

(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2016-500627

(P2016-500627A)

(43) 公表日 平成28年1月14日(2016.1.14)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C04B 38/00</b> (2006.01)	C04B 38/00	303Z 3G190
<b>C04B 35/18</b> (2006.01)	C04B 35/18	Z 4D019
<b>B01D 39/20</b> (2006.01)	B01D 39/20	D 4D058
<b>B01D 46/00</b> (2006.01)	B01D 46/00	302 4G019
<b>F01N 3/021</b> (2006.01)	F01N 3/02	301B 4G030

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2015-534936 (P2015-534936)	(71) 出願人	510168210 イメリス フランス エフ-75007 パリ リュ ード ルニヴェルシテ 154
(86) (22) 出願日	平成25年3月15日 (2013.3.15)	(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(85) 翻訳文提出日	平成27年5月27日 (2015.5.27)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(86) 國際出願番号	PCT/EP2013/055485	(74) 代理人	100084663 弁理士 稲田 篤
(87) 國際公開番号	W02014/053251	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(87) 國際公開日	平成26年4月10日 (2014.4.10)	(74) 代理人	100119013 弁理士 山崎 一夫
(31) 優先権主張番号	12290332.1		
(32) 優先日	平成24年10月5日 (2012.10.5)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		

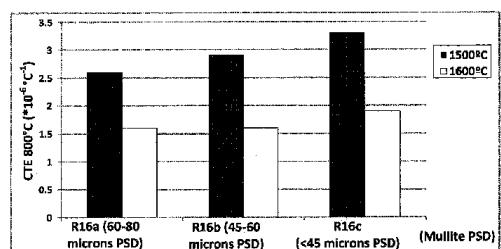
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セラミック構造体

## (57) 【要約】

必要に応じてハニカム構造体の形のセラミック組成物、焼結して上記セラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物、上記セラミック組成物およびセラミックハニカム構造体の製造方法、上記セラミックハニカム構造体を含むディーゼル粒子フィルター、並びに上記ディーゼル粒子フィルターを含む車両。

FIG. 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

下記の成分(鉱物相の総質量基準で算出) :

約25質量% ~ 約60質量%のチアライト ;  
 約35質量% ~ 約75容量%のムライト ;  
 約0質量% ~ 約8質量%のジルコニア ;  
 約0質量% ~ 約10質量%のチタン酸ジルコニウム ;  
 約0質量% ~ 約10質量%の非晶質相 ;  
 約0質量% ~ 約5質量%のアルカリ土類金属酸化物 ; および、  
 約0質量% ~ 約10質量%のアルミナ ;

10

を含み ; 約30% ~ 約70%の多孔度(鉱物相と孔隙との合計容積基準で算出)を有することを特徴とするセラミック組成物。

**【請求項 2】**

少なくとも約40質量%のチアライトを含む、請求項 1 記載のセラミック組成物。

**【請求項 3】**

約45質量% ~ 約55質量%のチアライト、例えば、約45質量% ~ 約50質量%のチアライト、または、例えば、約50質量% ~ 約55質量%のチアライトを含む、請求項 2 記載のセラミック組成物。

**【請求項 4】**

約40質量% ~ 約60質量%のムライトを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のセラミック組成物。

20

**【請求項 5】**

約5質量%よりも多くないジルコニア、例えば、約3質量%よりも多くないジルコニアまたは約2質量%よりも多くないジルコニアまたは約1質量%よりも多くないジルコニアを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のセラミック組成物。

**【請求項 6】**

前記組成物が、約35% ~ 約65%の多孔度を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のセラミック組成物。

**【請求項 7】**

前記組成物が、少なくとも約1.5MPaの破壊係数(MOR)および/または約 $3.5 \times 10^{-6}$   $\text{m}^{-1}\text{s}^0.5$ 以下の熱膨張係数(CTE)を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のセラミック組成物。

30

**【請求項 8】**

ハニカム構造体の形の、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のセラミック組成物。

**【請求項 9】**

下記の成分を含むことを特徴とする、焼結して請求項 1 記載のセラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物 :

約20質量% ~ 約55質量%のアルミニノケイ酸塩 ;  
 約15質量% ~ 約35質量%のチタニアおよび/またはチタニアプレカーサー ;  
 約25質量% ~ 約45質量%のアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ;  
 0質量% ~ 約5質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー ; および、  
 0質量% ~ 約15質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

40

**【請求項 10】**

下記の成分を含むことを特徴とする、焼成して請求項 1 記載のセラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物 :

約20質量% ~ 約55質量%のアルミニノケイ酸塩 ;  
 約45質量% ~ 約75質量%のチアライト - およびムライト含有シャモット ;  
 約0質量% ~ 約20質量%のアルミナ ;  
 0質量% ~ 約5質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー ; および、

50

0質量%～約15質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

【請求項 1 1】

下記の成分を含むことを特徴とする、焼成して請求項 1 記載のセラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物：

約30質量%～約60質量%のムライト；

約15質量%～約35質量%のチタニアまたはチタニアプレカーサー；

約15質量%～約35質量%のアルミナ；

0質量%～約5質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属プレカーサー；および、

0質量%～約15質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。 10

【請求項 1 2】

下記の工程を含むことを特徴とする、請求項 1 6 記載のセラミックハニカム構造体の製造方法：

(a) 請求項 9～11 のいずれか 1 項記載のセラミックプレカーサー組成物から形成した乾燥生ハニカム構造体を準備する工程；および、

(b) 焼結する工程。

【請求項 1 3】

焼結を、約1200 と1700 の間の、例えば、約1350 と1650 の間または約1400 と1600 の間または約1500 と1600 の間の温度で実施する、請求項 1 2 記載の方法。 20

【請求項 1 4】

請求項 8 記載のセラミックハニカム構造体または請求項 1 2～1 3 のいずれか 1 項記載の方法によって得ることができるセラミックハニカム構造体を含むまたは該構造体から製造したディーゼル粒子フィルター。

【請求項 1 5】

ディーゼルエンジンと、請求項 1 4 記載のディーゼル粒子フィルターを含むろ過システムとを有する車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

技術分野

本発明は、必要に応じてハニカム構造体の形のセラミック組成物、焼結して上記セラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー（前駆体）組成物、上記セラミック組成物およびセラミックハニカム構造体の製造方法、上記セラミックハニカム構造体を含むディーゼル粒子フィルター、並びに上記ディーゼル粒子フィルターを含む車両に関する。 30

【背景技術】

【0 0 0 2】

発明の背景

セラミック構造体、特に、セラミックハニカム構造体は、当該技術においては、液体および気体媒質用のフィルターの製造について知られている。最も関連のある用途は、現在のところ、そのようなセラミック構造体の車両のディーゼルエンジンの排気ガスに由来する微粒子（ディーゼル粒子）の除去用の粒子フィルターとしての使用である；何故ならば、これらの微粒子は、人の健康に対し負の影響を有することが判明していることによる。 40

【0 0 0 3】

セラミック材料は、幾つかの必要条件を満たさなければならない。第一に、セラミック材料は、十分なる過効率を有さなければならない、即ち、フィルターを通る排気ガスは、ディーゼル粒子を実質的に含まないものでなければならぬが、フィルターは、実質的な圧力低下を生じてはならない、即ち、セラミック材料は、排気ガス流をその壁に通過せしめる十分な能力を示さなければならない。これらのパラメーターは、一般に、上記フィルターの壁パラメーター（厚さ、多孔度、孔径等）に依存する。 50

## 【0004】

第二に、上記材料は、ディーゼルエンジンの排気ガス中の化合物に対し広い温度範囲に亘って十分な耐化学性を示さなければならない。

第三に、上記材料は、その寿命過程において生じる高温度差による熱ショックに対して耐性でなければならない。従って、上記材料は、低熱膨張係数を有して加熱および冷却期間中の機械的張力を回避しなければならない。

第四に、上記材料は、再生サイクル中にフィルター内で達する温度(典型的には、> 1000)よりも高い融点を有さなければならない。

## 【0005】

上記の必要条件が満たされない場合、機械的および/または熱的張力がセラミック材料内に亀裂を引起こし、フィルター効率の低下或いはフィルターの破損さえもたらし得る。

さらに、車両用のフィルターは大量に生産されるので、セラミック材料は比較的安価でなければならないし、さらに、その製造方法もコスト効率的でなければならない。

## 【0006】

本出願にとっては既知のセラミック材料の概要は、J. Adler, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005, 2(6), p429 - 439の論文に示されている; この論文の内容は、目的上、その全体を本明細書に取入れる。

数種のセラミック材料は、上記特定の用途に適するセラミックハニカムフィルターの製造用に説明されている。

## 【0007】

例えば、ムライトおよびチアライトをベースとするセラミック材料から製造したハニカムは、ディーゼル粒子フィルターの構築用に使用されている。ムライトは、2つの明確な相 $[3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2]$ (いわゆる“化学量論”ムライトまたは“3:2ムライト”)と $[2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2]$ (いわゆる“2:1ムライト”)との間の可変組成を有するアルミニウムおよびケイ素含有のケイ酸塩鉱物である。この材料は、高融点と適切な機械的性質を有するが比較的貧弱な熱ショック特性を有することが知られている。チアライトは、式 $[\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_5]$ を有するチタン酸アルミニウムである。この材料は、高熱ショック耐性、低熱膨張および高融点を示すことが知られている。

## 【0008】

これらの性質故に、チアライトは、伝統的に、ハニカム構造体の製造用の好ましい選択材料であり続けている。例えば、US - A - 20070063398号は、90%を越えるチアライトを含む粒子フィルターとして使用するための多孔質体を記載している。同様に、US - A - 20100230870号は、90質量%を越えるチタン酸アルミニウム含有量を有する粒子フィルターとして使用するのに適するセラミック体を記載している。

## 【0009】

また、ムライトとチアライトの有益な性質を、例えば、双方の相を含むセラミック材料を開発することによって組合せる試みもなされている。

WO - A - 2009/076985号は、ムライトの鉱物相とチアライトの鉱物相を含むセラミックハニカム構造体を記載している。その各実施例は、少なくとも約65容量%のムライトと15容量%未満のチアライトを典型的に含む種々のセラミック構造体を開示している。1つの例によれば、72%の3:2ムライト、13%のアンダルサイト、8%の非晶質相および7%のチアライトからなるハニカムを製造している。このハニカムは47.5%の全多孔度を有し、サンブル軸に沿っての標準3点破壊係数(MOR)試験は、99Nの破断力(fracture force)を示していた。

## 【発明の概要】

## 【0010】

当該技術においては、従来技術の性質に匹敵し得る或いは従来技術の性質を上回って改良された性質を示す新たなセラミックフィルター材料が求められている。今回、優れた熱ショック耐性と一緒に望ましい機械的強度をもたらす、一定量のムライトと組合せて比較

10

20

30

40

50

的低量のチアライト相(極めて高いチアライト含有量を有する通常のハニカムと比較して)を含むセラミック材料を製造することができることを見出した。このことは、ムライトが、チアライトと対比して、比較的貧弱な熱ショック特性を有することが知られていることを考慮すれば、驚くべきことである。

#### 【0011】

##### 発明の要約

第1の局面によれば、下記の成分(鉱物相の総質量基準で算出)：

約25質量%～約60質量%のチアライト；

約35質量%～約75容量%のムライト；

約0質量%～約8質量%のジルコニア；

約0質量%～約10質量%のチタン酸ジルコニウム；

約0質量%～約10質量%の非晶質相；

約0質量%～約5質量%のアルカリ土類金属酸化物；および、

約0質量%～約10質量%のアルミナ；

10

を含み；約30%～約70%の多孔度(鉱物相と孔隙との合計容積基準で算出)を有することを特徴とするセラミック組成物を提供する。

#### 【0012】

第2の局面によれば、ハニカム構造体の形の本発明の上記第1局面のセラミック組成物を提供する。

#### 【0013】

第3の局面によれば、下記の成分を含むことを特徴とする、焼結して本発明の上記第1局面に従うセラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物を提供する：

約20質量%～約55質量%のアルミニノケイ酸塩；

約15質量%～約35質量%のチタニアおよび/またはチタニアプレカーサー；

約25質量%～約45質量%のアルミナ( $Al_2O_3$ )；

0質量%～約5質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および、

0質量%～約15質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

20

#### 【0014】

第4の局面によれば、下記の成分を含むことを特徴とする、焼結して本発明の上記第1局面に従うセラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物を提供する：

