



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0078632  
 (43) 공개일자 2014년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C04B 28/24 (2006.01) C04B 35/185 (2006.01)  
 C04B 38/00 (2006.01) C04B 28/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7007635  
 (22) 출원일자(국제) 2012년09월20일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2014년03월24일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/056233  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/048850  
 국제공개일자 2013년04월04일  
 (30) 우선권주장  
 61/539,519 2011년09월27일 미국(US)

(71) 출원인  
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
 미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040  
 (72) 발명자  
 카이 준  
 미국 48642 미시간주 미들랜드 몬테규 스트리트  
 1407  
 한 찬  
 미국 48642 미시간주 미들랜드 시닉 드라이브 506  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **세라믹 허니콤 구조물용 시멘트 및 스키닝 재료**

**(57) 요약**

허니콤의 표면에 시멘트 조성물의 층을 도포하고 상기 시멘트 조성물을 소성함으로써 다공성 세라믹 허니콤 상에 스킨 층 및/또는 접착제 층이 형성된다. 상기 시멘트 조성물은, 당해 시멘트에 통상적으로 사용되는 콜로이드질 알루미늄 및/또는 실리카 재료 대신에 무기 충전제 입자, 캐리어 유체 및 점토 재료를 함유한다. 상기 시멘트 조성물은 세라믹 허니콤의 다공성 벽 내로의 침투에 대하여 저항성이 있다. 따라서, 급속한 온도 변화 중에 허니콤 구조물에서 보다 낮은 온도 기울기가 관찰되며, 그 결과 내열쇼크성이 증가한다.

(72) 발명자

**말라그나 마이클 티**

미국 48642 미시간주 미들랜드 이스트 몬로 로드  
542

**코트니스 아시시**

미국 48085 미시간주 트로이 심머필드 드라이브  
4077 유닛 25

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다공성 벽을 갖는 세라믹 허니콤의 하나 이상의 표면 상에 미경화된 무기 시멘트 조성물의 층을 형성하는 단계, 및 이어서 상기 미경화된 무기 시멘트 조성물 및 세라믹 허니콤을 소성하여 상기 세라믹 허니콤의 하나 이상의 표면 상에 경화된 시멘트 층을 형성하는 단계를 포함하며,

여기서 상기 미경화된 무기 시멘트 조성물이 1종 이상의 무기 충전제, 1종 이상의 캐리어 유체 및 무기 결합제를 함유하고, 또한 상기 무기 결합제의 75 중량% 이상이 점토 미네랄이고, 콜로이드질 알루미늄 및 콜로이드질 실리카가 함께 상기 무기 결합제의 0 내지 25 중량%를 구성하는 것인, 허니콤 구조물의 형성 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 콜로이드질 알루미늄과 콜로이드질 실리카가 함께 유기 결합제의 0 내지 10 중량%를 구성하는 것인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 콜로이드질 알루미늄과 콜로이드질 실리카가 함께 유기 결합제의 0 내지 2 중량%를 구성하는 것인 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점토 미네랄이 미경화된 무기 시멘트 조성물 중 고체의 15 내지 50 중량%를 구성하고, 상기 무기 충전제 입자가 미경화된 무기 시멘트 조성물 중 고체의 50 내지 85 중량%를 구성하는 것인 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점토 미네랄이 고령토-사문석 군의 점토 미네랄인 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점토 미네랄이 고령토 또는 볼클레이(ball clay)로서 제공되는 것인 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미경화된 시멘트 조성물이 2 내지 8의 pH를 갖는 것인 방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미경화된 시멘트 조성물이 상기 무기 충전제 입자 및 점토 미네랄을 캐리어 유체와 혼합함으로써 제조되며, 상기 캐리어 유체를 점토 미네랄과 혼합할 때 상기 캐리어 유체가 2 내지 8의 pH를 갖는 것인 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 허니콤 구조물이 세그먼트형이고, 상기 시멘트 층이 세그먼트형 허니콤 구조물의 세그먼트들 사이의 접착제 층인 방법.

### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시멘트 층이 상기 세라믹 허니콤 상의 스킨층인 방법.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 세라믹 필터용 시멘트 및 스키닝 재료, 뿐만 아니라 스킨을 세라믹 필터에 적용하는 방법 및 세그먼트

