

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4750415号
(P4750415)

(45) 発行日 平成23年8月17日 (2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年5月27日 (2011.5.27)

(51) Int.Cl.	F I
C O 4 B 35/478 (2006.01)	C O 4 B 35/46 B
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
F O 1 N 3/02 (2006.01)	F O 1 N 3/02 3 O 1 C

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-524607 (P2004-524607)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成15年7月10日 (2003.7.10)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2005-534597 (P2005-534597A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成17年11月17日 (2005.11.17)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/022008		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02004/011386	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成16年2月5日 (2004.2.5)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成18年6月16日 (2006.6.16)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	60/400,248		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成14年7月31日 (2002.7.31)	(72) 発明者	ビール, ジョージ エイチ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
			14 ビッグ フラッツ ウッドランド
			ドライヴ 16

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン酸アルミニウムベースのセラミック製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$u (Al_2O_3 \cdot TiO_2) + v (R) + w (3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + x (Al_2O_3) + y (SiO_2) + z (1.1SrO \cdot 1.5Al_2O_3 \cdot 13.6SiO_2 \cdot TiO_2) + a (Fe_2O_3 \cdot TiO_2) + b (MgO \cdot 2TiO_2)$ を有してなる組成であって、Rが $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ または $11.2SrO \cdot 10.9Al_2O_3 \cdot 24.1SiO_2 \cdot TiO_2$ であり、 u, v, w, x, y, z, a および b が、 $u + v + w + x + y + z + a + b = 1$ 、 $0.5 < u \leq 0.95$ 、 $0.01 < v \leq 0.5$ 、 $0.01 < w \leq 0.3$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.3$ 、および $0 \leq b \leq 0.3$ となるような各成分の重量分画である組成を有するセラミック製品。

10

【請求項2】

Rが $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ であることを特徴とする請求項1記載のセラミック製品。

【請求項3】

Rが $11.2SrO \cdot 10.9Al_2O_3 \cdot 24.1SiO_2 \cdot TiO_2$ であることを特徴とする請求項1記載のセラミック製品。

【請求項4】

請求項1記載のセラミック製品からなり、前面の入口端から出口端に延在する、端部が閉塞された複数の平行なセル通路を有する閉塞型ウォール・フロー式ハニカムフィルタ本体を有してなるディーゼル微粒子フィルタ。

20

【請求項 5】

室温から 800°C ～ 1000°C で測定された、 $15 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ 未満の CTE を有することを特徴とする請求項 4 記載のディーゼル微粒子フィルタ。

【請求項 6】

30 体積% から 50 体積% の気孔率を有することを特徴とする請求項 4 記載のディーゼル微粒子フィルタ。

【請求項 7】

5 から 25 マイクロメートルのメジアン孔径を有することを特徴とする請求項 4 記載のディーゼル微粒子フィルタ。

【請求項 8】

200 cpsi (約 32 セル/ cm^2) のセル密度、0.016 インチ (約 0.4 mm) の壁厚を有するセラ・バーについて測定した、150 から 400 psi (約 1.1 ～ 2.8 MPa) の破壊係数を有することを特徴とする請求項 4 記載のディーゼル微粒子フィルタ。

【請求項 9】

少なくとも $0.20 \times 10^{-12} \text{m}^2$ の透過度を有することを特徴とする請求項 4 記載のディーゼル微粒子フィルタ。

【請求項 10】

273 cpsi (約 43 セル/ cm^2) のセル密度および 0.015 インチ (約 0.38 mm) のセル壁厚について、210 scfm (約 $5.67 \text{m}^3/\text{分}$) の流量および 5 g/L までの人工炭素煤の負荷量で、5 kPa 以下の圧力降下を有することを特徴とする請求項 4 記載のディーゼル微粒子フィルタ。

【請求項 11】

チタン酸アルミニウムベースのセラミック体を製造する方法において、

(a) シリカ、アルミナ、ストロンチウム、チタニア、および/または酸化鉄の供給源を有してなる無機原材料のバッチを、可塑剤、滑剤、結合剤および溶媒としての水を有してなる有機加工助剤と一緒に配合し、混合して、均質な可塑化混合物を形成し、

(b) 前記可塑化混合物を未焼成体に成形し、

(c) 30 ～ 50 時間の期間の保持時間と、 1100°C ～ 1650°C の保持温度で、様々な温度間隔に亘り $20 \sim 40^{\circ}\text{C}/\text{時}$ の比率で前記未焼成体を加熱して、 $u(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + v(\text{R}) + w(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + x(\text{Al}_2\text{O}_3) + y(\text{SiO}_2) + z(1.1\text{SrO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13.6\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2) + a(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + b(\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2)$ を有してなる組成であって、R が $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ または $11.2\text{SrO} \cdot 10.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24.1\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ であり、 u, v, w, x, y, z, a および b が、 $u + v + w + x + y + z + a + b = 1$ 、 $0.5 < u \leq 0.95$ 、 $0.01 < v \leq 0.5$ 、 $0.01 < w \leq 0.3$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.3$ 、および $0 \leq b \leq 0.3$ となるような各成分の重量分画である組成を有するセラミック体を形成する、各工程を有してなる方法。