約20質量%～約55質量%のアルミニノケイ酸塩；

約45質量%～約75質量%のチアライト-およびムライト-含有シャモット；

約0質量%～約20質量%のアルミナ；

0質量%～約5質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および、

0質量%～約15質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

30

#### 【0015】

第5の局面によれば、下記の成分を含むことを特徴とする、焼成して本発明の上記第1局面に従うセラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物を提供する：

約30質量%～約60質量%のムライト；

約15質量%～約35質量%のチタニアおよび/またはチタニアプレカーサー；

約15質量%～約35質量%のアルミナ；

0質量%～約5質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および、

0質量%～約15質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

40

#### 【0016】

50

第6の局面によれば、下記の工程を含むことを特徴とする、本発明の上記第2局面に従うセラミックハニカム構造体の製造方法を提供する：

(a) 本発明の上記第3～第5の局面のいずれか1つの局面に従うセラミックプレカーサー組成物から形成した乾燥生ハニカム構造体（乾燥未焼結ハニカム構造体）を準備する工程；および、

(b) 焼結する工程。

#### 【0017】

第7の局面によれば、本発明の上記第2局面に従うセラミックハニカム構造体または本発明の上記第6局面に従う方法によって得ることができるセラミックハニカム構造体を含むまたはこれらの構造体から製造したディーゼル粒子フィルターを提供する。

第8の局面によれば、ディーゼルエンジンと、本発明の上記第7局面に従うディーゼル粒子フィルターを含む過システムとを有する車両を提供する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0018】

【図1】実施例6に関して得られた結果を示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0019】

##### 発明の詳細な説明

セラミック組成物、例えば、セラミックハニカム構造体の“鉱物相の総容積”とは、孔容積を除いたハニカムの総容積を称する、即ち、固体相のみを考慮する。鉱物相と孔隙の合計容積”とは、セラミック組成物、例えば、セラミックハニカム構造体の見掛けの容積を称する、即ち、固体相と孔隙との容積を含む。

#### 【0020】

セラミック組成物またはセラミックハニカム構造体のチアライト、ムライトおよび他の鉱物相の量は、定性X線回折(Cu K 線、30質量%ZnO標準によるリートベルト解析)または等価の結果をもたらす任意の他の測定法を使用して測定し得る。当業者であれば明らかのように、X線回折法においては、サンプルをミリングし、45 μmメッシュに完全に通す。ミリングし、篩分けした後、粉末を均質化し、次いで、X線回折計のサンプルホルダー内に充填する。粉末を上記ホルダー内に押し込み、あり得るオーバーラップ粉末を除去して均一表面を確保する。サンプルを収容するサンプルホルダーをX線回折計内に配置した後、測定を開始する。典型的な測定条件は、0.01°のステップ幅、ステップ毎2秒の測定時間および5～80°の測定範囲である。得られる回折パターンを、リートベルト微調整(refinement)の可能な適切なソフトウェアを使用することによって、サンプル材料の構成要素である各種相の定性において使用する。適切な回折計はSIEMENS D500/501であり、適切なリートベルトソフトウェアはBRUKER AXS DIFFRAC<sup>plus</sup> TOPASである。セラミック組成物、例えば、セラミックハニカム構造体の各鉱物相の量は、好物相の総質量基準の質量%として示す。

#### 【0021】

特に断らない限り、本明細書において鉱物出発材料について言及する粒度特性は、Malvern Instruments Ltd社によって供給されているようなMalvern Mastersizer Sを使用するレーザー光散乱技術において使用する周知の通常の方法により(或いは本質的に同じ結果をもたらす他の方法により)測定したものとする。上記レーザー光散乱法においては、粉末、懸濁液およびエマルジョン中の粒子の粒度を、ミー(Mie)理論の応用に基づき、レーザービームの回折を使用して測定し得る。そのような装置は、当該技術において‘球相当径’(e.s.d)と称し、所定のe.s.d値よりも小さい粒度を有する粒子の測定と累積容量パーセントのプロットを提供する。平均粒度d<sub>50</sub>は、そのd<sub>50</sub>値よりも小さい球相当径を有する50容量%の粒子が存在する粒子e.s.dのこの方法で測定した値である。d<sub>10</sub>はd<sub>90</sub>も同様に理解されたい。

#### 【0022】

特に断らない限り、各々の場合において、範囲の下限はd<sub>10</sub>値であり、範囲の上限はd<sub>90</sub>

10

20

30

40

50

値である。

コロイド状チタニアの場合、粒度は、透過型電子顕微鏡を使用して測定する。

特に断らない限り、焼結セラミック組成物および特定形状のハニカム構造体中に存在する成分の粒度の測定は、画像分析によって達成し得る。

#### 【0023】

##### セラミック組成物

各実施態様において、上記セラミック組成物、例えば、セラミックハニカム構造体は、下記の成分を含む(質量%基準)：

- ・ 25～60%、または35～60%、または40～60%、または40～55%、または40～50%、または45～55%、または45～50%、または50～55%のチアライト；
- ・ 35～75%、または35～60%、40～60%、または40～55%、または40～50%、または4～55%、または45～50%、または50～55%のムライト；
- ・ 0～8%、または0～5%、または0～3%、または0～2%、または0～1%のジルコニア；
- ・ 0～10%、または0～5%、0～3%、または0～2%、または0～1%のチタン酸ジルコニウム；
- ・ 0～10%、または0～5、または0～3%、または0～2%、または0～1%の非晶質相；
- ・ 0～5%、または0～4%、または0～3%、または0～2%、または0～1%のアルカリ土類金属酸化物；および、
- ・ 0～10%、または0～7%、または0～5%、または0～4%、または0～3%、または0～2%、または0～1%のアルミナ。

#### 【0024】

ある実施態様においては、上記セラミック組成物は、約35～60%のチアライトと約35～60%のムライトを含む。

ある実施態様においては、上記セラミック組成物は、約25～30%のチアライトと65～75質量%のムライトを含む。

#### 【0025】

さらなる実施態様においては、上記セラミック組成物は、40～55%のチアライトと40～55%のムライト、例えば、40～50%のチアライトと45～55%のムライト、または45～55%のチアライトと40～50%のムライト、または40～45%のチアライトと40～55%のムライト、または40～45%のチアライトと40～55%のムライト、または40～45%のチアライトと45～50%のムライト、または40～45%のチアライトと45～50%のムライトを含む。

#### 【0026】

ある実施態様においては、ムライト対チアライトの比は、2：1よりも小さく、例えば、1.8：1よりも小さく、または1.6：1よりも小さく、または約1.5：1以下、または約1.4：1以下、または約1.3：1以下、または約1.2：1以下、または約1.1：1以下、または約1：1以下、または約1：1.2以下である。

#### 【0027】

ある実施態様においては、上記ムライトおよびチアライト鉱物相は、鉱物相の総質量の少なくとも約90%、例えば、鉱物相の総質量の少なくとも約92%、または鉱物相の総質量の少なくとも約94%、または少なくとも約96%、または少なくとも約97%、または少なくとも約98%、または少なくとも約99%を構成する。

#### 【0028】

ある実施態様においては、上記セラミック組成物は、約50質量%よりも少ないチアライト、例えば、約49質量%よりも少ないチアライト、または約48質量%よりも少ないチアライト、または約47質量%よりも少ないチアライト、または約46質量%よりも少ないチアライト、または約45質量%よりも少ないチアライト、または約44質量%よりも少ないチアライト、または約43質量%よりも少ないチアライト、または約42質量%よりも少ないチアライト、または約41質量%よりも少ないチアライト、または約40質量%よりも少ないチアライトを含む。

#### 【0029】

ある実施態様においては、上記セラミック組成物は、少なくとも約0.1質量%のジルコニ

10

20

30

40

50

ア、例えば、少なくとも約0.25質量%のジルコニア、または少なくとも約0.5質量%のジルコニアを含む。さらにまたは選択的に、上記セラミック組成物は、少なくとも約0.1質量%の上記非晶質相、例えば、少なくとも約0.25質量%の上記非晶質相、または少なくとも0.5質量%の上記非晶質相を含み得る。さらにまたは選択的に、上記セラミック組成物は、少なくとも約0.1質量%のアルミナ、例えば、少なくとも約0.25質量%のアルミナ、または少なくとも約0.5質量%のアルミナを含み得る。さらにまたは選択的に、上記セラミック組成物は、少なくとも約0.1質量%のアルカリ土類金属酸化物、例えば、少なくとも約0.25質量%のアルカリ土類金属酸化物を含み得る。さらにまたは選択的に、上記セラミック組成物は、少なくとも約0.1質量%のチタン酸ジルコニウム、例えば、少なくとも約0.25質量%のチタン酸ジルコニウム、または少なくとも約0.5質量%のチタン酸ジルコニウムを含み得る。

10

## 【0030】

ある実施態様においては、上記セラミック組成物は、アルミナ鉱物相および/またはアルミニノケイ酸塩鉱物相、および/またはチタニア鉱物相および/または非晶質相および/またはチタン酸ジルコニウム鉱物相および/またはアルカリ土類金属酸化物鉱物相を実質的に含まない。

存在する場合、アルカリ土類金属酸化物は、酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウムまたはこれらの組合せであり得る。1つの実施態様において、アルカリ土類金属酸化物は、酸化マグネシウムである。

20

## 【0031】

本明細書において使用するとき、“実質的に含まない”なる用語は、特定の化合物または組成物または鉱物相の完全な不存在またはほぼ完全な不存在を称する。例えば、上記セラミック組成物がアルミナを実質的に含んでいないと説明される場合、アルミナは上記セラミック組成物中に存在しないか或いは該組成物中に痕跡量のアルミナしか存在しないかのいずれかである。当業者であれば、痕跡量とは上述したXRD法によって検出可能であり得るが、定量的でもそれ以上でもない量であり、存在していたとしても、上記セラミック組成物またはセラミックハニカム構造体の性質に悪影響を及ぼさないであろうことは理解しているであろう。

## 【0032】

非晶質相は、ガラス状シリカ相を含み、ガラス状シリカ相から本質的になりまたはなり得る。ガラス状シリカ相は、アルミニノケイ酸塩、例えば、アンダルサイトの、ムライト化中の、典型的には約1300と1600の間の焼結温度における分解から形成し得る。

30

## 【0033】

出発材料次第であるが、ジルコニア相は、 $ZrO_2$ であり得、或いは、Tiを含むジルコニア相、例えば、 $Ti_xZr_{1-x}O_2$ （式中、xは、0.1～約0.9であり、例えば、約0.5よりも大きい）であり得る。各実施態様においては、ジルコニア相は、 $ZrO_2$ と $Ti_xZr_{1-x}O_2$ の混合物を含み得る。

## 【0034】

上記セラミック組成物、例えば、セラミックハニカム構造体は、多孔質であって、約30%～約70%の範囲内の多孔度を有する。1つの実施態様においては、上記多孔度は、約35%～約65%、例えば、約40%～約65%、または約35%～約60%、または約40%～約60%である。さらなる実施態様においては、上記多孔度は、約35%～約50%、例えば、約35%～約45%、または約35%～約40%、または約40%～約45%である（鉱物相と孔隙との合計容積基準で算出）。孔隙（例えば、総孔容積）は、Thermo Scientific Mercury Porosimeter - Pascal 140を使用して130度の接触角で測定するような水銀拡散法または等価の結果をもたらす任意の他の測定方法によって測定し得る。

40

## 【0035】

上記の各実施態様のいずれかのセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体は、DIN 51045従う膨張率測定によって800で特定したとき、 $\approx 3.5 \times 10^{-6}$ 以下<sup>-1</sup>の熱膨張係数(CTE)を有し得る。ある実施態様においては、上記CTEは、 $\approx 3.0 \times 10^{-6}$ 以下<sup>-1</sup>、例

50

えば、約 $2.75 \times 10^{-6}$ 以下、または約 $2.5 \times 10^{-6}$ 以下、または約 $2.25 \times 10^{-6}$ 以下以下、または約 $2.0 \times 10^{-6}$ 以下、約 $1.9 \times 10^{-6}$ 以下、または約 $1.8 \times 10^{-6}$ 以下、または約 $1.7 \times 10^{-6}$ 以下、または約 $1.6 \times 10^{-6}$ 以下、または約 $1.5 \times 10^{-6}$ 以下であり得る。典型的には、上記CTEは、約 $0.1 \times 10^{-6}$ よりも高く、例えば、約 $0.5 \times 10^{-6}$ よりも高く、または約 $1.0 \times 10^{-6}$ よりも高くさえある。