트형 세라믹 필터를 조립하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 세라믹 허니콤 형상 구조물은 특히 내연 기관을 가진 차량에서 배기 제어 장치와 같은 응용에 널리 사용된다. 또한, 이러한 구조물은 촉매 지지체로서 사용된다. 허니콤 구조물은 유입단으로부터 배출단까지 구조물을 길이를 따라 연장하는 다수의 축방향 셀을 함유한다. 상기 셀들은 마찬가지로 구조물의 종방향 길이를 따라 연장하는 다공성 벽에 의해서 한정되고 분리된다. 각각의 셀은 유입단 또는 배출단에서 캡핑되어 각각 배출 또는 유입 셀을 형성한다. 유입 셀은, 일반적으로 유입 및 배출 셀을 교대하는 패턴으로 배치함으로써, 적어도 부분적으로 배출 셀에 의해 둘러싸이고, 그 반대로 마찬가지로이다. 작동하는 동안, 기체 스트림이 유입 셀에 도입되어, 다공성 벽을 통해 배출 셀 내로 통과하며, 배출 셀의 배출단으로부터 방출된다. 입자상 물질 및 에어로졸 액체입자는 벽에 의해서 그것을 통과하는 기체 스트림으로서 포획된다.
- [0003] 이러한 허니콤 구조물은 그것이 사용되는 온도에 있어서 큰 변화를 겪는 경우가 많다. 한 특정의 용도인 디젤 입자 필터를 예시한다. 디젤 입자 필터로서 사용되는 세라믹 허니콤 구조물은 차량의 정상적인 작동 중에 -40℃ 정도로 낮은 온도 내지 수백℃ 범위일 수 있는 온도를 경험한다. 또한, 이러한 디젤 입자 필터는 포획된 유기 수트(soot) 입자를 고온 산화를 통해서 제거할 때 "전소(burn out)" 또는 재생 사이클 동안 보다 더 높은 온도에 주기적으로 노출된다. 이러한 온도 변화를 수반하는 열팽창 및 수축은 허니콤 구조물 내에 상당한 기계적 응력을 생성한다. 이러한 응력의 결과로서 부품은 기계적 파손을 나타내는 경우가 많다. 이러한 문제는 크고 급속한 온도 변화가 허니콤 구조물 내에서 큰 온도 기울기를 생성할 때 "열 쇼크" 현상이 일어나는 동안에 특히 극심하다. 그러므로, 이와 같은 용도에 사용되는 세라믹 허니콤 구조물은 우수한 내열쇼크성을 제공하도록 설계된다.
- [0004] 세라믹 허니콤에서 내열쇼크성을 개선하는 방법 중 하나는 그것을 세그먼트화하는 것이다. 단일의 일체형 본체로부터 전체 허니콤 구조물을 형성하는 대신에, 다수의 작은 허니콤들을 별도로 제조한 다음에, 보다 큰 구조물로 조립한다. 작은 허니콤들을 함께 결합시키기 위해서 무기 시멘트를 사용한다. 무기 시멘트는 일반적으로 허니콤 구조물보다 더 탄성이 크다. 열에 의해 유발된 응력을 구조물을 통해 소산시켜서 균열 형성을 유발할 수 있는 고도의 편재된 응력을 감소시킬 수 있도록 하는 것이 바로 이와 같은 큰 탄성이다. 세그먼트화 방법의 예가 미국 특허 제7,112,233호, 동 제7,384,441호, 동 제7,488,412호 및 동 제7,666,240호에 개시되어 있다.
- [0005] 세그먼트화 방법은 도움이 되지만 그 자체의 문제점을 나타낸다. 무기 시멘트 재료는 시멘트 층에 인접한 셀 벽 내로 침투하는 경향이 있다. 많은 경우에 시멘트가 심지어 그 벽을 통해서 각 세그먼트의 주변 셀 내로 침투하여 셀을 좁히거나 심지어 폐쇄한다. 이러한 침투는 몇 가지 악영향을 갖는다. 소공이 시멘트로 충전되기 때문에 주변 벽이 고밀도화된다. 이러한 고밀도 벽은 열 싱크(sink)로서 작용하며; 이것이 구조물의 다른 부분보다 더 느리게 온도를 변화시키고, 이러한 이유로 온도 기울기를 형성한다. 또한, 보다 적은 기체가 시멘트의 침입에 기인하여 좁아지거나 폐쇄된 셀을 통해 유동할 수 있고; 이것 역시 구조물 내에서 보다 높은 온도 기울기를 유발한다. 이러한 온도 기울기는 균열과 파손을 조장한다.
- [0006] 또한, 세그먼트형이든 그렇지 않은 허니콤 구조물의 주변에 스킨층을 도포하여 주변 스킨을 형성하는 것도 통상적이다. 이러한 스킨 재료는 세그먼트형 허니콤을 함께 결합시키는데 사용되는 것과 유사한 무기 시멘트이다. 이것은 허니콤의 주변 벽과 셀에 침입할 수 있으며, 그러할 경우에 세그먼트형 허니콤 내의 시멘트 층과 마찬가지로 큰 온도 기울기를 유발한다. 이와 같은 높은 온도 기울기는 허니콤의 내열쇼크성을 저하시킨다.
- [0007] 이와 같은 문제를 경감시키기 위한 한 방법은 허니콤을 배리어(barrier) 코팅(예: 소성 단계 동안에 전소하는 유기 중합체 층)으로 피복하는 것이다. 다른 방법은 시멘트 조성물의 점도를 증가시키는 것이다. 각각의 방법은 단점, 예컨대 처리 단계(및 관련 비용)를 증가시키고, 시멘트를 경화시키는데 필요한 건조 시간을 증가시키며, 시멘트 층에서 균열 및 결함을 유발하는 등의 단점을 갖는다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 우수한 내열쇼크성을 갖는 세라믹 허니콤의 제조 방법을 제공하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 세라믹 허니콤의 벽 내로 쉽게 침투하지 않는 무기 시멘트 및 스키닝 재료를 제공하는 것이 바람직하다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 본 발명은 다공성 벽을 갖는 세라믹 허니콤의 하나 이상의 표면 상에 미경화된 무기 시멘트 조성물의 층을 형성하는 단계, 및 이어서 상기 미경화된 무기 시멘트 조성물 및 세라믹 허니콤을 소성하여 상기 세라믹 허니콤의 하나 이상의 표면 상에 경화된 시멘트 층을 형성하는 단계를 포함하며,