【請求項 12】

前記加熱工程を 1100°C ～ 1500°C の保持温度で行うことを特徴とする請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記成形工程を押し出しにより行うことを特徴とする請求項 11 記載の方法。

【請求項 14】

前記可塑化混合物をハニカム未焼成体に押し出すことを特徴とする請求項 13 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、高温用途に使用するためのチタン酸アルミニウムベースのセラミック製品に関する。特に、本発明は、低い熱膨張および高い耐熱衝撃性と共に高い透過度を有し、自動車の排ガス制御に適したチタン酸アルミニウムベースのセラミック製品に関する。

【背景技術】

【0002】

工業界において、コージェライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) は、良好な耐熱衝撃性、濾過効率、およびほとんどの動作条件下での耐久性の組合せのために、ディーゼル排気後処理システムなどの自動車排ガス制御にとって最適な費用効率の高い材料である。しかしながら、ある環境下では、コージェライト製フィルタは、損傷を受けやすく、致命的に破損することさえある。非制御状態での再生中に時折熱暴走(thermal runaway)が生じ、これにより、コージェライトが局部的に溶融してしまう。

10

【0003】

コージェライトの破損に寄与する別の要因は、エンジンオイルからの金属不純物、触媒添加物またはエグゾースト・ポート・ライナーからの腐食金属が、動作中にフィルタ中に入り込んだときに生じる。一般に、 1300°C を超える温度では、これらの金属は、コージェライト構造体と反応する酸化物を形成する。破損した材料の証拠は、金属が最初に付着し反応して、腐食を生じたり、材料を溶融したりして開いた、フィルタの小さな孔である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

最近、炭化ケイ素 (SiC) 製のウォール・フロー式フィルタが、ディーゼル排気物濾過のために市販されている。しかしながら、 SiC 製フィルタは、製造に費用がかかり、固有に高い熱膨張係数 (CTE) および不十分な耐熱衝撃性のために、セグメント化しなければならない。

【0005】

したがって、既存の材料の欠点を持たない自動車排ガス制御システムなどの高温用途に適したセラミック製品が必要とされている。本発明は、そのようなセラミック材料、およびその製造方法および使用方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

本発明は、相互連絡した高い気孔率と大きなメジアン孔径、および高い通気率を有し、以下に限られないが、自動車触媒コンバータを含む自動車排ガス制御、ディーゼル微粒子フィルタを含むディーゼル排気後処理システムなどの高温用途に使用できるチタン酸アルミニウムベースのセラミック製品の発見に基づくものである。

【0007】

本発明のある態様において、 $u(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + v(\text{R}) + w(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + x(\text{Al}_2\text{O}_3) + y(\text{SiO}_2) + z(1.1\text{SrO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13.6\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2) + a(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + b(\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2)$ を有してなる組成であって、 R が $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ または $11.2\text{SrO} \cdot 10.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24.1\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ であり、 u, v, w, x, y, z, a および b が、 $u + v + w + x + y + z + a + b = 1$ 、 $0.5 < u \leq 0.95$ 、 $0.01 < v \leq 0.5$ 、 $0.01 < w \leq 0.5$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、および $0 < b \leq 0.3$ となるような各成分の重量分画である組成を有するチタン酸アルミニウムベースのセラミック製品が提供される。チタン酸アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$)、ストロンチウム長石 ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、アルミナ (Al_2O_3)、および/またはガラスの各相が、X線回折および本発明のセラミックにおいては電子プローブ・マイクロ分析により観察された。これらの相は、最終組成物において、完全には化学量論的でも、結晶質でもある必要がない。

40

【0008】

50

シリカおよびガラス添加物は、強度を改善し、気孔率を減少させ、熱膨張を小さくし、焼成温度を低くし、またセラミックの分解に対する抵抗性を提供するであろう。アルミナ添加物は気孔率を増加させる。提供されたままの、10重量%（全バッチ重量に基づいて）までのシリカ添加物および50重量%までのアルミナ添加物を有してなるセラミックを製造してもよい。 $1.1\text{SrO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13.6\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ により表される組成を有するガラスを50重量%までの量で加えてもよい。チタン酸鉄および／またはチタン酸マグネシウムで、チタン酸アルミニウム相を30重量%まで置換してもよい。これらの置換体は、800℃～1200℃の温度でチタン酸アルミニウム相の分解に対する抵抗性を改善する。