#### 【0036】

上記の各実施態様のいずれかのセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体は、ASTM C 1674 - 08 (Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics with Engineered Porosity (Honeycomb Cellular Channels at Ambient Temperature))に従って測定したとき、少なくとも約1.5MPaの破壊係数(MOR)を有し得る。MORは、Test Method A (ASTM C 1674 - 08のセクション1.3.1参照)に従って測定し、上記方法は、使用者規定の試験標本形状による3点曲げ試験であった。上記試験方法においては、使用者規定の矩形形状を有する試験標本を2つの支持体上に静置し、上記2つの外側支持体の中ほどで荷重ローラーによって荷重掛けする。適切な試験標本形状は、試験する特定のハニカム構造体(組成、構造、セルサイズ、機械的性質)に対して、ASTM C 1674 - 08のセクション9.2に提示されているガイドラインを使用して規定する。使用者規定の試験標本形状は、試験が有効な試験データ(重大な壊滅的破壊またはせん断破壊のないゲージ面での破損)をもたらすように選定する。

10

#### 【0037】

ある実施態様においては、上記セラミック組成物は、少なくとも約2.0MPa、例えば、少なくとも約2.5MPa、または少なくとも約3.0MPa、または少なくとも約3.5MPa、または少なくとも約4.0MPaのMORを有する。典型的には、上記MORは、約20MPaよりも低い、例えば、約15MPaよりも低い、または約10MPaよりも低い、または約8MPaよりも低い、または約6MPaよりも低い。

20

#### 【0038】

上記の各実施態様のいずれかのセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体は、DIN EN 843 - 2 : 2007に従って測定したとき、少なくとも約5GPaのヤング率を有し得る。ある実施態様においては、上記ヤング率は、約5GPaと約25GPaの間、例えば、約22GPa以下、または約20GPa以下、または約18GPa以下、または約16GPa以下、または約14GPa以下、または約12GPa以下、または約10GPa以下であり得る。

30

#### 【0039】

上記の各実施態様のいずれかのセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体は、それら組成物または構造体のMOR対CTEの比に関して特徴を有し得る。この比は、セラミック材料の熱機械的挙動を比較するのに使用し得る。この比は、MORの数値(Paでの)をCTEの数値(逆数での)で除することによって算出する。例えば、3.0MPa(即ち、 $3 \times 10^6$ Pa)のMORと $2.75 \times 10^{-6}$ のCTEを有するセラミック組成物は、 $1.09 \times 10^{12}$ Pa. のMOR/CTEを有する。ある実施態様においては、上記セラミック組成物は、CTEが約 $3.5 \times 10^{-6}$ 以下であることを条件として、約 $6.0 \times 10^{11}$ Pa. よりも高い、例えば、約 $9.0 \times 10^{11}$ Pa. よりも高い、例えば、約 $1.1 \times 10^{12}$ Pa. よりも高い、または約 $1.3 \times 10^{12}$ Pa. よりも高い、または約 $1.5 \times 10^{12}$ Pa. よりも高い、または約 $1.7 \times 10^{12}$ Pa. よりも高い、または約 $1.9 \times 10^{12}$ Pa. よりも高いMOR/CTEの比を有する。

40

#### 【0040】

上記の各実施態様のいずれかのセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体は、[MOR/(CTE × ヤング率)]であるR1\*と表示した係数に関して特徴を有し得る。この係数は、当業者が一般的に使用している。ある実施態様においては、上記セラミック組成物またはハニカム構造体は、少なくとも約30、例えば、少なくとも約45、または少なくとも約60、または少なくとも約75、または少なくとも約90、または少なくとも約105、または少なくとも約130、または少なくとも約150、または少なくとも約175のR1\*を有する。典型的には、R1\*は、約500よりも低く、または約350よりも低く、または約250よりも低く、または約230よりも低く、または約210よりも低い。

50

## 【0041】

上記チアライト相の存在は、上記セラミック構造体の熱ショック耐性を改良している。さらに、上記チアライト相は、1350 よりも高い温度において安定化されている(チアライト自体は、そのような温度においては通常不安定であることが知られている)。したがって、セラミック構造体中の比較的低量のチアライトにもかかわらず、上記セラミック構造体は、ディーゼル粒子フィルター用途において使用するのに適する熱機械特性を示している。この知見は、当該技術における通常の見識に反している。

## 【0042】

1つの実施態様においては、上記セラミック組成物またはセラミックハニカム構造体中の鉄の量は、 $Fe_2O_3$ として測定して、5質量%未満であり、例えば、約2質量%未満、または例えば約1質量%未満、または例えば約0.75質量%未満、または例えば約0.50質量%未満、または例えば約0.25質量%未満であり得る。上記構造体は、例えば本質的に鉄を含まない出発材料を使用することによって達成し得るように、本質的に鉄を含み得ない。 $Fe_2O_3$ として測定した鉄含有量は、XRFによって測定し得る。

10

## 【0043】

1つの実施態様においては、ストロンチウムの量は、 $SrO$ として測定して、約2質量%未満、例えば約1質量%未満、または例えば約0.75質量%未満、または例えば約0.50質量%未満、または例えば約0.25質量%未満である。上記構造体は、例えば本質的にストロンチウムを含まない出発材料を使用することによって達成し得るように、本質的にストロンチウムを含み得ない。 $SrO_2$ として測定したストロンチウム含有量は、XRFによって測定し得る。

20

## 【0044】

1つの実施態様においては、クロムの量は、 $Cr_2O_3$ として測定して、約2質量%未満、例えば約1質量%未満、または例えば約0.75質量%未満、または例えば約0.50質量%未満、または例えば約0.25質量%未満である。上記構造体は、例えば本質的にクロムを含まない出発材料を使用することによって達成し得るように、本質的にクロムを含み得ない。 $Cr_2O_3$ として測定したクロム含有量は、XRFによって測定し得る。

20

## 【0045】

1つの実施態様においては、タンゲステンの量は、 $W_2O_3$ として測定して、約2質量%未満、例えば約1質量%未満、または例えば約0.75質量%未満、または例えば約0.50質量%未満、または例えば約0.25質量%未満である。上記構造体は、例えば本質的にタンゲステンを含まない出発材料を使用することによって達成し得るように、本質的にタンゲステンを含み得ない。 $W_2O_3$ として測定したタンゲステン含有量は、XRFによって測定し得る。

30

## 【0046】

1つの実施態様においては、イットリアの量は、 $Y_2O_3$ として測定して、約2.5質量%未満、例えば約2.0質量%未満、例えば約1.5質量%未満、例えば約1質量%未満、または例えば約0.50質量%未満、例えば、約0.3~0.4質量%の範囲内である。存在するイットリアは、いずれの場合も、各実施態様においてジルコニア源として使用し得るイットリア安定化ジルコニアに由来し得る。上記構造体は、例えば本質的にイットリアを含まない出発材料を使用することによって達成し得るように、本質的にイットリアを含み得ない。 $Y_2O_3$ として測定したイットリア含有量は、XRFによって測定し得る。

40

## 【0047】

1つの実施態様においては、希土類金属類の量は、 $Ln_2O_3$  ( $Ln$ は、ランタニド元素La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの任意の1種以上を示す)として測定して、約2質量%未満、例えば約1質量%未満、または例えば約0.75質量%未満、または例えば約0.50質量%未満、または例えば約0.25質量%未満である。上記構造体は、例えば本質的に希土類金属を含まない出発材料を使用することによって達成し得るように、本質的に希土類金属を含み得ない。 $Ln_2O_3$ として測定した希土類含有量は、XRFによって測定し得る。

## 【0048】

上記セラミック組成物、例えば、セラミックハニカム構造体は、以下で説明するように

50

、セラミックプレカーサー組成物を焼結することによって形成する。

#### セラミックプレカーサー組成物

特に断らない限り、以下で質量% [wt. % (または ‘weight %’ または ‘% by weight’) ]で表す量は、上記セラミックプレカーサー組成物の各々における無機鉱質成分の総質量に基づく、即ち、溶媒(例えば、水)、バインダー、補助剤、細孔形成剤および任意の他の非無機鉱質成分を除く。

#### 【0049】

本発明において原材料として使用するのに適する固形鉱質化合物(アルミニノケイ酸塩、アルミナ、チタニア、チアライト、ムライト、シャモット等)は、粉末、懸濁液、分散液等の形で使用し得る。相応する調製物は、商業的に入手可能であって、当業者にとって既知である。例えば、本発明において適する粒度範囲を有する粉末アンダルサイトは、商品名Kerphalite (Damrec社)として商業的に入手可能であり；粉末アルミナおよびアルミナ分散液は、Evonik GmbH社またはNabaltec社から入手し得；粉末チタニアおよびチタニア分散液は、Cristal Global社から入手し得る。

10

#### 【0050】

本発明の第3の局面によれば、上記セラミックプレカーサー組成物は、下記の成分(質量%)を含む：

- ・ 20～55%、または20～45%、または20～40%、または25～40%、または30～50%、または25～35%、または30～40%、または40～50%、または35～45%のアルミニノケイ酸塩；
- ・ 15～35%、または20～30%、または22～27%のチタニア；
- ・ 25～45%、または30～45%、または35～40%、または30～40%、35～45%、または37～45%、または40～45%のアルミナ；
- ・ 0～5%、または0.5～4%、または1～4%、または1～3%、または1～2%、2～3%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；
- ・ 0～15%、または0.5～10%、または0.5～4%、または1～4%、または1～3%、または1～2%、2～3のジルコニア。

20

#### 【0051】

さらなる実施態様においては、上記セラミックプレカーサー組成物は、下記の成分(質量%)を含む：

- ・ 28～50%、または30～50%、または28～40%のアルミニノケイ酸塩；および/または、
- ・ 20～30%、または22～27%のチタニア；および/または、
- ・ 38～45または40～45%のアルミナ；および/または、
- ・ 1～3%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および/または、
- ・ 1～4%のジルコニア。

30

#### 【0052】

各実施態様においては、アルミニノケイ酸塩、チタニア、アルミナおよび存在する場合のジルコニアの相対量は、上記セラミックプレカーサー組成物を、例えば、約1400よりも高いまたは約1500よりも高い適切な温度で焼結するときに、本発明の第1局面および第2局面に従うセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体が得られるように選定する。特に有利な実施態様においては、上記セラミックプレカーサー組成物のチアライト形成およびムライト形成用成分の相対量は、上記セラミックプレカーサー組成物を、例えば、約1400よりも高い、または約1500よりも高い、または1550およびこれより高い適切な温度で焼結するときに、得られるセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体が、40～55%のチアライトと40～55%のムライト、例えば、40～50%のチアライトと45～55%のムライト、または45～55%のチアライトと40～50%のムライト、または40～45%のチアライトと45～55%のムライト、または40～45%のチアライトと40～50%のムライト、または40～45%のチアライトと45～55%のムライト、または40～45%のチアライトと45～50%のムライトを含むように選定する(上記セラミック組成物またはハニカム構造体中の鉱物相の総質量基準で算出)。

40

50

## 【0053】

アルミニノケイ酸塩は、アンダルサイト、カイヤナイト、シリマナイト、ムライト、モロカイト、カオリンのような含水カンダイト(kandite)クレー、ハロイサイトもしくは球状クレー、またはメタカオリンまたは完全焼成カオリンのような無水(焼成)カンダイトクレーの1種以上から選択し得る。さらなる実施態様においては、アルミニノケイ酸塩は、アンダルサイトおよびカオリンの1種以上から選択する。さらなる実施態様においては、アルミニノケイ酸塩は、アンダルサイトである。

## 【0054】

さらなる実施態様においては、アルミニノケイ酸塩、例えば、アンダルサイトは、上記セラミックプレカーサー組成物中に、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ と $55\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $0.1\text{ }\mu\text{m}$ と $80\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $10\text{ }\mu\text{m}$ と $55\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $10\text{ }\mu\text{m}$ と $75\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $15\text{ }\mu\text{m}$ と $55\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $15\text{ }\mu\text{m}$ と $75\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $20\text{ }\mu\text{m}$ と $55\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $20\text{ }\mu\text{m}$ と $75\text{ }\mu\text{m}$ の間の範囲内の粒度で存在する粒子の形で存在する。さらなる実施例においては、アルミニノケイ酸塩、例えば、アンダルサイトは、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ と $125\text{ }\mu\text{m}$ 、または $0.1\text{ }\mu\text{m}$ と $100\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $0.1\text{ }\mu\text{m}$ と $75\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $25\text{ }\mu\text{m}$ と $100\text{ }\mu\text{m}$ の間、または $25\text{ }\mu\text{m}$ と $75\text{ }\mu\text{m}$ の間の範囲内の粒度を有する粒子の形にある。

