

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5547084号
(P5547084)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 4 B 38/00	(2006.01)	C O 4 B 38/00	3 O 3 Z
C O 4 B 38/06	(2006.01)	C O 4 B 38/06	D
C O 1 B 39/36	(2006.01)	C O 1 B 39/36	
B O 1 D 39/20	(2006.01)	B O 1 D 39/20	D
B O 1 D 46/00	(2006.01)	B O 1 D 46/00	3 O 2

請求項の数 7 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-535977 (P2010-535977)	(73) 特許権者	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
(86) (22) 出願日	平成20年11月21日(2008.11.21)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(65) 公表番号	特表2011-506237 (P2011-506237A)	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(43) 公表日	平成23年3月3日(2011.3.3)	(72) 発明者	オグンウミ, スティーヴン ビー 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 コンホクト ン ロード 3415
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/013039		
(87) 国際公開番号	W02009/073099		
(87) 国際公開日	平成21年6月11日(2009.6.11)		
審査請求日	平成23年11月21日(2011.11.21)		
(31) 優先権主張番号	61/004, 783		
(32) 優先日	平成19年11月30日(2007.11.30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライト系ハニカム体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

壁マトリクスを備えたゼオライト系ハニカム体であって、該壁マトリクスが、
5 ~ 300 の範囲の SiO_2 の Al_2O_3 に対するモル比を有し、かつ Fe^{+2} 、 Cu^{+2} 、 W^{+2} 、 Co^{+2} 、 Mn^{+2} 、 Zr^{+1} 、 Mo^{+2} 、 Ni^{+2} 、 La^{+2} および Ce^{+2} からなる群より選択される1つ以上のカチオンを含有するゼオライトからなる、壁全体に均質に分散した主要相材料、および

25 ~ 800 の温度範囲にわたって $10 \times 10^{-7} /$ より大きい熱膨張率を有する、壁全体に均質に分散した二次相材料、から構成され、

前記主要相材料が、該ゼオライト系ハニカム体の20 ~ 80重量%を構成し、

前記壁が、25%以上の孔隙率、およびHg圧入で測定して1.0 μm 以上のメジアン孔隙径を示す、

ゼオライト系ハニカム体。

【請求項2】

前記壁が30 ~ 70%の孔隙率を示すことを特徴とする請求項1記載のゼオライト系ハニカム体。

【請求項3】

前記メジアン孔隙径が1 ~ 25 μm であることを特徴とする請求項1記載のゼオライト系ハニカム体。

【請求項4】

10

20

前記ゼオライトが、ZSM-5、 -ゼオライト、モルデン沸石、 -ゼオライト、超安定化 -ゼオライト、リン酸アルミニウムゼオライト、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項1記載のゼオライト系ハニカム体。

【請求項5】

ゼオライト系ハニカム体の製造方法であって、

5 ~ 300の範囲のSiO₂のAl₂O₃に対するモル比を有するゼオライトからなる主要相材料と、 10×10^{-7} / よりも大きい熱膨張率を有する二次相材料と、永久結合剤と、1 ~ 80重量%上乗せ添加する孔隙形成剤と、を含む混合物を形成し、ここで、孔隙形成剤の上乗せ添加は、

式：
$$\frac{\text{孔隙形成剤重量}}{(\text{主要相材料重量} + \text{二次相材料重量} + \text{結合剤重量})} \times 100$$

10

に従って計算され、

前記混合物を押出成形して壁マトリクスを有するセル体を形成し、

前記セル体を加熱してゼオライト系ハニカム体を生成する、

各工程を有してなり、

前記主要相材料が、前記ゼオライト系ハニカム体の20 ~ 80重量%を構成することを特徴とする方法。

【請求項6】

ゼオライト系ハニカム体の製造方法であって、

ゼオライト材料を含むスラリー混合物を形成し、

前記スラリー混合物を噴霧乾燥してゼオライトの凝集体を形成し、

前記ゼオライトの凝集体、永久結合剤、および孔隙形成剤を含むバッチ配合物を形成し

20

、
前記バッチ配合物を押出成形して、前記均質に分散されたゼオライト材料を有する壁マトリクスを備えたハニカム体を形成し、

前記ハニカム体を加熱して前記孔隙形成剤を除去し、前記壁に、1 μmを超えるメジアン孔隙径および25%を超える孔隙率を生成する、

各工程を有してなり、

前記ゼオライト材料が、ゼオライト系ハニカム体の20 ~ 80重量%を構成することを特徴とする方法。

【請求項7】

30

本体を通るチャンネルを画成する壁マトリクスを備えた、ゼオライト系ハニカム体フィルタであって、

前記チャンネルの少なくとも一部が、一方の端のみで塞栓され、前記本体が、

5 ~ 300の範囲のSiO₂のAl₂O₃に対するモル比を有する1つ以上のゼオライト材料からなる主要相材料と、

少なくとも 10×10^{-7} / の熱膨張率を有する1つ以上の二次相材料と、

永久結合剤と、

を備え、

前記ハニカム体の壁が、水銀圧入で測定して、少なくとも1 μmのメジアン孔隙径、3

0 ~ 70%の孔隙率、および $0 \sim \pm 15 \times 10^{-7}$ / の範囲の平均熱膨張率を示し、

40

前記主要相材料が、該ゼオライト系ハニカム体フィルタの20 ~ 80重量%を構成することを特徴とするゼオライト系ハニカム体フィルタ。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本願は、「ゼオライト系ハニカム体 (Zeolite-Based Honeycomb Body)」という発明の名称で2007年11月30日に出願の米国仮特許出願第61/004,783号の利益を主張する。

【技術分野】

【0002】

50

本発明は、一般に、エンジン排気システムなどに使用するためのゼオライト系ハニカム体に関する。

【背景技術】

【0003】

触媒の担体または基材、およびフィルタを含めた、エンジン排ガスの放出を低減するためのさまざまな方法および装置が知られている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本開示は、ゼオライト系ハニカム体およびその製造に関する。ゼオライト系ハニカム体は、エンジン排ガス濾過の用途において特に有用であり、さらに具体的にはエンジン排気システム、特にディーゼル排気システムのための高孔隙率フィルタに有用である。ハニカム体は、触媒用途のための高い表面積、高い孔隙率、または十分な強度、またはそれらの組合せ、好ましくはそれらすべての組合せを示すとともに、担体上の大容量の触媒をウォッシュコーティングする必要性を低減または排除する。実施の形態では、ディーゼル排気システムの使用および製造において直面する条件下で、孔隙率、熱的特性および機械的特性のうち1つ以上の特性が改善された、押出成形されたゼオライト系ハニカム体を提供する。

