



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년03월05일  
 (11) 등록번호 10-1834587  
 (24) 등록일자 2018년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01J 37/02 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)  
 C04B 41/45 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7005208  
 (22) 출원일자(국제) 2011년08월17일  
 심사청구일자 2016년08월03일  
 (85) 번역문제출일자 2013년02월28일  
 (65) 공개번호 10-2013-0105818  
 (43) 공개일자 2013년09월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/048038  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/030534  
 국제공개일자 2012년03월08일  
 (30) 우선권주장  
 61/379,210 2010년09월01일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2009085010 A\*  
 CN101790412 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
 미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040  
 (72) 발명자  
 피지크 알렉산더 제이  
 미국 48640 미시간주 미들랜드 스카보로 레인 3012  
 카이 준  
 미국 48642 미시간주 미들랜드 몬태규 스트리트 1407  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

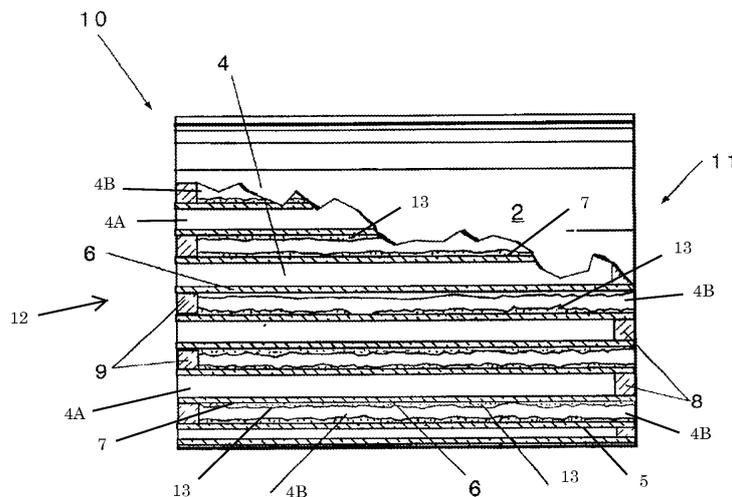
심사관 : 임희진

(54) 발명의 명칭 **가스-매개성 조립식 다공성 조립체를 통해 다공성 세라믹 필터 상에 차등층을 적용하는 방법**

**(57) 요약**

(a) 고다공성 입자를 함유하는 가스 스트림의 유동을 지지체를 통해 설정하여, 지지체의 벽(들) 상에 세라믹 또는 세라믹 전구체의 고다공성 입자의 층을 침착시키고, (b) 상기 침착된 층을 소성시켜 차등층을 형성함으로써, 다공성 차등층이 하나 이상의 다공성 벽을 갖는 세라믹 지지체 상에 형성된다. 본 방법은 다공성 벽 상에 차등층을 형성하는 저렴하고 효과적인 경로이다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

소우크호작 안드레이

미국 48640 미시간주 미들랜드 칼크우드 드라이브  
2411

뉴만 로버트 에이

미국 48640 미시간주 미들랜드 와네타 드라이브  
218

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하나 이상의 다공성 벽을 갖는 세라믹 지지체 상에 다공성 차등층(discriminating layer)을 형성하는 방법으로서,

(a) 비말동반된(entrained) 세라믹 또는 세라믹 전구체의 고다공도 입자를 함유하는 가스 스트림의 유동을 상기 하나 이상의 다공성 벽을 통해 상기 하나 이상의 다공성 벽의 가스 입구 면으로부터 상기 하나 이상의 다공성 벽의 가스 출구 면으로 설정하여, 고다공도 입자의 적어도 일부가 침착되어 상기 하나 이상의 다공성 벽의 가스 입구 면에 침착된 고다공도 입자의 층을 형성하는 단계로서, 여기서 (1) 고다공도 입자는 접촉 지점에서 함께 결합하거나 함께 얽혀 있는(entangled), 1 나노미터 내지 5 마이크로미터의 직경을 갖는 세라믹 섬유를 함유하고, 10 내지 500 마이크로미터의 최대 치수를 갖고, (2) 고다공도 입자는 50 부피% 이상의 다공도 및 10 마이크로미터 이하의 겔보기 부피 평균 세공 직경 (수는 다공도 측정법에 의해 측정됨)을 갖고, (3) 상기 침착된 층은 상기 하나 이상의 다공성 벽의 두께를 통해 단지 부분적으로 연장되는 단계, 및 (b) 상기 침착된 층을 소성시켜 다공성 차등층을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 침착된 층은 25 내지 75 마이크로미터의 두께를 갖고, 상기 다공성 벽은 60% 이상의 다공도를 가지며, 상기 다공성 차등층은 0.05 내지 2.5 마이크로미터의 세공 크기를 갖는 것인 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 고다공도 입자가 70 부피% 이상의 다공도 및 0.05 내지 5 마이크로미터의 겔보기 부피 평균 세공 직경을 갖는 것인 방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서, 다공성 벽이 15 내지 35 마이크로미터의 부피 평균 세공 직경을 갖는 것인 방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

