

(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2011-504159
(P2011-504159A)

(43) 公表日 平成23年2月3日(2011.2.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/195 (2006.01)	CO4B 35/16 A	3G090
BO1D 39/20 (2006.01)	BO1D 39/20 D	3G091
FO1N 3/28 (2006.01)	FO1N 3/28 3O1P	4D019
FO1N 3/02 (2006.01)	FO1N 3/02 3O1C	4G030

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2010-533086 (P2010-533086)
 (86) (22) 出願日 平成20年11月4日 (2008.11.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年7月2日 (2010.7.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/012462
 (87) 国際公開番号 W02009/061397
 (87) 国際公開日 平成21年5月14日 (2009.5.14)
 (31) 優先権主張番号 61/001,828
 (32) 優先日 平成19年11月5日 (2007.11.5)
 (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 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 ショヴェル-メルスコエ, イザベル エム
 フランス国 F-77590 ボワルー
 ロワ リュ カルノ 100

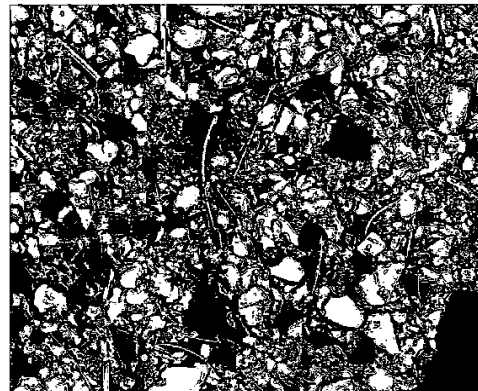
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックモノリスのための低膨張セメント組成物

(57) 【要約】

ハニカム素地に適用するためのセメント組成物が開示される。セメント組成物は、無機粉末バッチ組成物；バインダー；液状媒体；および弾性率減少添加剤を含有する。弾性率減少添加剤は、セラミック繊維または一水化アルミナを含有してもよい。セメント組成物は、セラミックディーゼル粒子ウォールフローフィルタの形成に適切である。開示されるセメント組成物を含む末端がプラグされたウォールフローフィルタおよびその製造方法もまた開示される。

FIG. 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハニカム体に適用するためのセメント組成物であって、
アルミナ供給源およびシリカ供給源を含む無機粉末バッチ組成物；
有機バインダー；
液状媒体；および
ムライト繊維を含む弾性率減少添加剤、
を含むことを特徴とするセメント組成物。

【請求項 2】

前記無機粉末バッチ組成物がさらに酸化チタン供給源を含むことを特徴とする請求項 1
記載のセメント組成物。

10

【請求項 3】

セラミックハニカム体に適用するためのセメント組成物であって、
アルミナ供給源およびシリカ供給源を含む無機粉末バッチ組成物；
有機バインダー；
液状媒体；および
一水化アルミナを含む弾性率減少添加剤、
を含むことを特徴とするセメント組成物。

【請求項 4】

前記無機粉末バッチ組成物がさらに酸化マグネシウム供給源を含むことを特徴とする請
求項 3 記載のセメント組成物。

20

【請求項 5】

前記一水化アルミナが、全無機粉末バッチ組成物の 5 重量 % 以下の量で存在することを
特徴とする請求項 3 記載のセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【優先権の主張】

【0001】

本出願は、ここに参照することにより組み込まれる、「セラミックハニカム体のための
低弾性率および低熱膨張セメント組成物」と題される、2007年11月5日に出願された米国
仮特許出願第61/001,828号に優先権を主張する。

30

【技術分野】

【0002】

本発明は、多孔性セラミック粒子フィルタの製造に関し、より詳細にはウォールフロー
セラミックフィルタを形成するための多孔性セラミックハニカムの選択されたチャンネルを
密閉する改良されたセメント組成物および方法に関する。

【背景技術】

【0003】

セラミックウォールフローフィルタは、ディーゼルまたは他の燃焼機関排気流から微粒
子汚染物質を除去するために幅広い用途を見出す。多孔性セラミックから形成されるチャ
ネルのあるハニカム構造からそのようなフィルタを製造する多くの異なる方法が知られる
。最も広く知られる方法は、液流がチャンネルを直接通るのを妨げ、フィルタを出る前に液
流をハニカムの多孔性チャンネル壁に通過させることができる、シーリング材の硬化したプ
ラグをそのような構造の交互のチャンネルの端に配置するものである。ディーゼルエンジン
用途で使用される粒子状フィルタは通常、優れた耐熱衝撃性、低エンジン背圧、および使
用時の許容耐久性を提供するよう選択される、無機材料系から形成される。最も一般的な
フィルタ組成物は、炭化ケイ素、チタン酸アルミニウムおよびコージエライトに基づく。
フィルタの形は、エンジン背圧を最小にし、単位体積あたりの濾過表面積を最大にするよ
うに設計される。この方法の例は特許文献 1 に記載され、コージエライト形成 ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$) セラミック粉末ブレンドおよび熱硬化性または熱可塑性バインダー系を使用して
そのようなプラグを形成することが記載される。

40

50

【 0 0 0 4 】

ディーゼル微粒子フィルタは通常、エンジンからの排気ガスがフィルタを出るためにチャネルの壁を通過しなければならないように全ての他のチャネルが各面で市松模様に密封された平行配列のチャネルで構成される。この構造のフィルタは通常、平行チャネルの配列を構成するマトリクスを押し出し、次に第2の処理工程で封止剤により全ての他のチャネルを封止または「プラグging (plugging)」することにより形成される。現在のDPF製造方法において3つの一般的な種類のセメント組成物が存在する：1) 焼成後組成物(2ステップ焼成組成物または第2焼成組成物とも称される)；2) 共焼成組成物(1ステップ焼成組成物とも称される)；および3) 低温硬化(cold set)組成物(大気温度で調製され、主にプラグ修復に使用される)。

10

【 0 0 0 5 】

焼成後組成物は、素地が焼成された後にプラグgingに使用されるので、組成物が許容できる/耐えられる最高温度は、適用(application)温度とほぼ同じであり、通常1100未満である(非制御再生中に起こり得る最大温度として知られる)。共焼成組成物について、最高温度は焼結温度自体であり、通常は1400またはコージエライトフィルタについて1500未満である。コージエライトについての焼成後組成物は、長年にわたり使用されてきた。他方、共焼成組成物は、比較的新しい成果である。DPFおよびプラグは1つの単一工程で共に焼成されるので、著しい経済的利益の可能性がある。しかしながら、共焼成組成物はまた、材料選択の点でいくつかの制限を有する(例えば、素地/マトリクスと両立し得る材料または組成物の選択)。

20

【 0 0 0 6 】

経済的には二重の焼成処理に対して単一の焼成処理を使用することが圧倒的に好ましいが、未焼成部分のプラグgingは製造中にいくつかの問題を示す。共焼成セメント組成物の最大の欠点には、組成物の不適切なレオロジーによる乾燥並びにディンプリング(dimpling)に基づく未焼成素地のクラッキング、および組成物と素地との間の特性の不一致(例えば、収縮および熱膨張率(CTE))による焼成クラック、および使用中のクラッキング(制御および非制御再生)が含まれる。特に、セメント組成物は、通常はプラグされるセラミック素地の組成物に近くなるように作製される。しかしながら、作製方法は素地およびプラグペーストについて異なるので、焼成中の収縮動作および焼成後のCTEのように、特性または特徴がしばしば異なる。セメント組成物は通常、方向性(orientation)がないためにコージエライト本体よりも高いCTEを示す。収縮の相違を克服し焼成に基づくクラッキングを減少させるために、セメント組成物は、焼成の全経過中、同様のまたはより少ない収縮を有することが予定される。プラグging領域の耐久性を確実にするために、優れたマッチングが必要である。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

- 【 特許文献 1 】 米国特許第 6 , 8 0 9 , 1 3 9 号明細書
- 【 特許文献 2 】 米国特許第 4 , 4 8 3 , 9 4 4 号明細書
- 【 特許文献 3 】 米国特許第 4 , 8 5 5 , 2 6 5 号明細書
- 【 特許文献 4 】 米国特許第 5 , 2 9 0 , 7 3 9 号明細書
- 【 特許文献 5 】 米国特許第 6 , 6 2 0 , 7 5 1 号明細書
- 【 特許文献 6 】 米国特許第 6 , 9 4 2 , 7 1 3 号明細書
- 【 特許文献 7 】 米国特許第 6 , 8 4 9 , 1 8 1 号明細書
- 【 特許文献 8 】 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 2 0 8 4 6 号明細書
- 【 特許文献 9 】 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 9 2 3 8 1 号明細書
- 【 特許文献 1 0 】 国際公開第 2 0 0 6 / 0 1 5 2 4 0 号パンフレット
- 【 特許文献 1 1 】 国際公開第 2 0 0 5 / 0 4 6 8 4 0 号パンフレット
- 【 特許文献 1 2 】 国際公開第 2 0 0 4 / 0 1 1 3 8 6 号パンフレット
- 【 特許文献 1 3 】 米国特許第 3 , 8 8 5 , 9 7 7 号明細書