- [0010] 여기서 상기 미경화된 무기 시멘트 조성물이 1종 이상의 무기 충전제, 1종 이상의 캐리어 유체 및 무기 결합제를 함유하고, 또한 상기 무기 결합제의 75 중량% 이상이 점토 미네랄이고, 콜로이드질 알루미늄 및 콜로이드질 실리카가 함께 상기 무기 결합제의 0 내지 25 중량%를 구성하는 것인, 허니콤 구조물의 형성 방법을 제공한다.
- [0011] 경화된 시멘트 층은 세그먼트형 허니콤 구조물의 세그먼트들 사이의 접촉제 층, 스킨 층 또는 두 층 모두를 형성할 수 있다.
- [0012] 콜로이드질 알루미늄 및/또는 콜로이드질 실리카가 아닌 점토 미네랄을 기체로 하는 시멘트 조성물은 콜로이드질 알루미늄과 실리카 입자에 비해서 세라믹 허니콤의 다공성 벽 내로 덜 침투하는 것으로 밝혀졌다. 이는 의외의 사실인데, 점토 미네랄의 입자 크기가 일반적으로 허니콤 벽 내의 소공보다 훨씬 더 작으므로, 액체 캐리어의 존재 하에서 모세관 작용에 기인하여 소공내로 인입될 것으로 예측되기 때문이다. 결합제의 감소된 침투의 결과로서, 시멘트 조성물이 벽 내로, 또한 부근의 셀 내로 덜 침투하여 시멘트 조성물의 침투와 관련된 열기울기가 감소된다. 이는 콜로이드질 재료가 결합제를 형성하는 경우보다 더 큰 내열쇼크성을 유발한다.
- [0013] "점토 미네랄"이라 함은 양쪽성 규산알루미늄을 의미하며, 이는 층상 구조 및 5 μm 미만의 1차 입자 크기를 갖는 철, 알칼리 금속, 알칼리토금속 및 소량의 기타 물질을 함유할 수 있고, 소성시에 비정질이거나 부분적 또는 전체적으로 결정질일 수 있는 세라믹을 형성한다. 적당한 점토 미네랄의 예로서는, 고풍토-사문석 군의 점토 미네랄, 예컨대 카올리나이트(kaolinite), 디카이트(dickite), 나크라이트(nacrite), 할로이사이트(halloysite), 크리소타일(chrysotile), 안티고라이트(antigorite), 리자라다이트(lizaradite) 및 그리날라이트(greenalite); 엽랍석-탈크 군의 점토 미네랄, 예컨대 엽랍석, 탈크, 및 페리피로필라이트(ferripyrophyllite); 운모 미네랄 군의 점토 미네랄, 예컨대 무스코바이트(muscovite), 플로고파이트(phlogopite), 바이오타이트(biotite), 셀라도나이트(celadonite), 글라우코나이트(glaucanite) 및 일라이트(illite); 질석 군의 점토 미네랄; 스멕틱(smectic) 군의 점토 미네랄; 녹니석 군의 점토 미네랄, 예컨대 클리노클로어(clinocllore), 카모사이트(chamosite), 페난타이트(pennantite), 니마이트(nimite), 쿠키이트(cookeite); 삼입형 점토 미네랄, 예컨대 렉토라이트(rectorite), 토수다이트(tosudite), 코렌사이트(corrensite), 히드로바이오타이트(hydrobiotite), 알리에타이트(aliettite) 및 쿨케이이트(kulkeite); 이모골라이트(imogolite) 및 알로판(allophane)을 들 수 있다.
- [0014] 점토 미네랄은 점토 미네랄 외에 미네랄 입자, 예컨대 석영 입자 또는 다른 결정질 입자를 포함하는 천연 점토의 형태로 제공되는 것이 용이하다. 천연 점토, 예컨대 고풍토 및 볼클레이(ball clay)가 본 발명에 유용한 결합제이다.
- [0015] 콜로이드질 알루미늄과 콜로이드질 실리카가 함께 무기 결합제의 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 중량% 이하를 구성하는 것이 바람직하다. 결합제에 콜로이드질 알루미늄과 콜로이드질 실리카가 전혀 없을 수도 있다.
- [0016] 시멘트 조성물은 무기 충전제 입자를 함유한다. 이러한 무기 충전제 입자는 점토 미네랄도 아니고 콜로이드질 알루미늄 또는 콜로이드질 실리카도 아니며, 시멘트 조성물을 소성할 때 결합 상을 형성하지 않는다. 무기 충전제 입자는 비정질 또는 결정질 또는 부분 비정질 및 부분 결정질일 수 있다. 무기 충전제 입자의 예로서는, 알루미늄, 탄화규소, 질화규소, 멀라이트, 코디어라이트, 티탄산알루미늄, 비정질 실리케이이트 또는 알루미늄실리케이이트, 부분 결정화된 실리케이이트 또는 알루미늄실리케이이트 등을 들 수 있다. 알루미늄실리케이이트는 다른 원소, 예컨대 희토류, 지르코늄, 알칼리토류, 철 등을 함유할 수 있으며; 이들은 재료내 금속 이온의 40 몰%를 구성할 수 있다.
- [0017] 무기 충전제 입자의 일부 또는 전부가 천연 고풍토 및 기타 점토에 일반적으로 존재하는 것과 같이 천연 점토 재료, 예컨대 석영 입자의 성분일 수도 있다.
- [0018] 무기 충전제 입자는 소성 단계를 완료한 후에 허니콤 재료와 매우 근사하게 동일한 CTE(즉, 100-600°C의 온도 범위에서 약 1 ppm/°C 이내)를 갖도록 선택될 수 있다. 소성 단계 동안에, 예컨대 발생 가능한 결정도 및/또는 조성의 변화에 기인하여 섬유 및/또는 기타 입자에 발생할 수 있는 CTE의 변화를 설명하기 위해서 소성된 시멘트를 기준으로 하여 비교를 수행한다.