【0009】

10

本発明の別の態様において、本発明のセラミック製品は、室温から800～1200℃で測定した、 $45 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 未満、好ましくは、 $25 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 未満、より好ましくは、 $5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 未満の熱膨張係数（CTE）；60体積%まで、好ましくは、55体積%まで、より好ましくは、45体積%までの気孔率；25マイクロメートルまで、好ましくは、20マイクロメートルまで、より好ましくは、15マイクロメートルまでのメジアン孔径；および円形断面を持つ中実棒について測定した、400 psi（約2.8 MPa）より大きい、好ましくは、700 psi（約4.9 MPa）より大きい破壊係数を有する。

【0010】

20

本発明の別の態様において、チタン酸アルミニウムベースのセラミック体を製造する方法であって、（a）シリカ、アルミナ、ストロンチウム、チタニア、および／または酸化鉄の供給源を有してなる無機原材料のバッチを、可塑剤、滑剤、結合剤および溶媒としての水を有してなる有機加工助剤と一緒に配合し、混合して、均質な可塑化混合物を形成し；（b）可塑化混合物を未焼成体に成形し；（c）30～50時間の期間の保持時間と、1100℃～1650℃、好ましくは、1100℃～1500℃の保持温度で、様々な温度間隔に亘り20～40℃／時の比率で未焼成体を加熱して、チタン酸アルミニウム焼成体を形成する各工程を有してなる方法が提供される。本発明のセラミックにおいて、低い熱膨張、高い耐熱衝撃性および高い機械的強度を維持しながら、1100℃～1650℃、好ましくは、1100℃～1500℃の実質的に低い焼結温度により製造コストが減少する。

30

【0011】

本発明の別の実施の形態において、本発明のセラミックから構成されるディーゼル微粒子フィルタが提供される。ディーゼル微粒子フィルタをうまく適用するには、熱周期中の高い耐久性と共に、低い圧力降下およびエンジンに対する低い背圧が必要である。ディーゼル微粒子フィルタは、入口端と出口端および入口端から出口端に延在する、多孔質壁を持つ多数のセルを有する閉塞されたウォール・フロー式ハニカムから構成され、ここで、入口端のセルの総数の一部が長手方向の一部に亘り閉塞され、入口端で開放されている残りの部分のセルが長手方向の一部に亘り出口端で閉塞されており、したがって、入口端から出口端にハニカムのセルを通過するエンジン排ガス流は、開放されているセルに入り、セル壁を通過し、出口端の開放されているセルを通過してハニカムから出る。

40

【0012】

好ましい態様において、ディーゼル微粒子フィルタは、 $u(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + v(\text{R}) + w(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + x(\text{Al}_2\text{O}_3) + y(\text{SiO}_2) + z(1.1\text{SrO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13.6\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2) + a(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + b(\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2)$ を有してなる組成であって、Rが $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ または $11.2\text{SrO} \cdot 10.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24.1\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ であり、u, v, w, x, y, z, aおよびbが、 $u + v + w + x + y + z + a + b = 1$ 、 $u = 0.6965$ 、 $v = 0.225$ 、 $w = 0.075$ 、 $x = 0$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0$ 、 $a = 0.0035$ 、および $b = 0$ となるような各成分の重量分画である組成を有する本発明によるチタン酸アルミニウムベースのセラミックを有してなるハニカム体から構成される。

50

【0013】

別の実施の形態において、ディーゼル微粒子フィルタは以下の性質を有する： $15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満、好ましくは、 $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満のCTE（室温から $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）；30体積%から50体積%、好ましくは、35体積%から45体積%の気孔率；5から20マイクロメートル、好ましくは、10から15マイクロメートルのメジアン孔径；200セル毎平方インチ（cps i）（約32セル/ cm^2 ）のセル密度、0.016インチ（約0.4mm）の壁厚を有するハニカム体から通路の方向に対して平行に切断したセルラ・バーについて四点法により測定した、150から400psi（約1.1～2.8MPa）、好ましくは、150から300psi（約1.1～2.1MPa）の破壊係数；少なくとも $0.20 \times 10^{-12}\text{m}^2$ 、好ましくは、0.33から $1.00 \times 10^{-12}\text{m}^2$ の透過度；273cps i（約43セル/ cm^2 ）のセル密度および0.015インチ（約0.38mm）のセル壁厚を有する5.66インチ×6インチ（約14.2cm×15cm）のサンプルについて、210scfm（約5.67 $\text{m}^3/\text{分}$ ）の流量および5g/Lまでの人工炭素煤の負荷量で、5kPa以下の圧力降下。