10

【0005】

1つの態様では、5～300の範囲のSiO₂のAl₂O₃に対するモル比を有するゼオライトを含有する主要相材料を含む、本開示に従って押出成形されたゼオライト系ハニカム体が提供され、ここで、前記ハニカム体は、少なくとも1μmのメジアン孔隙径、好ましくは少なくとも3μm、さらに好ましくは少なくとも5μmのメジアン孔隙径を示す。

20

【0006】

別の態様では、5～300の範囲のSiO₂のAl₂O₃に対するモル比を有するゼオライトを含有する主要相材料を含み、好ましくは少なくとも 10×10^{-7} / の熱膨張率を有する少なくとも1つの二次相材料をさらに含む、本開示に従って押出成形されたゼオライト系ハニカム体が提供され、ここで、前記ハニカム体は、水銀圧入で測定して、少なくとも1μm、すなわち1μm以上のメジアン孔隙径を示す。二次相材料は、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、コージエライト、チタニア、シリカ、セリアおよび希土類金属の他の酸化物からなる群より選択されることが好ましい。

30

【0007】

別の態様では、25～800 温度範囲にわたり $0 \sim \pm 15 \times 10^{-7}$ / 、好ましくは $0 \sim \pm 10 \times 10^{-7}$ / の熱膨張率、約30～70%の範囲の孔隙率、および少なくとも1μm、すなわち1μm以上の範囲のメジアン孔隙径を示す押出成形されたゼオライト系ハニカム体を提供し、前記ハニカム体は、5～300の範囲のSiO₂のAl₂O₃に対するモル比を有するゼオライトを含有する主要相材料と、 10×10^{-7} / よりも大きい熱膨張率を有する二次相材料と、結合剤と、1～85重量%の上乗せ添加する孔隙形成剤と、を含む混合物から形成される。

【0008】

別の態様では、押出成形されたゼオライト系ハニカム体であって、20m²/g～約300m²/gの範囲の表面積、好ましくは約100m²/gよりも大きい表面積、さらに好ましくは約200m²/gよりも大きい表面積と、少なくとも25%、好ましくは30%～70%の開放孔隙率と、少なくとも1μm、すなわち1μm以上のメジアン孔隙径と、を示す、ゼオライト系ハニカム体が提供される。一部の実施の形態では、メジアン孔隙径は1～25μmの範囲であり、他の実施の形態では、メジアン孔隙径は少なくとも3μmであり、他の実施の形態では少なくとも5μmであり、他の実施の形態では少なくとも10μmであり、さらに他の実施の形態では約3～20μmの範囲である。

40

【0009】

一部の実施の形態では、本開示の押出成形されたゼオライト系ハニカム体はまた、25

50

～ 800 の温度範囲にわたり $0 \sim \pm 15 \times 10^{-7} /$ 、好ましくは $0 \sim \pm 10 \times 10^{-7} /$ の低い熱膨張率を示し、さらには、チャンネル方向に平行に切断した矩形断面のセル・バー上で、4点法で測定して、少なくとも約 1379 kPa (約 200 ポンド/平方インチ (psi))、好ましくは少なくとも 2069 kPa (300 psi)、さらに好ましくは 4137 kPa (600 psi)、さらに好ましくは少なくとも 6206 kPa (900 psi) の破壊係数を示す。

【0010】

別の態様では、本開示は、 $1 \mu\text{m}$ を超えるメジアン孔隙径を有するゼオライト系八ニカム体の製造方法であって、

(a) 5～300の範囲の SiO_2 の Al_2O_3 に対するモル比を有するゼオライト供給源材料と、随意的に $10 \times 10^{-7} /$ を超える熱膨張率を有する二次相供給源材料と、結合剤と、1～85%の上乗せ添加する孔隙形成剤とを含む混合物を形成し、

(b) 前記混合物を押出成形してセル体を形成し、

(c) 前記セル体を加熱してゼオライト系八ニカム体を生成する、

各工程を有してなる方法を対象とする。一部の実施の形態では、本方法は、

最初に、主要相ゼオライト成分の供給源材料と、随意的に二次相材料とを含むバッチスラリー混合物を提供し、

前記スラリー混合物を噴霧乾燥して、さらに均一な粒径分布(本明細書では「粒径」とは凝集体の大きさのことをいう)を有する、一般に均一な大きさの噴霧乾燥した凝集体を形成し、

前記噴霧乾燥した凝集体からバッチ押出成形混合物を形成し、

前記バッチ押出成形混合物を押出成形してセル体を形成し、

前記セル体を加熱してゼオライト系八ニカム体を形成する、

各工程を有してなる。

【0011】

一部の実施の形態では、本開示に従って提供される押出成形されたゼオライト系八ニカム体は、ディーゼルおよびリーン・バーン・エンジンの排ガスの処理用途に特に適切である。

【0012】

本開示のさらなる特徴および利点は、後述する詳細な説明に記載され、ある程度はその説明から当業者には容易に明らかとなり、あるいは、後述の詳細な説明、特許請求の範囲、ならびに添付の図面を含めた本明細書に記載される対象を実施することによって認識されるであろう。

【0013】

前述の概要および後述する詳細な説明は、特定の実施の形態を提供し、特許請求の範囲に記載される本発明の本質および特性を理解するための概観または枠組みを提供することが意図されているものと理解されたい。添付の図面は、本開示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、その一部を構成する。図面は、本開示のさまざまな実施の形態および態様を説明と共に例証し、特許請求の範囲に記載される本発明の原理および作業を説明する役割をする。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】10%の未焼成のマメデンプンを上乗せ添加したバッチから成形したゼオライト/アルミナ体の孔隙径分布(μm 単位の孔隙径に対する ml/g 単位の \log 微分細孔容積)のグラフ。

【図2】30%のサヤマメデンプンを上乗せ添加したバッチから成形したゼオライト/アルミナ体の孔隙径分布(μm 単位の孔隙径に対する ml/g 単位の \log 微分細孔容積)のグラフ。

【図3】83%のグラファイトを上乗せ添加したバッチから成形したゼオライト/コージエライト体の孔隙径分布(μm 単位の孔隙径に対する ml/g 単位の \log 微分細孔容積

10

20

30

40

50

)のグラフ。

【図4】50%のジャガイモデンプンを上乗せ添加したバッチから成形したゼオライト/コージェライト体の孔隙径分布(μm単位の孔隙径に対するml/g単位のlog微分細孔容積)のグラフ。

【図5】50%のジャガイモデンプンを上乗せ添加したバッチから成形したゼオライト/コージェライト体の孔隙径分布(μm単位の孔隙径に対するml/g単位のlog微分細孔容積)のグラフ。