チタニアは、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの1種以上から選択し得る。

## 【0055】

ジルコニアは、 $\text{ZrO}_2$ および $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (上述したような)の1種以上から選択し得る。本発明者等は、驚くべきことに、上記セラミックプレカーサー組成物中のジルコニアの内包が焼結セラミック組成物の加工特性および熱機械的性質に有利な効果を有し得ることを見出している。例えば、比較的小量、例えば、2質量%未満の $\text{ZrO}_2$ の存在は、焼結中のムライト化過程(一次および二次)を速め得る。従って、 $\text{ZrO}_2$ の内包によって、最終焼結セラミックのアルミナ含有量は、減少させることができ、この内包は、焼結セラミックのCTEを低下させるのに有利な効果を有する。換言すれば、 $\text{ZrO}_2$ の存在は、アルミナの反応性を増進させるようである。さらに $\text{ZrO}_2$ の内包は、一次および二次ムライト化を低めの反応温度において促進させ得る。

## 【0056】

各実施態様においては、アルミナは、溶融アルミナ(例えば、コランダム)、焼結アルミナ、焼成アルミナ、反応性または半反応性アルミナ、およびボーキサイトの1種以上から選択する。

## 【0057】

さらなる実施態様においては、アルミナは、 $0.1\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1\sim75\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1\sim50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1\sim25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1\sim1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、または $0.3\sim0.6\text{ }\mu\text{m}$ の粒度を有する粒子の形で存在する。さらなる実施態様においては、アルミナは、コロイド状/ナノメートル溶液の形で使用する。

## 【0058】

アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、チタニア( $\text{TiO}_2$ )およびジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )の使用を含む上記実施態様の全てにおいて、そのアルミナ、チタニアおよび/またはジルコニアを、部分的にまたは全体的に、アルミナ、チタニアおよび/またはジルコニアプレカーサー化合物で置換え得る。“アルミナプレカーサー化合物”なる用語によつては、アルミニウム(Al)および酸素(O)に対して1種以上の追加の成分を含み、これらの追加の成分がそのアルミナプレカーサー化合物を焼結条件に供している間に除去され、そして、これらの追加成分は焼結条件下では揮発性であるそのような化合物を理解されたい。従つて、アルミナプレカーサー化合物は $\text{Al}_2\text{O}_3$ と異なる全体式を有し得るもの、式 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を有する成分(またはさらなる固体相を含むその反応生成物)のみが焼結後に残される。従つて、本発明に従う押出可能な混合物または生ハニカム構造体(未焼結ハニカム構造体)中に存在するアルミナプレカーサー化合物の量は、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の特定の等価物を表すために容易に再算出し得る。用語“チタニアプレカーサー化合物”および“ジルコニアプレカーサー化合物”も、同様

10

20

30

40

50

に理解すべきである。

【0059】

アルミナプレカーサー化合物の例としては、限定するものではないが、リン酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムのようなアルミニウム塩、またはベーマイト( $\text{AlO(OH)}$ )およびギブサイト( $\text{Al(OH)}_3$ )のような水酸化アルミニウムがある。これらの化合物中に存在するさらなる水素および酸素成分は、焼結中に、水の形で放出される。通常、アルミナプレカーサー化合物は、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )自体よりも、焼結条件下に生じる固相反応において反応性である。さらにまた、上記アルミナプレカーサー化合物の幾つかは、極めて細かい粒度を有する調製物において入手し得、これらも焼結条件下での粒子の反応性の上昇をもたらす。

10

【0060】

アルミノケイ酸塩および(一部の)アルミナは、本発明の第3局面のセラミックプレカーサー組成物の主要ムライト形成性成分である。一次ムライト化中に、アルミノケイ酸塩は分解し、ムライトが生成する。二次ムライト化においては、アルミノケイ酸塩からの過剰のシリカがあり得る残存アルミナと反応して、さらにムライトを生成する。後述するように、上記セラミックプレカーサー組成物は、例えば約1550と約1600の間の適切な高温に焼結して、実質的に全てのアルミノケイ酸塩およびアルミナが一次および二次ムライト化段階において消費されてしまうようにし得る。

【0061】

アルミナおよびチタニアは、本発明の第3局面のセラミックプレカーサー組成物の主要チアライト形成性成分である。ある実施態様においては、アルミナは、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1 \sim 75 \mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、または $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の粒度を有する粒子の形で存在する。さらなる実施態様においては、アルミナは、コロイド状/ナノメートル溶液の形で使用する。さらなる実施態様においては、チタニアは、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内、または $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、または $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、または $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ 、または $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の粒度を有する粒子の形で存在する。さらなる実施態様においては、チタニアは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、または $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 、または $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内の粒度を有する粒子の形で存在する。さらなる実施態様においては、チタニアは、コロイド状/ナノメートル溶液の形で使用する。コロイド状チタニアを使用する場合、このチタニアは、非コロイド形のチタニア、例えば、 $1 \mu\text{m}$ よりも小さい $d_{50}$ 、例えば、 $0.5 \mu\text{m}$ よりも小さい $d_{50}$ を有するチタニアと一緒に使用し得る。さらなる実施態様においては、チタニア粒子の粒度は、アルミナ粒子の粒度よりも大きい。さらなる実施態様においては、上記セラミックプレカーサー組成物中のアルミナの量は、チタニアの量よりも多い。

20

【0062】

上記セラミックプレカーサー組成物の上記各成分は異なる粒度範囲を有し得るので、上記セラミックプレカーサー組成物は、二峰性または多峰性粒度分布を有し得る。他の実施態様においては、各成分の粒度範囲は、上記セラミックプレカーサー組成物が単峰性粒度分布を有するように選定する。さらなる実施態様においては、上記セラミックプレカーサー組成物は、成形工程(例えば、押出加工)の前に、例えばミリングまたは篩分けによる粒度選別工程に供して混合物粒度分布を均質化し得る、例えば、ミリングに供して単峰性粒度分布を有するセラミックプレカーサー組成物を得ることができる。

30

【0063】

ある実施態様においては、上記セラミックプレカーサー組成物は、所定量のアルカリ土類金属酸化物もしくはアルカリ土類金属酸化物プレカーサーまたはこれらの組合せを含む。アルカリ土類金属酸化物は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、またはこれらの組合せであり得る。アルカリ土類金属酸化物プレカーサーは、アルカリ土類金属塩、例えば、アルカリ土類金属の硫化物、硫酸塩、塩化物、硝酸塩または炭酸塩であり得、そのアルカリ土類金属は、マグネシウム、ストロンチウム、カルシウム、バリウムま

40

50

たはこれらの組合せであり得る。ある実施態様においては、アルカリ土類金属酸化物プレカーサーは、アルカリ土類金属炭酸塩であって、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムまたはこれらの混合物であり得る。各実施態様においては、上記炭酸塩は、炭酸マグネシウムもしくはカルシウム、またはこれらの組合せである。有利な実施態様においては、上記炭酸塩は、炭酸マグネシウムである。アルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー、例えば、炭酸マグネシウムの量は、上記セラミックプレカーサー組成物の総質量を基準として、約1~4質量%であり得る。本発明者等は、驚くべきことに、アルカリ土類金属酸化物または酸化物プレカーサー、特に、炭酸マグネシウムの内包が加工特性に対して有利な効果を有しえることを見出している。さらに、上記セラミック組成物中でのアルカリ土類金属酸化物、例えば、酸化マグネシウムの形成または内包は、焼結セラミック組成物の熱機械的性質に対して有利な効果を有し得る。例えば、炭酸マグネシウムの存在は、炭酸マグネシウムを含有していないセラミックプレカーサー組成物と比較して低温度での高密度化を促進させ得る。さらに、焼結中の酸化マグネシウムの存在または形成は、焼結セラミック組成物のCTEの低下をもたらし得る。

10

## 【0064】

本発明の第4の局面によれば、上記セラミックプレカーサー組成物は、下記の成分(質量%)を含む：

- ・ 20~55%、または30~50%、または20~40%、または25~40%、または25~35%、または30~40%、または40~50%、または35~45%のアルミニノケイ酸塩；
- ・ 45~75%、または50~75%、または50~70%、または50~60%、または5~55%、または55~75%、または60~75%、または60~70%、または60~65%、または62~67%、または65~75%、または65~70%のチアライトおよびムライト含有シャモット；
- ・ 20%までの、または5~20%のアルミナ、または5~15%、10~20%、または5~10%、または6~12%のアルミナ；
- ・ 0~5%、または0.5~4%、または1~4%、または1~3%、または1~2%、2~3%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および、
- ・ 0~15%、または0.5~10%、または0.5~4%、または1~4%、または1~3%、または1~2%、2~3のジルコニア。

20

## 【0065】

30

各実施態様においては、アルミニノケイ酸塩とチアライト/ムライト含有シャモットの相対量は、上記セラミックプレカーサー組成物を、例えば、約1400よりも高いまたは約1500よりも高い適切な温度で焼結するときに、本発明の第1局面および第2局面に従うセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体が得られるように選定する。特に有利な実施態様においては、アルミニノケイ酸塩とチアライト/ムライト含有シャモットの相対量は、上記セラミックプレカーサー組成物を、例えば、約1500よりも高い、または1550およびこれより高い適切な温度で焼結するときに、得られるセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体が、40~55%のチアライトと40~55%のムライト、例えば、40~50%のチアライトと45~55%のムライト、または45~55%のチアライトと40~50%のムライト、または40~45%のチアライトと40~55%のムライト、または40~45%のチアライトと40~50%のムライト、または40~45%のチアライトと45~55%のムライト、または40~45%のチアライトと45~50%のムライトを含むように選定する。

40

## 【0066】

ある実施態様においては、ムライト対チアライトの比は、2:1よりも小さく、例えば、1.8:1よりも小さく、または1.6:1よりも小さく、または約1.5:1以下、または約1.4:1以下、または約1.3:1以下、または約1.2:1以下、または約1.1:1以下、または約1:1以下、または約1:1.2以下である。

## 【0067】

ある実施態様においては、上記ムライトおよびチアライト鉱物相は、上記鉱物相の総質量の少なくとも約80%、例えば、上記鉱物相の総質量の少なくとも約85%、または上記鉱物

50

相の総質量の少なくとも約90%、または上記鉱物相の総質量の少なくとも約92%、上記鉱物相の総質量の少なくとも約94%、または少なくとも約96%、または少なくとも約97%、または少なくとも約98%、または少なくとも約99%を構成する。

#### 【0068】

ある実施態様においては、上記チアライト/ムライト含有シャモットの少なくとも約80質量%(上記チアライト/ムライト含有シャモット中の鉱物相の総質量基準で算出)がチアライトおよびムライト鉱物相である、例えば、上記チアライト/ムライト含有シャモットの少なくとも約85質量%、または少なくとも約90質量%、または少なくとも約92%、総質量の少なくとも約94%、少なくとも約95質量%、または少なくとも約96%、または少なくとも約97%、または少なくとも約98%がチアライトおよびムライト鉱物相である。これらの実施態様においては、チアライト対ムライトの比は、約1:1～約3:1の範囲であり得る。10

#### 【0069】

上記チアライト/ムライト含有シャモットの鉱物相組成は、上述した定性XRD法に従って測定し得る。

典型的には、上記チアライト/ムライト含有シャモットのアルミナ含有量は、約5質量%未満、例えば、約4質量%以下、約3質量%以下、約2質量%以下、約1質量%以下である。ある実施態様においては、上記チアライト/ムライト含有シャモットは、アルミナを実質的に含まない。他の実施態様においては、上記チアライト/ムライト含有シャモットは、少なくとも約0.1質量%のアルミナ、例えば、少なくとも約0.5質量%のアルミナを含む。上記チアライト/ムライト含有シャモットがアルミナを含む場合、このアルミナは、上記セラミックプレカーサー組成物の焼結中に、例えば、二次ムライト化工程において消費され得る(アルミニノケイ酸塩からのあり得る過剰のシリカとの反応による)。20