10

【0014】

添付の図面を参照して、以下の詳細な説明と共に検討したときに、本発明は完全に理解されるであろう。

【0015】

本発明は、 $u(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + v(\text{R}) + w(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + x(\text{Al}_2\text{O}_3) + y(\text{SiO}_2) + z(1.1\text{SrO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13.6\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2) + a(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + b(\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2)$ を有してなる組成であって、Rが $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ または $11.2\text{SrO} \cdot 10.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24.1\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ であり、 u, v, w, x, y, z, a および b が、 $u + v + w + x + y + z + a + b = 1$ 、 $0.5 < u \leq 0.95$ 、 $0.01 < v \leq 0.5$ 、 $0.01 < w \leq 0.5$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、および $0 < b \leq 0.3$ となるような各成分の重量分画である組成を有するチタン酸アルミニウムベースのセラミックを提供する。

20

【0016】

本発明のセラミックは、低い熱膨張係数（CTE）および増大した熱耐久性と共に非常に耐火性が強く、以下に限られないが、自動車排ガス制御システムを含む高温用途に適している。したがって、室温から $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に亘り膨脹計により測定した熱膨張（熱膨張係数）が、 $45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満、好ましくは、 $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満、より好ましくは、 $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満である。本発明の構造体の低い膨脹は、異方性熱膨張により生じた微小亀裂の結果である。

30

【0017】

したがって、本発明の構造体の利点は、熱膨張ヒステリシス（すなわち、加熱曲線と冷却曲線との間の差）を非常に小さくできることである。これにより、耐熱衝撃性が確実に高くなる。図1を参照すると、 $u = 0.7(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ であり、残りが $(\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ であり、4時間に亘り 1500°C で焼成された組成物について、 $0 < w < 0.30(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ の関数としての熱膨張を示すグラフが示されている。 $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満の低いCTEを得るには、 w の範囲が0.05～0.15の間にあることが好ましい。 w の低い値と高い値の両方で、熱膨張は上昇する。

40

【0018】

低い熱膨張に加え、本発明のセラミックは、相互連絡した高い気孔率および大きなメジアン孔径に特に適している。したがって、水銀圧入法により測定された気孔率は、60体積%まで、好ましくは、55体積%まで、より好ましくは、45体積%までである。メジアン孔径は、25マイクロメートルまで、好ましくは、20マイクロメートルまで、より好ましくは、15マイクロメートルまでである。ここで図2を参照すると、 $u = 0.7(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ であり、残りが $(\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ であり、4時間に亘り 1500°C で焼成された組成物について、 $0 < w < 0.30(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$

50

$_2$) の関数としての気孔率を示すグラフが示されている。気孔率のピークは、 $0.08 \sim 0.11$ の間の w で得られる。 w の低い値と高い値の両方で、気孔率は減少し、最低の気孔率値は、 $w > 0.25$ で得られる。

【0019】

ここで図3を参照すると、 y 軸に示された $0 < z < 0.30$ ($1.1 \text{ SrO} \cdot 1.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 13.6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$) および x 軸に示された $0 < v < 0.30$ ($11.2 \text{ SrO} \cdot 10.9 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 24.1 \text{ SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$) の関数としての熱膨張 (CTE) ($10^{-7}/^\circ\text{C}$)、気孔率 (体積%)、およびメジアン孔径 (MPS) (マイクロメートル) の比較が示されている。これらの組成物は、 $u = 0.6965$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$)、 $a = 0.0045$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) であり、残りが Al_2O_3 である組成物であって、8時間に亘り 1495°C で焼成されたものである。 z および v の両方の重量分画を変えることにより、本発明のセラミック体における CTE、気孔率および MPS を、所望の用途のために調節することができる。また、本発明のセラミック体は、円形断面の中実棒について測定して、 400 psi (約 2.8 MPa) より大きい、好ましくは、 700 psi (約 4.9 MPa) より大きい破壊係数を有する。

【0020】

本発明のセラミックは、ディーゼル微粒子フィルタに特に適している。好ましい実施の形態において、ディーゼル微粒子フィルタは、 $u (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + v (\text{R}) + w (3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2) + x (\text{Al}_2\text{O}_3) + y (\text{SiO}_2) + z (1.1 \text{ SrO} \cdot 1.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 13.6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2) + a (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2) + b (\text{MgO} \cdot 2 \text{ TiO}_2)$ を有してなる組成であって、 R が $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ または $11.2 \text{ SrO} \cdot 10.9 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 24.1 \text{ SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ であり、 u, v, w, x, y, z, a および b が、 $u + v + w + x + y + z + a + b = 1$ 、 $u = 0.6965$ 、 $v = 0.225$ 、 $w = 0.075$ 、 $x = 0$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0$ 、 $a = 0.0035$ 、および $b = 0$ となるような各成分の重量分画である組成を有する本発明のセラミックを有してなる閉塞されたウォール・フロー式フィルタ体から構成される。

