクルの行には、1200 から浸漬温度までの /時間の
単位でのランプ速度、浸漬温度、及び多孔質セラミックハニカム構造が浸漬温度で保持さ
れる時間(時間)を示す、「ランプ>1200 /浸漬T/浸漬時間」が記載されている
。加えて、MOR、正規化MOR、歪み耐性、TSP等の例示的な多孔質セラミックハニ
カム構造の物性が、表1に提供されている。

40

【0067】

【表 1 - 1】

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
原材料						
Fcor タルク		23.47				
JF500 タルク			23.47	23.47		23.47
JF150 タルク						
96-67 タルク	23.47				23.47	
スピネル 25 (5 μ m)	25	25	25	25	25	25
HVA アルミナ	9.4	9.4	9.34	9.34	9.34	9.34
A3000 アルミナ						
アルミニウム三水和物						
CHC-94 カオリン						
FHC カオリン	16	16	16	16	16	16
CSG-04 カオリン						
Imsil A-25	26.12	26.12	26.12	26.12	26.12	26.12
ベントナイト CH-325		2.5		2.5	1	1
クルミ殻粉-325	20	30	30			
ジャガイモデンプン - CLS				48.3	40	48.3
XL ジャガイモデンプン						
XL エンドウデンプン						
XL コーンスターチ						
Asbury A-625 グラファイト						
Asbury A99 グラファイト						
Asbury 4602 グラファイト	20	30	30	21.2	20	21.2
Asbury 4014 グラファイト						
F240 Methocel	6	6	6	6	6	6
ステアリン酸ナトリウム	1	1	1	1	1	1
焼成サイクル						
ランプ>1200°C/浸漬 T/浸漬時間	15/1409/11	25/1415/10	50/1412/10	50/1412/10	50/1415/15	25/1405/10
物性						
CTE($\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) RT-800°C	15.0	17.1	16.2	16.7	14.3	15.2
CTE($\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 500-900°C	21.7	23.4	22.4	23.1	20.7	22
MOR(psi)	469	550	482	294	564	293
MOR(中実のロッドに対して正規化)	1968	2220	1946	1187	2277	1229
E(Mpsi)	0.32	0.28	0.24	0.18	0.26	0.17
歪み耐性(%)	0.15	0.20	0.20	0.16	0.22	0.17
TSP(MOR _{RT} /(E _{RT} *CTE ₅₀₀₋₉₀₀))	675	839	897	707	1048	783
TSL	1175	1339	1397	1207	1548	1283
空隙率(%)	61.3	63.3	65	70	69	69.5
d10	7.3	11.9	11.9	18.3	15.1	13.2
d50	12.3	16.7	16.7	25.8	21.5	21.0
d90	20.3	28.6	27.4	48.2	36.5	40.2
d _r	0.41	0.29	0.29	0.29	0.30	0.37
d _b	1.06	1.00	0.93	1.16	1.00	1.29
PCF	58.00	63.30	70.03	60.40	69.32	54.06

【 0 0 6 8 】

10

20

30

【表 1 - 2】

表1(続き)

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
原材料					
Fcor タルク					
JF500 タルク	23.47	23.47	23.47	23.47	23.47
JF150 タルク					
96-67 タルク					
スピネル 25 (5 μ m)	25	25	25	25	25
HVA アルミナ	9.34	9.34	9.34	9.34	9.34
A3000 アルミナ					
アルミニウム三水和物					
CHC-94 カオリン					
FHC カオリン	16	16	16	16	16
CSG-04 カオリン					
Imsil A-25	26.12	26.12	26.12	26.12	26.12
ペントナイト CH-325	1	1	1	1	1
クルミ殻粉-325					
ジャガイモデンプン - CLS	60	60	50	48.3	48.3
XL ジャガイモデンプン					
XL エンドウデンプン					
XL コーンスターチ					
Asbury A-625 グラファイト					
Asbury A99 グラファイト					
Asbury 4602 グラファイト	30	30		21.2	21.2
Asbury 4014 グラファイト					
F240 Methocel	6	6	6	6	6
ステアリン酸ナトリウム	1	1	1	1	1
焼成サイクル					
ランプ>1200°C/浸漬 T/浸漬時間	50/1420/15	75/1405/2	50/1415/10	75/1405/10	5/1405/10
物性					
CTE($\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) RT-800°C	13.9	21.3	16	18	12.4
CTE($\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 500-900°C	20	27.2	22.3	23.8	19.3
MOR(psi)	534	273	328	326	372
MOR(中実のロッドに対して正規化)	2156	1102	1376	1050	1198
E(Mpsi)	0.4	0.11	0.2	0.19	0.24
歪み耐性(%)	0.13	0.25	0.16	0.17	0.16
TSP(MOR _{RT} /(E _{RT} *CTE ₅₀₀₋₉₀₀))	668	912	735	721	803
TSL	1168	1412	1235	1221	1303
空隙率(%)	67.2	70.6	66.8	70.5	67.7
d10	18.6	20.1	18.2	18.2	10.1
d50	25.2	27.2	26.7	26.8	18.3
d90	45.1	48.3	48.3	41	30.9
d _r	0.26	0.26	0.32	0.32	0.45
d _b	1.05	1.04	1.13	0.85	1.14
PCF	63.90	68.10	59.25	82.87	59.56