【図6】典型的なゼオライト系の本体および商用のコージェライト体の25~800の範囲にわたる熱膨張の比較グラフ。

【発明を実施するための形態】

10

【0015】

添付の図面に示す本開示の実施の形態、実施例および態様について、以下に詳細に述べる。

【0016】

数値 d_{10} および d_{50} は、水銀ポロシメータで測定して、体積に基づいた累積孔隙径分布が10%および50%であり、かつ $d_{10} < d_{50}$ である孔隙径として定義される。従って、 d_{50} はメジアン孔隙径であり、 d_{10} は、体積に基づいて、孔隙の10%がそれより細かい孔隙径である。 d_{90} の値は、体積による孔隙の90%が、それより直径が小さい孔隙径を有し、従って、 $d_{10} < d_{50} < d_{90}$ である。値 d_F は $(d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ として定義される。値 d_B は $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ として定義される。本明細書に別記されない限り、本明細書における粒径の測定は、Microtrac Inc.社製の粒径分析装置を用いて行った。

20

【0017】

本開示の1つの態様は、押出成形されたゼオライト系ハニカム体を対象とする。本開示の押出成形されたゼオライト系ハニカム体の実施の形態は、貫流基材または、ディーゼル排気システムおよびリーン・バーン排気システムなどの排気フィルタとしての用途に特に適している。本開示のハニカム体は高い表面積および低い熱膨張を示すことが好ましく、一部の実施の形態では、過度に大きい表面積をウォッシュコーティングする必要性を軽減または排除する。記載されるフィルタは、塞栓するチャンネルからの流路は、排気がフィルタを出る前に多孔性のセル壁を通過して流れるように処理されることを必要とすることから、「壁流」フィルタと称される。本明細書に開示されるゼオライト系ハニカム体の実施の形態は、微細構造の成分が組成物または物理的構造において実質的に変化しないように、少なくとも800までの温度において熱的安定性を示すことが好ましい。

30

【0018】

本開示に従って提供されるハニカム体は、1つ以上のゼオライト成分を含む主要相を含有する、セラミックハニカム体を備える。押出成形可能なバッチに含める典型的なゼオライトとしては、ZSM-5型ゼオライト、Betaゼオライト、モルデン沸石、 γ -ゼオライト、超安定化型ゼオライト、およびリン酸アルミニウムゼオライト、ならびにそれらの混合物が挙げられる。ZSM-5型ゼオライトの供給源の1つは、Zeolyst International社(米国ペンシルベニア州バレーフォージ所在から供給される。ゼオライト材料は、約5~約300の範囲、さらに好ましくは約25~約60の範囲の SiO_2 の Al_2O_3 に対するモル比を有することが好ましい。主要相ゼオライト、またはゼオライトの混合物は、約10~約100μmの範囲の平均粒径を有することが好ましい。主要相材料は、焼成したゼオライト系の複合材料のフィルタ体組成物の約35%~約80%(体積%)を構成し得る。本開示の押出成形されたゼオライト系の本体の製造に有用な主要相材料の配合に用いる材料は、任意の適切な供給源から選択して差し支えない。

40

【0019】

一部の実施の形態では、本明細書に開示するハニカム体の壁は、放出成分の調節のために、壁全体にわたり(すなわち壁内に)分散した活性触媒(遷移金属、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属、またはランタニドに由来する金属の1つ以上の組合せなど)を取

50

り込むことが有利でありうる。触媒（例えば金属カチオン）は、ゼオライト供給者または製造者によってゼオライト材料に含浸させてもよく、次に、このようにあらかじめ含浸させた粉末を押出成形バッチに混合して差し支えない。他の実施の形態では、触媒は、ゼオライトを含む押出成形バッチに触媒を混合することによってゼオライトに負荷してもよく、あるいは、ゼオライトを含むスラリーに触媒を混合することによってゼオライトに負荷してもよく、ここで、スラリーを噴霧乾燥させて凝集体を形成する。従って、触媒は、押出成形バッチ配合物にあらかじめ押出成形ゼオライト材料を含浸することにより、および/または噴霧乾燥する間に、ハニカム体に組み込むことができる。バッチ配合および押出成形の時点で、触媒をゼオライト粉末に容易に組み込み、触媒機能が加わった押出成形体を製造することができる。有利には、触媒材料を押出成形体に組み込み、それによって、追加の大きい表面積のウォッシュコート処理の必要性を軽減して構わない。一部の実施の形態では、組み込まれた触媒機能は、触媒用途のためにウォッシュコート処理を使用する必要性を軽減することができ、それによって複合材料体の加工を単純化し、製造コストおよび時間を潜在的に低減することができる。従って、一部の実施の形態では、組み込まれた触媒機能は、厚いウォッシュコート処理を必要とする既知のフィルタ体と比較して、ウォッシュコート処理の必要条件を減少させることができ、また逆圧を低下させうる。しかしながら、一部の実施の形態では、引き続き、追加の触媒ウォッシュコート処理を押出成形体に施用し、所望の強化された性能を付与してもよい。

10

【0020】

活性金属触媒は、 Fe^{+2} 、 Cu^{+2} 、 W^{+2} 、 Co^{+2} 、 Mn^{+2} 、 Ag^{+1} 、 Zr^{+1} 、 Mo^{+2} 、 Rh^{+2} 、 Ni^{+2} 、 Pt^{+2} 、 La^{+2} 、および Ce^{+2} 、ならびにそれらの組合せからなる群より選択することができる。金属塩、硝酸塩、酢酸塩および炭酸塩の誘導体を交換過程に使用して差し支えない。一部の実施の形態では、前駆体から鉄カチオンを Fe^{+2} として導入して、交換過程の有効性を増大させる。硫酸第一鉄アンモニウムは、高いSCR活性を生成するために用いられうる典型的な Fe^{+2} 供給源である。従って、あらかじめ交換または含浸させた粉末を使用して差し支えない。一部の実施の形態では、活性金属は、完成したハニカム体の全重量に基づいて、10重量%を超えない。一部の実施の形態では、負荷される触媒は約1～約6重量%の範囲である。ハニカム体をSCR用途で配置する場合には、表面上の過度の金属はSCR活性を低下させることから、1つ以上の金属のそれぞれはゼオライト孔隙に堆積されることが好ましい。一部の実施の形態では、1つ以上のアルカリ金属（カリウム、リチウム、ナトリウムおよびセシウム）およびアルカリ土類金属（バリウム、カルシウム）を押出成形組成物内に取り込んで、活性な NO_x の吸収剤の能力を有するハニカム体を形成してもよい。特定の理論に縛られるわけではないが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属が実質的にゼオライト孔隙内に配置される場合には、アルカリ金属の移動の問題は、コージエライト基材などのセラミック基材上に既知のウォッシュコートを使った場合ほど、広範囲に及ぶことはないと思われ。