【0021】

ハニカムフィルタ体は、入口端と出口端および入口端から出口端まで延在する、多孔質壁を有する多数のセルを有する。入口端のセルの総数の一部が長手方向の一部に亘り閉塞され、入口端で開放されている残りの部分のセルが長手方向の一部に亘り出口端で閉塞されている。この閉塞構成により、入口端から出口端にハニカムのセルを通過するエンジン排ガス流は、開放されているセルに入り、セル壁を通過し、出口端の開放されているセルを通過してハニカムから出る。ディーゼル微粒子フィルタのための好ましいセル密度は、 70 セル/平方インチ ($10.9 \text{ セル}/\text{cm}^2$) から 800 セル/平方インチ ($124 \text{ セル}/\text{cm}^2$) である。

【0022】

別の好ましい実施の形態において、本発明によるディーゼル微粒子フィルタは、 $15 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 未満、好ましくは、 $5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 未満の CTE (室温から $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$)； 30 体積% から 50 体積%、好ましくは、 35 体積% から 45 体積% の気孔率； 5 から 20 マイクロメートル、好ましくは、 10 から 15 マイクロメートルのメジアン孔径； 200 セル/平方インチ (cps i) (約 $32 \text{ セル}/\text{cm}^2$) のセル密度、 0.016 インチ (約 0.4 mm) の壁厚を有するハニカム体から通路の方向に対して平行に切断したセルラ・バーについて四点法により測定した、 150 から 400 psi (約 $1.1 \sim 2.8 \text{ MPa}$)、好ましくは、 150 から 300 psi (約 $1.1 \sim 2.1 \text{ MPa}$) の破壊係数；少なくとも $0.20 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 、好ましくは、 0.33 から $1.00 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ の透過度； 273 cps i (約 $43 \text{ セル}/\text{cm}^2$) のセル密度および 0.015 インチ (約 0.38 mm) のセル壁厚を有する 5.66 インチ $\times$ 6 インチ (約 $14.2 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$) のサンプルについて、 210 scfm (約 $5.67 \text{ m}^3/\text{分}$) の流量および 5 g/L までの人工炭素煤の負荷量で、 5 kPa 以下の圧力降下を有する。さらに、本発明のフィルタについて、フィルタを 200°C から 1100°C の温度での熱周期 (最高温度で

10

20

30

40

50

3分保持する、周期当たり18分)に200回曝露した後に、0.05%未満の長さ寸法の増分が実験的に得られた。

【0023】

本発明はまた、シリカ、アルミナ、ストロンチウム、チタニア、および／または酸化鉄の供給源を含む特定の無機粉末原材料から混合物を形成する工程を含む、本発明のチタン酸アルミニウムベースのセラミックを製造する方法に関する。原材料は、可塑剤、滑剤、結合剤、および溶媒としての水を含んでよい有機加工助剤と一緒にブレンドする。次いで、混合物を未焼成体に成形し、必要に応じて乾燥させ、焼成して、製品としての構造体を形成する。グラファイトまたはポリエチレンビーズなどの細孔形成剤を必要に応じて用いて、気孔率およびメジアン孔径を改善してもよい。細孔形成剤は、所望の、通常はより高い気孔率および／またはより粗いメジアン孔径を得るために未焼成体の乾燥または加熱中の燃焼により、蒸発するまたは気化を経る不安定粒状材料である。原材料中で、大きな粒径は好ましくない。

10

【0024】

アルミナ供給源は、他の原材料がない状態で十分に高温に加熱されたときに、実質的に純粋な酸化アルミニウムを生成する粉末であり、その例としては、アルファ・アルミナ、ガンマ・アルミナやロー・アルミナなどの遷移アルミナ、水和アルミナ、ギブサイト、ベーマイト、水酸化アルミニウム、およびそれらの混合物が挙げられる。アルミナ供給源の粒径は25マイクロメートルまでである。シリカ供給源の例としては、クリストバライト、溶融シリカやゾルゲル・シリカなどの非結晶質シリカ、シリコーン樹脂、ゼオライト、珪藻土シリカ、カオリン、および石英が挙げられる。シリカ供給源のメジアン径は30マイクロメートルまでである。

20

【0025】

チタニア供給源は、以下に限られないが、ルチルであることが好ましい。チタニア供給源のメジアン径は、構造体中で急激に成長する核による未反応の酸化物が捕捉されるのを避けるために重要である。したがって、メジアン径は20マイクロメートルまでである。ストロンチウム供給源は炭酸ストロンチウムであり、メジアン径は20マイクロメートルまでである。酸化鉄供給源は0.5マイクロメートルまでのメジアン径を有する。