세공이 있는 하나 이상의 다공성 벽을 갖는 세라믹 지지체의 결합 및 상기 다공성 벽에 세공에 비해 큰 개구를 생성하는 하나 이상의 결합을 복구하는 방법으로서,

(a) 비말동반된 세라믹 또는 세라믹 전구체의 고다공도 입자를 함유하는 가스 스트림의 유동을 지지체를 통해 그리고 다공성 벽의 상기 결합을 통해 상기 다공성 벽의 가스 입구 면으로부터 상기 하나 이상의 다공성 벽의 가스 출구 면으로 설정하여, 결합을 적어도 부분적으로 폐쇄시키도록 고다공도 입자가 상기 하나 이상의 다공성 벽의 상기 결합 내에 침착되는 단계로서, 여기서 (1) 고다공도 입자는 접촉 지점에서 함께 결합하거나 함께 얽혀 있는, 1 나노미터 내지 5 마이크로미터의 직경을 갖는 세라믹 섬유를 함유하고, 10 내지 500 마이크로미터의 최대 치수를 갖고, (2) 고다공도 입자는 50 부피% 이상의 다공도 및 10 마이크로미터 이하의 겔보기 부피 평균 세공 직경 (수는 다공도 측정법에 의해 측정됨)을 갖는 단계, 및 (b) 상기 침착된 고다공도 입자를 소성시키는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 고다공도 입자가 70 부피% 이상의 다공도 및 0.05 내지 5 마이크로미터의 겉보기 부피 평균 세공 직경을 갖는 것인 방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 미국 특허 가출원 제61/379,210호의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 발명은 다공성 세라믹 필터 및 지지체 물질의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 다공성 세라믹 물질은 수많은 여과 적용에서, 또한 다양한 적용에서 촉매 지지체로서 사용된다. 다공성 세라믹 물질의 중요한 용도는, 예를 들어 내연기관으로부터의 배기 가스를 비롯한 연소 과정으로부터의 배기 가스 처리에서의 용도이다. 다공성 세라믹 물질은 배기 가스로부터 그을음 입자를 여과하기 위해, 또한 일부 경우에는 배기 가스의 특정 성분 (예컨대, NO<sub>x</sub> 화합물)의 무해한 화합물 (예컨대, N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O)로의 화학적 전환을 촉진할 수 있는 촉매 물질을 운반하기 위해 요구된다.

[0004] 예를 들어, 특히 침상형 몰라이트, 코디어라이트 및 탄화규소를 비롯한 다양한 유형의 세라믹 필터가 이러한 적용에서 사용된다.

[0005] 이들 필터에는 다수의 중요한 실질적인 문제점이 있다. 한 문제점은 이들 필터의 세공이 종종 제거하고자 고안된 그을음 또는 다른 입자보다 상당히 크다는 것이다. 그을음 입자는 특히 세공보다 최소 두 자릿수만큼 더 작을 수 있다. 입자의 작은 크기는 입자 중 다수가 포획되는 대신에 필터를 통과하게 한다. 이러한 문제점은 특히 작업의 초기 단계 동안에, 필터가 오염되지 않았을 때 심각하다. 계속되는 작업 동안에, 이러한 작은 입자 중 일부가 결국 필터에 포획되게 되고, 실제로 포획된 입자가 축적될수록 세공 크기가 줄어든다. 그 결과, 필터가 얼마 동안 사용된 후에는 여과 효율이 어느 정도 개선된다. 자동차 배기 가스 필터와 같은 몇몇 적용에서, 축적된 그을음은 주기적으로 번아웃(burn out)되고, 그 후에 필터는 다시 또 다른 그을음 층이 축적될 때까지 덜 효율적이게 된다. 따라서, 감소한 효율 및 그을음 입자 또는 다른 미립자 오염물질이 빠져나가는

것의 문제점이 필터의 수명 동안에 흔히 발생할 수 있다. 매우 작은 그을음 입자를 포착할 수 있고, 또한 작업의 초기 단계 동안에 높은 여과 효율을 나타내는 필터의 제공이 소망된다.