- [0019] 무기 충전제 입자는 중형비가 낮은(즉, 10 미만) 형태로, 섬유(즉, 중형비가 10 이상인 입자)의 형태로, 판상체의 형태로, 또는 중형비가 낮은 입자, 섬유 및 판상체의 몇 가지 혼합물의 형태로 존재할 수 있다. 중형비가 낮은 입자는 약 500  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 100  $\mu\text{m}$  이하의 최장 치수를 갖는 것이 바람직하다. 섬유는 10 마이크로미터 내지 100 밀리미터의 길이를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 섬유는 10 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터의 길이를 갖는다. 다른 실시양태에서, 혼합물이 사용되며, 이 혼합물은 10 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터의 길이를 갖는 단섬유 및 1 밀리미터 초과, 바람직하게는 1 초과 내지 100 밀리미터의 길이를 갖는 장섬유를 포함한다. 섬유 직경은 약 0.1 마이크로미터 내지 약 20 마이크로미터일 수 있다.
- [0020] 시멘트 조성물은 캐리어 유체도 포함한다. 캐리어 유체는 예컨대 물 또는 임의의 유기 액체일 수 있다. 적당한 유기 액체로서는, 알코올, 글리콜, 케톤, 에테르, 알데히드, 에스테르, 카르복실산, 카르복실산 클로라이드, 아미드, 아민, 니트릴, 니트로 화합물, 술폰, 술폰사이드, 술폰 등을 들 수 있다. 지방족, 불포화 지방족(알켄 및 알킨 포함) 및/또는 방향족 탄화수소를 비롯한 탄화수소도 유용한 캐리어이다. 또한, 유기금속 화합물도 유용한 캐리어이다. 바람직하게는, 캐리어 유체는 물, 알칸, 알켄 또는 알코올이다. 더욱 바람직하게는, 액체는 알코올, 물 또는 이들의 배합물이다. 알코올을 사용할 경우, 그것은 메탄올, 프로판올, 에탄올 또는 이들의 배합물이다. 가장 바람직하게는 캐리어 유체는 물이다.
- [0021] 시멘트 조성물은 기타 유용한 성분, 예컨대 세라믹 시멘트 제조 기술분야에 알려진 것들을 함유할 수 있다. 기타 유용한 성분의 예로서는, 분산제, 탈응집제, 응집제, 가소제, 소포제, 윤활제 및 방부제, 예컨대 문헌 [Chapters 10-12 of Introduction to the Principles of Ceramic Processing, J. Reed, John Wiley and Sons, NY, 1988]에 개시된 것들을 들 수 있다. 유기 가소제를 사용할 경우, 그것은 폴리에틸렌 글리콜, 지방산, 지방산 에스테르 또는 이들의 배합물인 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 시멘트 조성물은 1종 이상의 결합제를 함유할 수 있다. 결합제의 예로서는 셀룰로오스 에테르, 예컨대 문헌 [Chapter 11 of Introduction to the Principles of Ceramic Processing, J. Reed, John Wiley and Sons, NY, NY, 1988]에 개시된 것들을 들 수 있다. 바람직하게는, 결합제는 메틸셀룰로오스 또는 에틸셀룰로오스, 예컨대 더 다우 케미컬 컴퍼니에서 등록상표 메토셀(METHOCEL) 및 에토셀(ETHOCEL)로 시판하는 것들이다. 바람직하게는, 결합제가 캐리어 유체에 용해된다.
- [0023] 또한, 시멘트 조성물은 1종 이상의 소공유도물질(porogen)을 함유할 수 있다. 소공유도물질은 특히 건조된 시멘트에 공극을 형성하기 위해 첨가된다. 일반적으로, 이러한 소공유도물질은 건조 또는 소성 단계 동안에 분해되거나, 증발하거나 또는 다른 방식으로 기체로 전환되어 공극을 남기는 입자이다. 그 예로서는, 분체, 목분, 탄소 입자(비정질 또는 흑연), 견과류 껍질 분체 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0024] 점토 미네랄은 시멘트 조성물 중 고체의 10 내지 85 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30 중량%를 구성할 수 있다. 무기 충전제 입자는 시멘트 조성물의 고체의 10 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이상을 구성해야 한다. 무기 충전제 입자는 고체의 90 중량% 정도 또는 85 중량% 정도를 구성할 수 있다. 이러한 계산에 있어서, "고체"는 충전제 및 무기 결합 상을 비롯하여 시멘트 조성물을 소성한 후에 시멘트에 잔류하는 시멘트 조성물 중의 무기 재료로 이루어진다. 건조 및/또는 소성 단계(들) 동안에 조성물로부터 손실된 캐리어 유체, 소공유도물질 및 무기 재료는 더 이상 건조된 스킨에 존재하지 않는다. 그러므로, 이러한 재료들은 시멘트 조성물의 고체를 전혀 구성하지 않는다.
- [0025] 사용되는 캐리어 유체의 양은 광범위하게 달라질 수 있다. 캐리어 유체의 총량은 일반적으로 미경화된 시멘트 조성물의 약 40 부피% 이상 내지 약 90 부피% 이하이다. 캐리어 유체의 양은 미경화된 시멘트 조성물에 사용가능한 점도를 제공하도록 선택되는 경우가 많다. 시멘트 조성물에 적당한 브룩필드 점도는 5 rpm의 회전 속도 하에 #6 스피ن들을 사용해서 측정하였을 때, 25°C에서 15 Pa.s 이상, 바람직하게는 25 Pa.s 이상, 더욱 바람직하게는 50 Pa.s 이상이다. 이러한 조건하에서 브룩필드 점도는 당해 조건 하에 1000 Pa.s 정도로 높을 수 있고, 바람직하게는 500 Pa.s 이하이다.
- [0026] 존재할 경우, 소공유도물질의 양은 소성된 시멘트 층에 소정의 기공률을 제공하도록 선택된다. 소성된 시멘트의 기공률은 광범위하게 달라질 수 있지만, 일반적으로 약 20% 내지 90%이다. 기공률은 25% 이상, 30% 이상, 35% 이상, 40% 이상, 45% 이상 또는 50% 이상 내지 약 85% 이하, 80% 이하, 75% 이하 또는 70% 이하일 수 있다.
- [0027] 미경화된 시멘트 조성물은 바람직하게는 10 이하의 pH, 더욱 바람직하게는 9 이하의 pH, 보다 더 바람직하게는 2 내지 8의 pH를 갖는다. 높은 pH에서, 점토 미네랄은 캐리어 유체에 매우 잘 분산될 수 있으며, 이 경우에 세