【0026】

無機粉末原材料を、メチルセルロース結合剤、オレイン酸／トリエタノールアミン界面活性剤などの有機加工助剤と混合して、均質な可塑化混合物を形成する。可塑化混合物は、任意の従来の手段により、好ましくは、ハニカムダイに通す押出しにより成形する。得られた未焼成体は、必要に応じて乾燥させ、次いで、1100℃～1650℃、好ましくは、1100℃～1500℃の保持温度と30～50時間の保持時間である、様々な温度間隔に亘り20～40℃／時の比率で加熱して、最終製品の構造体を形成する。

30

【0027】

ウォール・フロー式フィルタを得るために、当該技術分野において知られているように、入口端すなわち入口面でハニカム構造体のセルの一部を閉塞させる。閉塞はセルの端部のみで行われ、これは一般に約1から20mmの深さであるが、様々であってよい。入口端の閉塞された部分に対応しない出口端のセルの一部を閉塞させる。したがって、各セルは一方の端部だけ閉塞されている。好ましい配置は、市松模様で所定の面が一つおきに閉塞されるものである。

40

【実施例】

【0028】

以下、本発明をより詳しく説明するために、以下の非限定的実施例を提示する。全ての部、部分および百分率は、別記しない限り、重量基準である。

【0029】

本発明のサンプルは、乾燥成分を秤量し、それらを有機成分および水と混合し、この混合物をステンレス鋼製マラー内で混練して、可塑性塊を形成することにより調製した。表Iは、粉末原料および成形助剤の部および比率を示している。具体的に、トリエタノール

50

アミン (T E A) を最初に水と混合し、次いで、オレイン酸および／またはトール油 (分散剤) と混合した。このように得られた溶液を 24 時間に亘り室温で貯蔵し、次いで、使用前に一晩冷蔵庫に入れた。シリカ、チタニア、炭酸ストロンチウム、酸化鉄、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリコーン樹脂、グラファイト、ポリエチレンビーズおよび／またはメチルセルロース結合剤を含む乾燥成分をマラー内で乾式混合した。連続混合中にトール油／T E A／水の溶液をゆっくりと加えて、均質化および可塑化を行った。

【0030】

可塑化混合物をダイに通して、約 100 から 400 c p s i (約 16 から 64 セル／c m²) および約 0.010 から 0.025 インチ (約 0.25 から 0.63 mm) の壁厚を有するハニカム体に押し出した。このように形成されたハニカム体を所望の長さに切断し、乾燥するまで 85℃ のオープン内で乾燥させた。サンプルを、4 時間に亘る 1200℃ の第一の保持温度、および 6 時間に亘る 1500℃ の第二の保持温度で、様々な温度間隔に亘り 20℃／時～40℃／時に及ぶ比率で電気炉内で焼成して、最終製品の構造体を形成し、炉への電気を遮断することにより冷却した。

10

【0031】

以下の性質を測定し、それらは表IIに含まれている：ポンド毎平方インチ (p s i) で表した破壊係数 (別記しない限り、200 セル毎平方インチ (c p s i) (約 32 セル／c m²) のセル密度、0.016 インチ (約 0.4 mm) の壁厚を有するハニカム体から通路の方向に対して平行に切断したセルラ・バーについて測定した)、体積% で表した気孔率、マイクロメートルで表したメジアン孔径、 10^{-7} ／℃ で表した熱膨張、および 10^{-12} m² で表した透過度。性質に関して好ましい組成は、実施例 5 に与えられたものである。この組成は、閉塞されたフォール・フロー式ハニカム体を有してなるディーゼル微粒子フィルタの製造に特に適している。

20

【0032】

したがって、実施例 5 のセラミックから構成された押出ハニカム体は、チタン酸アルミニウム粉末から製造された低温硬化ペーストにより、入口端と出口端で端部のみが閉塞されている。サンプルの寸法は、5.66 インチ (約 14.2 cm) の直径、6 インチ (約 15 cm) の長さ、273 c p s i (約 43.7 セル／c m²) のセル密度、および 0.015 インチ (約 0.38 mm) の壁厚を含む。背圧は、5 g／L までの負荷量について、210 s c f m (約 5.67 m³／分) の流量で人工煤 (コピー機のトナーに類似) をサンプルに負荷させ、入口端と出口端との間の圧力降下を k P a で測定することにより試験した。このように得られたデータが図 4 にグラフで示されている。この図は、2 k P a から 5 k P a の優れた圧力降下を示している。

30

【0033】

本発明のセラミックへの熱処理の影響を実施例 2 と 3 について試験し、その結果が表II I に示されている。具体的には、焼成条件を変更して、強度、気孔率、メジアン孔径および透過度を所望なようにまたは特定の用途にしたがって調節できることが示されている。