#### 【0070】

上記チアライト/ムライト含有シャモットは、DIN 51045に従う膨張率測定法によって測定したとき、 $\approx 3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ よりも低いCTEを有し得る。ある実施態様においては、上記CTEは、 $\approx 2.50 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ 以下、例えば、 $\approx 2.0 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ 以下、または $\approx 1.75 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ 以下、または $\approx 1.5 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ 以下である。

#### 【0071】

上記チアライト/ムライト含有シャモットは、原材料混合物を適切な量と適切な温度で焼結することによって製造し得る。当業者であれば、適切な原材料、量および焼結温度は、上記チアライト/ムライト含有シャモットの所望の組成に応じて、決定し得るであろう。適切な原材料としては、アルミニノケイ酸塩(上述したタイプのような)、アルミナ(上述したタイプのような)およびチタニア(上述したタイプのような)がある。アルミニノケイ酸塩の量は、上記無機鉱質原材料の総質量に基づき、約10～30質量%の範囲内、例えば、約15～25質量%または18～22質量%の範囲内であり得る。アルミナの量は、上記無機鉱質原材料の総質量に基づき、約35～55質量%の範囲内、例えば、約35～55質量%、または約40～50質量%または40～45質量%の範囲内であり得る。チタニア(またはチタニアプレカーサー)の量は、約25～40質量%の範囲内、例えば、約25～35質量%または約30～35質量%であり得る。上記原材料混合物は、焼結するのに適する小量のさらなる材料、例えば、ジルコニアを含み得る。上記原材料は、典型的には、通常の混合手段を使用して、適切な量の水および必要に応じてのバインダーおよび/または補助剤成分(以下で説明するような)と混合する。混合した後、混合物を、典型的には乾燥させ、必要に応じて脱バインダー工程において加熱し、必要に応じて粉碎し、その後、典型的には約1500より高く、または約1550よりも高く、または約1600までの適切な温度で焼結する。焼結シャモット材料は、ミリング工程、例えば、ジェットミリングに供して粒度分布を改変し、例えば、単峰性粒度分布を得ることができる。例えば、上記で焼結したチアライト/ムライト含有シャモットをミリングして、約2 μmから約30 μmまで、例えば、約5 μmから約25 μmまでの範囲のd<sub>50</sub>を有するシャモットを得ることができる。30

#### 【0072】

本発明の第4局面のセラミックプレカーサー組成物において使用するに当っては、同じ

10

20

30

40

50

鉱物相組成であるが異なる粒度分布を有するチアライト/ムライトシャモットを組合せて使用してもよい。例えば、比較的微細な粒度分布を有するチアライト/ムライトシャモット(一定組成の)を比較的粗い粒度分布を有するチアライト/ムライトシャモット(同じ一定組成の)と組合せて使用し得る。さらに、各々が異なる粒度分布を有するチアライト/ムライトシャモット(一定組成の)とアルミニノケイ酸塩との種々の組合せも、本発明の第4局面のセラミックプレカーサー組成物において使用し得る。この組合せは、二峰性または多峰性粒度分布を有することを特徴とするセラミックプレカーサー組成物をもたらし得る。また、上記チアライト/ムライト含有シャモットとアルミニノケイ酸塩の粒度分布は、上記セラミックプレカーサー組成物粒度分布が単峰性粒度分布を有することを特徴とするように選定し得る。

10

## 【0073】

本発明の第4局面のセラミックプレカーサー組成物において使用することのできるアルミニノケイ酸塩、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびアルカリ土類金属炭酸塩のタイプ、形状(即ち、粒度)および量は、本発明の第3局面のセラミックプレカーサー組成物に関連して上記で説明したものと同じである。

## 【0074】

さらなる実施態様においては、本発明のセラミックプレカーサー組成物は、いずれも、グラファイト成分を含む。グラファイトは、約55%(無機鉱質成分の総質量基準)までの、例えば、約1～約40%、または約1～25質量%、または約5～20質量%、または約5～15質量%、または約5～10質量%、または約10～20質量%、または約10～15質量%の量で存在し得る。グラファイト材料は、その粒子が200μmよりも小さい、または150μmよりも小さい、または100μmよりも小さい粒度を有する粒状形で使用し得る。もう1つの実施態様においては、上記グラファイト粒子は、0μmと100μmの間、または5μmと50μmの間、または7μmと30μmの間、または20μmと30μmの間の中央値粒径( $d_{50}$ )を有する。グラファイトは、後述するように、細孔形成剤として含まれ得る。

20

## 【0075】

第5局面によれば、セラミックプレカーサー組成物は、前以って調製したムライト、例えば、ムライト含有シャモットと、チアライト形成性プレカーサー、即ち、チタニアおよびアルミナと、さらに、任意構成成分としての1種以上のアルミニノケイ酸塩、ジルコニアおよびアルカリ土類金属炭酸塩とを含む。1つの実施態様においては、上記前以って調製したムライトは、ムライト含有シャモット、例えば、少なくとも約90質量%のムライト、または少なくとも約95質量%のムライト、または少なくとも約99質量%のムライトを含むあるいは100質量%のムライトから本質的になるシャモットである。

30

## 【0076】

従って、本発明の第5局面によれば、セラミックプレカーサー組成物は、下記の成分(質量%)を含む：

- ・約30～60%、または35～60%、または40～60%、または35～55%、または40～55%、または45～55%、または47～52%のムライト、例えば、ムライト含有シャモット；
- ・約15～30%、または20～30%、または18～25%、または20～25のチタニアまたはチタニアプレカーサー；
- ・約15～35%、または20～35%、または20～30%、または22～30%、または22～28%のアルミナ；
- ・0～5%、または0.2～4%、または0.5～3%、または0.5～2%、または0.1～1%、または0.2～1%、または0.5～1%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および、
- ・0～15%、または0.2～10、または0.2～4、または0.5～3、または0.5～2%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

40

## 【0077】

本発明の第5局面のある実施態様においては、セラミックプレカーサー組成物は、下記の成分(質量%)を含む：

50

- ・約40質量%～約60質量%のムライト、例えば、ムライト含有シャモット；および/または、
- ・約15質量%～約25質量%のチタニアおよび/またはチタニアプレカーサー；および/または、
- ・約20質量%～約35質量%のアルミナ；
- ・0質量%または約0.5質量%～約2質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および、
- ・約0.5質量%～約3質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

#### 【0078】

一般に、チタニアの量は、例えば約1400 よりも高いまたは1500 よりも高い適切な温度で焼結したときに、チタニアおよびアルミナ(およびムライト含有シャモット中に存在し得るさらなるアルミナ)が、焼結後に得られるセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体の約25質量%～約60質量%、例えば、約35質量%～約60質量%を構成するチアライト鉱物相を形成するような量である。当業者であれば、適切な原材料、量および焼結温度は、上記ムライト含有シャモットの所望の組成に応じて、決定し得るであろう。適切な原材料としては、アルミニノケイ酸塩(上述したタイプのような)、アルミナ(上述したタイプのような)、チタニア(上述したタイプのような)、ジルコニア(上述したタイプのような)およびアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー(上述したタイプのような)がある。

#### 【0079】

各実施態様においては、ムライト、例えば、ムライト含有シャモットと、チタニアおよびアルミナと、さらに、任意構成成分としてのアルミニノケイ酸塩、ジルコニアおよびアルカリ土類金属炭酸塩の相対量は、上記セラミックプレカーサー組成物を、例えば、約1400 よりも高いまたは約1500 よりも高い適切な温度で焼結するときに、本発明の第1局面および第2局面に従うセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体が得られるように選定する。特に有利な実施態様においては、ムライト、例えば、ムライト含有シャモット、チタニアおよびアルミナの相対量は、上記セラミックプレカーサー組成物を、例えば、約1400 よりも高い、または約1500 よりも高い、または1550 よりも高い適切な温度で焼結するときに、得られるセラミック組成物またはセラミックハニカム構造体が、40～55%のチアライトと40～55%のムライト、例えば、40～50%のチアライトと45～55%のムライト、または45～55%のチアライトと40～50%のムライト、または40～45%のチアライトと40～55%のムライト、または40～45%のチアライトと40～50%のムライト、または40～45%のチアライトと45～55%のムライト、または40～45%のチアライトと45～50%のムライトを含むように選定する。

#### 【0080】

本発明の第5局面のある実施態様においては、チタニアは、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトおよびチタニアプレカーサー化合物の1種以上から選択する。さらに、アルミナは、溶融アルミナ(例えば、コランダム)、焼結アルミナ、焼成アルミナ、反応性または半反応性アルミナ、およびボーキサイトの1種以上から選択する。さらに、存在するとき、アルカリ土類金属酸化物プレカーサーは、炭酸マグネシウムである。

#### 【0081】

本発明において使用することのできる結合剤および補助剤は、全て、当業者にとって既知の種々の起源から商業的に入手可能である。

結合剤の機能は、加熱または焼結前の加工工程における生ハニカム構造体の十分な機械的安定性をもたらすことである。さらなる補助剤は、原材料、即ち、セラミックプレカーサー組成物に押出工程の有利な性質を付与することである(例えば、可塑剤、流動促進剤、潤滑剤等)。

#### 【0082】

各実施態様において、上記セラミックプレカーサー組成物(または押出可能混合物または該混合物から形成した生ハニカム構造体)は、メチルセルロース、ヒドロキシメチルプ

10

20

30

40

50

ロピルセルロース、ポリビニルブチラール、乳化アクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、澱粉、シリコンバインダー、ポリアクリレート、ケイ酸塩、ポリエチレンイミン、リグノスルホネートおよびアルギネートからなる群から選ばれる1種以上の結合剤を含む。

#### 【0083】

さらなる実施態様においては、上記セラミックプレカーサー組成物(または押出可能な混合物またはそれから成形した生ハニカム構造体)は、1種以上の無機バインダーを含む。適切な無機バインダーは、限定するものではないが、1種以上のベントナイト、リン酸アルミニウム、ベーマイト、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸ホウ素またはこれらの混合物を含む群から選択し得る。

10

#### 【0084】

結合剤は、約0.5%と約20%、例えば、約0.5%と約15%の間、または約2%と約9%の間の合計量で存在し得る(上記セラミックプレカーサー組成物または押出可能な混合物または生ハニカム構造体中の無機鉱質成分の総質量基準)。

#### 【0085】

さらなる実施態様においては、上記セラミックプレカーサー組成物(または押出可能な混合物またはそれから成形した生ハニカム構造体)はポリエチレングリコール(PEG)、グリセリン、エチレングリコール、フタル酸オクチル、ステアリン酸アンモニウム、ワックスエマルジョン、オレイン酸、マンハッタン魚油、ステアリン酸、ワックス、パルミチン酸、リノール酸、ミリスチン酸およびラウリン酸からなる群から選ばれる1種以上の補助剤(例えば、可塑剤および潤滑剤)を含む。

20

#### 【0086】

補助剤は、約0.5%と約40%の間、例えば、約0.5%～約30%の、または約0.5%と約25%の間、または約0.5%と約15%の間、または約2%と約9%の間の合計量で存在し得る(上記セラミックプレカーサー組成物または押出可能な混合物または生ハニカム構造体中の無機鉱質成分の総質量基準)。

#### 【0087】

本発明の第3、第4および第5局面のセラミックプレカーサー組成物の各々は、溶媒と混合し得る。溶媒は、有機または水性液体媒体であり得る。ある実施態様においては、溶媒は水である。溶媒、例えば、水は、上記セラミックプレカーサー組成物中の無機鉱質成分の総質量基準で、約1～55質量%、例えば、約5～約40質量%、または約10～約35質量%、または約15～約30質量%、または約20～約30質量%、または約22～約28質量%の範囲の量で存在し得る。

30

#### 【0088】

本発明の第3、第4および第5局面のセラミックプレカーサー組成物の各々は、さらに、所定量の細孔形成剤も含み得る。細孔形成剤は、任意の化学存在物であって、この存在物は、上記セラミックプレカーサー組成物に含まれたとき、上記セラミックプレカーサー組成物を焼結することによって形成されたセラミック組成物内での多孔性の創出を誘発あるいは促進する。適切な細孔形成剤としては、グラファイト(上述したような)または他の形態の炭素、セルロースおよびセルロース誘導体、澱粉、有機ポリマーおよびこれらの混合物がある。細孔形成剤は、上記セラミックプレカーサー組成物中の無機鉱質成分の総質量基準で、約1質量%～70質量%、例えば、約1～約60質量%、または約1～約50質量%、または約1～約40質量%、または約1～約30質量%、または約2～約25質量%、または約2～約20質量%、または約2～約15質量%、または約4～約12質量%、または約4～約10質量%、または約5～約8質量%の範囲の量で存在し得る。