[0006] 이를 극복하는 한 방법은 필터 벽을 관통하는 세공의 크기를 줄이는 것이지만, 줄어든 세공 크기는 필터에서의 압력 강하를 매우 상당히 증가시킨다. 증가한 압력 강하는 보다 높은 작동 압력 (이는 필터가 내연기관과 같은 상류 장치에 부과하는 부담을 증가시킴) 또는 필터를 통한 보다 느린 가스 유속 (또는 이들 둘 모두)을 유도한다. 이러한 이유 때문에, 단순히 필터 벽을 관통하는 세공의 크기를 줄이는 것은 적절한 해결책이 아니다.

[0007] 또 다른 접근법은 필터 벽의 표면에 얇은 차등층(discriminating layer)을 적용하는 것이다. 적용된 차등층은 필터 벽보다 작은 세공을 가지므로, 필터가 작업의 초기 단계 동안에도 작은 입자를 포착하도록 한다. 원칙적으로, 이러한 효과는 필터에서의 압력 강하의 지나치게 큰 증가 없이 달성가능하다 (비코팅 필터에서 관찰되는 것과 비교하여). 이는 차등층이 얇아서 가스가 차등층의 고도로 제한된 작은 세공을 통해 단지 짧은 거리를 횡단해야 하기 때문이다. 가스가 이러한 차등층을 통과하면, 가스는 필터 벽의 보다 큰 세공으로 들어가 이를 통과하고, 이를 통해 가스는 보다 용이하게 필터에서의 보다 작은 압력 강하와 함께 유동할 수 있다.

[0008] 이러한 차등층을 세라믹 필터에 적용하는 유용한 방법은 슬러리 공정을 통한 것이다. 작은 입자를 액체에 분산시켜 슬러리를 형성하고, 그 후에 슬러리를 필터를 통해 통과시킨다. 입자는 입자가 통과하는 필터 벽 표면에 침착되어 얇은 코팅물을 형성한다. 그 후에, 이러한 코팅물을 건조시키고 소성시켜 차등층을 생성한다. 그러나, 필터가 다공성이므로, 슬러리가 모세관 작용에 의해 필터 세공을 관통하여 필터의 세공 일부를 차지할 것이다. 이는 세공을 차단하고, 압력 강하의 증가 뿐만 아니라, 코팅 물질의 낭비를 유도한다. 코팅물을 건조 및 소성시킬 때 다른 문제점이 발생한다. 이들 단계는 균열 형성을 피하고 필요한 물리적 강도를 달성하기 위해 주의하여 수행되어야 한다. 운반체 액체가 제거되어야 하기 때문에, 이들 건조 및 소성 단계는 느리고, 많은 에너지를 소비하고, 또한 비용이 많이 드는 경향이 있다. 상기 방법의 또 다른 문제점은 필터 벽 표면이 고다공성이고/이거나 큰 세공을 가질 경우에 잘 수행되지 않는다는 것이다. 그러한 경우에, 필터 벽의 세공은 다수의 입자가 세공을 통해 침투하기 때문에 막히게 되는 경향이 있다. 그러한 경우에 상기 방법이 유효하도록 하기 위해서는, 종종 벽의 세공을 희생 물질로 먼저 충전한 후에, 차등층을 침착시켜야 한다. 그 후에 희생층을 연소시켜 제거한다. 또 다른 접근법은 큰 입자부터 출발하여 점점 작아지는 입자로 진행시키면서 차례대로, 여러 개의 개별 층을 순차적으로 침착시키는 것이다. 이 방법은 종종 개별 침착 단계 사이에 열 처리/소성을 필요로 한다. 이러한 접근법은 둘 모두 매우 고가이다.

[0009] 따라서, 차등층을 세라믹 필터 상에 형성하는 우수하고 보다 효율적인 방법이 소망된다.

[0010] EP 1 775 022호에 다공성 촉매 코팅물을 다공성 지지체 상에 침착시키는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법에서, 에어로졸을 촉매 또는 촉매 전구체 용액으로부터 형성한다. 이러한 에어로졸은 가열 구역을 통해 인도되고, 여기서 용매가 축출되어, 촉매 또는 촉매 전구체의 매우 미세한 입자를 생성한다. 그 후에, 이들 입자를 함유하는 공기 스트림은 다공성 필터를 통해 인도되고, 여기서 공기 스트림이 필터 세공의 표면 상에 침착된다. 포착된 입자를 함유하는 필터를 다시 가열하여 촉매층을 형성한다. EP 1 775 022호에 개시된 방법에서, 촉매 또는 촉매 전구체 물질은 필터의 세공 벽을 따라 침착된다. 이는 신속한 반응 속도를 달성하기 위한 촉매 적용에서 중요한, 적용된 촉매의 표면적을 최대화한다. EP 1 775 022호에 차등층의 형성은 개시되어 있지 않다.