40

50

- 【特許文献 14】米国特許第 5, 141, 686 号明細書
- 【特許文献 15】米国再発行特許第 38, 888 号明細書
- 【特許文献 16】米国特許第 6, 368, 992 号明細書
- 【特許文献 17】米国特許第 6, 319, 870 号明細書
- 【特許文献 18】米国特許第 6, 24, 437 号明細書
- 【特許文献 19】米国特許第 6, 210, 626 号明細書
- 【特許文献 20】米国特許第 5, 183, 608 号明細書
- 【特許文献 21】米国特許第 5, 258, 150 号明細書
- 【特許文献 22】米国特許第 6, 432, 856 号明細書
- 【特許文献 23】米国特許第 6, 773, 657 号明細書
- 【特許文献 24】米国特許第 6, 864, 198 号明細書
- 【特許文献 25】米国特許出願公開第 2004 / 0029707 号明細書
- 【特許文献 26】米国特許出願公開第 2004 / 0261384 号明細書
- 【特許文献 27】米国特許第 6, 254, 822 号明細書
- 【特許文献 28】米国特許第 6, 238, 618 号明細書

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、当該技術において、セラミックウォールフローフィルタを作製するために改良されたセメント組成物が必要とされる。特に、組成物を単一の焼成または共焼成ブラッキング処理での使用に適切にし、マトリクスとプラグとの間の特性ミスマッチを補うことができるDPF素地に適合するセメント組成物を作製するためのセメント組成物および方法が必要とされる。

20

【発明を解決するための手段】

【0009】

本発明は、セラミックウォールフローフィルタを作製するための改良されたセメント組成物を提供する。セメント組成物は、生じた焼成プラグ材料の弾性率および熱膨張率を低下させることにより、マトリクスとプラグとの間のミスマッチを補う。

【0010】

ある広い態様において、本発明は、無機粉末バッチ組成物；バインダー；液状媒体；およびセラミック繊維を含む弾性率減少添加剤を含む、セラミックハニカム体に適用するためのセメント組成物を提供する。

30

【0011】

別の広い態様において、本発明は、無機粉末バッチ組成物；バインダー；液状媒体；および一水化アルミナを含む弾性率減少添加剤を含む、セラミックハニカム体に適用するためのセメント組成物を提供する。

【0012】

別の広い態様において、本発明は、アルミナ供給源およびシリカ供給源を含む無機粉末バッチ組成物、有機バインダー、液状媒体、およびセラミック繊維または一水化アルミナを含む弾性率減少添加剤を含む、ハニカム体に適用するためのセメント組成物を提供する。さらに広い態様において、無機粉末バッチ組成物は、アルミナ供給源およびシリカ供給源、アルミナ供給源、シリカ供給源および酸化マグネシウム供給源、アルミナ供給源、シリカ供給源、およびチタニア供給源、またはこれらの任意の組合せを含んでもよい。

40

【0013】

別の広い態様において、本発明は、多孔性セラミックウォールフローフィルタを製造する方法を提供する。この態様による方法は、未焼成ハニカム構造でも良いハニカム構造を提供する工程、無機粉末バッチ組成物；バインダー；液状媒体；およびセラミック繊維または一水化アルミナから選択される弾性率減少添加剤を含むセメント組成物により少なくとも一つのチャンネルがプラグされた第1端から第2端まで縦方向に延在する多孔性チャンネル壁により境界付けられる複数のセルチャンネルを定める工程を含む。ブラッキングの後、

50

プラグされたハニカム構造は有効な条件下で焼成され、少なくとも1つのプラグされたチャンネルを有する焼結相プラグ化ハニカム構造を形成する。

【0014】

さらに別の広い態様において、本発明は、ここに記載される方法およびセメント組成物から製造される多孔性セラミックウォールフローフィルタを提供する。

【0015】

本発明のさらなる実施の形態は、一部、詳細な説明および以下の任意の請求項に示され、また一部は詳細な説明から得られ、または本発明の実施により確認することができる。前記の一般的な記載および以下の詳細な説明はいずれも、例示および説明のためのものであり、開示されるように本発明を制限するものではないことが理解されるべきである。

10

【0016】

本明細書に含まれその一部を構成する添付の図面は、本発明のある実施の形態を例示するものであり、明細書の記載と共に、本発明の原理を、制限することなく説明するものである。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施の形態による多孔性ハニカムフィルタの等角投影図

【図2】本発明の実施例C5のセメント組成物の走査電子顕微鏡（SEM）画像

【図3】本発明のおよび比較例のセメント組成物についての室温弾性率を示す

【図4】図4Aおよび図4Bは、本発明のある実施の形態による焼成プラグの例の研磨断面および平面図のSEM画像

20

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、以下の詳細な説明、図面、実施例、および請求項、並びに前記および以下の記載を参照することによってより容易に理解されるであろう。しかしながら、本発明の組成物、物品、装置および方法を開示および記載する前に、本発明は、他に明示されない限り、特定の組成物、物品、装置および方法に制限されるものではなく、したがってもちろん変化し得ることが理解されるべきである。ここに使用される用語は、特定の実施の形態を説明することのみを目的とするものであり、制限することを意図するものではないこともまた理解されるべきである。

30

【0019】

本発明の以下の記載は、現在知られる実施の形態で本発明の教示を可能とするものとして提供される。この目的のために、関連技術における当業者は、ここに記載される発明の様々の実施の形態に多くの変化を行う一方で、本発明の有益な結果を依然として得ることができることを認識および評価するであろう。本発明の所望の利益のいくつかは、他の特徴を使用せずに本発明のいくつかの特徴を選択することにより得られることが明らかであろう。したがって、当業者は、本発明への多くの修正および適合が可能であり、ある状況では所望ですらあり、本発明の一部であることを認識するであろう。したがって、以下の記載は、本発明の原理の例示として提供され、それを制限するものではない。

【0020】

40

開示される方法および組成物に使用できる、それと共に使用できる、その調製に使用できる、またはその産物である、材料、化合物、組成物、および成分が開示される。これらのおよび他の材料がここに開示され、これらの材料の組合せ、一部、相互作用、集団などが開示されると、一方で、これらの化合物の各様々の個々のおよび集合的な組合せおよび置換の特定の言及が特に検討されここに記載されることが理解される。したがって、置換基A、BおよびCのクラス並びに置換基D、EおよびFのクラス、および組合せの実施の形態の例であるA-Dが開示されると、それぞれが個々におよび集合的に検討される。したがって、この例において、組合せA-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-EおよびC-Fのそれぞれが特に検討され、開示されると考えられるべきである。同様に、これらの任意の一部または組合せもまた特に検討され開示される。したがって、例えば、A、BおよびC；D、EおよびF；

50

および例示的な組合せA-Dの開示から、A-E、B-FおよびC-Eのサブグループが特に検討され開示されると考えられるべきである。この考え方は、組成物の任意の成分および開示される組成物を作製し使用する工程を含むがそれに限定されない開示の全ての実施の形態に適用される。したがって、実施できる様々の追加の工程がある場合、これらの追加の工程のそれぞれが、任意の特定の実施の形態または開示される方法の実施の形態の組合せにより実施することができ、それぞれのそのような組合せが特に検討され開示されると考えられるべきであることが理解される。

【0021】

この明細書および以下の請求項において、以下の意味を有すると定められる多くの用語が言及される。

10

【0022】

ここで用いたように、単数形「a」、「an」、及び「the」は文脈上明らかに別である場合を除き、複数も含む。したがって、例えば、「成分」への言及は文脈上明らかに別である場合を除き、2つ以上のそのような成分を有する実施の形態を含む。

【0023】

「必要に応じる」または「必要に応じて」は、引き続いて記載される事象または状況が起こり得るかまたは起こらないことを意味し、その事象または状況が起こる例及び起こらない例をその記載を含むことを意味する。例えば、「必要に応じる成分」という用語は、この成分が存在し得るまたは存在しないことを意味し、この記載は当該成分を含むおよび除く両方の発明の実施の形態を含む。

20

【0024】

範囲は、「約」1つの特定値から、および/または「約」別の特定値まで、のように表すことができる。そのように範囲が表される場合、別の実施の形態は1つの特定値からおよび/または別の特定値までを含む。同様に、先行詞「約」の使用により値が近似値として表される場合、特定の値は別の実施の形態を構成することが理解されるであろう。さらに、範囲のそれぞれの端点が、他方の端点との関係でおよび他方の端点と独立して重要であることが理解されるであろう。