【 0 0 6 9 】

10

20

30

【表 1 - 3】

表1(続き)

	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
原材料					
Fcor タルク					
JF500 タルク	23.47	23.47	23.25	23.25	23.25
JF150 タルク					
96-67 タルク					
スピネル 25 (5 μ m)	25	25	24.77	24.77	24.77
HVA アルミナ	9.34	9.34	9.25	9.25	9.25
A3000 アルミナ					
アルミニウム三水和物					
CHC-94 カオリン					
FHC カオリン	16	16	15.85	15.85	15.85
CSG-04 カオリン					
Imasil A-25	26.12	26.12	25.88	25.88	25.88
ベントナイト CH-325	1	1	0.99	0.99	0.99
クルミ殻粉 -325					
ジャガイモデンプン-CLS	50	50			
XL ジャガイモデンプン					50
XL エンドウデンプン			50		
XL コーンスターチ				50	
Asbury A-625 グラファイト					
Asbury A99 グラファイト					
Asbury 4602 グラファイト					
Asbury 4014 グラファイト	5	5			
F240 Methocel	6	6	6	6	6
ステアリン酸ナトリウム	1	1	1	1	1
焼成サイクル					
ランプ>1200 $^{\circ}$ C/浸漬 T/浸漬時間	75/1405/10	50/1425/10	50/1405/10	50/1405/10	50/1405/10
物性					
CTE($\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$) RT-800 $^{\circ}$ C	17.7	13.3	18.4	20.4	18
CTE($\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$) 500-900 $^{\circ}$ C	23.7	20	25	26.6	18.4
MOR(psi)	210	209	208	253	126
MOR(中実のロッドに対して正規化)	1222	1216	1210	1472	733
E(Mpsi)	0.12	0.14	0.11	0.1	0.081
歪み耐性(%)	0.18	0.15	0.19	0.25	0.16
TSP($\text{MOR}_{\text{RT}}/(\text{ERT} \cdot \text{CTE}_{500-900})$)	738	746	756	951	845
TSL	1238	1246	1256	1451	1345
空隙率(%)	68.2	65.9	64.6	62.3	65.8
d10	18.5	16.9	13.6	13.44	14.9
d50	28.5	21.1	17.1	17.1	22.7
d90	55.1	51.1	39.6	42.7	41.7
d _f	0.35	0.20	0.20	0.21	0.34
d _b	1.28	1.62	1.52	1.71	1.18
PCF	53.11	40.66	42.49	36.41	55.73

【表 1 - 4】

表1(続き)