40

#### 【0089】

##### 製造方法

各鉱質化合物からの押出可能な混合物、即ち、上記セラミックプレカーサー組成物(必要に応じて、結合剤(1種以上)、無機バインダー(1種以上)および/または補助剤(1種以上)と一緒に)の製造は、当該技術において既知の方法および技法に従って実施する。例え

50

ば、上記セラミックプレカーサー組成物の各成分を、通常の混練装置内で、適切な量の必要に応じての適切な液相(通常は水)の添加によって混合して、押出加工に適するスラリーまたはペーストとする。さらに、当該技術において既知のハニカム構造体の押出加工用の通常の押出装置(例えば、スクリュー押出機のような)およびダイを使用し得る。当該技術論の要約は、W. Kollenberg (編集.)のテキストブック: Technische Keramik, Vulkan-Verlag, Essen, Germany, 2004に示されている; この文献は、参考として本明細書に取入れる。

#### 【0090】

生ハニカム構造体の直径は、所望のサイズと形状を有する押出機ダイを選定することによって決定し得る。押し出し後、押出塊を適切な長さの部片に切断し、所望型式の生ハニカム構造体を得る。この工程用の適切な切断手段(ワイヤーカッターのような)は、当業者にとって既知である。

10

#### 【0091】

押出加工生ハニカム構造体は、焼結前に、当該技術において既知の方法(例えば、マイクロ波乾燥、熱風乾燥)に従って乾燥させ得る。また、乾燥工程は、上記生ハニカム構造体を、周囲空気の湿度を段階的方法で低下させると同時に温度を相応に上昇させている気候室内で、制御した湿度を有する大気に20 と90 の間の範囲内の所定の温度で長時間に亘って曝すことによっても実施し得る。例えば、本発明の生ハニカム構造体用の1つの乾燥プログラムは、下記のとおりである:

20

- ・約70%よりも高い相対空気湿度を室温で2日間維持する;
- ・約60%よりも高い相対空気湿度を50 で3時間維持する;
- ・約50%よりも高い相対空気湿度を75 で3時間維持する; そして、
- ・約50%よりも低い相対空気湿度を85 で12時間維持する。

#### 【0092】

その後、乾燥生ハニカム構造体を、セラミック材料製造用の通常のオープンまたはキルン内で加熱する。一般に、加熱物体を所定温度に供するのに適する任意のオープンまたはキルンが本発明の方法においても適している。

30

#### 【0093】

上記生ハニカム構造体が有機バインダー化合物および/または有機補助剤を含む場合、上記構造体を、上記構造体を最終の焼結温度に加熱する前に、200 と400 の間、例えば、約200 と300 の間の範囲内の温度に加熱し、この温度を、有機バインダーおよび補助剤化合物を燃焼により除去するに十分な時間(例えば、1時間と3時間の間)維持する。例えば、本発明のセラミックハニカム構造体の製造における1つの加熱プログラムは、下記のとおりである:

- ・0.5 /分の加熱速度により、周囲温度から250 に加熱する;
- ・250 の温度を約2時間までの間維持する;
- ・2.0 /分の加熱速度により、最終焼結温度に加熱する; そして、
- ・最終焼結温度を約1時間 ~ 約4時間維持する。

#### 【0094】

上記ハニカム構造体は、1200 と1700 の間、または約1250 と1650 の間、または約1350 と1650 の間、または1400 と1600 の間、または約1450 と1600 の間、または1500 と1600 の間の範囲内の温度で焼結し得る。ある実施態様においては、焼結工程は、約1520 と1600 の間、または約1530 と1600 の間、または1540 と1600 の間、または約1550 と1600 の間の温度で実施する。ある実施態様においては、焼結温度は、約1575 よりも低い。

40

#### 【0095】

上記セラミックプレカーサー組成物が大量のムライト形成性成分/組成物およびチアライト形成性成分/組成物を含む本発明の実施態様、例えば、本発明の第3局面に従うセラミックプレカーサー組成物においては、上記の各成分/組成物は、化学反応を受けてムライトおよびチアライトの形成をもたらす。これらの反応並びに必要な反応条件は、当業者

50

にとって既知である。要約は、W. Kollenberg (編集)のテキストブック : Technische Keramik, Vulkan-Verlag, Essen, Germany, 2004に示されている ; この文献は、参考として本明細書に取入れる。

#### 【 0 0 9 6 】

ムライトおよびチアライトの少なくとも 1 部が上記セラミックプレカーサー組成物において既に形成されている実施態様、例えば、本発明の第 4 局面に従うセラミックプレカーサー組成物においては、焼結中の競争反応の数は減少し、実質的に一次および二次ムライト化のみを含む。既に形成されたムライトおよびチアライトを含むプレカーサー組成物を使用するさらなる利点は、焼結セラミック組成物またはハニカム構造体中でのこれらの鉱物相の量のより良好な制御である。

10

#### 【 0 0 9 7 】

焼結は、適切な時間および適切な温度で実施して、ムライトおよびチアライト鉱物相が、鉱物相の総質量の少なくとも約 80%、例えば、鉱物相の総質量の少なくとも約 85%、または鉱物相の総質量の少なくとも約 90%、または鉱物相の総質量の少なくとも約 92%、または鉱物相の総質量の少なくとも約 94%、または少なくとも約 96%、または少なくとも約 97%、または少なくとも約 98%、また少なくとも約 99% を構成するようにすることができる。

#### 【 0 0 9 8 】

##### セラミックハニカム構造体

上記の各実施態様において説明したセラミックハニカム構造体においては、最適な孔径は、5 ~ 30 μm または 10 ~ 25 μm の範囲内である。セラミックハニカム体の意図する使用に応じて、特に、特に上記セラミックハニカム構造体を、さらに、例えば触媒によって含浸するかどうかという問題に関連して、上記の値は変動し得る。非含浸セラミックハニカム構造体においては、孔径は、通常、7 μm と 15 μm の間の範囲内であり、一方、含浸構造体においては、上記範囲は、通常、含浸前で 10 μm と 25 μm の間、例えば、含浸前で 15 μm と 25 μm の間または 20 μm と 25 μm の間である。孔隙内に付着させた触媒物質は、元の孔径の低下をもたらす。

20

#### 【 0 0 9 9 】

本発明のハニカム構造体は、典型的には、多孔質隔壁によって隔てられ本発明且つ交互(例えば、格子状)方式で塞いでいる縦方向に並んだ複数のセルを含み得る。1つの実施態様においては、上記ハニカム構造体の上記セルは、繰返しパターンで配列する。これらのセルは、正方形、円形、長方形、八角形、多角形または他の任意の形状、或いは繰返しパターンでの配列に適する形状の組合せであり得る。必要に応じて、上記ハニカム構造体の1つの端面における開放領域は、上記構造体の他の端面における開放領域とは異なり得る。例えば、上記ハニカム構造体は、そのガス入口面上で比較的多数の開放領域を設けるように塞いだ1群の大容積貫通孔と、そのガス出口面上で比較的少数の開放領域を設けるように塞いだ1群の小容積貫通孔とを有し得る。

30

#### 【 0 1 0 0 】

ある実施態様においては、上記ハニカム構造体のセルは、WO - A - 2011/117385号に記載されている構造体に従って配列する；この文献の内容全体を、参考として本明細書に取入れる。

40

#### 【 0 1 0 1 】

本発明のハニカム構造体の平均セル密度は、限定されない。上記セラミックハニカム構造体は、セル数 6 個 / 平方インチとセル数 2000 個 / 平方インチ の間 (セル数 0.9 ~ 311 個 / cm<sup>2</sup>) 、またはセル数 50 個 / 平方インチとセル数 1000 個 / 平方インチ の間 (セル数 7.8 ~ 155 個 / cm<sup>2</sup>) 、またはセル数 100 個 / 平方インチとセル数 400 個 / 平方インチ の間 (セル数 15.5 ~ 62.0 個 / cm<sup>2</sup>) のセル密度を有し得る。

#### 【 0 1 0 2 】

本発明における隣接セルを隔てている隔壁の厚さは、限定されない。隔壁の厚さは、10 ~ 500 ミクロンまたは 200 ~ 450 ミクロンの範囲内であり得る。

さらにまた、上記構造体の外周壁は、好ましくは、上記隔壁よりも厚く、その厚さは、

50

100～700ミクロンまたは200～400ミクロンの範囲内である。外周壁は、成形時に上記隔壁と一緒に形成された壁であるのみならず、外周を研磨して所定形状とすることによって形成されたセメントコーティング壁でもある。

#### 【0103】

ある実施態様においては、上記セラミックハニカム構造体は、1連のセラミックハニカム構造体を本発明に従って製造し、その後、組合せて複合セラミックハニカム構造体を形成するモジュール方式を有する。1連のハニカム構造体は、焼結前の生状態にある間に組合せてもよく、或いは、個々に焼結し、その後、組合せてもよい。ある実施態様においては、上記複合セラミックハニカム構造体は、本発明に従って製造した1連のセラミックハニカム構造体と、本発明に従わないセラミックハニカム構造体とを含み得る。

10

#### 【0104】

ディーゼル粒子フィルターとしての使用のためには、本発明のセラミックハニカム構造体または本発明の生セラミックハニカム構造体を、さらに、上記ハニカム体の所定位置の幾つかの開放構造をさらなるセラミック素材によって閉塞する、即ち、閉鎖することによって加工し得る。従って、閉塞工程は、適切な閉塞材の製造、この閉塞材の上記セラミックまたは生ハニカム構造体の所望位置への適用、並びに上記閉塞材をディーゼル粒子フィルター内での使用のための適切な性質を有するセラミック閉塞材に変換する上記閉塞処理ハニカム構造体のさらなる焼結工程への供用または上記閉塞処理生ハニカム構造体の1工程での焼結を含む。上記セラミック閉塞材は、上記ハニカム体のセラミック素材と同じ組成を有する必要はない。一般に、当業者にとって既知の閉塞用の方法および材料を、本発明のハニカム体の閉塞において使用し得る。

20

#### 【0105】

その後、上記閉塞セラミックハニカム構造体は、上記構造体をディーゼルエンジン、例えば、車両(例えば、自動車、トラック、バン、モーターバイク、採掘機(digger)、掘削機(excavator)、トラクター、ブルドーザー、ダンプトラック等)のディーゼルエンジンの排気ガス系内に取付けるのに適するボックス内に固定し得る。

#### 【0106】

誤解の無いように、本発明は、下記の番号付した項目に記載した主題に関する：

1. 下記の成分(鉱物相の総質量基準で算出)：

30

約25質量%～約60質量%のチアライト；

約35質量%～約75容量%のムライト；

約0質量%～約8質量%のジルコニア；

約0質量%～約10質量%のチタン酸ジルコニウム；

約0質量%～約10質量%の非晶質相；

約0質量%～約5質量%のアルカリ土類金属酸化物；および、

約0質量%～約10質量%のアルミナ；

を含み；約30%～約70%の多孔度(鉱物相と孔隙との合計容積基準で算出)を有するセラミック組成物。

#### 【0107】

2. 少なくとも約40質量%のチアライトを含む、項1記載のセラミック組成物。

40

3. 約45質量%～約55質量%のチアライト、例えば、約45質量%～約50質量%のチアライト、または、例えば、約50質量%～約55質量%のチアライトを含む、項2記載のセラミック組成物。

4. 約40質量%～約60質量%のムライトを含む、項1～3のいずれか1項記載のセラミック組成物。

5. 約45質量%～約55質量%のムライト、例えば、約45質量%～約50質量%のムライト、または、例えば、約50質量%～約55質量%のムライトを含む、項4記載のセラミック組成物。

#### 【0108】

6. 約5.0質量%以下の上記非晶質相、例えば、約3.0質量%以下、または約2.0質量%以下、または約1質量%以下の上記非晶質相を含む、項1～5のいずれか1項記載のセラミック

50

組成物。

7 . 約7質量%以下のアルミナ、例えば、約5質量%以下のアルミナ、または約4質量%以下のアルミナを含む、項1～6のいずれか1項記載のセラミック組成物。

8 . 約5質量%よりも多くないジルコニア、例えば、約3質量%よりも多くないジルコニア、または約2質量%よりも多くないジルコニア、または約1質量%よりも多くないジルコニアを含む、項1～7のいずれか1項記載のセラミック組成物。