【0025】

ここで用いたように、成分の「wt.%」または「重量パーセント」または「重量によるパーセント」は、特に反対に示されない限り、成分が含まれる組成物の総重量に対する成分の重量の割合をパーセンテージで表す。

30

【0026】

ここで用いたように、「上乘せ添加 (superaddition またはsuper addition)」は、例えば、無機粉末バッチ成分を形成するセラミックの100重量パーセントに基づくおよびそれに関する、有機バインダー、液状媒体、または空隙形成剤 (pore former) のような成分の重量パーセントを称する。

【0027】

上記に簡単に要約されたように、第1の広い態様において本発明はハニカム体を使用するためのセメント組成物およびブラッキング組成物を提供する。ハニカム体は、セラミックハニカム体または未焼成ハニカム体でもよい。ブラッキングまたはセメント組成物は通常、セラミック形成無機粉末バッチ組成物；バインダー成分；液状媒体成分；および弾性率 (ヤング率) 減少添加剤から成る。セメント組成物は、本開示を通して交換可能に使用することに留意すべきである。セメント組成物は、セラミックウォールフローフィルタの形成に使用するのに適切である。既存のセメント組成物を越えるいくつかの利点の中で、本発明のセメント組成物は、プラグされるセラミックハニカムマトリクスおよび既存のセメント組成物により示される特性のミスマッチから生じ得る処理の困難性を補うことができる。特に、本発明の実施の形態によれば、セメント組成物はより低いレベルの弾性率を示す (E-Mod、ここでヤング率とも称される)。例えば、以下に記載される実施例で観察されるように、約20%から80%までの範囲の相対的なE-Mod減少が本発明の実施の形態により観察される。さらに、本発明の実施の形態は、ベースのハニカムマトリクスの

40

50

比較的低い熱膨張率 (CTE) によりマッチするCTEを示し得る。

【0028】

ここで用いたように、弾性率減少添加剤は、弾性率減少添加剤を有しない比較セメント組成物の弾性率に対してセメント組成物の弾性率を低下させることができるセメント組成物の成分を称する。ある実施の形態によれば、弾性減少添加剤は、セラミック繊維を含んでもよい。別の実施の形態において、弾性減少添加剤は、一水化アルミナを含んでもよい。さらに別の実施の形態において、弾性減少添加剤は、セラミック繊維および一水化アルミナの混合物を含んでもよい。

【0029】

上述したように、セラミック繊維は、生じる焼成セメント組成物の弾性率を減少し強靱性を増加させるために使用し得る組成物である。弾性率減少添加剤としての使用に適切なセラミック繊維は、比較的高純度のアルミナ、ジルコニア、またはシリカから作製される高温繊維を含んでもよい。ある例示的な実施の形態において、弾性率減少添加剤は、ムライト繊維でもよい。ムライト繊維は、安定なままであり、1650 (3000 °F) までの連続的な実用温度を耐え得る。したがって、ムライト繊維において、化学量論的組成である $3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 2SiO_2 を有し、通常1400 から1430 の間で焼成されるコージエライトセラミック組成物と共に使用されるのに特に適切である。セラミック組成物において使用される場合、ムライト繊維は、好ましくは無機粉末バッチ組成物の総重量に関して上乘せ添加として組み込まれる。例示的な実施の形態において、ムライトの量は、好ましくは約5重量%未満の上乗せ添加量である。例えば、ムライト繊維は、1から5重量%の範囲、またはより好ましくは1から3重量%の範囲の量で使用してもよい。本発明の実施の形態において、無機バッチ成分に繊維を加える間に、液状媒体中にセラミック繊維を分散させることも好ましい。繊維は、剪断混合、攪拌、振動、またはボールミル粉碎を含む方法により分散できる。ある実施の形態において、液状媒体中にセラミック繊維を分散させるためにボールミル粉碎を使用することが特に好ましい。

【0030】

本発明の他の実施の形態によれば、および上述したように、ペーサイトとも称される一水化アルミナ (AlOOH) を、生じるセラミックプラグ組成物の弾性率を減少するために添加材として使用してもよい。さらに、一水化アルミナの使用は、生じる焼成プラグまたはセメント組成物のCTEを著しく低下し得る。生じるセラミックセメント材料のCTEを減少させることにより、ハニカム素地とセメント材料との間の任意の潜在的なCTEミスマッチが最小化できる。したがって、本発明の実施の形態によれば、焼成セメント組成物の生じるCTEは、セメント組成物内に存在するペーサイトの所望の量を調整することにより最適化できる。本発明の実施の形態による弾性率減少添加剤として使用できる例示的な市販の一水化アルミナは、Sasol North Americaから入手できるDispal 18N4-80である。

【0031】

さらに、生じる焼成セメント組成物の弾性率を減少することによりおよびCTEを減少することにより、生じるプラグされたハニカム体の耐熱パラメータ (TSP) を改良することが可能となる。TSPは、最も低温の領域が約500 である場合に破損せずに本体が耐え得る最大温度差の指標である。したがって、例えば、約450 という計算されたTSPは、ハニカム体内のある位置における最大温度が、本体のある別の位置における最も低い温度が500 である場合に、950 を越えてはいけなことを意味する。したがって、耐熱パラメータまたは $\text{TSP} = \text{MOR}_{25} / \{E_{25}\} \{CTE_H\} + C$ であり、ここで MOR_{25} は25 における破裂強度率であり、 E_{25} は25 におけるヤング率であり、Cは500 のような定数であり、 CTE_H は500 から900 までの温度範囲に亘って測定される高温熱膨張率である。

【0032】

一水化アルミナがセメント組成物中に存在する場合、無機粉末バッチ組成物に関して上乘せ添加として組み込まれてもよく、あるいは、無機粉末バッチ組成物の成分として組み込まれてもよい。この目的のために、無機粉末バッチ成分として存在する場合、一水化アルミナの量は、好ましくはバッチ組成物の約5重量%以下である。例えば、一水化アルミ

ナは、1%から5%の範囲で、またはより好ましくは1から3重量%の範囲で存在してもよい。

【0033】

上記の弾性率およびCTE減少添加剤は、様々のセラミック形成無機粉末バッチ組成物と組み合わせて使用してもよい。これらのセラミック形成無機粉末バッチ組成物は、例えばセラミック、ガラス-セラミック、ガラス、およびこれらの組合せから成る主焼結相組成物を含む、所望の焼結相セラミックプラグ組成物を形成するのに十分な無機バッチ組成物の任意の所望の組合せから成ってもよい。ここで用いたように、ガラス、セラミック、および/またはガラス-セラミック組成物は、物理的および/または化学的組合せ、例えば混合物または合成物を含むことが理解されるべきである。これらの無機セラミック粉末バッチ混合物に使用するために適切な例示的および非制限的な無機粉末材料は、コージエライト、チタン酸アルミニウム、ムライト、粘土、カオリン、酸化マグネシウム供給源、タルク、ジルコン、ジルコニア、スピネル、アルミナおよびその前駆体を含むアルミナ形成供給源、シリカおよびその前駆体を含むシリカ形成供給源、ケイ酸塩、アルミン酸塩、アルミノケイ酸リチウム、アルミナシリカ、長石、チタニア、溶融石英、ニトリド、カーバイド、ホウ化物、例えば炭化ケイ素、窒化ケイ素またはこれらの混合物を含んでもよい。

10

【0034】

例えば、ある実施の形態において、本発明のセメント組成物は、焼結相チタン酸アルミニウムベースセラミックプラグを提供するのに有効な条件下で熱処理できる、無機粉末バッチ組成物混合物を形成するチタン酸アルミニウムベースセラミックを含んでもよい。この実施の形態によれば、無機粉末バッチ組成物は、アルミナ供給源、シリカ供給源、およびチタニア供給源を含む、粉末化原材料を含んでもよい。これらの無機粉末化原材料は、例えば、酸化物重量パーセント基準で特徴付けられ、約8から約15重量パーセントSiO₂、約45から約53重量パーセントAl₂O₃、および約27から約33重量パーセントTiO₂を含む、焼結相チタン酸アルミニウムセラミック組成物を提供するのに適切な量で選択されてもよい。例示的な無機チタン酸アルミニウム前駆体粉末バッチ組成物は、約10%石英；約47%アルミナ；約30%チタニア；および約13%追加無機添加剤を含んでもよい。チタン酸アルミニウムの形成に適切な追加の例示的で非制限的な無機バッチ成分混合物は、特許文献2、3、4、5、6、7、8、9、10、11および12に記載されるものを含む。

