

(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2007-533594

(P2007-533594A)

(43) 公表日 平成19年11月22日(2007.11.22)

| (51) Int. Cl.                     | F I          | テーマコード (参考) |
|-----------------------------------|--------------|-------------|
| <b>CO4B 41/85 (2006.01)</b>       | CO4B 41/85 C | 3GO90       |
| <b>CO4B 41/82 (2006.01)</b>       | CO4B 41/82 D | 4DO19       |
| <b>BO1D 39/20 (2006.01)</b>       | CO4B 41/85 H |             |
| <b>BO1D 39/14 (2006.01)</b>       | BO1D 39/20 D |             |
| <b>BO1D 39/00 (2006.01)</b>       | BO1D 39/14 B |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁) 最終頁に続く |              |             |

|               |                              |          |                       |
|---------------|------------------------------|----------|-----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2007-509596 (P2007-509596) | (71) 出願人 | 502141050             |
| (86) (22) 出願日 | 平成17年4月19日 (2005. 4. 19)     |          | ダウ グローバル テクノロジーズ イン   |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成18年12月20日 (2006. 12. 20)   |          | コーポレイティド              |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2005/013460            |          | アメリカ合衆国 ミシガン州 48674   |
| (87) 国際公開番号   | W02005/102959                |          | , ミッドランド, ダウ センター 204 |
| (87) 国際公開日    | 平成17年11月3日 (2005. 11. 3)     |          | O                     |
| (31) 優先権主張番号  | 60/564, 011                  | (74) 代理人 | 100099759             |
| (32) 優先日      | 平成16年4月21日 (2004. 4. 21)     |          | 弁理士 青木 篤              |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      | (74) 代理人 | 100077517             |
|               |                              |          | 弁理士 石田 敬              |
|               |                              | (74) 代理人 | 100087413             |
|               |                              |          | 弁理士 古賀 哲次             |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミック物体の強度の増大方法及びこの方法から製造された物体

## (57) 【要約】

増大した強度を有する多孔質セラミック物体が、多孔質セラミック物体を、ホウ素源に露出し、この多孔質物体を、酸素含有雰囲気中で、多孔質セラミック物体を形成するために十分な温度に加熱することによって形成される。この多孔質セラミック物体は多孔質セラミック物体のセラミック粒子の少なくとも一部の上にホウ素含有酸化物ガラス相を有する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 一緒に本質的に化学的に結合されたセラミック粒子を含む多孔質セラミック物体を、ホウ素源に露出する工程及び

(b) この多孔質物体を、酸素含有雰囲気中で、増大した強度を有する多孔質セラミック物体を形成するために十分な温度に加熱する工程を含んでなる、多孔質セラミック物体の強度の増大方法。

## 【請求項 2】

その中に溶解したホウ素源を有する液体を含浸させ、そしてこの液体を除去して、ホウ素源が、多孔質セラミック物体のセラミック粒子の少なくとも一部の上に堆積するようにすることによって、多孔質セラミック物体をホウ素源に露出する請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

ホウ素源を、液体から沈殿させ、そして続いてこの液体を除去する請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

pH、温度又はこれらの組合せを変えることによって、ホウ素源を沈殿させる請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

ホウ素源が酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ酸エステル、炭化ホウ素、窒化ホウ素、o - カルボラン、五ホウ酸アンモニウム、ホウ酸テトラフェニルアンモニウム、金属ホウ化物、金属ホウ酸塩又はこれらの組合せである請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

ホウ素源が炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ酸エステル又はこれらの組合せである請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

別個に与えられたホウ素源を多孔質セラミック物体と共に同時に加熱することによって、多孔質セラミック物体をホウ素源に露出する請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

加熱を空気中で行う請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

加熱を少なくとも約 1000 で最高約 1450 までの温度で行う請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 10】

多孔質セラミック物体が窒化ケイ素、チタン酸アルミニウム、炭化ケイ素、コーディエライト及びムライト又はこれらの組合せである請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

多孔質セラミック物体が炭化ケイ素、コーディエライト及びムライト又はこれらの組合せである請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

多孔質セラミック物体がムライトである請求項 11 に記載の方法。

40

## 【請求項 13】

多孔質セラミック物体が針状ムライトである請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

多孔質セラミック物体がディーゼル粒子フィルターである請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 15】

一緒に融合されているセラミック粒子からなる多孔質セラミック物体であって、セラミック粒子の少なくとも一部の上に、ホウ素を含有する酸化物ガラス相が存在する多孔質セラミック物体。