[0011] 다수의 세라믹 필터의 또 다른 문제점은 작은 결함 없이 제조하기가 매우 어렵다는 것이다. 결함은, 예를 들어 작은 균열 및 구멍, 또한 일부 경우에는, 필터 물질의 결정 구조에서의 결함을 비롯한 여러 형태를 취할 수 있다. 이러한 결함은 결함을 복구하기 위한 몇몇 경제적인 방법이 제공되지 않는다면, 다수의 불량 부재를 유도할 수 있다.

**발명의 내용**

[0012] 본 발명은 한 측면에서 하나 이상의 다공성 벽을 갖는 세라믹 지지체 상에 다공성 차등층(discriminating layer)을 형성하는 방법으로서, (a) 비말동반된(entrained) 세라믹 또는 세라믹 전구체의 고다공도 입자를 함유하는 가스 스트림의 유동을 상기 하나 이상의 다공성 벽을 통해 상기 하나 이상의 다공성 벽의 가스 입구 면으로부터 상기 하나 이상의 다공성 벽의 가스 출구 면으로 설정하여, 고다공도 입자의 적어도 일부가 침착되어 상기 하나 이상의 다공성 벽의 가스 입구 면에 침착된 고다공도 입자의 층을 형성하는 단계로서, 여기서 (1) 고다공도 입자는 10 내지 500 마이크로미터 ( $\mu\text{m}$ )의 크기를 갖고, (2) 고다공도 입자는 50 부피% 이상의 다공도 및 10 마이크로미터 이하의 겉보기 부피 평균 세공 직경 (수은 다공도 측정법에 의해 측정됨)을 갖고, (3) 상기 침

착된 층은 상기 하나 이상의 다공성 벽의 두께를 통해 단지 부분적으로 연장되는 단계, 및 (b) 상기 침착된 층을 소성시켜 차등층을 형성하는 단계를 포함하는 방법이다.

[0013] 본 발명의 이러한 측면의 방법은 다공성 필터 상에 차등층을 형성하는 매우 효율적이고 경제적인 접근법이다. 상기 방법에서, 고다공도 입자는 거의 대부분 지지체의 다공성 벽의 가스 입구 표면에서 (또는 벽의 결합에서) 포착되어, 벽의 가스 입구 표면에서 매우 얇은 (전형적으로 100 마이크로미터 이하의 두께, 바람직하게는 30 내지 50 마이크로미터 이하의 두께) 층을 형성한다. 필터 벽에서 결합이 있는 위치를 제외하고는, 입자가 최대한이라고 하더라도 매우 소량이 지지체 벽(들)에서의 세공의 내부 표면으로 침착되는 경향이 있다. 따라서, 지지체 벽의 세공 크기는 차등층이 적용되는 표면 또는 그 근처를 제외하고는 거의 변화가 없다. 소성 단계가 완료된 후에, 차등층은 다공성 필터의 세공 크기보다 작은 세공 크기를 갖고; 차등층의 세공 크기는 종종 적어도 부분적으로 침착된 고다공도 입자의 세공 크기에 의해 결정된다. 차등층은 또한 적용된 입자의 고다공도 때문에 어느 정도의 고다공도를 갖는 경향이 있다. 차등층의 고다공도는 필터에 의해 초래되는 압력 강화를 최소화하는 경향이 있다. 그 결과, 필터는 종종 광범위한 여과물 입자 크기에 걸쳐서 매우 양호한 여과 효율을 가질 뿐만 아니라, 양호한 초기 여과 효율을 갖는다. 필터는 또한 동일한 작업 조건하에 비코팅 지지체에 의해 초래되는 것에 종종 매우 근접한 압력 강하를 초래한다.

[0014] 본 발명의 또 다른 장점은 차등층이 지지체의 다공성 벽(들)의 한 면에만 적용될 수 있다는 것이다. 이는 벽(들)의 다른 면이, 필요에 따라, 촉매 물질 또는 다른 기능성 물질의 침착을 위해 이용가능하도록 남겨둔다. 이러한 실시양태에서 차등층이 벽의 다른 면에는 적용되지 않았기 때문에, 차등층이 적용된 후에, 촉매 또는 다른 기능성 물질을 다른 면의 표면 상에 또는 심지어 다공성 벽의 세공으로 후속적으로 침착시키는 것이 가능하다.