【0034】

手短に言えば、本発明は、低い熱膨張、および増大した熱耐久性を有するチタン酸アルミニウムベースのセラミックを提供する。このセラミックは、自動車排ガス制御システム、特に、低い圧力硬化およびエンジンに対する低い背圧が必要とされるディーゼル排気物フィルタに用途が見出されている。本発明のセラミックは、1100℃～1650℃、好ましくは、1100℃～1500℃の実質的に低い焼結温度、製造に関連する著しく減少したコストで、これらの所望の性質を有するように形成できる。

40

【0035】

本発明を、ある例示の実施の形態と特定の実施の形態を参照して詳細に記載してきたが、本発明はそのようなものには限定されず、本発明の精神および添付の特許請求の範囲から逸脱せずに、他の様式で用いてもよいことが理解されよう。

【表 1】

表I. 実施例1～9の原材料

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
原材料(重量%)									
SiO ₂ Silverbond 200® (Unimin Corp)	10.11	10.11	2.11	10.0	10.0	10.0	10.0	10.1	11.4
Al ₂ O ₃ RMA® (-325 メッシュ)(Alcan)	49.77	42.77	49.77	0	47.46	0	0	49.77	49.07
Al ₂ O ₃ A10 (-325 メッシュ)(Alcoa)	0	0	0	47.46	0	47.46	47.46	0	0
Al(OH) ₃ Gibbsite (Alcan)	0	5.00	--	3.04	3.04	3.04	3.04	0	0
SrCO ₃ (-325 メッシュ)(Chemical Products)	9.90	9.90	9.90	9.8	9.8	9.8	9.8	9.9	9.25
Fe ₂ O ₃ Hematite (Fisher Scientific)	0.45	0.45	0.45	0.22	0.22	0.22	0.22	0.45	0.45
TiO ₂ 3020® (-325 メッシュ)(Kronos)	29.77	29.77	29.77	29.48	29.48	29.48	0	29.77	29.83
TiO ₂ Ti-pure (DuPont)	0	0	0	0	0	0	29.48	0	0
シリコン樹脂(Dow Corning)	0	0	5.0	0	0	0	0	0	0
細孔形成体									
グラファイト(A625)(Asbury)	0	0	0	0	0	20	20	0	0
ポリエチレンビーズ(Equistar)	0	0	0	10.0	0	0	0	0	0
結合剤、滑剤および溶媒									
Methocel A4M® (Dow Corning)	4.50	4.50	4.5	0	0	0	0	0	0
Methocel Aqualon 334 (Hercules)	0	0	0	4.5	4.5	4.5	4.5	6	6
オレイン酸(Fisher Scientific)	1.00	1.00	1.0	1.0	1.0	0	0	2	2
トール油(S and S Chemical)	0	0	0	0	0	1.0	1.0	0	1.0
トリエタノールアミン99® (Dow Corning)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.0	0.0
水	17	17	17	17	17	17	17	17	17

【表 2】

表II. 実施例1～9の焼成条件および性質

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
焼成条件									
炉のタイプ	電気	電気	電気	電気	電気	電気	電気	電気	電気
第一の保持温度(°C)/時間(時)	1200/4	1200/4	1200/4	1200/4	1200/4	1200/4	1200/4	--	--
第二の保持温度(°C)/時間(時)	1500/6	1500/6	1500/6	1500/6	1500/6	1500/6	1500/6	1500/4	1500/4
性質									
破壊係数(psi)	191	361	270	187	206	208	220	487*	784*
気孔率(体積%)	42.24	34.41	33.96	46	40.8	46.0	43.9	54	36
平均孔径(μm)	13.78	8.40	10.52	13.8	16.8	12.6	17.8	20	19
CTE(室温から800-1000°C) (10 ⁻⁷ /°C)	5.4/9.6	0.9/5.1	1.9/6.3	11.2	4.6	9.4	10.7	12	11
透過度(10 ⁻¹² m ²)	--	0.243	--	--	--	--	--	--	--

*破壊係数は、円形断面の中実棒について測定した。

【表 3】

表Ⅲ. 熱処理の関数としての実施例2および3の性質

実施例	2	3	3	3
焼成条件				
第一の保持温度(℃)/時間(時)	1300/4	1350/4	1300/4	1100/4
第二の保持温度(℃)/時間(時)	1490/6	1490/4	1490/6	1300/4
第三の保持温度(℃)/時間(時)	—	1475/4	—	1485/6
性質				
破壊係数(psi)	354	255	269	250
気孔率(体積%)	39.13	38.31	37.88	36
平均孔径(μm)	6.77	10.37	9.73	12
CTE(22-800/1000℃)($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	4.8/8.8	3.7/5.1	4.9/8.9	2.0/6.0
透過度	0.219	0.409	0.483	0.500