## 【請求項 16】

多孔質セラミック物体がムライト、炭化ケイ素、コーディエライト、チタン酸アルミニ

50

ウム又はこれらの組合せである請求項 15 に記載の多孔質セラミック物体。

【請求項 17】

セラミック物体がムライト又は炭化ケイ素である請求項 16 に記載の多孔質セラミック物体。

【請求項 18】

多孔質セラミック物体がムライトである請求項 17 に記載の多孔質セラミック物体。

【請求項 19】

セラミック物体が針状ムライトである請求項 18 に記載の多孔質セラミック物体。

【請求項 20】

ホウ素を含有する酸化物ガラス相が希土類金属、Zr、Hf、Sn、Si、N、C、Al 又はこれらの組合せからなる請求項 15 に記載の多孔質セラミック物体。 10

【請求項 21】

ホウ素を含有する酸化物ガラス相がNd、Ce、Zr、Sn、Si、N、C、Al 又はこれらの組合せからなる請求項 20 に記載の多孔質セラミック物体。

【請求項 22】

多孔質セラミック物体がホウ素を含有する酸化物ガラス相を欠いている類似の多孔質セラミック物体よりも少なくとも約 10% 大きい強度を有する請求項 15 に記載の多孔質セラミック物体。

【請求項 23】

多孔質セラミック物体がホウ素を含有する酸化物ガラス相を欠いている類似の多孔質セラミック物体よりも少なくとも約 20% 大きい熱衝撃係数を有する請求項 22 に記載の多孔質セラミック物体。 20

【請求項 24】

多孔質セラミック物体が多孔質セラミック物体の少なくとも約 0.01 重量%のホウ素の量を有する請求項 15 に記載の多孔質セラミック物体。

【請求項 25】

多孔質セラミック物体がムライトである請求項 24 に記載の多孔質セラミック物体。

【請求項 26】

請求項 15 に記載の多孔質セラミック物体を含んでなるフィルター。

【請求項 27】

フィルターがディーゼル粒子フィルターである請求項 26 に記載のフィルター。 30

【請求項 28】

フィルターがその上に触媒を有する請求項 27 に記載のフィルター。

【請求項 29】

多孔質セラミック物体がホウ素を含有する酸化物ガラス相を欠いている類似の多孔質セラミック物体よりも少なくとも約 10% 大きい熱衝撃係数を有する請求項 22 に記載の多孔質セラミック物体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばフィルターを製造するために有用である改良された高度に多孔質のセラミック物体に関する。 40

【背景技術】

【0002】

多孔質セラミックスは、種々の応用、例えばフィルター及び触媒基体で使用されてきた。最近、米国及びヨーロッパに於いて、一層厳しいディーゼル粒子排出規格が公布されている。これらの一層厳しい粒子排出規格を達成するために、ディーゼル粒子フィルターが必要であると予想される。

【0003】

これらの粒子フィルターは、多数の相反する要求される必要条件に適合しなくてはなら 50

ない。例えば、このフィルターは、放出されるマイクロメートルのサイズのディーゼル粒子の大部分を、なお保持しながら（一般的に、放出される粒子の90%よりも大きい捕捉）、十分な多孔度（一般的に、55%よりも大きい多孔度）を有しなくてはならない。このフィルターは、再生される前に大量の煤を、なお保持できながら、過剰の背圧が速すぎて生じないように十分に透過性でなくてはならない。このフィルターは、長期間、腐食性の排気ガス環境に耐えなくてはならない。このフィルターは、排気システムに取り付けられた容器の中に置くための初期強度を有していなくてはならない。

#### 【0004】

最も重要なことに、このフィルターは、急速な加熱及び冷却からの、例えば操作温度でパドル(puddle)に露出され、そしてフィルターを再生するために煤を焼却除去することに起因する、熱衝撃に耐えることができなくてはならない。これらの厳しい規準から、セラミックフィルターがディーゼル粒子フィルターを開発するための材料の選択であった。

10

#### 【0005】

初期には、焼結したコーディエライトのセラミックフィルターが可能性のあるディーゼル粒子フィルターとして探求された。コーディエライトはその低コスト及び自動車排気ガスシステム内の三種触媒担体としての使用のために探求された。残念ながら、コーディエライトは、再生及び操作の間に受ける熱衝撃耐性及び悪い環境との関連で、高い多孔度、高い透過性及び高い煤保持量の能力を示さなかった。

#### 【0006】

更に最近、炭化ケイ素が、コーディエライトに比較して、その高い強度及び高い融点のために、フィルター材料として関心が持たれるようになった。しかしながら、炭化ケイ素は、例えば高価な微細な炭化ケイ素粉末を使用して高温で焼結しなくてはならないという難点がある。この改良された強度であっても、SiCディーゼル粒子フィルターは、SiCハニカム自体に対立して、セメント内で優先的に亀裂を起こすことによって、熱応力を管理するために、SiCハニカムのセグメントと一緒にセメントで結合することによって製造されてきた。このセメント結合は、複雑性を増大させ、そして最善でも一時的な解決である。