[0015] 본 발명의 또 다른 장점은, 일부 실시양태에서, 소성 단계를 거쳐 지지체 및/또는 마무리된 부재의 제조에서 필요한 일부 다른 열 처리 단계와 동시에 수행할 수 있다는 것이다. 예를 들어, 소성 단계를 지지체 상에 수행되는 번아웃 또는 다른 마무리 가열 단계와 동시에 수행할 수 있다. 이러한 단계의 예는 침상형 몰라이트 지지체로부터 잔류 플루오린을 제거하는 최종 열 처리 단계이다. 소성 단계는 또한 외관 또는 채널 캡(channel cap) 물질의 연소와 동시에 수행할 수 있다. 이러한 열 처리 단계의 조합 능력은 여러 경우에서 소성 단계를 증분 비용을 거의 또는 전혀 추가하지 않고 수행할 수 있음을 의미한다.

[0016] 본 발명은 또한 세공이 있는 하나 이상의 다공성 벽을 갖는 세라믹 지지체의 결합 및 상기 다공성 벽에 세공에 비해 큰 개구를 생성하는 하나 이상의 결합을 복구하는 방법으로서, (a) 비말동반된 세라믹 또는 세라믹 전구체의 고다공도 입자를 함유하는 가스 스트림의 유동을 지지체를 통해 그리고 다공성 벽의 상기 결합을 통해 상기 다공성 벽의 가스 입구 면으로부터 상기 하나 이상의 다공성 벽의 가스 출구 면으로 설정하여, 결합을 적어도 부분적으로 폐쇄시키도록 고다공도 입자가 상기 하나 이상의 다공성 벽의 상기 결합 내에 침착되는 단계로서, 여기서 (1) 고다공도 입자는 10 내지 500 마이크로미터의 크기를 갖고, (2) 고다공도 입자는 50 부피% 이상의 다공도 및 10 마이크로미터 이하의 겉보기 부피 평균 세공 직경 (수은 다공도 측정법에 의해 측정됨)을 갖는 단계, 및 (b) 상기 침착된 고다공도 입자를 소성시키는 단계를 포함하는 방법이다.

[0017] 필터 제조물은 여과 적용에서 사용될 수 있고, 고온의 가스 또는 액체에 대한 내성을 요하는 적용, 예컨대 열교환기, 촉매 지지체 및 필터 (예를 들어, 용융 금속 및 그을음 필터)에서 특히 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

[0018] 도 1은 본 발명의 방법을 위한 출발 물질로서 유용한 유형의 허니콤(honeycomb) 필터의 상면도이다.  
 도 2는 본 발명에 따라 적용된 차등층을 갖는 허니콤 필터의 부분 단면 측면도이다.  
 도 3a 및 3b는 본 발명에서 사용하기에 적합한 고다공도 입자의 현미경 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 도 1에, 여과 및 촉매 지지체 적용에서 전형적으로 사용되는 세라믹 지지체의 실시양태가 도시되어 있다. 지지체 (10)는 주변부 벽 (2) 및 축방향으로 연장하는 셀 (4)을 한정하는 일련의 교차 벽 (6)을 포함한다. 도 2에 보다 상세히 도시된 바와 같이, 이러한 특정 실시양태에서 셀 (4)은 두 가지 유형, 즉 유입구 셀 (4A) 및 출구 셀 (4B)이다. 유입구 셀 (4A) 및 출구 셀 (4B)은 지지체에서 교호 방식으로 배열된다. 유입구 셀 (4A)은 지지체 (10)의 출구 단부에서 (화살표 (11)로 표시됨) 플러그 (8)로 막혀 있다. 출구 셀 (4B)은 지지체 (10)의 유