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
原材料				
Fcorタルク				
JF500タルク	23.25	23.47	23.47	23.47
JF150タルク				
96-67タルク				
スピネル25 (5 μ m)	24.77	25	25	25
HVAアルミナ	9.25	9.34	9.34	9.34
A3000アルミナ				
アルミニウム三水和物				
CHC-94カオリン				
FHCカオリン	15.85	16	16	16
CSG-04カオリン				
Imasil A-25	25.88	26.12	26.12	26.12
ベントナイトCH-325	0.99	1	1	1
クルミ殻粉 -325				
ジャガイモデンプン-CLS				
XLジャガイモデンプン	50			
XLエンドウデンプン		50	50	35
XLコーンスターチ				
Asbury A-625グラファイト				
Asbury A99グラファイト				
Asbury 4602グラファイト				
Asbury 4014グラファイト	5	5	5	5
F240 Methocel	6	6	6	6
ステアリン酸ナトリウム	1	1	1	1
焼成サイクル				
ランプ>1200 $^{\circ}$ C/浸漬T/浸漬時間	50/1405/10	100/1415/8	50/1405/10	50/1405/10
物性				
CTE($\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$) RT-800 $^{\circ}\text{C}$	17.3	19	17.5	18.4
CTE($\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$) 500-900 $^{\circ}\text{C}$	24.2	26.3	24.7	25.5
MOR(psi)	228	190	354	539
MOR(中実のロッドに対して正規化)	1095	1105	1429	2176
E(Mpsi)	0.15	0.096	0.22	0.34
歪み耐性(%)	0.15	0.20	0.16	0.16
TSP($\text{MOR}_{\text{RT}}/(\text{E}_{\text{RT}}*\text{CTE}_{500-900})$)	628	753	651	622
TSL	1128	1253	1151	1122
空隙率(%)	69.1	66	65.1	62.6
d10	17.1	15.5	13.9	12
d50	26	19.5	17.1	15.2
d90	47.9	38.5	29.9	24.3
d _f	0.34	0.21	0.19	0.21
d _b	1.18	1.18	0.94	0.81
PCF	58.33	55.96	69.58	77.36

【表 1 - 5】

表1(続き)

	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
原材料					
Fcor タルク					
JF500 タルク	23.47	23.47	23.47	23.47	27.92
JF150 タルク					
96-67 タルク					
スピネル 25 (5 μ m)	25	25	25	25	20.00
HVA アルミナ	9.34	9.34	9.34	9.34	12.92
A3000 アルミナ					
アルミニウム三水和物					
CHC-94 カオリン					
FHC カオリン	16	16	16	16	16.00
CSG-04 カオリン					
Imsil A-25	26.12	26.12	26.12	26.12	23.3
ベントナイト CH-325	1	1	1	1	
クルミ殻粉 -325					
ジャガイモデンプン-CLS					
XL ジャガイモデンプン	48.3	40	30	20	50.00
XL エンドウデンプン					
XL コーンスターチ					
Asbury A-625 グラファイト					
Asbury A99 グラファイト					
Asbury 4602 グラファイト	21.3				
Asbury 4014 グラファイト		5	5	5	5
F240 Methocel	6	6	6	6	6
ステアリン酸ナトリウム	1	1	1	1	1
焼成サイクル					
ランプ>1200 $^{\circ}$ C/浸漬 T/浸漬時間	50/1405/10	50/1405/10	50/1405/10	50/1405/10	15/1405/11
物性					
CTE($\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$) RT-800 $^{\circ}$ C	18.1	18	18	18	18.3
CTE($\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$) 500-900 $^{\circ}$ C	24.1	25	25.2	25.5	25.2
MOR(psi)	354	557	713	878	159
MOR(中実のロッドに対して正規化)	886	1394	1784	2197	925
E(Mpsi)	0.2	0.37	0.52	0.52	0.087
歪み耐性(%)	0.18	0.15	0.14	0.17	.18
TSP($\text{MOR}_{\text{RT}}/(\text{E}_{\text{RT}} \times \text{CTE}_{500-900})$)	734	602	544	662	725
TSL	1234	1102	1044	1162	1225
空隙率(%)	70.5	65.2	61.8	57.8	68.2
d10	18.1	15	11.8	9.8	13.89
d50	25.3	23.1	19	15.6	18.66
d90	39.8	43.9	33.4	29.8	41.95
d _f	0.28	0.35	0.38	0.37	0.26
d _b	0.86	1.25	1.14	1.28	1.50
PCF	82.20	52.11	54.36	45.08	45.35