20

#### 【0007】

フィルター内の煤の燃焼に付随する熱応力を減少させるために、煤が燃焼される温度を低下させるために、煤触媒及びエンジン管理プロトコルが使用されてきた。それでも、SiCフィルターは、なおも、熱応力を管理するために、SiCハニカムのセグメントと一緒にセメントで結合することによって製造しなくてはならない。

30

#### 【0008】

必要なものは、少なくとも、同じ又は改良された熱衝撃耐性を有しながら、増大した強度を有するフィルターである。熱衝撃耐性は、物体の強度に比例し、そして弾性率（即ち、剛性）及び膨張係数に反比例する。残念ながら、多孔質物体の強度を単純に増大させることによって、典型的に、密度が増大し（多孔度が減少する）及び/又は弾性率が増大し、多くの例で、熱衝撃耐性の減少又は無改良になった。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

40

#### 【0009】

従って、例えばフィルターの多孔度を実質的に減少させることなく、同じ又は改良された熱衝撃耐性を有しながら、増大した強度を有する多孔質セラミック物体及びこのような物体を形成するための方法を提供することが望ましい。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明の第一面は、

(a) 一緒に本質的に化学的に結合されたセラミック粒子を含む多孔質セラミック物体を、ホウ素源に露出する工程及び

(b) この多孔質物体を、酸素含有雰囲気中で、増大した強度を有する多孔質セラミッ

50

ク物体を形成するために十分な温度に加熱する工程を含んでなる多孔質セラミック物体の強度の増大方法である。

【0011】

この方法によって、物体の多孔度を減少させることなく、多孔質物体の強度が実質的に増大する。更に、この方法によって、その弾性率に於ける同時増大及び多孔度に於ける同時減少無しに、より強い多孔質物体の形成が可能になり、この物体は、改良された熱衝撃耐性を有することができる。

【0012】

本発明の第二面は、一緒に融合されているセラミック粒子を含んでなり、セラミック粒子の少なくとも一部の上に、ホウ素を含有する酸化物ガラス相が存在する、多孔質セラミック物体である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の方法には、一緒に本質的に化学的に結合されたセラミック粒子を含む多孔質セラミック物体を、ホウ素源に露出することが含まれる。一緒に本質的に化学的に結合された粒子は、セラミックの粒子が、ガラス、規則的な若しくは不規則的な結晶性セラミック相又はこれらの組合せのようなセラミック相によって、一緒に本質的に融合されていることを意味する。典型的には、このセラミック物体は、固相拡散又はセラミック粒子を一緒に融合する液体セラミック相の形成によって、粒子を一緒に焼結するために十分な温度に加熱することによって製造される。

20

【0014】

この多孔質セラミック物体は、当該技術分野で知られている任意のセラミックであってよい。代表的セラミックには、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素及び窒化アルミニウム、酸窒化ケイ素 (silicon oxynitride) 及び炭窒化ケイ素 (silicon carbonitride)、ムライト、コーディエライト、 $\beta$ -スポジューメン、チタン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウムストロンチウム、ケイ酸アルミニウムリチウムが含まれる。好ましい多孔質セラミック物体には、炭化ケイ素、コーディエライト及びムライト又はこれらの組合せが含まれる。炭化ケイ素は、好ましくは、米国特許第 6,669,751 B1 号明細書、WO 公開 EP 第 1,142,619 A1 号明細書及び国際出願公開第 2000/070106 A1 号明細書に記載されているものである。他の適当な多孔質物体は、国際出願公開第 2004/011386 A1 号明細書、国際出願公開第 2004/011124 A1 号明細書、米国特許出願公開第 2004/0020359 A1 号明細書及び国際出願公開第 2003/051488 A1 号明細書に記載されている。

30

【0015】

ムライトは、好ましくは針状ミクロ構造を有するムライトである。このような針状セラミック多孔質物体の例には、米国特許第 5,194,154 号明細書、米国特許第 5,173,349 号明細書、米国特許第 5,198,007 号明細書、米国特許第 5,098,455 号明細書、米国特許第 5,340,516 号明細書、米国特許第 6,596,665 号明細書及び米国特許第 6,306,335 号明細書、米国特許出願公開第 2001/0038810 号明細書並びに国際 PCT 公開第 WO 03/082773 号明細書に記載されているものが含まれる。

40

【0016】

多孔質セラミック物体は、一般的に、約 30% ~ 85% の多孔度を有する。好ましくは、多孔質セラミック物体は、少なくとも約 40%、更に好ましくは少なくとも約 45%、なお更に好ましくは少なくとも約 50%、最も好ましくは少なくとも約 55% で、好ましくは最大約 80%、更に好ましくは最大約 75%、最も好ましくは最大約 70% までの多孔度を有する。