20

30

【0021】

別の態様では、本開示の押出成形されたゼオライト系ハニカム体は、少なくとも 10×10^{-7} / の熱膨張率を有する材料から選択される、少なくとも1つの二次相材料をさらに含むことが好ましい。二次相材料は、ハニカム体の組成および物理的構造が実質的に変化しないように、少なくとも800、好ましくは少なくとも1000までの温度において、熱的に安定であることが好ましい。二次相材料は、さらに、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも広い、好ましくは $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも広い、さらに好ましくは $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも大きい表面積を示す材料を含みうる。二次相材料は、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、シリカ、コージエライト、チタニア、セリアおよび希土類金属の他の酸化物、およびそれらの組合せおよび混合物から選択されることが好ましい。一部の実施の形態では、二次相は主要相の平均粒径に相当する平均粒径を有し、最大100 μm まで、好ましくは10 μm よりも大きいことが好ましい。二次相材料は、主要相ゼオライト材料の負の熱膨張率と釣り合う正の熱膨張率を有する。二次相材料は、焼成したセラミック体中に0～50%（体積）の範囲で存在しうる。一部の実施の形態では、二次相材料は焼成したセラミック体の10

40

50

～ 45%を占める。

【0022】

別の態様では、ゼオライト系八ニカム体はまた、結合剤成分も含む。本開示のさらなる態様では、二次相材料および結合剤材料は同一の材料であって差し支えない。永久結合剤は主要相と二次相の粒子間の永久的な結合強度を提供する補助をする。適切な結合剤材料としては、シリカまたはシリカ形成材料、ならびにアルミナ、コージエライト、セリアおよびジルコニアの供給源を提供するコロイド状材料、およびそれらの混合物が挙げられる。コロイド状材料は、一般に、100nm未満の平均粒径を有しうる。結合剤材料の混合物または組合せもまた使用して差し支えない。結合剤は、シリコン樹脂および/またはエマルジョンなどのシリコン結合剤から選択されることが好ましい。これらは前駆体として提供することができ、例えば、シリコン樹脂などのシリカ前駆体、またはコロイダル・シリカが適している。結合剤は、シリコン樹脂またはシリコンエマルジョンの形態で取り込まれることが好ましい。シリコン樹脂は水性エマルジョンの形態で混合物に加えることが可能であり、ドイツ国ミュンヘン所在のWacker-Chemie GmbH社から市販されている、Wacker AG SILRES (登録商標) M50E (固形含量が52～55%と報告されているメチルシリコン樹脂のエマルジョン)または「Wacker AG SILRES」M97Eなどが商業的に利用可能である。一部の実施の形態では、結合剤は焼成したセラミックがシリカ結合剤を約5～約30重量%の範囲の量、好ましくは15～30%、さらに好ましくは約20%の量で含むように、バッチ混合物中に取り込まれる。結合剤の量は、製品体中の結合剤の重量であろう加熱処理後の予想重量に基づいている。例えば、シリコン樹脂を用いる場合、製品中の結合剤の重量は、樹脂を通じて加えられるシリカの重量である。

【0023】

有利には、本開示のゼオライト系八ニカム体の壁は、焼成後に、少なくとも25%、好ましくは約30～70%の範囲の高い孔隙率、および少なくとも1μmの平均孔隙径とする。一部の実施の形態では、メジアン孔隙径は少なくとも3μm、さらに好ましくは少なくとも5μmであり、約3～約20μmの範囲であることがもっとも好ましい。一部の実施の形態では、メジアン孔隙径は少なくとも10μm以上であり、約5～25μmの範囲になるものから選択することができる。孔隙率およびメジアン孔隙径は、押出成形する前に、孔隙形成剤をバッチ混合物に取り込むこと、ならびに、より大きい無機粒子成分を利用することによって調節することができる。別の態様では、5μmを超える半径を有する孔隙のパーセンテージは少なくとも10%であり、好ましくは少なくとも20%、さらに好ましくは少なくとも30%、さらに好ましくは少なくとも40%である。孔隙形成剤は、グラファイト、未焼成のマメデンプン、ジャガイモデンプンを含むデンプン、籾殻、発泡体、およびそれらの混合物から選択して差し支えない。孔隙形成剤は、約10～約70μm、さらに好ましくは20～50μmの範囲の大きさを有する粒子の孔隙形成剤から選択されることが好ましい。孔隙形成剤は、あらかじめ押出成形されたバッチ混合物中に、上乗せ添加で約1～約85%の範囲、さらに好ましくは約10～約60%の範囲の量で取り込まれる。一部の実施の形態では、孔隙形成剤は、未焼成の八ニカム体中に、上乗せ添加で10%～40重量%の範囲で存在する。混合物中の孔隙形成剤は、次式：

$$[\text{孔隙形成剤重量} / (\text{主要相材料重量} + \text{二次相材料重量} + \text{結合剤重量})] \times 100$$

に従って、主要相材料、二次相材料および結合剤の合計重量に対し(加熱したままの収量に基づいて)、上乗せ添加として計算される。

【0024】

本開示の構造の実施の形態は、有利な開放孔隙率、メジアン孔隙径、浸透性、および平均熱膨張率を示す。排ガス濾過の実施の形態は、少なくとも30～70%の孔隙率、および水銀圧入によって測定される少なくとも1μm、好ましくは少なくとも3μm、さらに好ましくは少なくとも5μm、好ましくは約3～20μmの範囲のメジアン孔隙径を有しうる。孔隙率およびメジアン孔隙径は、無機粒子前駆体の大きさ、ならびに、選択される孔隙形成剤の大きさおよび量によって調節することができる。主要相ゼオライト材料は、

ゼオライト粒子を通じてマイクロチャネルを形成する微小孔隙を含む。ゼオライト材料の微小孔隙率およびマイクロチャネルは、フィルタ用途におけるシステムの逆圧の低下につながると考えられている、隣接したハニカムチャネル間の接続性をさらに加える。

【0025】

一部の実施の形態では、ゼオライト系ハニカム体は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $300\text{ m}^2/\text{g}$ の大きい表面積を示し、約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超える表面積を示すことが好ましく、少なくとも30%、好ましくは30% ~ 70%の開放孔隙率を示す。高い孔隙率およびメジアン孔隙径、ならびに大きい表面積は、触媒を一体化させ、それによって過度のウォッシュコーティングの必要性を軽減し、これが本開示のゼオライト系ハニカム体における圧力損失の低下につながりうる。