20

30

【0035】

別の実施の形態において、本発明のセメント組成物は、コージエライトベースセラミック形成無機粉末バッチ組成物を含んでもよく、焼結相コージエライトベースセラミック組成物またはプラグを提供するのに有効な条件下で加熱処理できる。この実施の形態によれば、セラミック形成無機粉末バッチ組成物は、酸化マグネシウム供給源；アルミナ供給源；およびシリカ供給源を含む、コージエライト形成無機粉末バッチ組成物でもよい。例えば、制限することなく、無機セラミック粉末バッチ組成物は、約49から約53重量%SiO₂、約33から約38重量%Al₂O₃、および約12から約16重量%MgOから実質的に成るコージエライトである、少なくとも約93重量%コージエライトを含むセラミック物品を提供するように選択されてもよい。この目的のために、例示的なコージエライト前駆体粉末バッチ組成物は、約33から約41重量%酸化アルミニウム供給源、約46から約53重量%シリカ供給源、および約11から約17重量%酸化マグネシウム供給源を含んでもよい。さらなる例示的なコージエライトを形成するためのセラミックバッチ材料組成物は、特許文献13に開示されるものを含む。

40

【0036】

本発明のセメント組成物の形成に使用するために適切な無機セラミック粉末バッチ材料は、酸化物、水酸化物等のような合成により産生される材料でもよい。あるいは、粘土、タルク、または任意のこれらの組合せのような天然発生無機物でもよい。さらに、粉末バッチ組成物は、合成および天然発生材料の両方の任意の所望の混合物を含んでもよい。したがって、本発明は、最終的なセラミック体において所望の特性に依存して選択されるよ

50

うな、粉末または原材料の種類に制限されるものではないことが理解されるべきである。さらに、無機セラミック粉末材料は通常、水のような液状媒体と混合されると粘土のような可塑性を与え得る、またはメチルセルロースまたはポリビニルアルコールのような有機材料と混合されると可塑性をもたらし得るような成分を含む微細粉末（粗い粉末材料と対照的に）である。実施の形態において、無機粉末バッチ組成物は、アルミナ供給源、シリカ供給源、チタニア供給源および酸化マグネシウム供給源の混合物、またはアルミナ供給源、シリカ供給源、および酸化マグネシウム供給源の混合物でもよい。

【0037】

ここで用いたように、アルミナ供給源は、粉末であり、他の原材料がない場合に十分高温に加熱されると、実質的に純粋な酸化アルミニウムを生じる。例示的なおよび非制限的なアルミナ形成供給源には、コランダムまたはアルファ-アルミナ、ガンマ-アルミナ、遷移アルミナ、ギブサイトおよびパイヤライトのような水酸化アルミニウム、ペーマイト、ダイアスポア、アルミニウムイソプロポキシド等が含まれる。市販のアルミナ供給源には、約4 - 6マイクロメートルの粒径、および約0.5 - 1m²/gの表面積を有するAlcan C-700シリーズのような、比較的粗いアルミナ、例えばC-701（登録商標）、およびAlcoaから入手できるA-16SGのような、約0.5 - 2マイクロメートルの粒径、および約8 - 11m²/gの表面積を有する比較的微細なアルミナが含まれてもよい。

10

【0038】

所望であれば、アルミナ供給源は、分散性アルミナ形成供給源を含んでもよい。ここで用いたように、分散性アルミナ形成供給源は、溶媒または液状媒体中で少なくとも実質的に分散性であり溶媒または液状媒体中でコロイド懸濁を提供するために使用できる、アルミナ形成供給源である。ある実施の形態において、分散性アルミナ供給源は、少なくとも20m²/gの明確な表面積を有する比較的大きい表面積のアルミナ供給源でもよい。あるいは、分散性アルミナ供給源は、少なくとも50m²/gの明確な表面積を有してもよい。ある例示的な実施の形態において、本発明の方法に使用するために適切な分散性アルミナ供給源は、ペーマイトと一般に称される一水酸化アルミニウム（Al(OH)₃）および一水和アルミニウムと称される偽ペーマイト（pseudoboehmite）を含む。さらなる例示的な実施の形態において、分散性アルミナ供給源は、様々の量の化学結合水またはヒドロキシル官能価を含有し得る、いわゆる遷移または活性化アルミナ（すなわち、アルミニウムオキシヒドロキシド（aluminium oxyhydroxide）およびキー、エタ、ロー、イオタ、カップ、ガンマ、デルタ、およびシータアルミナ）を含んでもよい。本発明に使用できる市販の分散性アルミナ供給源の特定の実施例は、制限することなく、Sasol North Americaから市販のDispal BoehmiteおよびAlmatis社から市販のAlpha Alumina A1000を含む。

20

30

【0039】

ある実施の形態において適切なシリカ供給源は、粘土または混合物、例えば、原料カオリン、か焼（calcined）カオリン、および/またはそれらの混合物を含む。例示的および非制限的な粘土は、Hydrite MP（登録商標）のような約1 - 7マイクロメートルの平均粒径および約5 - 20m²/gの表面積を有する非層間剥離カオリナイト原料粘土、Hydrite PX（登録商標）およびK-10 Raw粘土のような約2 - 5マイクロメートルの粒径および約10 - 14m²/gの表面積を有するもの、約1 - 5マイクロメートルの粒径および約13 - 20m²/gの表面積を有する層間剥離カオリナイト、約1 - 5マイクロメートルの粒径および約6 - 10m²/gの表面積を有するか焼粘土を含む。上記で指定された材料は全て、IMERYS Minerals Ltdから市販される。

40

【0040】

さらなる実施の形態において、シリカ形成供給源はさらに、石英またはクリストパライトのような結晶シリカ、溶融石英またはシリカゾルのような非結晶シリカ、シリコン樹脂、ゼオライト、および珪藻シリカを含んでもよい。この目的のために、市販の石英シリカ形成供給源は、制限的でなく、全てUnimin Corporationから入手可能なImasil A25シリカ、Silverbon 200、またはCerasil 300を含む。さらに別の実施の形態において、シリカ形成供給源は、例えばケイ酸またはシリコン有機金属化合物のような、加熱されると遊離シ

50

リカを形成する化合物を含んでもよい。

【0041】

チタニア供給源は、ルチルおよびアナターゼチタニアからなる群から好ましくは選択されるが、これに限定されない。ある実施の形態において、チタニア供給源の平均粒径の最適化を使用して、焼結セラミック構造中で急速に成長する原子核により未反応酸化物の捕捉を避けることができる。したがって、ある実施の形態において、チタニアの平均粒径は20マイクロメートルまでであることが好ましい。

【0042】

例示的および非制限的な酸化マグネシウム供給源は、タルクを含んでもよい。さらなる実施の形態において、適切なタルクは、約5 μm、少なくとも約8 μm、少なくとも約12 μm、またはさらに少なくとも約15 μmの平均粒径を有するタルクを含んでもよい。粒径は、粒径分布(PSD)技術、好ましくはMicrometricsによるSedigraphによって測定される。15から25 μmの粒径を有するタルクが好ましい。さらなる実施の形態において、タルクは扁平(platy)タルクでもよい。ここで用いたように、扁平タルクとは、2つの長い次元および1つの短い次元、または、例えば血小板の長さおよび幅が厚さよりずっと大きい、血小板粒子形態を示すタルクを称する。ある実施の形態において、タルクは、約0.50、0.60、0.70または0.80より大きい形態指標(morphology index)(MI)を有する。この目的のために、特許文献14に開示されるように、形態指標はタルクの扁平さの度合いの指標である。形態指標を測定するためのある典型的な方法は、扁平タルクの方向付けがサンプルホルダーの平面内で最大となるようにサンプルをホルダー内に配置することである。次に、x線解析(XRD)パターンを方向付けられたタルクについて測定できる。形態指標は半定量的に、以下の式を使用してタルクの扁平特徴をXRDピーク強度に関係付ける。

【数1】

$$M = \frac{I_x}{I_x + 2I_y}$$

【0043】

ここで、 I_x はピークの強度であり、 I_y は反射の強度である。この目的のために、本発明で使用するのに適切な例示的な市販の酸化マグネシウムは、制限することなく、Oakville、Ontario、CanadaのLuzenac, Inc.から入手できるF-Cor(100メッシュ)タルクを含む。