【0017】

ホウ素源は、多孔質物体が、酸素含有雰囲気内で加熱することのない同じ物体に比較して、増大した強度を有するように、ホウ素が拡散しそしてガラス状酸化物相を形成するこ

50

とができる限り、加熱の前に多孔質セラミック物体中に存在してよい。一般的に、多孔質物体は、工程 ( b ) の加熱の間又は工程 ( b ) の加熱の前に皮膜が多孔質セラミックに適用される間に、ホウ素源に露出される。多孔質セラミック物体が、工程 ( b ) の加熱の間に露出される場合、ホウ素源は、強度を増大させるための温度で十分に揮発性でなくてはならない。

**【 0 0 1 8 】**

ホウ素源は、好ましくは多孔質物体の加熱の前に、多孔質セラミック物体に被覆される。多孔質セラミック物体を被覆する任意の適当な方法、例えば公知の気相堆積、溶液又はスラリー被覆方法を使用することができる。多孔質セラミック物体を均一に被覆する被覆方法を使用することが、特に好ましい。例えば、ホウ素源を液体中に溶解し、この溶液を多孔質セラミック物体の中に導入し、そして pH を変えること、温度を変えること又は塩の添加のような公知の方法によって、ホウ素源を沈殿析出させる。好ましい態様に於いて、ホウ素源は、また、ホウ素源で予め被覆した多孔質物体の加熱の間に、別個に与えられる。

10

**【 0 0 1 9 】**

代表的適用方法には、米国特許第 4 , 5 1 5 , 7 5 8 号明細書、米国特許第 4 , 7 4 0 , 3 6 0 号明細書、米国特許第 5 , 0 1 3 , 7 0 5 号明細書、米国特許第 5 , 0 6 3 , 1 9 2 号明細書、米国特許第 5 , 1 3 0 , 1 0 9 号明細書、米国特許第 5 , 2 5 4 , 5 1 9 号明細書、米国特許第 5 , 9 9 3 , 7 6 2 号明細書、米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 0 4 4 8 9 7 号明細書、米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 1 9 7 1 9 1 号明細書、米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 2 4 0 3 7 号明細書、国際出願公開第 W O 9 7 / 0 0 1 1 9 号明細書、国際出願公開第 W O 9 9 / 1 2 6 4 2 号明細書、国際出願公開第 W O 0 0 / 6 2 9 2 3 号明細書、国際出願公開第 W O 0 1 / 0 2 0 8 3 号明細書、国際出願公開第 W O 0 3 / 0 1 1 4 3 7 号明細書及び英国特許第 1 , 1 1 9 , 1 8 0 号明細書に記載されているものが含まれる。

20

**【 0 0 2 0 】**

ホウ素源を、液体から多孔質セラミック物体の上に堆積 ( 又は付着 ) させた後、過剰の残留液体を乾燥させる。この乾燥は、周囲環境温度又は約 4 0 0 以下で行うことができる。時間は、ほんの数秒から数日までの範囲内の任意の実用的な時間であってよい。加熱方法は、当該技術分野で公知であるもののような任意の適当なものであってよい。例としては抵抗、誘導、マイクロ波加熱又はこれらの組合せを使用するオーブンが含まれる。

30

**【 0 0 2 1 】**

ホウ素源は、加熱工程の温度で、ホウ素を含有する酸化物ガラス相を形成することができる、任意の適当な源泉であってよい。代表的ホウ素源には、酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ酸エステル ( 例えばホウ酸トリメチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリエチル ) 、炭化ホウ素、窒化ホウ素、*o*-カルボラン、五ホウ酸アンモニウム、ホウ酸テトラフェニルアンモニウム、金属ホウ化物 ( 例えば二ホウ化チタン、六ホウ化カルシウム、六ホウ化ケイ素、ホウ化希土類及びホウ化アルミニウム ) 、金属ホウ酸塩 ( 例えばホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸ナトリウム及びホウ酸希土類 ) 又はこれらの組合せが含まれる。ホウ素源は、好ましくは炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸、有機ホウ酸エステル又はこれらの組合せである。更に好ましくは、ホウ素源は、酸化ホウ素、ホウ酸又はこれらの組合せである。

40

**【 0 0 2 2 】**

ホウ素源を、多孔質セラミック物体の加熱の間に、別個に与えるべき場合に、ホウ素源は、好ましくは炉内の耐火物容器内の粉末の形態にある。ホウ素源をこのようなものとして与えるとき、これは好ましくは、ホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素又はこれらの組合せである。