입구 단부에서 (화살표 (12)로 표시됨) 플러그 (9)로 막혀 있다. 작업 동안에, 처리되는 가스는 지지체 (10)의 유입구 단부 (12)에서 셀 (4A)로 도입된다. 벽 (6)은 가스가 벽 (6)을 통해 출구 셀 (4B)로, 또한 출구 셀로부터 지지체 (10)의 출구 단부 (11) 밖으로 투과되도록 하는 다공성이다. 가스 스트림 중의 미립자는 능동 필터로서 작용하는 다공성 벽 (6)에 의해 포착된다. 벽 (6)은 촉매 물질을 보유할 수 있고, 이는 가스 스트림의 1종 이상의 성분의 반응을 촉진한다. 벽 (6)은 유입구 채널 (4A)과 대향하고 있는 유입구 면 (5), 및 출구 채널 (4B)과 대향하고 있는 출구 면 (7)을 갖는다. 본원에서 사용된 "유입구"는 필터의 목적하는 최종 사용 동안에 가스가 도입되는 지지체의 단부를 말하고, "출구"는 필터의 목적하는 최종 사용 동안에 가스가 제거되는 지지체의 단부를 말한다. "유입구" 및 "출구" 명칭이 필터의 최종 사용에 적용되는 것이고, 차등층의 침착 동안의 가스 유동 방향에는 반드시 적용되는 것은 아님을 주목한다.

[0020] 벽 (6)의 세공 크기는 지지체 (10)가 고안된 특정 적용에 따라, 상당히 달라질 수 있다. "세공 크기"는 본 발명의 목적상 수는 다공도 측정법 (원통형 세공으로 가정함)에 의해 측정된 겉보기 부피 평균 세공 직경으로 표시된다. 일부 실시양태에서, 벽 (6)의 세공 크기는 약 1 내지 100 마이크로미터이다. 연소 배기 가스를 여과하기 위한, 보다 전형적인 세공 크기는 5 내지 50 마이크로미터, 보다 전형적으로는 약 10 내지 50 마이크로미터 또는 10 내지 30 마이크로미터이다.

[0021] 벽 (6)의 두께 역시 상당히 달라질 수 있지만, 전형적으로는 100 마이크로미터 이상, 보다 전형적으로는 200 마이크로미터 이상 또는 400 마이크로미터 이상이다. 벽 (6)은 일부 실시양태에서 5 cm 이하의 두께이거나 그 보다 두껍거나, 다른 실시양태에서 5 mm 이하의 두께이거나, 또는 또 다른 실시양태에서 400 마이크로미터 이하의 두께일 수 있다. 벽 (6)의 다공도는 5 부피% 정도로 낮거나 약 90 부피% 정도로 높을 수 있다. 바람직한 다공도는 25 부피% 이상이고, 보다 바람직한 다공도는 40 부피% 이상이고, 가장 바람직한 다공도는 65 부피% 이상이다. 다공도는 다양한 침지법 또는 수는 다공도 측정법에 의해 측정할 수 있다.

[0022] 본 발명의 방법은 특히 큰 세공 및/또는 고다공도를 갖는 지지체에 차등층을 적용하거나, 또는 그러한 지지체에서의 결합을 해결하는데 있어서 유용하다. 슬러리 방법을 사용하여서는, 세공에 입자를 충전하여 이들을 막지 않으면서 또는 작업 동안에 큰 압력 강하를 초래하지 않으면서 이러한 지지체에 차등층을 적용하기가 어렵다. 따라서, 특히 관심있는 지지체는 벽(들)의 부피 평균 세공 직경이 7 마이크로미터 이상, 특히 15 마이크로미터 이상이고, 50 마이크로미터 이하, 35 마이크로미터 이하 또는 25 마이크로미터 이하인 것이다. 또 다른 관심있는 지지체는 벽(들)이 50 부피% 이상, 보다 바람직하게는 60 부피% 이상의 다공도를 갖는 것이다. 바로 전에 언급된 다공도 및 세공 크기를 모두 갖는 지지체가 특히 관심있는 지지체이다.

[0023] 차등층은 지지체 (10)의 하나 이상의 벽 (6)에, 고다공도 입자를 운반하는 가스를 상기 벽을 통해 통과시킴으로써 적용된다.

[0024] 본 발명의 방법에서, 차등층이 지지체 (10)의 하나 이상의 벽 (6)에 적용된다. 비말동반된 고다공도 입자를 함유하는 가스 스트림은 하나 이상의 벽 (6)을 통해 설정된다. 도 1에 도시된 지지체 실시양태 및 다른 허니콤 구조체에서, 이는 하나 이상의 출구 셀 (4B)의 출구 단부 (11)로 가스 스트림을 도입하고 가스가 하나 이상의 벽 (6)을 통해 인접한 유입구 셀 (4A)로, 또한 상기 유입구 셀로부터 지지체 (10)의 유입구 단부 (12) 밖으로 투과되도록 함으로써 용이하게 달성된다. 이러한 경우에, 고다공도 입자는 도 2에 도시된 바와 같이, 주로 하나 이상의 벽 (6)의 출구 면 (7) 상에 침착되어 층 (13)을 형성할 것이다. 그러나, 상기 과정은 유입구 셀 (4A)의 유입구 단부 (12)로, 또한 하나 이상의 벽 (6)을 통해 인접한 출구 셀 (4B)로, 이어서 출구 셀 (4B)의 출구 단부 (12) 밖으로, 반대 방향으로 유동하는 가스 스트림으로도 마찬가지로 잘 수행될 수 있다. 후자의 경우에, 고다공도 입자는 주로 하나 이상의 벽 (6)의 유입구 면 (5) 상에 침착될 것이다. 전형적으로, 고다공도 입자는 가스 스트림이 도입되는 셀에 접해 있는 모든 벽 (6) 상에 침착될 것이다.