比較例 1 ~ 6

比較例 1 ~ 6 は、スピネルなしに製造され、したがって、本明細書に記載される実施形態に従って作られた多孔質セラミックハニカム構造よりも多くの微小亀裂を有する、多孔質セラミックハニカム構造である。比較例 1 ~ 6 の前駆体パッチ組成物及び焼成サイクルは、表 2 に示されるとおりである。表 2 の焼成サイクルの行には、1200 から浸漬温度までの / 時間でのランプ速度、浸漬温度、及び多孔質セラミックハニカム構造が浸漬温度で保持される時間 (時間) を示す、「ランプ > 1200 / 浸漬 T / 浸漬時間」が記載されている。加えて、MOR、正規化 MOR、歪み耐性、TSP 等の比較例の多孔質セラミックハニカム構造の物性が、表 2 に提供されている。

【 0 0 7 3 】

【 表 2 】

表 2

バッチコード	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
原材料						
Fcor タルク						
JF500 タルク						
1E150 タルク	41.54	41.54	38.73	38.73	38.73	38.73
96-67 タルク						
スピネル 25 (5µm)						
HVA アルミナ	28.03	28.03	13.66	13.66	13.66	13.66
A3000 アルミナ						
アルミニウム三水和物			18.53	18.53	18.53	18.53
CHC-94 カオリン						
FHC カオリン						
CSG-04 カオリン	13.85	13.85	14.16	14.16	14.16	14.16
Imasil A-25	16.59	16.59	14.92	14.92	14.92	14.92
ベントナイト CH-325						
クルミ殻粉 -325						
ジャガイモデンプン -CLS						
XI ジャガイモデンプン	26	26	26	26	50	50
XL エンドウデンプン						
XL コーンスターチ						
Asbury A-625 グラファイト						
Asbury A99 グラファイト	16	16	16	16		
Asbury 4602 グラファイト						
Asbury 4014 グラファイト						
F240 Methocel	6	6	4	4	4	4
ステアリン酸ナトリウム	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
焼成サイクル						
ランプ>1200°C/浸漬 T/浸漬時間	50/1405/10	50/1425/10	50/1405/10	50/1425/10	50/1405/10	50/1425/10
物性						
CTE(x10 ⁻⁷ °C ⁻¹) RT-800°C	12.8	8.4	9.2	9	14.3	10.6
CTE(x10 ⁻⁷ °C ⁻¹) 500-900°C	19.2	15.9	16.5	15.8	21.2	17.4
MOR(psi)	97	76	77	80	85	65
MOR(中実のロッドに対して正規化)	564	442	448	465	494	378
E(Mpsi)	0.11	0.13	0.11	0.13	0.07	0.06
歪み耐性(%)	0.09	0.06	0.07	0.06	0.12	0.11
TSP(MOR _{RT} /(E _{RT} *CTE ₅₀₀₋₉₀₀))	459	368	424	389	573	623
TSL	959	868	924	889	1073	1123
空隙率(%)	65.3	61.7	66.6	64.7	64.6	62.3
d10	9	12.1	6	7	20.7	20.9
d50	19.8	24.2	16.3	15.5	31.2	33
d90	45.8	55.6	34.4	31.2	69.8	77
d _r	0.55	0.5	0.63	0.55	0.34	0.37
d _b	1.86	1.80	1.74	1.56	1.57	1.70
PCF	35.13	34.33	38.22	41.44	41.05	36.65

【 0 0 7 4 】

表 1 と表 2 の比較から分かるように、実施形態に従って作られた多孔質セラミックハニカム物品は、本明細書に開示及び記載される実施形態に従って製造されていない比較例の

10

20

30

40

50

多孔質セラミックハニカム物品よりも高いMOR、正規化MOR、歪み耐性、CTE等を有する。実施例における、より高いTSPに関しては、これは、高空隙率低微少亀裂化セラミック構造に関連した高い歪み耐性によって可能となる。さらには、上記表1及び表2に示されるように、例えばd因子で測定して、非常に狭い細孔径は、比較例よりも実施例において実質的に良好である。