**【 0 0 2 3 】**

ホウ素源の量は、強度が増大するようなホウ素を含有する酸化物ガラスを形成するために十分な量が存在する限り、どのような量であってもよいが、多孔質セラミック物体の多

50

孔度が実質的に減少する（即ち多孔度が、例えば65%多孔度～60%多孔度以下に減少する）ように多くはない。本明細書に於いて、多孔度は、体積基準での細孔である物体の量を意味する。一般的に、多孔質セラミック物体が露出されるホウ素源の量は、多孔質セラミック物体内で少なくとも0.1重量%ほどホウ素の量を増加する量である。好ましくは、多孔質セラミック物体内に存在するホウ素の量は、多孔質セラミック物体の、0.5重量%、更に好ましくは少なくとも約2重量%、最も好ましくは少なくとも約4重量%で、好ましくは最大約20重量%、更に好ましくは最大約10重量%、最も好ましくは最大約6重量%まで増加する。

#### 【0024】

増大した強度を有する多孔質セラミック物体を形成するために、多孔質セラミック物体を、酸素含有雰囲気内で、セラミック粒子の少なくとも一部の上に、ホウ素を含有する酸化物ガラス相を作るために十分な温度及び時間に加熱する。一般的に、この温度は、少なくとも900で最高約1500までである。好ましくは、この温度は、少なくとも約950、更に好ましくは少なくとも約1000、最も好ましくは少なくとも約1050で、好ましくは最高約1450、更に好ましくは最高約1400、最も好ましくは最高約1350までである。

10

#### 【0025】

この加熱温度での時間は、数分～数日のような任意の実用的な時間であってよい。典型的には、この時間は、少なくとも約10分間、更に好ましくは約20分間、なお更に好ましくは少なくとも約30分間、最も好ましくは少なくとも約1時間で、好ましくは最長約2日間、更に好ましくは最長約1日間、なお更に好ましくは最長約8時間、最も好ましくは最長約4時間である。

20

#### 【0026】

加熱の間の雰囲気には、ホウ素を含有する酸化物ガラス相が形成されるような十分な量の酸素が含有されていなくてはならない。例えば、雰囲気中の酸素が、ホウ素源又は多孔質セラミック物体から発生する静的雰囲気が十分であろう。好ましくは、雰囲気は、1種又はそれ以上の、多孔質セラミック物体又はホウ素源と実質的に反応することができないガス、例えば、窒素及び不活性ガス（例えば貴ガス）と混合された酸素である。好ましい態様に於いて、雰囲気は空気である。ガスの圧力は、任意の適当な圧力であってよいが、上昇した圧力は必要ではなく、大気圧が好ましい。

30

#### 【0027】

ホウ素源に加えて、強度、熱衝撃耐性又は他の特性、例えば耐酸性を更に改良するために、多孔質セラミック物体を、1種又はそれ以上の第二の化合物に露出することができる。代表的な第二の化合物には、1種若しくはそれ以上の希土類金属を有する化合物、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 又はこれらの組合せが含まれる。有利には、第二の化合物は希土類化合物であり、これは、多孔質セラミック物体を加熱する際に、ホウ素を含有する酸化物ガラスの中に含有される他の化合物と共に添加することができる。第二の化合物は、好ましくは $SiC$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Si_3N_4$ 又はこれらの組合せである。更に好ましくは、第二の化合物は $SiC$ 、 $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 又はこれらの組合せである。

40

#### 【0028】

本発明の方法は、一緒に融合されたセラミック粒子を含む多孔質セラミック物体であって、セラミック粒子の少なくとも一部の上に、ホウ素を含有する酸化物ガラス相が存在する物体を形成する。酸化物ガラス相には、酸素及びホウ素以外の元素が含有されている。これらの他の元素は、セラミック多孔質物体（例えばムライト物体からシリカ又はアルミニウム）、セラミック多孔質物体中の不純物（例えばムライトを形成するために使用されるクレー、シリカ又はアルミナからの不純物）又は前記の第二の化合物から生じる。ホウ素源は、それが、物体の強度を減少する欠陥部位を修復するように、多孔質セラミック物体の粒子表面又はガラス境界相と相互作用すると信じられる。これは、また、幾つかの他の未知の効果の有するであろう。

50

## 【0029】

一般的には、ホウ素を含有する酸化物ガラス相の量は、多孔質セラミック物体中に、多孔質セラミック物体の約3重量%から最大約40重量%までである量で存在する。好ましくは、ガラス相の量は、多孔質セラミック物体の、少なくとも約5重量%、更に好ましくは少なくとも約8重量%で、好ましくは最大約30重量%、更に好ましくは最大約20重量%、最も好ましくは最大約15重量%までである。ガラス相の量は、公知の技術、例えば電子顕微鏡法により決定することができる。