[0025] 가스 스트림의 유동은 가스가 제거되는 지지체 면 ("가스 배출구" 면)에 진공을 유도함으로써, 또한/또는 가스가 도입되는 지지체 면 ("가스 입구" 면)에 압력을 적용함으로써 발생할 수 있다. 도 2에 도시된 실시양태에서, "가스 입구" 면은 벽 (6)의 출구 면 (7)에 대응한다.

[0026] 가스 스트림은 세라믹 또는 세라믹 전구체의 비말동반된 고다공도 입자를 함유한다. 고다공도 입자는 임의의 편리한 방식으로, 예컨대 가스를 입자 층을 통해 유동시킴으로써, 입자를 이동하는 가스 스트림으로 분무함으로써, 또는 다른 유용한 접근법에 의해 가스 스트림으로 분배될 수 있다. 한 편리한 접근법에서, 고다공도 입자를 스크린(screen) 상에 침착시키고 스크린을 입자가 도입되는 지지체의 단부에 또는 그 근처에 위치시킨다. 그 후에, 가스 스트림이 입자를 통해, 스크린을 통해, 이어서 지지체를 통해 통과하여, 가스 스트림이 통과할 때 입자를 획득하여 입자를 지지체로 운반한다. 이러한 실시양태에서, 가스 스트림은 바람직하게는 지지체를

통해 진공을 유도함으로써 생성된다.