【0044】

本発明のセメント組成物を提供するために、上記のセラミック形成原材料を含む無機セラミック粉末バッチ組成物は、上記のような弾性率減少添加剤、バインダー成分、および液状媒体と混合してもよい。適切な一次的バインダーに関して溶媒作用を示す他の液状媒体を使用できるが、セメント組成物に流動性またはペースト状濃度を提供するために好ましい液状媒体は水である。この目的のために、液状媒体成分の量は、最適の取扱適正およびセラミックバッチ混合物中で他の成分との適合性を与えるために変化してもよい。液状媒体内容は通常バッチ中の全無機原材料への上乗せ添加として存在し、全無機原材料の15から60重量%の範囲の量であり、より好ましくは20重量%から50重量%の範囲である。しかしながら、別の実施の形態において、できるだけ少量の液状媒体成分を使用しながらハニカム素地の選択された端に挿入可能なペースト状濃度を得ることが所望であることもまた理解すべきである。セメント組成物中の液状成分の最小化により、乾燥工程中にセメント組成物の乾燥収縮をさらに減少することもできる。

【0045】

バインダー成分は、一時的な有機バインダー、無機バインダー、または両方の組合せを含んでもよい。適切な有機バインダーは、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、および/またはそれらの組合せのような、水溶性セルロースエーテルバインダーを含む。特定の好ましい実施例は、メチルセルロースおよびヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む。適切な市販のメチルセルロースバインダ

10

20

30

40

50

一の例は、Midland MichiganのDow Chemical Companyから入手できるF240 Methocelである。好ましくは、有機バインダーは、有機粉末バッチ組成物の0.1重量%から5.0重量%までの範囲の量で、およびより好ましくは有機粉末バッチ組成物の0.5重量%から2.0重量%までの範囲の量で、上乘せ添加として組成物中に存在してもよい。この目的のために、バッチ組成物への有機バインダーの混合は、さらに組成物の凝集および可塑性を与え得る。改良された凝集性および可塑性は、例えば、八ニカム体の混合物および選択された端のプラグを形成する力を改良する。使用できる例示的な無機バインダーは、コロイドシリカおよびコロイドアルミナを含む。

【0046】

セメント組成物は、必要に応じて、可塑剤、潤滑剤、界面活性剤、焼結助剤、または空隙形成剤のような少なくとも1つの追加の加工助剤および/または添加剤を含んでもよい。セメント組成物の調製に使用するための例示的な可塑剤は、グリセリンである。例示的な潤滑剤は、炭化水素油またはトル油でもよい。空隙形成剤は、必要に応じて、生じるプラグ材料の多孔率および平均粒径を最適化するために使用されてもよい。例示的および非制限的な空隙形成剤は、グラファイト、ジャガイモでんぷん、ポリエチレンビーズ、および/または小麦粉を含んでもよい。

【0047】

必要に応じた焼結助剤の追加は、焼成後のセラミックプラグ構造の強度を向上させ得る。適切な焼結助剤は、通常、ストロンチウム、バリウム、鉄、マグネシウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウム、ランタン、イットリウム、ビスマス、またはタングステンのような1つ以上の金属の酸化物供給源を含んでもよい。ある実施の形態において、焼結助剤は、酸化ストロンチウム供給源、酸化カルシウム供給源および酸化鉄供給源の混合物を含むことが好ましい。別の実施の形態において、焼結助剤は、少なくとも1つの希土類金属を含むことが好ましい。さらに、焼結助剤は、粉末および/または液体形態でセメント組成物に加えられることが理解されるべきである。

【0048】

さらに、本発明のセメント組成物は、必要に応じて、ブラッキング材料が使用できる一般的なウォールフローフィルタ材料によくマッチする膨張率を有する1つ以上の未反応無機耐熱充填剤を含んでもよい。例示的な未反応無機耐熱充填剤は、炭化ケイ素、窒化ケイ素、コージエライト、チタン酸アルミニウム、アルミン酸カルシウム、ベータ-ユークリプタイト、およびベータ-シリア輝石 (spodumene) の粉末、並びに、例えばアルミノケイ酸塩粘土の加工により形成される耐熱アルミノケイ酸塩繊維を含んでもよい。必要に応じた未反応無機耐熱充填剤は、セメント組成物に使用されて、焼成工程中にブラッキングペーストまたはセメントペーストの収縮および/またはレオロジーを最適化または制御できる。

【0049】

さらに上記で要約したように、本発明のセメント組成物を使用して、末端がプラグされた多孔性セラミックウォールフロー充填剤を提供してもよい。特に、これらのセメント組成物は、末端がプラグされたセラミック八ニカム体の提供に適切である。例えば、ある実施の形態において、末端がプラグされたセラミックウォールフローフィルタは、上流の入口端部から下流の出口端部まで縦方向に延在する多孔性チャンネル壁により境界付けられる複数のセルチャンネルを定める八ニカム素地から形成できる。複数のセルチャンネルの第1の部分は、ここに記載されるセメント組成物から形成され、下流の出口端においてそれぞれのチャンネル壁に密封されて入口セルチャンネルを形成する、末端プラグを含んでもよい。複数のセルチャンネルの第2の部分もまた、ここに記載されるセメント組成物から形成され、上流の入口端においてそれぞれのチャンネル壁に密封されて出口セルチャンネルを形成する、末端プラグを含んでもよい。

【0050】

したがって、本発明はさらに、セラミック八ニカム構造および多孔性セラミック壁により境界付けられる複数のチャンネルを有し、選択したチャンネルのそれぞれがチャンネル壁に密

10

20

30

40

50

封されたプラグを含む、多孔性セラミックウォールフローフィルタを製造する方法を提供する。本発明の方法は概して、上流の入口端から下流の出口端まで縦方向に延在する多孔性チャンネル壁により境界付けられる複数のセルチャンネルを定めるハニカム体を提供する工程、およびここに記載されるセメント組成物で少なくとも1つの所定のチャンネルの端を選択的にプラグングする工程を含む。選択的にプラグされたハニカム構造は次に、有効な条件下で焼成されて、少なくとも1つの選択的にプラグされたチャンネル中で焼結相セラミックプラグを形成することができる。

【0051】

図1を参照すると、例示的な末端がプラグされたウォールフローフィルタ100が示される。図示されるように、ウォールフローフィルタ100は好ましくは、上流の入口端102および下流の出口端104、および入口端から出口端まで縦方向に延在する多数のセル108（入口）、110（出口）を有する。多数のセルは、交差する多孔性セル壁106から形成される。複数のセルチャンネルの第1の部分は、下流の出口端（図示せず）で末端プラグ112によりプラグングされて入口セルチャンネルを形成し、複数のセルチャンネルの第2の部分は、末端プラグ112により上流の入口端でプラグングされて出口セルチャンネルを形成する。例示的なプラグング構造は、交互の入口および出口チャンネルを形成し、液流100が入口端102で開いたセルを通り、次に多孔性セル壁106を通過してリアクター中に流れ、出口端104において綴じたセルを通過してリアクターから出る。例示された末端がプラグされたセル構造は、交互のチャンネルプラグングから生じる流路が処理される液流を、フィルタを出る前に多孔性セラミックセル壁に通過させるので、ここで「ウォールフロー」構造と称されてもよい。

10

20

【0052】

ハニカム素地は、多孔性セラミックハニカム体の形成に適切な任意の従来の材料から形成されてもよい。例えば、ある実施の形態において、素地はセラミック形成組成物から形成されてもよく、組成物は形成のために従来知られている、コージエライト、チタン酸アルミニウム、炭化ケイ素、ジルコニア、酸化マグネシウム、安定化ジルコニア、ジルコニア安定化アルミナ、イットリウム安定化ジルコニア、カルシウム安定化ジルコニア、アルミナ、マグネシウム安定化アルミナ、カルシウム安定化アルミナ、チタニア、シリカ、マグネシア、ニオブ（niobia）、セリア、バナジウム（vanadia）、ニトリド、カーバイド、またはそれらの任意の組合せを含んでもよい。

30

【0053】

ハニカム構造は、ハニカムモノリス体の形成に適切な任意の従来の方法によって形成されてもよい。例えば、ある実施の形態において、可塑性セラミック形成バッチは、例えば押し出し、射出成形、スリップキャスト、セントリフューガルキャスト、圧力鋳造、乾式プレス等のような任意の既知の従来のセラミック形成方法により未焼成体に形成されてもよい。概して、セラミック前駆体バッチ組成物は、例えば、上記の1つ以上の焼結相セラミック組成物形成することができる無機セラミック形成バッチ組成物、液状媒体、バインダー、および例えば潤滑剤および/または空隙形成剤を含む1つ以上の必要に応じた加工助剤および添加剤を含んでもよい。ある例示的な実施の形態において、水圧ラム押し出しプレス、または2段階真空（de-airing）シングルオーガー（auger）押し出し機、または放出端に取り付けられたダイアセンブリを有するツインスクリューミキサーを使用して押し出しを行ってもよい。後者において、適切なスクリー要素は、材料および他の処理条件に従って選択され、バッチ材料をダイに通過させるのに十分な圧力を生じる。