## 【0030】

特に低濃度で、ホウ素の量を電子顕微鏡技術によって検出することは困難であり、そしてこのような検出は、分析される物質に依存性であるので、ホウ素の量は、酸温浸により決定することができる。これには、例えば、酸温浸の前に、非酸化物多孔質物体の一部を粉砕し、そして酸化することが必要であろう。ホウ素の量は、核磁気共鳴を使用して決定することができる。一般的に、多孔質セラミック物体中のホウ素の量は、多孔質物体の約0.1重量%から約25重量%までである。好ましくは、ホウ素の量は、多孔質セラミック物体の、少なくとも約0.5重量%、更に好ましくは少なくとも約1重量%、最も好ましくは少なくとも約1.5重量%で、好ましくは最大約20重量%、更に好ましくは最大約15重量%、最も好ましくは最大約10重量%までである。

10

## 【0031】

一般的に、本発明の多孔質セラミック物体の強度は、ホウ素含有ガラス相を有しない同じ多孔質物体よりも、少なくとも約10%大きい。好ましくは、この強度は、ホウ素含有ガラス相を有しない同じ多孔質物体の強度よりも、少なくとも約20%、更に好ましくは少なくとも約40%、最も好ましくは少なくとも約60%大きい。

20

## 【0032】

本発明方法は、強度を増大させることに加えて、驚くべきことに、また有利に、改良された熱衝撃耐性を有する多孔質セラミック物体を形成する。熱衝撃耐性は、

$$TSF = MOR / (E \times )$$

(式中、MORは、(Pa)によって与えられる破壊係数であり、Eは、(Pa)によって与えられる弾性率であり、そしては、(1/ )によって与えられる線熱膨張率である)

によって与えられる熱衝撃係数(TSF)によって計算することができる。この係数は、の単位を有し、この値が高いほど、熱衝撃に対する耐性が大きい。

30

## 【0033】

一般的に、本発明の多孔質セラミック物体の熱衝撃係数は、ホウ素含有ガラス相を有しない同じ多孔質物体よりも、少なくとも約10%大きい。好ましくは、熱衝撃係数は、ホウ素含有ガラス相を有しない同じ多孔質物体の熱衝撃係数よりも、少なくとも約20%、更に好ましくは少なくとも約30%、最も好ましくは少なくとも約40%大きい。

## 【0034】

ホウ素を含有する酸化物ガラス相は、多孔質セラミック物体のセラミック粒子の一部の上のみ存在してよいが、これは、多孔質セラミック物体内に均一に分布していることが好ましい。セラミック粒子の一部の上は、一般的に、粒子の少なくとも約10%が、幾らかの、ホウ素を含有する酸化物ガラス相を有することを意味する。好ましくは、粒子の少なくとも約50%、更に好ましくは少なくとも約75%、なお更に好ましくは少なくとも約90%、最も好ましくは少なくとも約95%は、その上に幾らかの、ホウ素を含有する酸化物ガラス相を有する。

40

## 【0035】

本発明の多孔質セラミック物体は、可動性パワーアプリケーション(例えばディーゼルエンジン)及び固定パワーアプリケーション(例えば予備パワープラント)用の微粒子(煤)トラップ及び酸化(即ち排気ガス)触媒として、特に有用である。この多孔質セラミック物体は、ディーゼル微粒子トラップとして使用するとき、触媒で被覆された、セラミック粒子の少なくとも一部を有する。勿論、この多孔質セラミック物体は、如何なる触媒

50



も無しに、煤トラップ自体として有用であろう。

【実施例】

【0036】

実施例 1 ~ 5

曲げ試験片 2 セル × 5 セル × 40 ~ 75 mm を、国際出願公開第 WO 03 / 082773 A 1 号明細書の実施例 4 に記載されているのと同じ方法で製造した、公称 175 c p s i (セル / 平方インチ) 針状ムライトハニカムから切断した。形成した後のハニカムを、また、国際出願公開第 WO 03 / 082773 A 1 号明細書の実施例 4 に記載されているようにして、1400 で 2 時間熱処理した。4 ~ 6 個の試験片の組に、4 重量% ~ 10 重量% の範囲内の  $B_2O_3$  の 90 の水溶液を含浸させた。過剰の溶液をチャンネルから吹き出し、そしてこの部品を、0 に冷却し、その後、室温で乾燥窒素を流しながら乾燥させた。乾燥後、試験片を、覆ったアルミナトレイ内で、空気中で 1400 で 2 時間加熱した。1 組を 2 回処理した。23 個の試験片の 1 組は、未処理のままであり、ここで比較例 1 として参照する。これらの例の結果を表 I に示す。