라믹 허니콤의 다공성 벽 내로 보다 쉽게 침투할 수 있다.

- [0028] 미경화된 시멘트 조성물은 단순 혼합 방법을 사용해서 편리하게 제조된다. 캐리어 유체는 그것이 점토 미네랄과 혼합될 때 바람직하게는 pH 10 이하, 더욱 바람직하게는 9 이하, 보다 더 바람직하게는 2 내지 8의 pH로 존재하여 점토 미네랄이 캐리어 유체에 너무 지나치게 미세하게 분산되는 것을 방지한다.
- [0029] 허니콤 구조물은 미경화된 무기 시멘트 조성물의 층을 다공성 벽을 갖는 세라믹 허니콤의 하나 이상의 표면에 형성함으로써 시멘트 조성물을 사용해서 제조한다. 이어서, 미경화된 무기 시멘트 조성물을 소성하여 경화된 시멘트 층을 형성한다. 소성 단계는 점토 미네랄의 일부 또는 전부를 결합 상으로 전환시키며, 상기 결합 상은 소성된 시멘트를 세라믹 허니콤에 접착하고 무기 충전제 입자를 경화된 시멘트 층내로 결합시킨다.
- [0030] 도포된 미경화된 시멘트 조성물 시멘트 층의 층 두께는 예컨대 약 0.1 mm 내지 약 10 mm일 수 있다.
- [0031] 일부 실시양태에서, 경화된 시멘트 조성물은 세그먼트형 허니콤 구조물의 세그먼트들 사이에서 시멘트 층을 형성한다. 이러한 실시양태에서, 미경화된 시멘트 조성물을 제1 허니콤 세그먼트의 하나 이상의 표면에 도포하여 층을 형성한다. 제2 허니콤 세그먼트를 시멘트 조성물이 제1 허니콤 세그먼트와 제2 허니콤 세그먼트 사이에 개재하도록 상기 층과 접촉시킨 후에, 어셈블리를 소성하여 점토 미네랄의 일부 또는 전부를 시멘트를 허니콤 세그먼트에 결합시키는 결합 상으로 전환시켜서, 세그먼트형 허니콤 구조물을 형성한다.
- [0032] 다른 실시양태에서, 경화된 시멘트 조성물은 일체형 또는 세그먼트형 허니콤 구조물 상에서 주변 스킨을 형성한다. 이와 같은 경우에, 미경화된 시멘트 조성물을 허니콤 구조물의 주변에 도포하여 층을 형성한 후에, 그 층을 소성하여 세라믹스킨을 형성한다. 이러한 실시양태에서, 허니콤 구조물이 세그먼트형일 경우에, 본 발명에 따라서 미경화된 시멘트 조성물을 사용해서 허니콤 구조물의 세그먼트들을 함께 결합시킬 수 있다.
- [0033] 세라믹 허니콤은 교차하며 축방향으로 연장하는 다공성 벽들에 의해 한정된 축방향 연장 셀을 갖는 것을 특징으로 한다. 세라믹 허니콤은 예컨대 횡단면적 1 제곱인치당 약 20 내지 300개의 셀(약 3 내지 46 셀/cm<sup>2</sup>)을 함유할 수 있다. 소공 크기는 예컨대 1 내지 100 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ), 바람직하게는 5 내지 50 마이크로미터, 더욱 일반적으로는 약 10 내지 50 마이크로미터 또는 10 내지 30 마이크로미터일 수 있다. "소공 크기"는 본 발명에 있어서 수은 다공도측정법(원통형 소공을 가정함)에 의해 측정된 겉보기 부피 평균 소공 직경으로서 표현된다. 침지법에 의해 측정된 기공률은 약 30% 내지 85%, 바람직하게는 45% 내지 70%일 수 있다.
- [0034] 세라믹 허니콤은, 예를 들면 디젤 수트 여과 분야에 알려진 것들을 비롯한 소성 온도(및 사용 조건)를 견딜 수 있는 임의의 다공성 세라믹일 수 있다. 세라믹의 예로서는, 알루미늄, 지르코니아, 탄화규소, 질화규소 및 질화알루미늄, 실리콘 옥시나이트라이드 및 실리콘 카보나이트라이드, 멀라이트, 코디어라이트, 베타 스포듀멘, 티탄산알루미늄, 스트론튬 알루미늄 실리케이트, 리튬 알루미늄 실리케이트를 들 수 있다. 바람직한 다공성 세라믹체로는 탄화규소, 코디어라이트 및 멀라이트 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 미국 특허 제 US6,669,751B1호, EP1142619A1호, 또는 WO2002/070106A1호에 개시된 바와 같이 탄화규소가 바람직한 세라믹이다. 기타 적당한 다공체가 US 4,652,286호; US 5,322,537호; WO 2004/011386A1호; WO 2004/011124A1호; US 2004/0020359A1호 및 WO 2003/051488A1호에 개시되어 있다.
- [0035] 멀라이트 허니콤은 침상 미세구조를 갖는 것이 바람직하다. 이와 같은 침상 멀라이트 다공체의 예로서는 미국 특허 제5,194,154호; 동 제5,173,349호; 동 제5,198,007호; 동 제5,098,455호; 동 제5,340,516호; 동 제6,596,655호 및 동 제6,306,335호; 미국 특허 출원 공개 제2001/0038810호; 및 국제 PCT 공보 WO 03/082773호에 개시된 것들을 들 수 있다.
- [0036] 소성 단계는 일반적으로 약 600°C 이상, 800°C 이상 또는 1000°C 이상 내지 약 1500°C 이하, 1400°C 이하, 1300°C 이하 또는 1100°C 이하의 온도에서 수행한다. 소성 단계에 앞서 다소 더 낮은 온도에서 예열 단계가 선행할 수 있으며, 그동안에 캐리어 유체, 소공유도물질 및/또는 유기 결합제의 일부 또는 전부가 제거된다. 소성 단계(및 수행할 경우에는 임의의 예열 단계)의 방식은, 그 조건이 허니콤(들)을 열변형 또는 열화시키지 않는 한 중요한 것으로 생각되지 않는다. 소성 단계 동안에, 점토 미네랄의 일부 또는 전부가 결합 상을 형성하며, 이것은 비정질, 결정질 또는 부분 비정질 또는 부분 결정질일 수 있다. 점토 미네랄은 약 500 내지 600°C의 온도에서 탈히드록시화를 경험할 수 있으며, 이외에도 1000°C 이상의 온도에서 멀라이트 상을 형성할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0037] 전술한 바와 같은 시멘트 조성물은 콜로이드질 알루미늄 및/또는 콜로이드질 실리카 결합제만큼 많이 세라믹 허니콤의 다공성 벽 내로 침투하지 않는다. 이러한 침투 감소에 의해서, 시멘트 층에 인접한 허니콤 벽은 콜로이