【0026】

別の態様では、本開示のゼオライト系ハニカム体はまた、25 ~ 800 における、約 $0 \sim \pm 15 \times 10^{-7}/$ の範囲、好ましくは $\pm 10 \times 10^{-7}/$ の平均熱膨張率、および、少なくとも約 1379 kPa (約 200 ポンド/平方インチ (psi)) のセル・パーで測定して、好ましくは少なくとも約 2069 (約 300 psi)、さらに好ましくは少なくとも約 4137 kPa (約 600 psi)、さらに好ましくは少なくとも約 6206 kPa (約 900 psi) の破壊係数を示す。モノリス型のハニカムとして、および高温 (> 300) で使用されるゼオライトでは、これらの材料は十分な耐熱衝撃性を有する必要がある。耐熱衝撃性は熱膨張率に応じて決まる。熱膨張率がゼロに近くなると、材料はさらに熱衝撃に耐性になる。ゼオライトは、それらの有用で安定な温度範囲にわたり、低い、または負の熱膨張、すなわち、 $-20 \times 10^{-7}/$ 以下の熱膨張率 (CTE) を有する。二次相成分は、優先的に、ゼオライト系の主要相成分よりも高い熱膨張を有し、好ましくは正の CTE 値を有する。二次相成分は、有用で安定な温度範囲にわたり、主要相ゼオライトまたはゼオライト混合物の熱膨張を増大させる。したがって、本開示の主要相および二次相の組合せおよびそれらから生産される製品は、二次相成分が存在しないゼオライト材料の CTE よりも高い熱膨張率 (CTE) を有する。有利には、本明細書に記載されるゼオライト系ハニカム体の実施の形態は、主要相の負の熱膨張率とバランスをとる、正の熱膨張率を有する二次相材料を含む。従って、本開示の実施の形態は、耐熱衝撃性のゼオライト系ハニカム体およびそれらの製造方法を提供する。

【0027】

多孔性のハニカム体を生産する一般的な方法は、バッチ材料を混合し、混合物を一体化させて、未焼成体を形成し、続いて、未焼成体を硬い多孔質構造へと焼成する、各工程を有してなる。押出成形に適したバッチ混合物は、乾燥バッチを適切な液体溶媒と混合することによって調製することができる。溶媒は、水、および成形後にバッチに可塑性および十分な未焼成の強度を与えることが必要な押出成形助剤を含み、焼成前に破損に対して抵抗性にして差し支えない。好ましくは混合物中の主要相材料および二次相材料の量は、製品体における量と実質的に同一でありうる。一部の実施の形態では、混合物は、所望の最終的なセラミック体に基づいた重量部：20 ~ 約 80% の主要相ゼオライト材料、約 60% までの二次相材料、および約 10 ~ 50% の永久結合剤 (加熱処理後の予想重量に基づく) で作られる。これらの量は、完成したハニカム体と実質的に同一のレベルである。さまざまな滑剤、結合剤、界面活性剤、孔隙形成剤、および粘度の変更は、混合工程の間にバッチに加えられ、焼成前に粘度調整、可塑性、および強度を提供し、かつ、焼成した構造に孔隙率を提供する。

【0028】

一部の実施の形態では、ゼオライト系ハニカム体の製造方法は、主要相材料、好ましくは二次相材料が液体溶媒に混合されて、スラリーを形成する工程を有してなる。その後、スラリーには噴霧乾燥または同様の技術が用いられて、初期材料からなる凝集体を形成する。材料を混合する追加の工程段階が、粒径 (すなわち凝集化した粒子、または凝集体の大きさ) を増大させ、押出成形および焼成の前に、凝集体のさらに均一なサイズ分布をもたらす。噴霧乾燥は、好ましくは主要相ゼオライト、二次相材料および永久結合剤を含む

10

20

30

40

50

、噴霧乾燥した成分の凝集体を形成する。凝集体を加熱して、焼成した凝集体を形成することができ、または、凝集体は、噴霧乾燥後に直接用いることもでき、これを次に押出成形バッチ混合物の形成に使用して差し支えない。

【 0 0 2 9 】

八ニカム体の製造方法は、本明細書に開示され、該方法は、本明細書に記載するゼオライト供給源材料を永久結合剤供給源材料と混合し、前記混合物からゼオライトの凝集体を形成する、各工程を有してなる。凝集体は、二次相供給源材料をさらに含む。凝集体はまた、その後の使用の前に焼成されて差し支えない。次いで、ゼオライトの凝集体を孔隙形成剤または孔隙形成剤と一過性の結合剤との混合物と混合し、押出成形可能な混合物を形成する。押出成形可能な混合物は押出成形されて、チャンネルを画成する複数の壁からなる八ニカム体を形成する。次に、八ニカム体は加熱されて、壁に、均質に分散された主要相ゼオライト材料、 $1.0\ \mu\text{m}$ を超えるメジアン孔隙径、および25%を超える孔隙率を有する八ニカム体を生成する。チャンネルの一部は、例えば既知の塞栓方法によって塞栓されて、壁流フィルタを形成しうる。別の態様では、二次相供給源材料がゼオライト凝集体および永久結合剤供給源材料と混合されて、押出成形可能な混合物を形成した後、上記概説したようにさらに処理されて、壁に、主要相ゼオライト材料およびそこに均質に分散された二次相材料、 $1.0\ \mu\text{m}$ を超えるメジアン孔隙径、および25%を超える孔隙率を有する八ニカム体を形成しうる。

10

【 0 0 3 0 】

一部の方法の実施の形態では、主要相ゼオライト供給源材料、二次相供給源材料、および結合剤はスラリーへと混合され、続いて、噴霧乾燥されて、得られる噴霧乾燥した凝集体の平均粒径を合わせた構成材料の平均粒径よりも大きく増大させる。一部の実施の形態では、噴霧乾燥した凝集体の平均粒径は、少なくとも $10\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $20\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲であり、一部の実施の形態では $25\sim 45\ \mu\text{m}$ の範囲である。噴霧乾燥した凝集体は焼成して差し支えない。凝集体は、適切な量の永久結合剤、孔隙形成剤、有機ペーストおよび加工助剤と合わせて、押出成形により、八ニカム構造などの所望の構造に成形される。噴霧乾燥は、有利には、得られたセラミック体の孔隙率およびメジアン孔隙径の増大を提供しうる、より大きい無機粒子を提供する。