10

【0037】

【表 1】

表 I

| 例                  | 質量増加% | 強度、MPa | TSF、°C | 破壊した試験片の数 |
|--------------------|-------|--------|--------|-----------|
| 比較例 1              | N/A   | 24.6   | 269    | 23        |
| 実施例 1              | 2.5   | 34.9   | 326    | 5         |
| 実施例 2              | 3.5   | 41.8   | 382    | 4         |
| 実施例 3              | 4.5   | 37.8   | 344    | 6         |
| 実施例 4              | 6.7   | 40.9   | 351    | 6         |
| 実施例 5 <sup>d</sup> | 8.6   | 39.6   | 332    | 5         |

20

TSF = 熱衝撃係数

N/A = 適用不可

(d) =  $B_2O_3$  の二重適用

30

【0038】

実施例 6 : 針状ムライトハニカム上の  $B_2O_3$  (均一)

ハニカムの上に  $B_2O_3$  の均一な皮膜を作るために、上記のものと同じ方法で製造した、5.66 インチ直径 × 6 インチ長さ、公称 175 c p s i の針状ムライトハニカムの壁に、90 の 8 重量%  $B_2O_3$  水溶液を充填した。このハニカムを断熱容器内に入れ、1 に冷却し、そこでこれを、乾燥  $N_2$  をゆっくり流しながら、14 日間ゆっくり乾燥させた。次いで、乾燥した部品を、空気中で 1400 で 2 時間加熱した。全質量は 4% ほど増加した。

40

【0039】

このハニカムの熱応力試験を、部品を予熱した炉の中に入れ、これを熱的に平衡化させ、次いでこれを炉から取り出し、そしてこれを、環境条件下で逐次的により高い温度で、これが機械的に破壊された (即ちハニカムが目に見えるように亀裂した) まで冷却させた。この部品の破壊は、第二サイクル内で 390 で起こった。ハニカムの外側四分の一及び中心部から切断した機械的試験片は、それぞれ、56.1 MPa 及び 338 並びに 55.4 MPa 及び 328 の統計的に同等の平均強度及び熱衝撃係数を与えた。

【0040】

50

実施例 7 : 針状ムライトハニカム上の  $B_2O_3$  (不均一)

$B_2O_3$ の不均一皮膜を有するハニカムを、下記のようにして作った。上記のものと同じ方法で製造した、5.66インチ直径×6インチ長さ、公称175 c p s iの針状ムライトハニカムの壁に、90 の8重量%  $B_2O_3$ 水溶液を充填した。この含浸されたハニカムを、オープン内で110 で乾燥させた。次いで、乾燥した部品を、空气中で1400 で2時間加熱した。質量は4%ほど増加した。この部品は、熱応力試験に於いて、第二サイクルの間に390 で破壊した。ハニカムの外側四分の一及び中心部から切断した機械的試験片は、それぞれ、56.1 M P a及び314 並びに31.6 M P a及び209 の平均強度及び熱衝撃係数を示した。内側試験片の、より低い強度及び熱衝撃係数は、乾燥の間に、 $B_2O_3$ 溶液がハニカムの外側に吐出し、従って内部試験内には、より少ない $B_2O_3$ が残ることに起因すると考えられた。 10

【0041】

実施例 8 : C e ドープした針状ムライト上の  $B_2O_3$ 

この実施例に於いて、公称175 c p s iセリアドープした針状ムライトハニカム(4重量%のC e  $O_2$ )を使用した。セリアドープしたハニカムは、4重量%のC e  $O_2$ 含有量を有する針状ムライトを製造するために十分な酢酸セリウム(III)を押し出ミックスに添加した以外は、国際出願公開第W O 0 3 / 0 8 2 7 7 3 A 1号明細書の実施例4に記載されているのと同じ方法で製造した。曲げ試験片は、実施例1~5について記載したのと同じ方法で製造し、ここで、8重量%  $B_2O_3$ 水溶液を使用して、曲げ試験片を処理した。1400 に2時間加熱した後、試験片質量は2.9%ほど増加した。これらの $B_2O_3$ 処理した試験片は、64.0 M P aの平均強度及び344 の平均T S Fを有しており、他方、同じハニカムからの未処理の試験片(即ち比較例2)は、39.9 M P aの平均強度及び240 の平均T S Fを有していた。 20

【0042】

実施例 9 :  $B_2O_3$ 及びN d  $_2O_3$ 処理した針状ムライト

含浸のために、8重量%の $B_2O_3$ 及び6重量%のN d (N O  $_3$ ) $_3 \cdot 6 H_2O$ を含有する水溶液を使用した以外は、実施例1~5に記載したようにして、曲げ試験片を製造し、そして処理した。1400 で2時間熱処理した後測定した質量増加は、7.1%であった。この試験片は、36.0 M P aの平均強度及び340 の平均T S Fを有していた。同じハニカムからの処理しなかった試験片(即ち比較例3)は、22.6 M P aの平均強度及び266 の平均T S Fを有していた。 30