40

【0054】

形成されたモノリスのハニカムは、任意の所望のセル密度を有してもよい。例えば、例示的なモノリス100は、約70セル/in²（10.9セル/cm²）から約400セル/in²（62セル/cm²）までのセル密度を有してもよい。さらに、上述したように、入口端102におけるセル110の一部は、本体100と同じまたは類似の組成物を有するペーストで密封される。プラグングは好ましくは、セルの末端でのみ行われ、通常は約5から20mmの深さを有するプラグ112を形成するが、これは変化し得る。出口104上であるが

50

入口端 102 上のものに対応しないセルの一部もまた、同様のパターンでプラグされてもよい。したがって、各セルは好ましくは、1つの端でのみプラグされる。好ましい配置はしたがって、図1に示されるような市松模様のように一つおきのセルが所定の面上でプラグされる。さらに、入口および出口チャンネルは、任意の所望の形状でもよい。しかしながら、図1に示される例示された実施の形態において、セルチャンネルは通常四角い形状である。

【0055】

当業者は、過度の実験を必要とせずに特定の所望のセラミックハニカム素地を形成するのに適切な所望のセラミック形成パッチ組成物を決定および最適化できることが理解されるべきである。例えば、無機パッチ成分は、焼成により、コージエライト、ムライト、スピネル、チタン酸アルミニウム、またはそれらの混合物を含むセラミックハニカム物品を生じるように選択されてもよい。例えば、制限するものではなく、ある実施の形態において、無機パッチ成分は、酸化物重量%基準で特徴付けて、約49から約53重量%までのSiO₂、約33から約38重量%までのAl₂O₃、および約12から約16重量%までのMgOから実質的に成るコージエライト組成物を提供するように選択されてもよい。この目的のために、例示的な無機コージエライト前駆体粉末パッチ組成物は好ましくは、約33から約41重量%までの酸化アルミニウム供給源、約46から約53重量%までのシリカ供給源、および約11から約17重量%までの酸化マグネシウム供給源を含む。コージエライトの形成に適切な例示的で非制限的な無機パッチ成分混合物は、特許文献13、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25および26に開示されるものを含む。

10

20

【0056】

あるいは、別の実施の形態において、無機パッチ成分は、焼成により、酸化物重量%基準で特徴付けて、約27から約30重量%までのSiO₂、および約68から約72重量%までのAl₂O₃から実質的に成るムライト組成物を提供するように選択されてもよい。ある例示的な無機ムライト前駆体粉末パッチ組成物は、約76%ムライト耐熱集合；約9.0%微細粘土；および約15%アルファアルミナを含んでもよい。ムライトを形成するためのさらなる例示的で非制限的な無機成分混合物は、特許文献27および28に開示されるものを含む。

【0057】

さらに、粉末化無機パッチ成分は、焼成により、酸化物重量%基準で特徴付けて、約8から約15重量%までのSiO₂、約45から約53重量%までのAl₂O₃、および約27から約33重量%までのTiO₂を含むチタン酸アルミナ組成物を提供するように選択されてもよい。例示的な無機チタン酸アルミナ前駆体粉末パッチ組成物は、約10%シリカ形成供給源（例えば石英）；約47%アルミナ形成供給源（例えばアルファ-アルミナ）；約30%チタニア；および約13%の追加の無機添加剤を含んでもよい。チタン酸アルミニウムの形成に適切なさらなる例示的で非制限的な無機パッチ成分混合物は、特許文献2、3、4、5、6、7、8、9、10、11および12に開示されるものを含む。

30

【0058】

未焼成ハニカム体が形成されると、次に未焼成体は乾燥され、まだ存在している任意の液状媒体を少なくとも実質的に除去する。ここで用いたように、少なくとも実質的に任意の液体を除去するとは、存在する液状媒体の少なくとも95%、少なくとも98%、少なくとも99%、または少なくとも99.9%の除去を称する。この目的のために、液状媒体の除去に適切な例示的で非制限的な乾燥条件は、セメント組成物から液状媒体を少なくとも実質的に除去するのに十分な時間、少なくとも50、少なくとも60、少なくとも70、少なくとも80、少なくとも90、少なくとも100、少なくとも110、少なくとも120、少なくとも130、少なくとも140、または少なくとも150の温度で、形成された未焼成体を加熱する工程を含む。例示的な乾燥時間は、少なくとも約1時間、少なくとも約2時間、または少なくとも約3時間を含んでもよい。

40

【0059】

50

乾燥後、次にここに記載されるようにセメント組成物を、従来既知のプラグging処理方法の1つにより、所望のプラグgingパターンにおよび所望の深さに、乾燥された未焼成ハニカム素地の選択された開いたセルに入れてもよい。例えば、選択されたチャネルは、図1に示されるように端部がプラグされ、「ウォールフロー」構造を提供してもよく、これにより別のチャネルプラグgingから生じる流路は、例示されるハニカム素地の上流入口端に入る液体または気体の流れを、下流の出口端でフィルタを出る前に多孔性セラミックセル壁に通過させる。

【0060】

次に、プラグされたハニカム構造は、再び乾燥され、その後未焼成体およびプラグging材料を一次焼結相セラミック組成物に変化させるのに有効な条件下で焼成される。セメント組成物を再び乾燥するのに有効な条件は、セメント組成物内に存在する液状媒体の全てを少なくとも実質的に除去できる条件を含む。液状媒体の除去に適切な例示的で非制限的な乾燥条件は、セメント組成物から液状媒体を少なくとも実質的に除去するのに十分な時間、少なくとも50、少なくとも60、少なくとも70、少なくとも80、少なくとも90、少なくとも100、少なくとも110、少なくとも120、少なくとも130、少なくとも140、または少なくとも150の温度で、端部がプラグされたハニカム素地を加熱する工程を含む。ある実施の形態において、液状媒体を少なくとも実質的に除去するのに有効な条件は、約2時間、60から120度の範囲の温度でセメント組成物を加熱する工程を含む。さらに、加熱は、例えば熱風乾燥またはRFおよび/またはマイクロ波乾燥を含む、任意の従来既知の方法により提供してもよい。

10

20

【0061】

乾燥後、ここに記載されるようにセメント組成物は、セメント材料を一次焼結相セラミック組成物に変化させるのに有効な条件下で焼成される。有効な焼成条件は、セメント材料の特定の組成に一部依存するであろう。しかしながら、有効な焼成条件は通常、約1350から約1500までの範囲の最大焼成温度で、およびより好ましくは1375から1430までの範囲の最大焼成温度で、プラグging材料を焼成する工程を含む。これは、焼成後の実施の形態である（または2段階焼成処理または2次焼成処理）。

【0062】

ある実施の形態において、プラグging材料を焼成する工程は、「単一焼成（single fire）」または「共焼成（co-fired）」処理でもよい。この実施の形態によれば、選択的に末端をプラグされたハニカム素地は、上記の乾燥セラミック形成前駆体組成物から成る形成された未焼成体または未焼成ハニカム体である。セメント組成物の焼成に有効な条件はまた、未焼成体の乾燥セラミック前駆体組成物を焼結相セラミック組成物に換えるのに有効である。さらにこの実施の形態によれば、焼成していないハニカム未焼成体は、ハニカム未焼成体の無機組成物と実質的に同じ組成を有するセメント組成物で選択的にプラグしてもよい。したがって、プラグging材料は、例えば未焼成ハニカムの乾燥および焼成収縮に少なくとも実質的にマッチするように選択される同じ原材料供給源または別の原材料供給源を含んでもよい。

30

【0063】

セメント組成物および未焼成体の単一焼成に有効な条件は、1350から1500の範囲の最大焼成温度で、およびより好ましくは1375から1430の範囲の最大焼成または浸漬温度で、選択的にプラグされたハニカム構造を焼成する工程を含んでもよい。最大焼成または浸漬温度は、例えば、例示的に10、15、20、または25時間を含む、5から30時間の範囲の一定時間、維持される。さらに、最初の立上げサイクルから浸漬温度まで、最大焼成または浸漬温度の持続、および冷却期間を含む全焼成サイクルは、105、115、125、135、または145時間を含む、約100から150時間の範囲の全所要時間を含む。本発明の実施の形態によれば、焼成が完了した後、完成したプラグは、焼成されたハニカム体と同様の温度、化学、および機械特性を示す。

40

【実施例】

【0064】

50

本発明の原理をさらに説明するために、以下の実施例が提起され、ここに請求されるセメント組成物および方法がどのように行われ評価されるかの完全な開示および記載を当業者に提供する。これらは、純粋に本発明の例示であることが意図され、発明者が自分の発明であるとみなす範囲を制限することを意図しない。数字（例えば、量、温度等）に関して正確性を確実にする努力がなされた；しかしながら、いくつかの誤りおよび逸脱が生じているかもしれない。他に示さない限り、割合は重量による割合であり、温度は または周囲温度においてであり、圧力は大気においてまたはその付近である。