20

【 0 0 3 1 】

押出成形助剤は、結合剤および可塑剤/ペースト形成剤、ならびに滑剤などの加工助剤を含む。有機ペーストは、成形の間に可塑性を提供し、焼成前に押出成形体にある程度の強度を提供する。本明細書に記載される目的にとって適切な有機ペーストとしては、セルロースエーテル型の材料および/またはそれらの誘導体が挙げられる。セルロースエーテルおよび/またはそれらの誘導体の供給源としては、Dow Chemical Co.社のMethocel (商標)系のセルロースエーテル、およびそれらの混合物が挙げられる。メチルセルロースは、本開示のフィルタ体の配合に使用するのに適した有機ペースト形成剤の一例である。有機ペーストおよび他の加工助剤は、主要相、二次相および結合剤の合計重量(加熱処理後の予想重量に基づく)に上乗せ添加として加えることができる。有機ペーストの上乗せ添加は、約3~8%の範囲でありうるが、多少増減させて使用して差し支えない。有機ペーストまたは一過性の結合剤材料は、八ニカム体のその後の焼成の間に実質的に消失する。バッチ成分に水を加えて、取り扱いおよび押出成形に必要な可塑性を達成してもよい。水性の結合剤は、これに関して、加工の容易さのために使用することができる。混合物はまた、上述のように上乗せ添加する孔隙形成剤またはそれらの混合物を含み、焼成生成物の孔隙率および平均孔隙径の調節を補助することが好ましい。

30

40

【 0 0 3 2 】

1つの例となる実施の形態では、主要相は、5~300の SiO_2 の Al_2O_3 に対する比を有する、ZSM-5ゼオライトとして選択される。ゼオライトのメジアン粒径は約 $10\ \mu\text{m}$ である。二次相材料は、 $1\ \mu\text{m}$ 未満のメジアン粒径を有する焼成したA16 - アルミナとして選択される。主要相および二次相材料は、水中、約28.9%(質量)ゼオ

50

ライト、約 12.4%の - アルミナおよび約 17.3%のシリコン樹脂エマルジョン、および約 16.1%のエチレン・アクリル酸エマルジョンを含む、スラリーの形態で調製された。スラリーを噴霧乾燥し、得られた凝集体を 850℃まで焼成した。得られた噴霧乾燥および焼成した凝集体のメジアン粒径は、約 26.2 μmであった。焼成した凝集体を、適切な量の結合剤、ペースト、孔隙形成剤、水、および加工助剤とさらに混合し、押出成形可能な組成物を形成し、押出成形した。

【0033】

ハニカム体を成形する方法の1つは、成形ダイを通じて押出成形することによる。ラム押出機、連続オーガー、または二軸押出機、または他の既知の押出成形装置を用いることができる。本開示に従ったハニカム体は、任意の都合のよい寸法および形状を有することができ、例えば、直円の円筒形の構造でありうる。ハニカム体は、押出成形されて壁マトリクスを形成することができ、ここで、主要相材料、二次相材料（存在する場合）、および永久結合剤は、壁全体に均質に分散される。壁マトリクスは、ハニカム体を貫通延在するチャンネルを画成する。ハニカム体はさらに、当技術分野で周知のように、構造体の外周を表皮材料でコーティングすることができる。

10

【0034】

焼成方法は、断続的な（またはバッチ式の）オープンなどの既知のオープン、または1つ以上のコンベヤを採用したトンネル窯などの窯を用いて、達成することができる。一部の実施の形態では、未焼成の構造体は、該未焼成の構造体を空気などの加熱気体環境に、焼成する温度範囲において、本体の焼成を完了するのに十分な滞留時間暴露することによって焼成され、ここで空気は約 400℃ ~ 1200℃ の範囲の温度まで加熱され、これらの実施の形態の一部では約 600℃ ~ 900℃ の範囲の温度まで加熱される。滞留時間は約 1 ~ 10 時間であってよく、一部の実施の形態では 3 ~ 6 時間であり、例えば、使用する成分のタイプまたは供給源に応じて決まる。

20

【0035】

一部の実施の形態では、ハニカム体は貫流基材である。一部の実施の形態では、ハニカム体は、壁流フィルタ、例えばディーゼル微粒子フィルタなどの微粒子フィルタである。フィルタの実施の形態では、少なくとも一部のチャンネルまたはセルは、そのように形成されたゼオライト系ハニカム体におけるそれぞれのセルチャンネルが封止されるように、塞栓される。例えば、一部の実施の形態では、一部の入口端セルチャンネルは塞栓され、一部の出口端セルチャンネルは塞栓されるが、前記入口端が塞栓されたものとは対応せず、各セルが1つの端でのみ塞栓される。セルチャンネルの末端における塞栓は、約 20 mm 未満の深さを有する塞栓で達成されることが好ましく、一部の実施の形態では、約 5 ~ 20 mm である。一部の実施の形態では、塞栓は、所定の末端が市松模様で塞栓された、1つおきのセルチャンネルを有するように配置される。

30

【0036】

本開示は、本発明を行うために好ましい現行の組成物および方法の単なる例証であることが意図される、以下の実施例を参照することにより、さらに理解されよう。

【実施例】

【0037】

実施例 1：ゼオライト系の凝集体の調製

表 1 に記載するスラリー組成物を形成することによってゼオライトの凝集体を調製した。バッチ 1 および 2 のスラリーに随意的な焼成を行い、表 2 に記載する最終的な組成および特性を有する凝集体を形成し、ここで、粒径とは凝集体の大きさのことをいう。パーセンテージはすべて、組成物の全質量に基づく質量%である。

40

【表 1】

表1

	バッチ1 スラリー	バッチ2 スラリー	バッチ3 スラリー
ZSM-5	28.9%	16.9%	16.2%
A16SGアルミナ	12.4%	-	-
コージエライト (500メッシュ)	-	24.4%	23.3%
シリコーン樹脂*	17.3%	17.3%	-
コロイダル・シリカ**	-	-	57.7%
EAAエマルジョン***	16.1%	16.1%	-
DI****	25.3%	25.2%	2.9%

*=シリコーン樹脂エマルジョン (Wacker Silres M50E)

**=Ludox(登録商標)SK-Bコロイダル・シリカ

***=エチレン・アクリル酸エマルジョン

****=脱イオン水。スラリーの粘度調整のために必要に応じて追加の水を加えてもよい。

【表 2】

表2

	バッチ1 凝集体	バッチ2 凝集体	バッチ3 凝集体
ZSM-5	59.5%	34.9%	30.0%
A16SGアルミナ	25.5%	-	-
コージエライト (500メッシュ)	-	50.2%	43.2%
シリカ結合剤	15.0%	15.0%	26.8%
メジアン粒径(μm)	26.2	34.4	46
10%<*(μm)	8.7	16.6	22
90%<**(μm)	47.1	85.2	115