드질 알루미늄 및/또는 콜로이드질 결합제를 결합체로서 대신 사용할 경우와 같은 정도로 시멘트로 함침되지 않는다. 그러므로, 벽의 기공률은 그다지 감소되지 않고, 높은 기공률의 벽은 열 싱크로서 효과적으로 작용하지 않는다. 또한, 허니콤의 주변 채널내로 시멘트 재료가 덜 침투한다. 시멘트의 침투 감소는 그 사용중에 허니콤 구조물내의 작은 열 기울기를 유발하므로, 내열쇼크성에 기여한다.

[0038] 본 발명의 허니콤 구조물은 광범위한 여과 용도, 특히 유기 필터가 부적합할 수 있는 고온 작업 및/또는 고부식성 및/또는 반응성 환경에서의 작업을 비롯한 여과 용도에 유용하다. 이와 같은 필터에 대한 한 용도는 디젤 필터 및 기타 차량 배기 필터로서의 용도를 비롯한 연소 배기 가스 여과 용도이다.

[0039] 또한, 본 발명의 허니콤 구조물은 광범위한 화학 공정 및/또는 기체 처리 공정에 사용되는 촉매 지지체로서 유용하다. 이와 같은 촉매 지지체 용도에서, 지지체는 1종 이상의 촉매 재료를 지지한다. 촉매 재료는 하나 이상의 불연속된 층에 함유되고(그러한 층을 구성하고), 및/또는 세라믹 허니콤의 벽의 다공성 구조내에 함유될 수 있다. 촉매 재료는 불연속된 층이 존재하는 다공성 벽의 반대쪽에 적용될 수 있다. 촉매 재료는 임의의 용이한 방법으로 지지체상에 적용될 수 있다.