10

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】 $u = 0.7 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ であり、残りが $(\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ である組成物であって、4時間に亘り 1500°C で焼成された組成物について、 $0 < w < 0.30 (3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ の関数としての熱膨張を示すグラフ

20

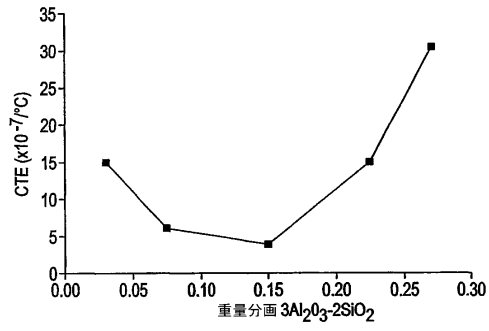
【図2】 $u = 0.7 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ であり、残りが $(\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ である組成物であって、4時間に亘り 1500°C で焼成された組成物について、 $0 < w < 0.30 (3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ の関数としての気孔率を示すグラフ

【図3】 $u = 0.6965 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ 、 $a = 0.0045 (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ であり、残りが Al_2O_3 である組成物であって、8時間に亘り 1495°C で焼成された組成物について、y軸に示された $0 < z < 0.30 (1.1\text{SrO} \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13.6\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2)$ およびx軸に示された $0 < v < 0.30 (11.2\text{SrO} \cdot 10.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24.1\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2)$ の関数としての熱膨張 (CTE) ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)、気孔率 (体積%)、およびメジアン孔径 (MPS) (マイクロメートル) の比較を示すグラフ

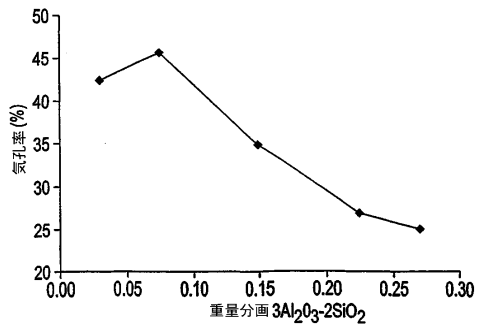
30

【図4】 273 cpsi (約 $43 \text{ セル}/\text{cm}^2$) のセル密度および 0.015 インチ (約 0.38 mm) のセル壁厚を有する 5.66 インチ $\times$ 6 インチ (約 $14.2 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$) の寸法のサンプルにおいて、表1の実施例5に提供された組成を有する本発明のセラミックから構成されたディーゼル微粒子フィルタについて、 210 scfm (約 $5.67 \text{ m}^3/\text{分}$) のガス流量で煤負荷量の関数として KPa で表した、入口端と出口端との間の圧力降下値 (すなわち、圧力降下差) を示すグラフ

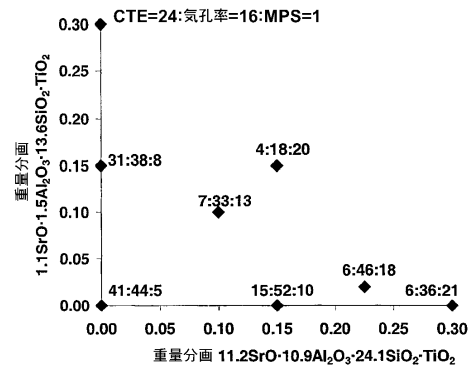
【図 1】



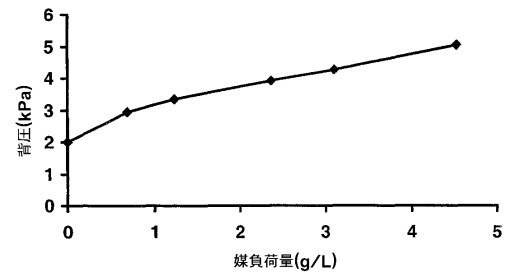
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (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 14870 ペインテッド ポスト コンホクトン ロード
3415
- (72)発明者 セイント ジュリアン, デル ジェイ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14891 ワトキンス グレン ステイト ルート 329
3340
- (72)発明者 テベッシェ, パトリック ディー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング ワトーガ アヴェニュー 179
- (72)発明者 ウォーレン, クリストファー ジェイ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14892 ウェイヴァリー ドライ ブルック ロード 8
81
- (72)発明者 メルスコエット, イザベル エム
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト インディアン パイプ
46

審査官 武石 卓

- (56)参考文献 特開平01-257165 (JP, A)
特開昭60-036364 (JP, A)
特開昭62-021756 (JP, A)
特開平03-008757 (JP, A)
特開平07-309682 (JP, A)
特開昭57-056379 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/46
B01D 39/20
B01D 46/00
F01N 3/02