*=10%の粒子が下回る

**=90%の粒子が下回る

【 0 0 3 8 】

バッチ 1 およびバッチ 2 のスラリーは、噴霧乾燥後、850 まで焼成したが、バッチ 3 は焼成しなかった。続いて、バッチ 3 の噴霧乾燥した凝集体を篩にかけて、500メッ

10

20

30

40

50

シュを超える粒子および60メッシュ未満の粒子を除去した。表2におけるバッチ3の粒径データは篩にかけた後のものである。

【0039】

実施例2：押出成形されたゼオライト系ハニカム体の調製

実施例1のゼオライト系の凝集体バッチから押出成形されたゼオライト系ハニカム体を調製し、表3に記載の押出成形バッチ組成物を形成した。パーセンテージはすべて、質量%である。レオロジー調節のため、必要に応じて、押出成形バッチ配合物に多少の水を加えてもよい。得られた押出成形バッチ組成物を、約31セル/平方センチメートル(約200セル/平方インチ)および約0.4mm(約16ミル)の壁厚を有するハニカムセル体へと押出成形した。

10

【0040】

次に、押出成形されたセル体を乾燥し、その後、空气中で850の最大オープン温度まで焼成し、そこで約3時間保持し、最終的な製品構造体を形成した。次に、構造体の物理的特性について評価した。水銀ポロシメータで、%孔隙率およびメジアン孔隙径を決定した。表3の押出成形されたゼオライト系ハニカム体について測定した特性を表4に示す。

【表3】

表3

押出成形バッチ	1	2	3	4	5
バッチ1の凝集体	54.4%	46.0%	-	-	-
バッチ2の凝集体	-	-	40.0%	46.1%	-
バッチ3の凝集体	-	-	-	-	46.1%
メチルセルロース	4.2%	4.2%	2.8%	3.2%	3.2%
シリコン樹脂 エマルジョン	36.0%	36.0%	24.1%	27.7%	27.7%
サヤマメダンブレン	5.4%	13.8%	-	-	-
A625グラファイト	-	-	33.2%	-	-
ジャガイモダンブレン	-	-	-	23.0%	23.0%

20

30

【表 4】

表4

押出成形バッチ	1	2	3	4	5
焼成体組成物					
ZSM-5	46.6%	44.8%	27.8%	27.8%	24.0%
アルミナ	20.0%	19.2%	-	-	-
コーゼライト	-	-	40.0%	40.0%	34.5%
シリカ結合剤	33.5%	36.0%	32.1%	32.1%	41.5%
孔隙率データ(Hg-圧入)					
孔隙率	43.1%	48.4%	69.6%	54.6%	54.4%
メジアン孔隙径, d ₅₀ (μm)	3.7	4.7	3.1	13.1	18
d ₁₀	0.58	1.37	1.03	1.56	1.19
d ₉₀	8.51	9.03	55.32	30.27	23.39
d _F	0.84	0.71	0.67	0.88	0.93
d _B	2.14	1.63	17.51	2.19	1.23
5μmを超える 孔隙率	11%	22%	31.0%	42%	44%

10

20

【0041】

図1～5は、それぞれ、押出成形バッチ1～5から得られた焼成体についての孔隙径に対するlog微分細孔容積を示している。図1および2は二重モード孔隙分布を表し、図3～5は単一モード分布を表す。図1～5のそれぞれは、狭い孔隙分布を示しており、選択的な孔隙分布を達成しうることを示唆している。

30

【0042】

実施例3：熱膨張率の評価

熱膨張特性を試験するため、さらなるゼオライト系の本体を調製した。押出成形バッチ配合を下記表5に示す。孔隙率データは上述のように決定した。膨張計を用いて、25～800 (°C) (°C⁻¹単位で表す)の平均熱膨張率(CTE)を測定した。数値は、バッチ組成物の全質量に基づいて、質量パーセントで提供する。押出成形のレオロジー調節のため、必要に応じて多少の水を加えて差し支えない。バッチからハニカム体を押出成形し、本体を乾燥し、次いで約850°Cで3時間焼成した。

40

【表 5】

表5

バッチ	6	7	8	9
ゼオライト (ZSM 5)	59.9%	45.3%	34.5%	26.0%
アルミナ	-	18.5%	-	-
コーゼライト	-	-	-	37.4%
ジルコン			33.1%	-
シリコーン樹脂 エマルジョン	36.1%	32.5%	29.1%	32.9%
メチルセルロース	4.0%	3.7%	3.3%	3.7%
焼成体組成物				
ゼオライト	79.8%	58.5%	43.2%	33.7%
アルミナ	-	23.9%	-	-
コーゼライト	-	-	-	48.4%
ジルコン	-	-	41.5%	-
シリカ結合剤	20.2%	17.6%	15.3%	17.9%
孔隙率 (Hg-圧入)				
孔隙率 (%)	37.4	36.7	36.3	38.0
メジアン孔隙径, d_{50} (μm)	0.7	0.6	0.6	0.9
d_{10}	0.42	0.08	0.33	0.28
d_{90}	0.97	0.83	0.80	1.18
d_f	0.39	0.78	0.08	0.27
d_p	0.77	2.05	1.30	2.37
5 μm を超える 孔隙率	1%	N/A	N/A	N/A

【 0 0 4 3 】

一部の実施の形態では d_{50} は少なくとも $0.5 \mu\text{m}$ であり、他の実施の形態では d_{50} は少なくとも $1 \mu\text{m}$ であり、他の実施の形態では d_{50} は少なくとも $3 \mu\text{m}$ であり、他の実施の形態では d_{50} は少なくとも $10 \mu\text{m}$ である。一部の実施の形態では d_{50} は $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ である。一部の実施の形態では d_{50} は $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ あり、これらの実施の形態の一部では、ハニカム体は貫流基材である。一部の実施の形態では、 d_{50} は $5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ であり、これらの実施の形態の一部では、ハニカム体は壁流フィルタであり、例えばディーゼル微粒子フィルタなどの微粒子フィルタである。一部の実施の形態では d_{10} は $2.0 \mu\text{m}$ 未満であり、他の実施の形態では d_{10} は $1.5 \mu\text{m}$ 未満であり、他の実施の形態では d_{10} は $1.0 \mu\text{m}$ 未満であり、他の実施の形態では d_{10} は $0.5 \mu\text{m}$ 未満であり、他の実施の形態では d_{10} は $0.1 \mu\text{m}$ 未満である。一部の実施の形態では、孔隙率は 45% より大きく、他の実施の形態では、孔隙率は 50% より大きく、他の実施の形態では、孔隙率は 6