【0075】

比較例7～10

比較例7～10は、スピネルの量を低下させて製造した多孔質セラミックハニカム構造である。より少ないスピネルを有する多孔質セラミックハニカム構造は、より高いスピネル含量を有する多孔質セラミックハニカム構造よりも多くの微少亀裂を含む。比較例7～10の前駆体バッチ組成物及び焼成サイクルは、表3に示されるとおりである。表3の焼成サイクルの行には、1200 から浸漬温度までの / 時間でのランプ速度、浸漬温度、及び多孔質セラミックハニカム構造が浸漬温度で保持される時間(時間)を示す、「ランプ>1200 / 浸漬T / 浸漬時間」が記載されている。加えて、MOR、正規化MOR、歪み耐性、TSP等の比較例の多孔質セラミックハニカム構造の物性が、表3に提供されている。

【0076】

【表 3】

表 3

バッチコード	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
原材料				
Fcor タルク				
JF500 タルク	32.37	36.82	41.27	45.72
1E150 タルク				
96-67 タルク				
スピネル 25 (5 μ m)	15.00	10.00	5.00	0.00
HVA アルミナ	16.50	20.08	23.66	27.24
A3000 アルミナ				
アルミニウム三水和物				
CHC-94 カオリン				
FHC カオリン	16.00	16.00	16.00	16.00
CSG-04 カオリン				
Imsil A-25	20.48	17.66	14.84	12.02
ベントナイト CH-325				
クルミ殻粉 -325				
ジャガイモデンプン - CLS				
XL ジャガイモデンプン	50.00	50.00	50.00	50.00
XL エンドウデンプン				
XL コーンスターチ				
Asbury A-625 グラファイト				
Asbury A99 グラファイト				
Asbury 4602 グラファイト				
Asbury 4014 グラファイト	5	5	5	5
F240 Methocel	6	6	6	6
ステアリン酸ナトリウム	1	1	1	1
焼成サイクル	15/1405/12	15/1405/13	15/1405/14	15/1405/15
ランプ>1200°C/浸漬 T/浸漬時間				
物性				
CTE(x10 ⁻⁷ °C ⁻¹) RT-800°C	16.2	14.9	13.1	12.7
CTE(x10 ⁻⁷ °C ⁻¹) 500-900°C	23.1	20.8	17.9	18.8
MOR(psi)	106	80	69	59
MOR(中実のロッドに対して正規化)	517	465	401	343
E(Mpsi)	0.077	0.063	0.072	0.069
歪み耐性(%)	0.14	0.13	0.10	0.09
TSP(MOR _{RT} /(E _{RT} *CTE ₅₀₀₋₉₀₀))	597	612	535	454
TSL	1097	1112	1035	954
空隙率(%)	68.7	69.6	68.4	66.7
d10	14.46	14.07	14.86	15.57
d50	21.16	19.64	22.50	23.16
d90	52.33	45.05	58.91	69.02
d _f	0.32	0.28	0.34	0.33
d _b	1.79	1.58	1.96	2.31
PCF	38.39	44.12	34.94	28.90

表 1 と表 3 の比較から分かるように、実施形態に従って作られた多孔質セラミックハニカム物品は、約 25 質量%未満のスピネルを有する比較例の多孔質セラミックハニカム物品よりも高い MOR、正規化 MOR、歪み耐性、CTE 等を有する。さらには、表 3 は、多孔質セラミックハニカム物品中のスピネルの量が低下すると、MOR、正規化 MOR、歪み耐性、TSP 等もまた低下することを示している。対照的に、上記表 1 は、15 質量%超のスピネルを有する多孔質セラミックハニカム体が、所望の MOR、正規化 MOR、歪み耐性、及び TSP を有することを示している。

【0078】

本明細書に開示及び記載される実施形態に従う多孔質セラミックハニカム構造及び物品は、本明細書に記載されるように、セラミックハニカム構造及び物品を濾過システムに用いた場合に、背圧を低下させる、高空隙率及び薄いウェブを有している。実施形態に従う多孔質セラミック構造及び物品は、本明細書に開示される該材料に由来し、かつ、本明細書に開示される粒径を有する、前駆体バッチ組成物及び細孔形成剤からハニカム構造及び物品を形成することによって、同様の空隙率及びチャンネル壁厚を有する構造及び物品と比較して、高い強度を有する。

10

【0079】

特許請求される主題の精神及び範囲から逸脱することなく、さまざまな修正及び変形が本明細書に記載される実施形態になされうことは、当業者にとって明白であろう。よって、このような修正及び変形が添付の特許請求の範囲及びそれらの等価物の範囲内に入ることを条件に、本明細書が、さまざまな本明細書に記載される実施形態の修正及び変形にも及ぶことが意図されている。