[0040] 촉매 재료는 예컨대 종래 개시된 유형의 것일 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 재료는 백금, 팔라듐 또는 연소 배기 가스에서 자주 발견되는 것과 같은 NO<sub>x</sub> 화합물의 화학 전환에 촉매 작용을 하는 다른 금속 촉매이다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 생성물은 수트 입자를 제거하는 동시에 디젤 엔진 배기 스트림과 같은 연소 배기 가스 스트림으로부터 NO<sub>x</sub> 화합물의 화학적 전환에 촉매 작용을 하는 수트 필터겸 촉매 전환기로서 유용하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0041] 이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명을 설명하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 특별한 언급이 없는 한, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한 것이다.

**[0042] 실시예 1**

[0043] 하기 성분들을 혼합함으로써 미경화된 시멘트 조성물을 제조하였다:

불필 처리된 알루미늄 지르코늄 실리케이트 섬유(파이버프락스(Fibrafrax) 롱 스테이플 미세섬유, 유니프락스 LLC)	52.0 부
불클레이(토드 다크(Todd Dark) 등급, 켄터키-테네시 클레이 컴퍼니)	11.0 부
메틸 셀룰로오스(메토셀 A15LV, 다우 케미컬)	1.6 부
물	33.7 부
폴리에틸렌 글리콜 400(알파 에이사(Alfa Aesar))	1.6 부

[0044] [0045] 상기 불클레이는 카올리나이트(점토 재료) 68.4% 및 석영 31.6%(섬유와 함께 시멘트 조성물에서 무기 충전제를 구성함)를 함유한다. 1100℃에서 소성한 후에, 상기 점토는 멀라이트 56.5%, 석영 35.8% 및 크리스토팔라이트 7.7%로 전환되었다. 소성된 재료는 0 내지 800℃의 온도 범위에 걸쳐서 침상 멀라이트의 CTE와 매우 근사한 CTE를 갖는다.

[0046] 상기 시멘트 조성물에서 무기 충전제 대 점토 물질의 중량비는 88.1:11.9이다.

[0047] 미경화된 시멘트 조성물의 일부를 1 제곱센티미터당 31개의 셀을 갖는 10 셀 x 10 셀 x 7.6 cm 침상 멀라이트 허니콤의 주변상에 피복하여 스킨층을 형성하였다. 스킨층을 1100℃에서 소성하였다. 공기를 100 표준 리터/분의 속도 하에 허니콤에 통과시킴으로써 스킨을 도포하기 전후에 허니콤의 압력 강하를 측정하였다. 스킨층의 부가는 허니콤을 통해서 단 3%의 압력 강하 증가분을 유발하였다.

[0048] 또 다른 일부의 미경화된 시멘트 조성물을 시멘트 층으로서 사용하여 세그먼트형 허니콤을 형성하였다. 9개의 7.5 x 7.5 cm x 20.3 cm 침상 멀라이트 허니콤 세그먼트(각각 횡단면적 1 제곱센티미터당 31개의 셀을 가짐)들을 모든 솔기 사이에서 미경화된 시멘트 조성물의 층을 사용해서 조립하였다. 어셈블리를 22.9 cm의 직경을 갖는 실린더로 절단하고, 추가량의 미경화된 시멘트 조성물을 주변상에 도포하여 스킨을 형성하였다. 이어서, 어셈블리를 1100℃에서 소성하였다.

[0049] 형성된 세그먼트형 허니콤을 다음과 같이 열 벤치(thermal bench) 시험으로 시험하였다. 열전대를 스킨에, 스킨으로부터 10 mm 이격된 채널에, 솔기중 하나에, 그리고 솔기에 배치된 열전대로부터 10 mm 이격된 채널중 하나에 배치하였다. 세그먼트형 허니콤을 통해서 100 표준 세제곱피트/분(4.7 L/s)의 속도로 공기 유속을 설정하였다. 공기 온도를 100℃/분의 속도로 290에서 700℃로 상승시키고, 약 3분 동안 700℃로 유지시킨 후에, 100



℃/분의 속도로 290℃로 저하시킨 다음에 3분 동안 그 온도로 유지시켜서 사이클을 완결하였다. 이러한 사이클을 2회 이상 반복하였다. 온도는 사이클 동안 2개의 열전대에서 연속적으로 측정하였다. 온도 사이클중에 열전대 사이에서 측정된 최대 온도차가 온도 기울기이다. 온도 사이클링을 53 세제곱피트/분(25 L/s)의 공기 유속을 사용해서 반복하였다. 이와 같은 낮은 유속 시험이 더욱 어려우며; 허니콤에서 보다 높은 온도 기울기를 생성하고 보다 높은 열 응력을 발생하였다.

[0050] 또 다른 일부의 미경화된 시멘트 조성물을 층으로 형성하고, 1100℃에서 소성한 다음, 그 탄성 모듈러스 및 파괴 모듈러스를 측정하였다.

[0051] 열 벤치 시험, 탄성 모듈러스 및 파괴 모듈러스 시험의 결과를 하기 표 2에 압력 강하 시험의 결과와 함께 나타내었다.