【0065】

以下の実施例において、弾性率減少添加剤として、様々の量のムライト繊維、一水化アルミナ、およびそれらの混合物を含む、本発明による8つのセメント組成物（E1からE8）が調製された。これらの8つの組成物を、弾性率減少添加剤のいずれかを含まない対応する比較セメント組成物と比較した。表1は、本発明のおよび比較のセメント組成物の調製に使用した特定の原材料を記載する。本発明のセメント組成物は、ムライト繊維および/または一水化アルミナを比較のバッチ組成物に混合することにより調製した。比較および本発明のサンプルのための無機バッチ成分および弾性率減少剤の相対量は、表2に示される。この目的のために、ムライト繊維は上乘せ添加としてセメント組成物中に存在した。一水化アルミナは、コージェライト化学量論の計算のためのアルミナ供給源と考えられ、したがって無機粉末バッチ組成物の成分として存在した。化学量論バッチ調整を、一水化アルミナが存在した各バッチについて行った。

【0066】

表2に示される組成物について、有機成分は各バッチについて同じであり、0.45重量%メチルセルロースバインダー、0.25重量%潤滑油および空隙形成剤として9.0重量%ジャガイモでんぷんを含む。含水量は、ハニカムチャンネルにプラグ可能なペーストのレオロジーを生じる必要に応じて、34%から38%まで変化する。

【表1】

表1—原材料

	供給者	成分	グレード	平均粒径 (μm)	コメント
無機組成物	Luzenac	タルク	F-Cor (-100mesh)	15-25 μm	扁平タルク
	Imerys	Kaopaque 粘土	K-10	1-7 μm	5-20 m^2/g の 表面積
	Huber	水酸化アルミニウム	SB432	3-8 μm	
	Alcan	アルミナ	C701	5-10 μm	
	Unimin	シリカ	Cerasil 300	20-30 μm	
	Sasol	ベーマイト	18N4-80	適用せず	分散性 (disperable) ナノ粒子
付加	Unifrax	セラミックファイバ	ムライト	5-50 μm	
空隙形成剤	Asbury	グラファイト	4740	100-130 μm	扁平
	Emsland-Starke	ジャガイモでんぷん	天然	40-50 μm	
有機	CMC	メトセル (Methocel)	F240	適用せず	
		トール油			

【表 2】

表 2—実験および比較バッチ組成物

	比較組成物	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
タルク	40.7%	40.7%	40.7%	40.5%	40.3%	40.5%	40.3%	40.5%	40.3%
水和粘土	16.0%	16.0%	16.0%	15.9%	15.8%	15.9%	15.8%	15.9%	15.8%
水酸化アルミナ	16.0%	16.0%	16.0%	15.9%	15.8%	15.9%	15.8%	15.9%	15.8%
アルミナ	14.8%	14.8%	14.8%	13.0%	11.2%	13.0%	11.2%	13.0%	11.2%
シリカ	12.5%	12.5%	12.5%	12.4%	12.4%	12.4%	12.4%	12.4%	12.4%
ベーマイト	0.0%	0.0%	0.0%	2.2%	4.4%	2.2%	4.4%	2.2%	4.4%
無機粉末総量	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
ムライトファイバ	0.0%	1.4%	2.8%	0.0%	0.0%	1.4%	1.4%	2.8%	2.8%

10

【0067】

バッチ組成物E1、E2、E3、E4、E5、E6、E7およびE8は、実験的または本発明のバッチ組成物であり、比較組成物は、比較バッチ組成物である。実験的または本発明のバッチ組成物は、約35%から約45%までのタルク、または約38%から約42%までのタルク、約14%から約20%まで、または約14%から約18%までの水和粘土；約14%から約20%、または約14%から約18%までの水酸化アルミナ；約10%から約18%までまたは約10%から約16%までのアルミナ；約10%から約15%まで、または約10%から約14%までのシリカ、ベーマイトが存在する場合には、約1.5%から約6%までのベーマイト、または約1.5%から約5%までのベーマイト、および、ムライト繊維の上乗せ添加が存在する場合には、約1%から約5%ムライト、または約1%から約3.5%ムライトを含む。実施の形態において、本発明の実験的または本発明の組成物は、ムライト繊維の弾性率減少添加剤、または一水化アルミナ（表2のベーマイト）またはムライト繊維および一水化アルミナの組合せを含む。

20

【0068】

表2の比較および本発明のセメント組成物を調製するために、ベントフード（vent hood）下でまず乾燥材料を混合ボウルにバッチ処理した。次に、バッチ組成物がペースト状濃度を形成し混合ボウルの側面に粘着し始めるまで約2から3分間混合を続けながら水を上乗せ添加として加えた。使用する場合には、全体の水の要求の一部として別に保持された水の一部に、ムライト繊維をまず溶解させた。次に、混合ボウルを真空ミキサ中に配置し、さらに5から10分間混合を続けペーストから空気を除去した。

30

【0069】

真空混合の後、セメント組成物をコージエライト未焼成体に塗布し、乾燥し、その後焼成し、生じるプラグの強度の評価を含む、末端プラグとしての性能を評価した。プラグされるコージエライトブロックを、スパーサー6-8mm高さに上下逆に配置した。次に、ブロックの外側の周りに2-3度テープを巻き付けた。次にペーストをテープ内に配置し平らにした。次にブロックを2つの硬いプラスチックプレート間に配置し、ハンドプレス（hand press）にかけた。過度の圧力はハニカムセルを押しつぶし得るので、過度の圧力をかけないよう慎重に圧力ゲージが動き始めるまでブロック上にプレスを下げた。次に、圧力を解除し、テープを除去した。次に、プラグされた未焼成体をオープンに配置し、一晚乾燥させた。乾燥後、プラグされたコージエライト未焼成体を、約15時間、約1400から1430の範囲の最大焼成温度で焼成した。最初の立上げサイクルから浸漬温度まで、最大焼成または浸漬温度の持続、および冷却期間を含む全焼成サイクルは、約135時間かかった。焼成後、形成されたプラグを押し込むのに必要な力の量を示す、プラグ押し込み（push-in）技術によりプラグ強度を測定した。プラグ強度データは以下の表3に記録される。記録されたデータは、9回の測定の平均である。一水化アルミナの量が増

40

50

加しても、全体のプラグ強度が減少することが分かる。しかしながら、全てのデータは依然として、従来の合格限界である約 0.3 lbf (3.35 N) を超えた。さらに、CTEバーもまたセメント組成物から形成されたキャストシートから切り取られた。キャストシートを作製するために、約 3 - 4 インチ (約 7.62 - 10.16 cm) 離れた、それぞれの側に配置された 2 つの平らなロッドと共にプラスチックプレートを使用した。ペーストをプレート上に置き、2 つのロッドの間で均一に平らにした。プレートが一杯になり平らにされると、ロッドを除去しシートを慎重に半分に切った (破損を防ぐために)。次に、プレート全体をオープンに配置し 90 ° で一晩乾燥させた。図 2 は、焼成前の、本発明の組成物 5 により形成された例示的な未焼成セメント組成物の微細構造を示す。図示されるように、ムライト繊維は本体中に均一に分布する。

10

【 0 0 7 0 】

キャストシートが乾燥されると、2.5 インチ (6.35 cm) × 0.25 インチ (0.635 cm) × 0.25 インチ (0.635 cm) の大きさを有するCTEバーをキャストシートから切断し、初期重量を測定した。次に、形成されたバーを、約 15 時間、約 1400 ° から 1430 ° の範囲の最大焼成温度で焼成した。最初の立上げサイクルから浸漬温度まで、最大焼成または浸漬温度の持続、および冷却期間を含む全焼成サイクルは、約 135 時間かかった。次に、生じた焼成されたCTEバーを、2 次位相分析、硬さ、CTE、および弾性率を含む様々の特性について評価した。これらの評価からのデータは、表 3 に記載され下記に説明される。

20

【 表 3 】

表 3 - 本発明および比較プラグgingセメントの特性

	比較組成物	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
2 次相									
コージエライト (%)	98	97	96	98	98	97	96	96	96
ムライト (%)	0	0.6	2.2	0	0	0.6	1.5	2.1	2
スピネル (%)	1.9	2.1	2.2	1.9	2	2.1	2.1	1.9	2.1
特性									
プラグ強度 (lbf)	18.43	19.24	16.11	13.64	12.06	10.75	7.87	7.40	5.56
硬さ (kg/mm ²)	4.67	3.56	2.55	5.61	6.25	3.07	3.33	2.61	3.09
CTE (25-800) 10 ⁻⁷ /°C	10.4	9.6	11	9.7	8.5	8.8	8.1	8.7	8.2
25°Cにおける E-Mod(10 ⁵ psi)	2.95	1.65	2.25	1.93	2.18	2.31	-	2.01	2.01