#### 【0109】

9 . 上記組成物が、約35%～約65%の多孔度を有する、項1～8のいずれか1項記載のセラミック組成物。

10 . 上記組成物が、約35%～約45%の多孔度、例えば、約35%～約40%または約40%～約45%の多孔度を有する、項10記載のセラミック組成物。 10

#### 【0110】

11 . 上記組成物が、少なくとも約1.5MPaの破壊係数(MOR)および/または約 $3.5 \times 10^{-6}$   $\text{^-1}$ 以下の熱膨張係数(CTE)を有する、項1～10のいずれか1項記載のセラミック組成物。

12 . 上記組成物が、少なくとも約3.0MPaのMORおよび/または約 $3.0 \times 10^{-6}$   $\text{^-1}$ 以下のCTEを有する、項1～11のいずれか1項記載のセラミック組成物。

13 . 上記組成物が、少なくとも約3.5MPaのMORおよび/または約 $2.5 \times 10^{-6}$   $\text{^-1}$ 以下のCTEを有する、項1～12のいずれか1項記載のセラミック組成物。

14 . 上記組成物が、少なくとも約4.0MPaのMORおよび/または約 $2.0 \times 10^{-6}$   $\text{^-1}$ 以下のCTEを有する、項1～13のいずれか1項記載のセラミック組成物。 20

#### 【0111】

15 . 上記組成物が、約 $9 \times 10^{11}$  Pa. よりも高い、例えば、約 $1.3 \times 10^{12}$  Pa. よりも高いまたは約 $1.5 \times 10^{12}$  Pa. よりも高いMOR/CTE比を有する、項11～14のいずれか1項記載のセラミック組成物。

16 . ハニカム構造体の形の、項1～15のいずれか1項記載のセラミック組成物。

#### 【0112】

17 . 下記の成分を含むことを特徴とする、焼結して項1記載のセラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物：

約20質量%～約55質量%のアルミニノケイ酸塩； 30

約15質量%～約35質量%のチタニアおよび/またはチタニアプレカーサー；

約25質量%～約45質量%のアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )；

0質量%～約5質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および、

0質量%～約15質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

#### 【0113】

18 . 下記の成分を含む、項17記載のセラミックプレカーサー組成物：

約28質量%～約50質量%のアルミニノケイ酸塩；および/または、

約20質量%～約30質量%のチタニアおよび/またはチタニアプレカーサー；および/または

、約38質量%～約45質量%のアルミナ；および/または、  
約1質量%～約3質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および/または、

約1質量%～約4質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

#### 【0114】

19 . 上記アルミニノケイ酸塩を、アンダルサイト、カイヤナイト、シリマナイト、ムライト、モロカイト、カオリンのような含水カンダイトクレー、ハロイサイトもしくは球状クレー、またはメタカオリンまたは完全焼成カオリンのような無水(焼成)カンダイトクレーの1種以上から選択する、項17または18記載のセラミックプレカーサー組成物。

20 . 上記アルミニノケイ酸塩が、アンダルサイトである、項17～19のいずれか1項

記載のセラミックプレカーサー組成物。

【0115】

21. 上記チタニアを、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトおよびチタニアプレカーサー化合物の1種以上から選択する、項17～20のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。

22. 上記アルミナを、溶融アルミナ(例えば、コランダム)、焼結アルミナ、焼成アルミナ、反応性または半反応性アルミナ、およびボーキサイトの1種以上から選択する、項17～21のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。

【0116】

23. 約1質量%～約4質量%のジルコニア( $ZrO_2$ )を含む、項17～21のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。 10

24. 上記アルカリ土類金属酸化物プレカーサーが、アルカリ土類金属炭酸塩、例えば、炭酸マグネシウムである、項17～22のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。

【0117】

25. 下記の成分を含む、焼成して項1記載のセラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物：

約20質量%～約55質量%のアルミニノケイ酸塩；

約45質量%～約75質量%のチアライトおよびムライト含有シャモット；

0質量%～約20質量%のアルミナ；

0質量%～約5質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および、

0質量%～約15質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

【0118】

26. 下記の成分を含む、項24記載のセラミックプレカーサー組成物：

約30質量%～約50質量%のアルミニノケイ酸塩；および/または、

約50質量%～約70質量%のチアライトおよびムライト含有シャモット；および/または、  
約5質量%～約20質量%のアルミナ；

0質量%または約1質量%～約3質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および/または、

約1質量%～約4質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

【0119】

27. 上記アルミニノケイ酸塩を、アンダルサイト、カイヤナイト、シリマナイト、ムライト、モロカイト、カオリンのような含水カンダイトクレー、ハロイサイトもしくは球状クレー、またはメタカオリンまたは完全焼成カオリンのような無水(焼成)カンダイトクレーの1種以上から選択する、項25または26記載のセラミックプレカーサー組成物。

28. 上記アルミニノケイ酸塩が、アンダルサイトである、項25～27のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。

29. 約1質量%～約4質量%のジルコニア( $ZrO_2$ )を含む、項25～28のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。 40

【0120】

30. 下記の成分を含む、焼成して項1記載のセラミック組成物を形成するのに適するセラミックプレカーサー組成物：

約30質量%～約60質量%のムライト；

約15質量%～約35質量%のチタニアまたはチタニアプレカーサー；

15質量%～約35質量%のアルミナ；

0質量%～約5質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属プレカーサー；および、

0質量%～約15質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

【0121】

50

20

30

40

50

31. 下記の成分を含む、項30記載のセラミックプレカーサー組成物：

約40質量%～約60質量%のムライト；および/または、

約15質量%～約25質量%のチタニアまたはチタニアプレカーサー；

約20質量%～約35質量%のアルミナ；

0質量%または約0.5質量%～約2質量%のアルカリ土類金属酸化物および/またはアルカリ土類金属酸化物プレカーサー；および、

約0.5質量%～約3質量%のジルコニアおよび/またはジルコニアプレカーサー。

#### 【0122】

32. 上記チタニアを、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトおよびチタニアプレカーサー化合物の1種以上から選択する、項30～31のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。10

33. 上記アルミナを、溶融アルミナ(例えば、コランダム)、焼結アルミナ、焼成アルミナ、反応性または半反応性アルミナ、およびボーキサイトの1種以上から選択する、項30～32のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。

34. 上記アルカリ土類金属酸化物プレカーサーが、アルカリ土類金属炭酸塩、例えば、炭酸マグネシウムである、項30～33のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。

#### 【0123】

35. 上記ムライトが、ムライト含有シャモット、例えば、約100質量%のムライトから本質的になるシャモットである、項30～34のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。20

36.(i) 1種以上の結合剤、(ii) 1種以上の無機バインダー、および/または(iii) 1種以上の補助剤をさらに含む、項17～34のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物。

#### 【0124】

37. 下記の工程を含む、項16記載のセラミックハニカム構造体の製造方法：

(a) 項17～34のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物から形成した乾燥生ハニカム構造体を準備する工程；および、

(b) 焼結する工程。

38. 下記の工程を含む、項31記載の方法：30

(a) 項17～34のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物から形成した生ハニカム構造体を準備する工程；

(b) 上記生ハニカム構造体を乾燥させる工程；および、

(c) 焼結する工程。

#### 【0125】

39. 下記の工程を含む、項37または38に従う方法：

(a) 項17～34のいずれか1項記載のセラミックプレカーサー組成物から形成した押出可能な混合物を準備する工程；

(b) 上記混合物を押出加工して生ハニカム構造体を形成する工程；

(c) 上記生ハニカム構造体を乾燥させる工程；および、

(d) 焼結する工程。40

#### 【0126】

40. 焼結工程を、約1200と1700の間の、例えば、約1350と1650の間または約1400と1600の間または約1500と1600の間の温度で実施する、項37～39のいずれか1項記載の方法。

41. 焼結工程を、約1520と1600の間または約1530と1600の間または約1540と1600の間または約1550と1600の間の温度で実施する、項40記載の方法。

#### 【0127】

42. 上記生ハニカム構造体が1種以上の有機結合剤または有機補助剤を含み、上記方法が、さらに、脱バインダー工程を含む、項37～41のいずれか1項記載の方法。50

43. 上記生ハニカム構造体または焼結ハニカム構造体を閉塞する工程をさらに含む、項37～42のいずれか1項記載の方法。

【0128】

44. 項16記載のセラミックハニカム構造体または項37～43のいずれか1項記載の方法によって得ることができるセラミックハニカム構造体を含むまたは該構造体から製造したディーゼル粒子フィルター。

45. ディーゼルエンジンと、項44記載のディーゼル粒子フィルターを含むろ過システムとを有する車両。

【0129】

46. 約10質量%よりも多くないチタン酸ジルコニアム、例えば、約5質量%よりも多くないチタン酸ジルコニアム、または約2質量%よりも多くないチタン酸ジルコニアム、約1質量%よりも多くないチタン酸ジルコニアムを含む、項1～16のいずれか1項記載のセラミック組成物。10

【実施例】

【0130】

以下、本発明を、以下の図面および実施例に関連して、例としてのみで且つ限定することなく説明する。

図1は、実施例6に関して得られた結果を示す。

【0131】

〔実施例1〕

下記の表1に示す成分と一緒に混合した。20

表1

成分	質量%
アルミナ	44.6%
アルミニノケイ酸塩	22.0%
TiO <sub>2</sub> プレカーサー	33.4%
ZrO <sub>2</sub> プレカーサー	0.0%
総固形分	100.0%
水およびバインダー	35.0%
合計	135.0%

30

得られた生成物を乾燥炉内で乾燥させ、次いで、1600 の温度で4時間焼成した。得られたシャモットは、71%のチタニア、27%のムライト3:2、1%のコランダムおよび1%の非晶質相を含んでいた。上記シャモットは、 $0.8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の800 でのCTEを有していた。1600において、相が完全に形成された。

【0132】

〔実施例2〕

1連のセラミック組成物を、実施例1で製造した種々の量のTMシャモットを含むセラミックプレカーサー組成物から得た。組成分析および熱機械的性質を下記の表2および3に要約している。サンプルR1およびR-1は、1520 の最高温度で焼成した(2時間の均熱時間)。サンプルR2-2およびR3は、1530 の最高温度で焼成した(2時間の均熱時間)。R3は、極めて高いチアライト含有量(79質量%)を有しており、比較目的で含まれている。40

【0133】

表2

処方	R1	R2-1	R2-2	R3
原材料	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%%)
アルミニノケイ酸塩プレカーサー	33.6%	24.1%	24.1%	0.0%
チアライト/ムライトシャモット	52.3%	65.2%	65.2%	64.0%
TiO <sub>2</sub>	0.0%	0.0%	0.0%	14.7%
アルミナ	11.1%	7.8%	7.8%	18.5%
Mgプレカーサー	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Zrプレカーサー	3.0%	2.9%	2.9%	2.8%
総固形分	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
細孔形成剤	10.6%	8.7%	8.7%	8.5%
水およびバインダー	35.1%	33.4%	33.4%	32.8%
合計	145.7%	142.0%	142.0%	141.3%

10

## 【0134】

理解し得るように、CTEは、チアライト含有量を増大させることによって低下している。さらに、MORは、チアライト含有量を増大させることによって低下していることが分かるものの、ディーゼル粒子フィルター用途に適する許容範囲ないに留まっている。

## 【0135】

表3

20

処方	R1	R2-1	R2-2	R3
XRD測定 (質量%)	ムライト	71	63	55
	チアライト	26	35	42
	コランダム	1	1	1
	非晶質相	2	0	1
	その他	0	1	1
MOR	(MPa)	3	2	3
CTE (800°C)	(10E-6 °C <sup>-1</sup> )	4.1	3.4	3.1
ヤング率	(GPa)	23	14	7
比MOR/CTE	(Pa*°C)	7.32E+11	6.76E+11	8.39E+11
R1* [MOR/ (CTE*ヤング率)]	(°C)	32	47	118
孔径 (d <sub>50</sub> )	(ミクロン)	6.5	5.7	5.7
多孔度	(容量%)	48	44	44

30

## 【0136】

## 〔実施例3〕

さらなる1連のサンプルを調製した。各セラミックプレカーサー組成物は、下記の表4に示している。各プレカーサー組成物中のTMシャモットは、別々に噴霧ミリングして約15 μmのd<sub>50</sub>を得ている実施例1で製造したTMシャモットである。各サンプルを1550 °Cで1時間焼成した。焼結材料の組成分析および熱機械的性質は、下記の表5および6に要約している。