20

【0080】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0081】

実施形態 1

セラミックハニカム構造であって、

チャンネルを形成する複数の交差するチャンネル壁を含み、かつ、

約 55% 以上の全空隙率；

約 150 μm 以下の平均チャンネル壁厚；

約 10 μm 以上のメジアン細孔径；

約 0.45 以下の d_f 、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である；及び

約 6.21 MPa (約 900 psi) 以上の強度 (MOR / CFA)

30

を含むセラミック材料からなる

ウェブマトリクスを有する、セラミックハニカム構造。

【0082】

実施形態 2

前記平均チャンネル壁厚が、約 130 μm 以下であることを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。

【0083】

実施形態 3

前記メジアン細孔径が、約 10 μm 超 ~ 約 50 μm 以下であることを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。

40

【0084】

実施形態 4

前記メジアン細孔径が、約 13 μm 以上 ~ 約 30 μm 以下であることを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。

【0085】

実施形態 5

前記セラミックハニカム構造が、約 12.2 セル / cm^2 (約 200 cpsi) 以上のセル密度を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。

50

- 【 0 0 8 6 】
 実施形態 6
 前記セラミックハニカム構造が、単峰型の細孔分布を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 8 7 】
 実施形態 7
 前記 d_f が、約 0.35 以下であることを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 8 8 】
 実施形態 8 10
 前記 d_f が、約 0.16 以上であることを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 8 9 】
 実施形態 9
 前記 d_f が、約 0.16 以上であることを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 9 0 】
 実施形態 10 20
 前記 d_f が、約 0.20 以上かつ約 0.45 以下であることを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 9 1 】
 実施形態 11
 前記セラミックハニカム構造が、約 0.5 ($d_{50} - 5.0$) 以上の軸 CTE を有することを特徴とする、ここで、 d_{50} は μm で表され、CTE は $10^{-7} /$ で表される、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 9 2 】
 実施形態 12 30
 前記セラミックハニカム構造が、 $d_{50} > 25 \mu\text{m}$ 及び約 0.5 ($d_{50} - 5.0$) 以上の軸 CTE を有することを特徴とし、ここで、 d_{50} は μm で表され、CTE は $10^{-7} /$ で表される、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 9 3 】
 実施形態 13
 前記セラミックハニカム構造が、約 $10 \times 10^{-7} /$ 以上の軸 CTE を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 9 4 】
 実施形態 14
 前記セラミックハニカム構造が、約 $15 \times 10^{-7} /$ 以上の軸 CTE を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 9 5 】
 実施形態 15 40
 前記セラミックハニカム構造の細孔構造が、チャンネル壁厚より大きい内接円を有する個々の細孔を含まないことを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 9 6 】
 実施形態 16
 前記セラミックハニカム構造が、約 6.89 MPa (約 1000 psi) 以上の強度 (MOR / CFA) を含むことを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。
- 【 0 0 9 7 】
 実施形態 17 50
 前記セラミックハニカム構造が、約 1000 超の熱衝撃限界 (TSL)、幾つかの実

施形態では約 1000 ~ 約 1550 の範囲の熱衝撃限界 (T S L) を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。

【 0 0 9 8 】

実施形態 1 8

前記セラミックハニカム構造が、約 1000 ~ 約 1550 の範囲の熱衝撃限界 (T S L) を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載のセラミックハニカム構造。

【 0 0 9 9 】

実施形態 1 9

セラミックハニカム物品であって、

ウェブ構造を有するセラミックハニカム構造；

前記ウェブ構造内に形成される複数のチャンネル；及び

前記セラミックハニカム構造の細孔容積の少なくとも約 50 % を満たす、前記セラミックハニカム構造上のウォッシュコート材料

を含み、前記セラミックハニカム構造が、

約 55 % 以上の全空隙率；

約 150 μm 以下の平均チャンネル壁厚；

約 10 μm 以上のメジアン細孔径；

約 0.45 以下の d_f 、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である；及び

約 6.21 MPa (約 900 p s i) 以上の強度 (M O R / C F A)