【0043】

実施例 10 : S i C 上の  $B_2O_3$ 

イビデン株式会社、日本国大垣市から入手可能な、公称200 c p s iの炭化ケイ素、ディーゼル粒子フィルター及び8重量%の $B_2O_3$ 水溶液を使用した以外は、実施例1~5に記載したようにして、曲げ試験片を製造し、そして処理した。 $B_2O_3$ 処理した試験片は、90.6 M P aの平均強度及び176 の平均T S Fを有しており、他方、同じハニカムからの処理しなかった試験片(比較例4)は、59.8 M P aの平均強度及び128 の平均T S Fを有していた。

【0044】

実施例 11 : コーディエライト上の  $B_2O_3$ 

公称200 c p s iのコーディエライトディーゼル粒子フィルター(コーニング社(Corning Incorporated)、ニューヨーク州コーニング)及び10重量%の $B_2O_3$ 水溶液を使用した以外は、実施例1~5に記載したようにして、曲げ試験片を製造し、そして処理した。 $B_2O_3$ 処理した試験片は、17.8 M P aの平均強度及び703 の平均T S Fを有しており、他方、同じハニカムからの処理しなかった試験片(比較例5)は、9.2 M P aの平均強度及び671 の平均T S Fを有していた。

【0045】

実施例 12 : 針状ムライト上の  $B_2O_3$ 及びS i C

曲げ試験片を、実施例1~5について記載したようにして製造し、そしてそれぞれの試 50

10

20

30

40

験片を前駆体中に浸漬し、過剰物を吹き飛ばし、次いで110 で乾燥することによって、ポリマーSiC前駆体（アリルヒドリドポリカルボシラン）（スターファイヤー・システムズ社(Starfire Systems Inc.)、ニューヨーク州Water vliet、SP-マトリックス・ポリマー(SP-Matrix Polymer)）で被覆した。乾燥した試験片を、窒素下で1000 まで1時間ゆっくり加熱し、次いで5 /分で室温にまで冷却した。この方法によって、それぞれの試験片の重量が約8%ほど増加した、SiC皮膜になった。次いで、SiC被覆した試験片を、90 の8重量% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水溶液で含浸させ、冷却し、乾燥し、そして実施例1～5について記載したようにして空気中で熱処理した。試験片全質量は、SiC及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>処理後に約11.6%ほど増加した。この試験片は、58.3MPaの平均強度及び314 の平均TSFを有していた。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |  | International Application No<br>PCT/US2005/013460  |
|---|--|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 C04B35/63 C04B38/00 C04B35/622  |  |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C04B  |  |  |
| 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 practical, search terms used)<br>EPO-Internal  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |  |  |
| Category *  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                     | Relevant to claim No.                              |
| X   | GB 2 012 309 A (CARBORUNDUM CO)<br>25 July 1979 (1979-07-25)<br>the whole document                                     | 1-29   |
| X   | DE 41 10 329 A1 (KIENOW, SIGISMUND, PROF.<br>DR., 4050 MOENCHENGLADBACH, DE)<br>1 October 1992 (1992-10-01)<br>claim 2 | 15-25, 29  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |  |  |
| * Special categories of cited documents :   |  |  |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*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)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>*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<br>*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<br>*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<br>*Z* document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search   |  | Date of mailing of the international search report |
| 17 August 2005  |  | 16/09/2005   |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Authorized officer<br>Sala, P                      |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2005/013460

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date         |
|--|------------------|-------------------------|--------------------------|
| GB 2012309                             | A                | 25-07-1979              | CA 1136388 A1 30-11-1982 |
|  |                  |                         | DE 2900440 A1 19-07-1979 |
|  |                  |                         | FR 2414030 A1 03-08-1979 |
|  |                  |                         | JP 1506707 C 13-07-1989  |
|  |                  |                         | JP 54101809 A 10-08-1979 |
|  |                  |                         | JP 63050310 B 07-10-1988 |
| DE 4110329                             | A1               | 01-10-1992              | NONE                     |

## フロントページの続き

|                |             |                  |               |            |
|----------------|-------------|------------------|---------------|------------|
| (51) Int.Cl.   |             | F I              |               | テーマコード(参考) |
| <b>F 0 1 N</b> | <b>3/02</b> | <b>(2006.01)</b> | B 0 1 D 39/00 | B          |
|                |             |                  | F 0 1 N 3/02  | 3 0 1 B    |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ニルソン, ロバート ティー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, ウィルダナーネス ドライブ 7 3 5

(72) 発明者 ジーバース, ロビン ピー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 2, ミッドランド, ワイルドフラワー サークル 5 9 0 2

Fターム(参考) 3G090 AA02

4D019 AA01 BA05 BC07 BC20 BD01 CA01 CB04 CB06