30

【 0 0 7 1 】

X線位相解析データは、本発明の (または実験的) 焼成セメント組成物の全ての 2 次位相が、標準的なコージエライト組成物の範囲内であることを示す。これは、本発明のセメント組成物が化学量論に近いことを示す。示されるように、コージエライトは定量分析について 96 % を超える数字を有する 1 次位相であった。ムライトおよびスピネルは残りの位相を占めた。ムライト繊維を含有する組成物は、ムライト繊維がバッチに混合されたが焼成処理中に完全に溶融しなかったため、比較組成物よりもわずかに低いコージエライトパーセンテージおよび高いムライトパーセンテージを示す傾向があった。

40

【 0 0 7 2 】

CTE分析は、本発明のセメント組成物へ添加剤を加えることが、プラグ材料の全CTEの減少に大いに有効であったことを示す。特に、本発明の組成物の測定されたCTEは、比較組成物と同じまたはそれより低かった。ここに記載されるように、CTEの低下は、最終用途使用中の耐熱性質を改良する可能性がある。

【 0 0 7 3 】

50

表 3 に示される室温弾性率データは図 3 にプロットされる。より低いE-Modはが本発明の組成物の全てについて達成されることが分かる。ここに記載されるように、弾性率の低下は、最終用途中の耐熱性質を改良する可能性がある。

【 0 0 7 4 】

最後に、図 4 A および 4 B は、本発明のバッチ組成物E1から成る焼成されたプラグについてのSEM研磨断面平面図を提供する。これらの図面から分かるように、本発明のセメント組成物は、比較的均一な深さを有し大きい空隙の実質的にない焼成プラグを結果として与える。

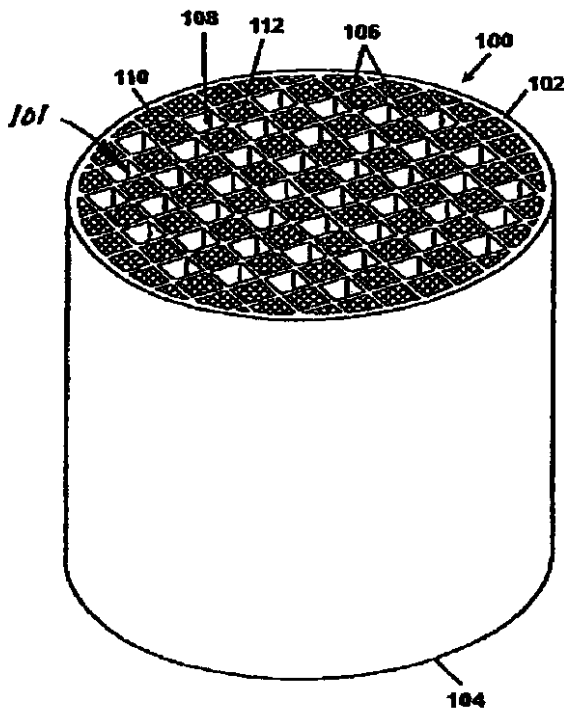
【 0 0 7 5 】

したがって、セラミックモノリスのための低膨張セメント組成物の実施の形態が開示される。当業者は、ここに記載される組成物および方法が開示される以外の実施の形態で実施できることを理解するであろう。開示される実施の形態は、説明の目的のために示され制限するものではない。

10

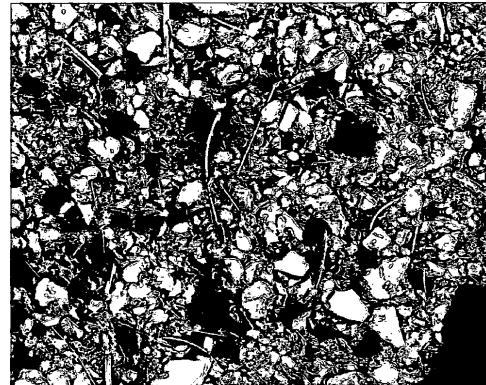
【 図 1 】

FIG. 1

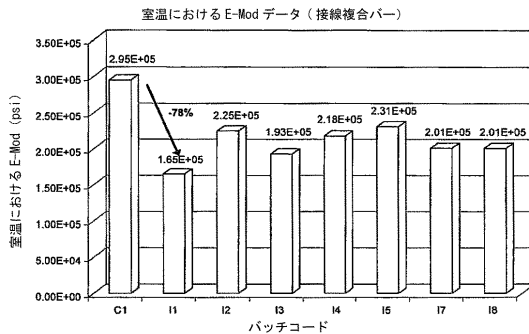


【 図 2 】

FIG. 2

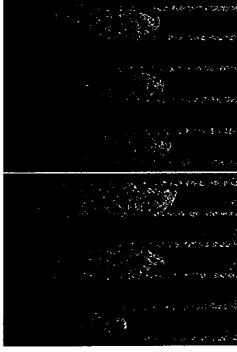


【 図 3 】



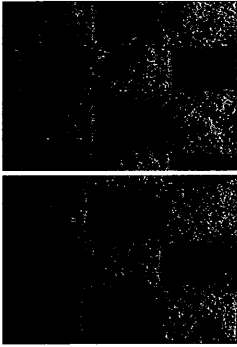
【 図 4 A 】

FIG. 4A



【 図 4 B 】

FIG. 4B



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/012462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/195 C04B38/00		
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) 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) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 489 277 A (IBIDEN CO LTD [JP]) 22 December 2004 (2004-12-22) paragraph [0048] - paragraph [0063] paragraphs [0110], [0111] paragraphs [0131], [0132] example 1	1-22
X	US 2005/103232 A1 (GADKAREE KISHOR P [US] ET AL) 19 May 2005 (2005-05-19) examples 1,2	1-22
A	EP 1 580 181 A (NGK INSULATORS LTD [JP]) 28 September 2005 (2005-09-28) paragraph [0047] - paragraph [0051] examples 1-16 claims 1-17	1-22
	-/--	
<input checked="" 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 June 2009		Date of mailing of the international search report 16/06/2009
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 Burtan, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/012462

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 816 065 A (IBIDEN CO LTD [JP]; NISSAN DIESEL MOTOR CO [JP]) 7 January 1998 (1998-01-07) example 1 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/012462**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claims Nos.: 1-11 (incompletely)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2008/012462

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 1-11 (incompletely)

The present independent claims 1 and 7 relate to an extremely large number of possible compositions. Support and disclosure in the sense of Article 6 and 5 PCT is to be found however for only a very small proportion of the compositions claimed, see paragraphs 67 - 75. The expression "for" is to be interpreted as "suitable for" and the terms "source" and "vehicle" are considered as too broad. The non-compliance with the substantive provisions is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search of claims 1 and 7 (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).

Claims 2 - 6 and 8 - 11 are dependant on claims 1 and 7, respectively and are subject to the same objections as above. The search of claims 1 to 11 was therefore restricted to those claimed compositions which appear to be supported (see examples E1 - E8) and a fair generalisation thereof.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.2), should the problems which led to the Article 17(2)PCT declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/012462

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1489277 A	22-12-2004	AT 376880 T	15-11-2007
		CN 1656307 A	17-08-2005
		DE 60317174 T2	07-08-2008
		WO 03081001 A1	02-10-2003
		JP 4229843 B2	25-02-2009
		US 2008213485 A1	04-09-2008
		US 2005169819 A1	04-08-2005
US 2005103232 A1	19-05-2005	EP 1685076 A1	02-08-2006
		US 2006178258 A1	10-08-2006
		WO 2005051859 A1	09-06-2005
EP 1580181 A	28-09-2005	JP 2005270755 A	06-10-2005
		US 2005210848 A1	29-09-2005
EP 0816065 A	07-01-1998	DE 69630681 D1	18-12-2003
		DE 69630681 T2	22-04-2004
		DK 1306358 T3	21-02-2005
		DK 816065 T3	22-03-2004
		EP 1270202 A2	02-01-2003
		US 5914187 A	22-06-1999

フロントページの続き

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ルウ, イエンシア

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッドポスト フィールドビュー ドライヴ 124

Fターム(参考) 3G090 AA02

3G091 AB13 BA39 GA06 GB16X

4D019 AA01 BA05 BB06 CA01 CB04 CB06

4G030 AA07 AA36 AA37 AA60 AA66 BA24 BA32 CA10 GA04 GA09

GA14 GA15 GA20 GA27 HA04 HA05 HA08