を含む、

セラミックハニカム物品。

【 0 1 0 0 】

実施形態 2 0

前記ウォッシュコート材料が、前記セラミックハニカム構造の前記細孔容積の少なくとも約 60 % を満たすことを特徴とする、実施形態 1 9 に記載のセラミックハニカム物品。

【 0 1 0 1 】

実施形態 2 1

前記セラミックハニカム構造が、約 0.5 ($d_{50} - 5.0$) 以上の軸 C T E を有することを特徴とし、ここで、 d_{50} は μm で表され、C T E は $10^{-7} /$ で表される、実施形態 1 9 に記載のセラミックハニカム物品。

【 0 1 0 2 】

実施形態 2 2

前記セラミックハニカム構造が、単峰型の細孔分布を有することを特徴とする、実施形態 1 9 に記載のセラミックハニカム物品。

【 0 1 0 3 】

実施形態 2 3

前記セラミックハニカム構造が、約 6.89 MPa (約 1000 p s i) 以上の強度 (M O R / C F A) を含むことを特徴とする、実施形態 1 9 に記載のセラミックハニカム物品。

【 0 1 0 4 】

実施形態 2 4

前記セラミックハニカム構造が、 $d_{50} < 40 \mu\text{m}$ を有し、前記ウォッシュコート材料が、前記セラミックハニカム構造の細孔容積の少なくとも 50 % を満たすことを特徴とする、実施形態 1 9 に記載のセラミックハニカム物品。

【 0 1 0 5 】

実施形態 2 5

セラミックハニカム構造の製造方法であって、

約 10 μm 以下のメジアン粒径を有するセラミック前駆体バッチ組成物と約 10 μm 以上のメジアン粒径を有する少なくとも 1 つのデンブン系細孔形成剤とを混合する工程；

前記セラミック前駆体バッチ組成物と少なくとも 1 つのデンブン系細孔形成剤との混合

10

20

30

40

50

物を、ウェブ構造を有する未焼成のセラミック構造へと成形する工程；及び
前記未焼成のセラミック構造を焼成して、ウェブ構造を有する前記セラミックハニカム
構造を生成する工程であって、該セラミックハニカム構造が、

約 55 % 以上の全空隙率；

約 150 μm 以下の平均チャンネル壁厚；

約 10 μm 以上のメジアン細孔径；

約 0.45 以下の d_f 、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である；及び

約 6.21 MPa (約 900 psi) 以上の強度 (MOR / CFA)

を含む、工程

を含む、方法。

10

【0106】

実施形態 26

前記バッチ組成物が、約 20 質量 % 以上のスピネルを含むことを特徴とする、実施形態
25 に記載の方法。

【0107】

実施形態 27

前記少なくとも 1 つのデンプン系細孔形成剤の前記メジアン粒径が、約 10 μm 超 ~ 約
50 μm 以下であることを特徴とする、実施形態 25 に記載の方法。