40

## 【0137】

表5

処方		R5	R7	R4	R8
Zrプレカーサー (質量%)	0.0%	1.7%	2.9%	3.8%	
XRD測定 (質量%)	ムライト	45	54	49	48
	チアライト	44	40	41	43
	コランダム	7	3	3	3
	非晶質相	2	1	3	1
	その他	2	2	4	5
CTE (800°C)	(10E-6 °C <sup>-1</sup> )	4.5	3.4	3.1	2.8
孔径 (d <sub>50</sub> )	(ミクロン)	5.7	6.9	5.7	6.0
多孔度	(容量%)	42	43	37	36

10

## 【 0 1 3 8 】

表 6

処方		R5	R6	R9
Zrプレカーサー (質量%)	0.0%	0.6%	3.8%	
XRD測定 (質量%)	ムライト	45	46	48
	チアライト	44	44	42
	コランダム	7	7	7
	非晶質相	2	1	0
	その他	2	2	3
CTE (800°C)	(10E-6 °C <sup>-1</sup> )	4.5	4.3	3.3
孔径 (d <sub>50</sub> )	(ミクロン)	5.7	6.1	7.6
多孔度	(容量%)	42	38	31

20

## 【 0 1 3 9 】

理解し得るように、固定焼結温度(1550 )においては、ZrO<sub>2</sub>含有量が増大するにつれて、CTEおよびアルミナ含有量は低下している。さらにセラミックプレカーサー組成物中のZrO<sub>2</sub>の存在は、ムライト化(一次および二次)を促進する。一方、収縮は、ZrO<sub>2</sub>含有量を増大させることによって増大する。

MgO含有量に関しては、MgO含有量を増大させるにつれて、CTEが上昇することが判明している。ZrO<sub>2</sub>と異なり、Mgプレカーサーの存在は、未反応アルミナ含有量に影響を与えていない。

30

## 【 0 1 4 0 】

表4

処方	R4 (質量%)	R5 (質量%)	R6 (質量%)	R7 (質量%)	R8 (質量%)	R9 (質量%)
原材料						
アルミニノケイ酸塩プレカーサー	24.1%	25.0%	24.9%	24.3%	23.8%	23.8%
チアライトムライトシャモット	65.2%	67.1%	66.8%	66.0%	64.6%	64.6%
アルミナ	7.8%	7.8%	7.8%	7.9%	7.8%	7.8%
Mgプレカーサー	0.0%	0.0%	0.6%	0.0%	0.0%	3.8%
Zrプレカーサー	2.9%	0.0%	0.0%	1.7%	3.8%	0.0%
総固形分	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
細孔形成剤	8.7%	8.7%	8.7%	8.7%	8.7%	8.7%
水およびバインダー	36.0%	36.0%	36.0%	36.0%	36.0%	36.0%
合計	144.7%	144.7%	144.7%	144.7%	144.7%	144.7%

10

20

30

40

## 【0141】

## 〔実施例4〕

さらなる1連のサンプルを調製した。各セラミックプレカーサー組成物は、下記の表7に示している。各サンプルを1550°Cで1時間焼成した。焼結材料の組成分析および熱機械的性質は、下記の表8に要約している。

## 【0142】

表7

50

処方	R10	R11	R12
原材料	(質量%)	(質量%)	(質量%)
アルミニノケイ酸塩プレカーサー	33.0%	33.0%	29.2%
TiO <sub>2</sub>	23.2%	23.2%	25.4%
アルミナ	39.9%	39.9%	41.5%
Mgプレカーサー	1.2%	1.2%	1.2%
Zrプレカーサー	2.6%	2.6%	2.6%
総固形分	100.0%	100.0%	100.0%
細孔形成剤	9.6%	19.1%	9.6%
水およびバインダー	34.8%	40.2%	34.8%
合計	144.4%	159.3%	144.4%

10

## 【0143】

表8

処方	R10	R11	R12
XRD測定 (質量%)	ムライト	40	45
	チアライト	49	46
	コラングダム	4	6
	非晶質相	4	0
	その他	3	3
CTE (800°C)	(10E-6 °C <sup>-1</sup> )	1.7	1.6
孔径 (d <sub>50</sub> )	(ミクロン)	9.2	12.8
多孔度	(容量%)	33	41

20

## 【0144】

## 〔実施例5〕

さらなる1連のサンプルを調製した。各セラミックプレカーサー組成物は、下記の表9に示している。各サンプルを1550℃で1時間焼成した。焼結材料の組成分析および熱機械的性質は、下記の表10に要約している。

30

## 【0145】

表9

処方	R13	R14	R15
原材料	(質量%)	(質量%)	(質量%)
ムライトシャモット	50.0%	51.0%	50.3%
酸化チタン	21.6%	21.9%	21.6%
アルミナ	27.5%	24.5%	24.2%
Mgプレカーサー	0.0%	0.0%	1.3%
Zrプレカーサー	0.9%	2.6%	2.6%
総固形分	100.0%	100.0%	100.0%
細孔形成剤	13.9%	22.7%	13.9%
水およびバインダー	36.6%	39.4%	36.6%
合計	150.5%	162.1%	150.5%

40

## 【0146】

表10

処方		R13	R14	R15
XRD測定 (質量%)	ムライト	45	54	46
	チアライト	46	40	44
	コランダム	7	3	6
	非晶質相	0	1	0
	その他	2	2	4
CTE (800°C)	(10E-6 °C <sup>-1</sup> )	3.1	3.2	1.7
孔径 (d <sub>50</sub> )	(ミクロン)	7.3	7.8	9.5
多孔度	(容量%)	38	41	29

10

## 【0147】

## 〔実施例6〕

さらなる1連のサンプルを調製した。各セラミックプレカーサー組成物は、下記の表11に示している。各サンプルを1500℃で1時間および1600℃で1時間焼成した。焼結材料の熱機械的性質は、図1に要約している。また、図1は、表11に従うセラミックプレカーサー組成物中で使用したムライトの粒度分布の詳細も提示している。

## 【0148】

表11

処方	R16
原材料 (質量%)	
ムライトシャモット	49.3%
酸化チタン	21.4%
アルミナ	27.2%
Mgプレカーサー	1.2%
Zrプレカーサー	0.9%
総固形分	100.0%
多孔質剤	0.0%
水およびバインダー	38.3%
合計	138.4%

20

30

## 【0149】

1つの局面においては、本発明は、低いチアライト含有量を有するムライト/チアライト比を示す処方によって、より高いチアライト含有量による処方に相当する物理的性質(具体的には、CTEとヤング率)をもたらし得る。理論によって拘束することは望まないものの、このことは、焼成条件に依存する微細構造体中のムライトおよびチアライト粒子の分布に関連していると考えられる。

## 【0150】

1つの局面においては、チアライトは、上記微細構造体中のムライトを覆って分布させ得る。肉眼的効果は、均質なムライト/チアライト分布におけるよりも高度の上記組成物CTE(およびヤング率)の低下である。この点、上記微細構造体中の原材料の粒度分布およびその再分配が固定焼成サイクルにおいて上記物理的性質に影響を与える。

40

## 【0151】

もう1つの局面においては、複合処方によって支持された最高温度勾配は、最適焼成条件(最適チアライト微細クラッキング条件)において、上記微細構造体中のムライト粒度分布およびチアライト被覆分布と相互に関連し得る。

【図1】

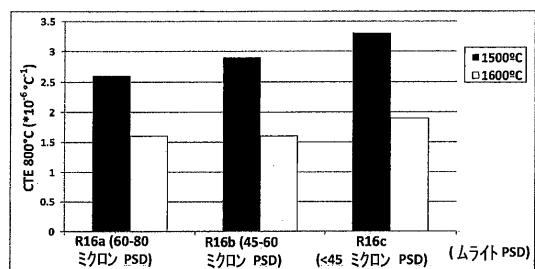


FIG. 1

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2013/055485												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C04B35/185 C04B38/00 C04B35/478 F01N3/022 ADD.														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B F01N														
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 practicable, search terms used)  EPO-Internal, INSPEC, WPI Data														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 2009/076985 A1 (IMERYS SERVICES [FR]; ALARY JEAN-ANDRE [FR]) 25 June 2009 (2009-06-25) cited in the application claim 55; examples 1-7; tables 1-15 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">KR 2010 0135699 A (IMERYS [FR]) 27 December 2010 (2010-12-27) the whole document -----</td> <td style="padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">J. ADLER: INT. J. APPL. CERAM. TECHNOL., vol. 2, no. 6, 2005, pages 429-439, XP002690306, cited in the application the whole document ----- -/-</td> <td style="padding: 2px;">1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2009/076985 A1 (IMERYS SERVICES [FR]; ALARY JEAN-ANDRE [FR]) 25 June 2009 (2009-06-25) cited in the application claim 55; examples 1-7; tables 1-15 -----	1-15	X	KR 2010 0135699 A (IMERYS [FR]) 27 December 2010 (2010-12-27) the whole document -----	1-15	X	J. ADLER: INT. J. APPL. CERAM. TECHNOL., vol. 2, no. 6, 2005, pages 429-439, XP002690306, cited in the application the whole document ----- -/-	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	WO 2009/076985 A1 (IMERYS SERVICES [FR]; ALARY JEAN-ANDRE [FR]) 25 June 2009 (2009-06-25) cited in the application claim 55; examples 1-7; tables 1-15 -----	1-15												
X	KR 2010 0135699 A (IMERYS [FR]) 27 December 2010 (2010-12-27) the whole document -----	1-15												
X	J. ADLER: INT. J. APPL. CERAM. TECHNOL., vol. 2, no. 6, 2005, pages 429-439, XP002690306, cited in the application the whole document ----- -/-	1-15												
<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 application or patent 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														
Date of the actual completion of the international search  22 July 2013		Date of mailing of the international search report  31/07/2013												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Fortunati, Taddiano												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/055485
---

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	N. F. POPOVSKAYA, N. M. BOBKOVAY: "Mullite-Tialite Ceramic Materials Based On Chemically Precipitated Mixtures", GLASS AND CERAMICS, vol. 59, no. 7-8, 15 July 2002 (2002-07-15), - 17 July 2002 (2002-07-17), pages 234-236, XP002690307, ISSN: 0361-7610, DOI: 10.1023/A:1020979228914 the whole document -----	1-15
X	WO 2011/117385 A1 (IMERYS [FR]; SALMONA THIERRY [FR]; DE PONCINS CARL [FR]) 29 September 2011 (2011-09-29) cited in the application page 10, line 26 - page 11, line 25; claims 1-19; examples 1-2; tables 1-3 -----	1-15
X	WO 2012/135401 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; GROHOL DANIEL [US]; DREIBELBIS MARK) 4 October 2012 (2012-10-04) the whole document -----	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/055485

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009076985 A1	25-06-2009	CN 101903306 A EP 2250139 A1 JP 2011508713 A US 2010300053 A1 WO 2009076985 A1	01-12-2010 17-11-2010 17-03-2011 02-12-2010 25-06-2009
KR 20100135699 A	27-12-2010	NONE	
WO 2011117385 A1	29-09-2011	CN 102933279 A DE 202010005586 U1 EP 2368619 A1 ES 1072968 U FR 2957820 A3 JP 2013527025 A US 2013055694 A1 WO 2011117385 A1	13-02-2013 09-09-2010 28-09-2011 15-10-2010 30-09-2011 27-06-2013 07-03-2013 29-09-2011
WO 2012135401 A1	04-10-2012	NONE	

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,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,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100168631

弁理士 佐々木 康匡

(72)発明者 アラリー ジャン アンドレ

フランス エフ - 8 4 8 0 0 リル シュル ラ ソルギュ シュマン ド ラ カリショーヌ  
9 0

(72)発明者 ガルシア - ペレス パスクアル

スペイン エ - 3 6 7 8 0 ポンテベドラ ア グアルダ カレ トウイ ヌメロ 2 テルセロ  
デ

(72)発明者 ジロー ジャン - ポール

フランス エフ - 4 1 2 5 0 ヌヴィー ルート ド ヌン 1 6

F ターム(参考) 3G190 AA02 AA12 BA11 BA22 BA26 BA41 BA43 CA13

4D019 AA01 BA05 BB06 BD01 CA01 CB04 CB06

4D058 JA32 JB06 SA08

4G019 FA12

4G030 AA05 AA07 AA16 AA17 AA36 AA37 BA20 BA24 CA10 GA19

GA27