[0052] **실시예 2 및 비교 샘플 A**

[0053] 미경화된 시멘트 조성물을 하기 표 1에 나타난 재료들을 혼합함으로써 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 설명한 방식으로 실시예 2 및 비교 샘플 A를 제조하고 시험하였다.

**표 1**

성분	중량부	
	실시예 2	비교 샘플 A
섬유 <sup>1</sup>	45.7	42.0
물	33.7	45.0
메틸 셀룰로오스	1.6	2.0
폴리에틸렌 글리콜 <sup>2</sup>	1.6	2.0
블클레이 <sup>3</sup>	17.3	0
폴로이드질 알루미늄 <sup>4</sup>	0	13.5
무기 충전제/점토 재료 비율 <sup>5</sup>	81.2:18.8	75.7:24.3

<sup>1</sup> 불필 처리된 알루미늄 지르코늄 섬유(파이버프락스 롱 스테이플 미세 섬유, 유니프락스LLC).

<sup>2</sup> 폴리에틸렌 글리콜 400(알파 에이서).

<sup>3</sup> 토드 다크 등급(켄터키-테네시 클레이 컴퍼니).

<sup>4</sup> AL20SD(니아콜 나노 테크놀로지스 인코포레이티드).

<sup>5</sup> 실시예 2의 경우, 무기 충전제는 섬유 및 블클레이의 석영 성분을 포함한다.

비교 샘플 A, 섬유/폴로이드질 알루미늄 비율.

[0054]

[0055] 시험 결과는 하기 표 2에 제시한 바와 같다.

**표 2**

특성	실시예 1	실시예 2	비교 샘플 A
결합제	카올리나이트	카올리나이트	폴로이드질 알루미늄
무기 충전제/미네랄 점토 비율 <sup>1</sup>	88.1:11.9	81.2:18.8	75.7:24.3
압력 강하 증가분 <sup>2</sup>	3%	<0.5%	13%
온도 기울기, 47 L/s 공기 유속 <sup>3</sup>	80	75	139
온도 기울기, 25 L/s 공기 유속 <sup>3</sup>	98	98	176
탄성 모듈러스, GPa	2.0	7.1	2.6
파괴 모듈러스, MPa	1.6	5.5	2.1

<sup>1</sup> 실시예 1 및 2에 대하여, 무기 충전제는 섬유 및 블클레이의 석영 성분을 포함한다. 비교 샘플 A, 섬유/폴로이드질 알루미늄 비율.

<sup>2</sup> 스킨이 없는 허니콤 대비 스킨을 갖는 허니콤의 압력 강하 증가분.

<sup>3</sup> 스킨과 스킨으로부터 10 mm 이격된 채널 사이의 온도차.

[0056]

[0057] 상기 표 2의 데이터는 본 발명의 경화된 시멘트가 비교 샘플 A와 비교할 때 훨씬 더 작은 압력 강하 증가분을 유발함을 보여준다. 이러한 결과는 실시예 1 및 2에서 허니콤의 인접한 다공성 벽 내로 결합제가 덜 침투함을 시사한다. 또한, 본 발명의 허니콤 구조물을 크게 감소된 온도 기울기를 나타내며, 이것은 내열쇼크성이 더 높다는 것을 시사한다. 비교 샘플 A에 비해서 실시예 1의 경우에 파괴 모듈러스 및 탄성 모듈러스가 더 낮지만, 이것은 실시예 1의 시멘트 조성물에서 결합제의 분율이 훨씬 더 낮는데 기인하는 것으로 생각된다. 보다 큰 분율의 결합제를 갖는 실시예 2의 시멘트 조성물은 비교 샘플 A의 두 배 이상인 파괴 모듈러스 및 탄성 모듈러스를 갖는다.

[0058] 소성된 실시예 2의 조성물은 0 내지 800℃의 온도 범위에 걸쳐서 침상 멀라이트의 CTE와 매우 근사한 CTE를 갖는다.

[0059] **실시예 3**

[0060] 하기 성분들을 혼합함으로써 미경화된 시멘트 조성물을 제조하였다:

불필 처리된 알루미늄 지르코늄 실리케이트 섬유 (파이버프락스 롱 스테이플 미세섬유, 유니프락스 LLC)	47.3 부
볼클레이(토드 다크 등급, 켄터키-테네시 클레이 컴퍼니)	15.8 부
메틸 셀룰로오스(메토셀 A15LV, 다투 케미컬)	1.6 부
물	33.7 부
폴리에틸렌 글리콜 400(알파 에이서)	1.6 부

[0061]

[0062] 상기 조성물에서 무기 충전제 대 점토 미네랄의 중량비는 82.9:17.1이었다. 1100℃에서 소성한 후에, 상기 시멘트의 탄성 모듈러스는 6.0 GPa이고 파괴 모듈러스는 4.3 MPa이었다.

[0063] **실시예 4**

[0064] 실시예 1과 동일한 조성을 갖는 미경화된 시멘트 조성물을 1400℃에서 소성하였다. 탄성 모듈러스는 6.6 GPa이고 파괴 모듈러스는 4.9 MPa이었다.

[0065] **실시예 5**

[0066] 실시예 2와 동일한 조성을 갖는 미경화된 시멘트 조성물을 1400℃에서 소성하였다. 탄성 모듈러스는 11.9 GPa이고 파괴 모듈러스는 7.4 MPa이었다.