【0108】

実施形態 28

前記平均チャンネル壁厚が、約 130 μm 以下であることを特徴とする、実施形態 25 に
記載の方法。

20

【符号の説明】

【0109】

100, 200 多孔質セラミックハニカム構造

101, 201 セルチャンネル

102 第 1 の端部

104 第 2 の端部

106, 206 多孔質ウェブ

108, 208 入口セル

110, 210 出口セル

112, 212 プラグ

202 入口端

204 出口端

214 フロースルーチャンネル

30

【 図 1 】

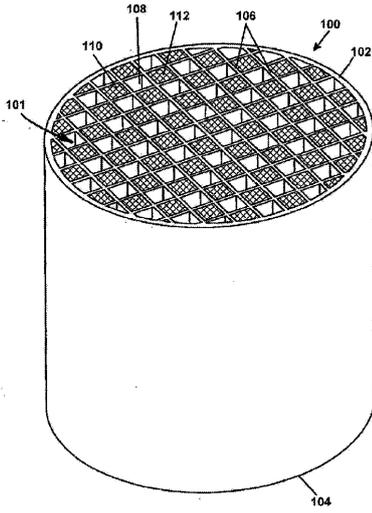


FIG. 1

【 図 2 】

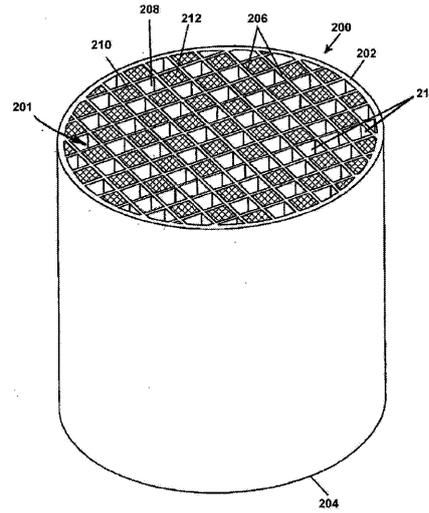


FIG. 2

【 図 3 】

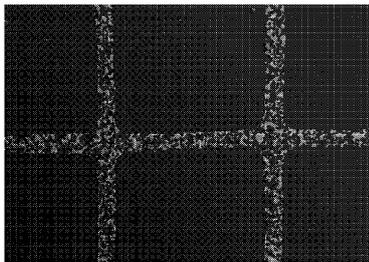


FIG. 3

【 図 5 】

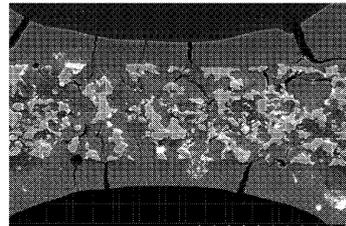


FIG. 5

【 図 4 】

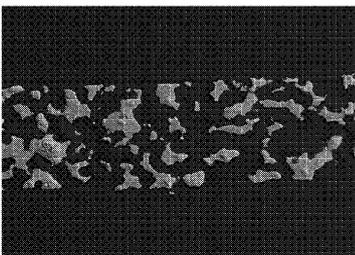


FIG. 4

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2017/022859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D46/24 F01N3/022 ADD.		
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) B01D F01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/137382 A1 (MERKEL GREGORY ALBERT [US]) 28 May 2009 (2009-05-28) paragraph [0066] - paragraph [0069] paragraph [0071] paragraph [0072] paragraph [0078] paragraph [0093] tables 1-4	1-28
X	----- WO 2008/005291 A1 (CORNING INC [US]; BEALL DOUGLAS M [US]; MELSCOET-CHAUVEL ISABELLE M [U]) 10 January 2008 (2008-01-10) example 29 tables 1-15 paragraph [0054] -----	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 6 July 2017		Date of mailing of the international search report 13/07/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Baila, Alexandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2017/022859

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009137382 A1	28-05-2009	CN 101970377 A	09-02-2011
		EP 2234937 A2	06-10-2010
		EP 2586756 A1	01-05-2013
		JP 5318881 B2	16-10-2013
		JP 2011504869 A	17-02-2011
		US 2009137382 A1	28-05-2009
		US 2010156010 A1	24-06-2010
		WO 2009070218 A2	04-06-2009
		-----	-----
WO 2008005291 A1	10-01-2008	EP 2038236 A1	25-03-2009
		EP 2043964 A1	08-04-2009
		JP 5113168 B2	09-01-2013
		JP 5276587 B2	28-08-2013
		JP 2009542429 A	03-12-2009
		JP 2009542569 A	03-12-2009
		WO 2008005291 A1	10-01-2008
		WO 2008005337 A1	10-01-2008
-----	-----	-----	-----

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	B 0 1 D 53/94	2 4 5
	B 0 1 D 53/94	2 8 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72) 発明者 ハイベル, アヒム カール - エーリヒ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ウォルナット ストリート 2 2 2

(72) 発明者 トンプソン, デイヴィッド ジョン
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 9 サヴォナ メイプル ストリート 3 8

Fターム(参考) 4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 BA10X BA11Y BA36Y BB02 DA03
 DA20
 4G054 AA05 AB09 BD19
 4G169 AA01 AA08 AA09 AA11 BA13A BA13B BA29C CA03 CA07 CA08
 CA13 CA14 CA15 CA18 DA06 EA18 EA27 EB12X EB12Y EB15X
 EB15Y EB17X EB17Y EB18X EB18Y EC24 FA01 FB04 FB30 FB66
 FC03