10

20

30

40

50

0%より大きい。一部の実施の形態では、ハニカム体は、(a) 40%を超える孔隙率、(b) 25 μm未満の d_{50} (これらの実施の形態の一部では10~25 μm)、(c) 1.0 μm以下の d_F 、(d) 3.0 μm未満の d_B 、または(e) 50 μm以下の d_{90} を有し、好ましくは(a)~(e)の少なくとも2つの組合せ、さらに好ましくは(a)~(e)の少なくとも3つの組合せ、さらに好ましくは(a)~(e)の少なくとも4つの組合せ、なおさらに好ましくは(a)~(e)の5つすべてを有する、微粒子フィルタなどの壁流フィルタである。一部の実施の形態では、ハニカム体は、25~40%の孔隙率および0.5~3 μmの d_{50} を有する、貫流基材である。

【0044】

図6を参照すると、表5のハニカム体(ゼオライト10、ゼオライトアルミナ20、ゼオライトコーディエライト30、ゼオライトジルコン40)の約25~800の温度範囲にわたる熱膨張と、市販の粉碎したコーディエライト材料50の熱膨張の比較プロットが示されている。バッチ6、7、8、および9から焼成した本体の25~800の平均熱膨張率(CTE)は、それぞれ、 $-16.0 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ 、 $-7.5 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ 、 $0.0 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ 、および $-1.0 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ であり、市販のコーディエライト材料のCTE₂₅₋₈₀₀は、 $-2.6 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ であった。図示するように、二次相材料の添加は、ゼオライト体の全般的な熱膨張特性を改善する。とりわけ、ゼオライト/コーディエライト体はほとんどヒステリシスを示さない。一部の実施の形態では、熱膨張率の大きさは、室温~約800のすべての温度について、 $16 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ 未満であり、 $12 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ 未満であり、 $10 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ 未満でさえあり、例えばバッチ9から形成されたハニカム体の最大熱膨張率は、室温~約800のすべての温度について $8 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ である。

【0045】

一部の実施の形態では、ゼオライト系ハニカム体は触媒材料でウォッシュコートされる。

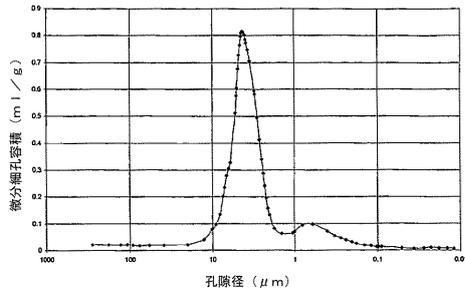
【0046】

本発明の精神および範囲を逸脱することなく、本開示に対してさまざまな変更および変形をなすことは、当業者には明らかであろう。よって、本発明は、それらが添付の特許請求の範囲およびそれらの等価物の範囲内にあることを条件として、本開示の変更および変形にも及ぶことが意図されている。

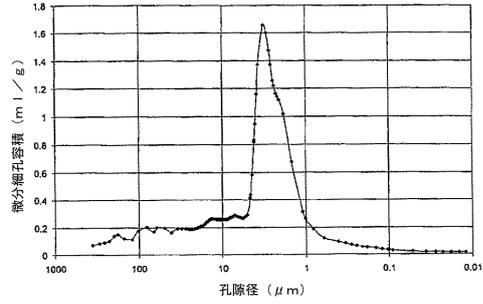
10

20

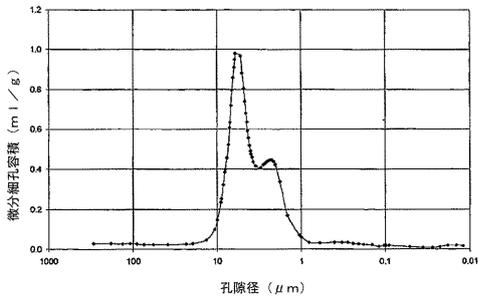
【 1】



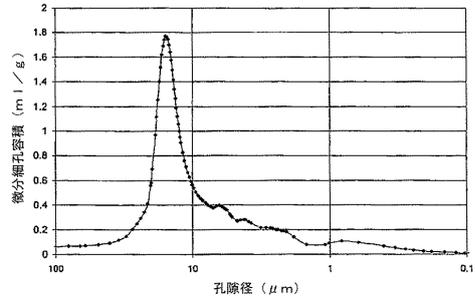
【 3】



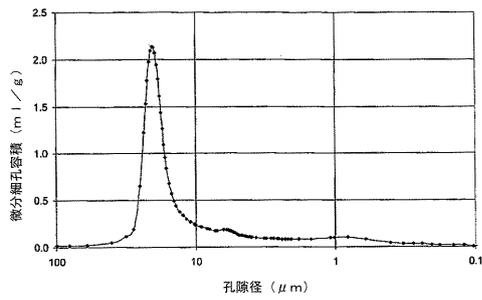
【 2】



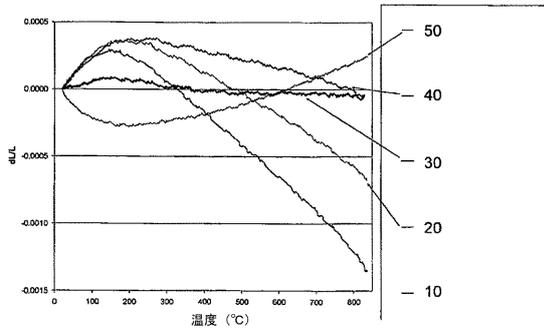
【 4】



【 5】



【 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 F 0 1 N 3/10 (2006.01) F 0 1 N 3/10 Z
 F 0 1 N 3/28 (2006.01) F 0 1 N 3/28 3 0 1 P

(72)発明者 テベシュ,パトリック ディー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ワトーガ アヴェニュー 1 7 9

(72)発明者 ウーシリカ,ラジャ アール
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト ウェスト ヒル テラス
 1 0 1

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平07-112133(JP,A)
 特開昭61-171539(JP,A)
 特開2004-202427(JP,A)
 特開昭63-242980(JP,A)
 特開2007-296514(JP,A)
 特開2004-000901(JP,A)
 米国特許出願公開第2006/0090651(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 0 4 B 3 8 / 0 0 - 3 8 / 1 0
 B 0 1 D 3 9 / 2 0 , 4 6 / 0 0
 C 0 1 B 3 9 / 0 0 - 3 9 / 5 4