- [0027] 고다공도 입자는 입자 크기, 다공도 및 세공 크기로 특징화된다. 고다공도 입자는 10 내지 500 마이크로미터의 크기 (최대 치수)를 갖는다. 바람직한 크기 (최대 치수)는 25 마이크로미터 이상, 또는 50 마이크로미터 이상이고, 300 마이크로미터 이하, 200 마이크로미터 이하, 또는 150 마이크로미터 이하이다. 특정한 유용한 고다공도 입자는 5 내지 50 마이크로미터, 특히 10 내지 35 마이크로미터의 두께 (최소 치수), 및 10 내지 500 마이크로미터, 바람직하게는 25 또는 50 마이크로미터 내지 300 마이크로미터, 200 마이크로미터 또는 150 마이크로미터 이하의 길이 (최대 치수)를 갖는 것으로 특징화되는 플레이크(flake) 또는 플레이트(plate) 형태이다.
- [0028] 고다공도 입자는 50 부피% 이상, 바람직하게는 70 부피% 이상의 다공도를 갖는다. 다공도는 약 95 부피% 정도로 높을 수 있다. 바람직한 다공도는 약 75 내지 95 부피%이다.
- [0029] 고다공도 입자는 5 마이크로미터 이하, 바람직하게는 1 마이크로미터 이하의 겉보기 부피 평균 세공 직경 (수는 다공도 측정법에 의해 측정됨)을 갖는다. 겉보기 부피 평균 세공 직경은 0.01 마이크로미터 정도로 작을 수 있다. 겉보기 부피 평균 세공 직경은 0.05 마이크로미터 내지 5 마이크로미터, 또는 0.1 내지 2 마이크로미터일 수 있다.
- [0030] 유용한 유형의 고다공도 입자는 접촉 지점에서 함께 결합하고/하거나 함께 얽혀 고다공성 물질을 형성하는 세라믹 섬유를 함유한다. 섬유 사이의 공간이 세공을 한정한다. 개별 섬유는 1 나노미터 내지 5 마이크로미터 범위의 직경을 가질 수 있다. 특별한 경우에, 개별 섬유는, 예를 들어 1 나노미터 내지 100 나노미터, 10 나노미터 내지 5 마이크로미터, 또는 100 나노미터 내지 5 마이크로미터의 직경을 가질 수 있다. 이러한 유형의 섬유는 테이프(tape) 또는 웹(web)으로, 또는 3차원 입자로 형성될 수 있고, 이는 필요에 따라 파쇄 또는 분쇄되어 상기 지시된 크기를 갖는 입자를 생성할 수 있다. 이러한 물질은, 예를 들어 상업적으로 이용가능한 공정 및 장비, 예컨대 체크에 소재하는 엘마르코 코퍼레이션(Elmarco Corporation)이 판매하는 나노스파이더(Nanospider)<sup>TM</sup> 장비를 사용하여 형성할 수 있다. 나노스파이더 공정에서, 섬유는 세라믹 전구체 용액으로부터 전기-방사 공정에 의해 제조된다. 용액을 직경이 조절된, 중복되는 나노-규모의 섬유로 방사하고, 그 후에 열처리하여 다공성 세라믹 섬유 웹을 형성한다. 이어서, 웹을 상기 기재된 입자 크기로 분쇄한다. 이러한 세라믹 섬유 웹은 일부 실시양태에서 몰라이트, 티타니아, 지르코니아 또는 실리카이다. 유니프락스 코퍼레이션(Unifrax Corporation) 또는 써말 세라믹 코퍼레이션(Thermal Ceramic Corporation)으로부터 입수가 가능한 세라믹 섬유 볼 또한 유용하다. 이들 제품은 1 내지 4 마이크로미터의 개별 섬유 직경 및 50 내지 500 마이크로미터의 입자 크기를 갖는 경향이 있다.
- [0031] 고다공성 입자의 적어도 일부는 1종 이상의 세라믹 물질 또는 세라믹 물질의 전구체를 함유하거나 그러한 물질로 구성된다. 본 발명에서 유용한 세라믹 물질의 예에는, 예를 들어 몰라이트, 코디어라이트, 페로브스카이트, 산화티타늄, 산화이연, 다양한 제올라이트, 알루미늄, 지르코니아, 실리카, 질화붕소, 질화규소, 탄화붕소, 탄화규소, 탄화텅스텐, 질화알루미늄, 산화질화규소, 탄화질화규소, 베타 스포듀민, 티타늄산알루미늄, 스트론튬알루미늄 규산염, 리튬 알루미늄 규산염 등이 포함된다. 일부 실시양태에서, 고다공성 입자는 촉매 활성인 세라믹 물질을 함유하거나 그러한 물질로 구성된다.
- [0032] 일부 실시양태에서, 입자는 지지체와 동일한 물질 또는 그의 전구체이거나, 또는 지지체의 열팽창 계수와 동일한 또는 거의 동일한 ( $\pm 1$  ppm/ $^{\circ}$ C) 열팽창 계수를 갖는다. 따라서, 예를 들어, 몰라이트 또는 몰라이트 전구체의 응집된 입자들은 침상형 몰라이트 지지체로 침착될 수 있다. 입자 및 지지체를 위해 동일한 물질을 사용하거나, 매우 유사한 열팽창 계수를 갖는 물질을 사용하는 것은 종종 열적 사이클 동안에 지지체로부터의 박리 및/또는 균열 형성을 덜 보이는 차등층을 유도하는 경향이 있다.
- [0033] 고다공성 입자는 2종 이상의 물질을 포함할 수 있으나, 단 그 중 적어도 하나는 세라믹 물질 또는 세라믹 물질의 전구체이다. 2종의 세라믹 물질의 혼합물이 고다공성 입자에 존재할 수 있다. 고다공성 입자는 또한 1종 이상의 세라믹 물질 또는 전구체 및 1종 이상의 기능성 물질을 함유하거나 포함할 수 있다. 기능성 물질은, 예를 들어 하기 기재된 결합제, 세공 유도 물질(porogen), 및/또는 촉매 또는 촉매 전구체일 수 있다. 이러한 기능성 물질은 일부 실시양태에서 고다공성 입자의 세공 구조 내에 보유되는 보다 작은 입자의 형태로 존재할 수 있다. 기능성 물질이 고다공성 입자에 함유된다면, 고다공성 입자의 최대 50 중량%, 보다 바람직하게는 최대 30 중량%를 차지하는 것이 바람직하다.
- [0034] 마찬가지로, 2종 이상의 고다공성 입자가 사용될 수 있으나, 단 고다공성 생성물의 적어도 일부는 세라믹 물질 또는 그의 전구체로 구성되거나 그러한 물질을 함유한다. 각각 세라믹 물질 또는 전구체로 제조된, 2종 이상의

상이한 고다공성 입자가 사용될 수 있다. 별법으로, 2종 이상의 상이한 고다공성 입자 중 적어도 하나는 세라믹 물질 또는 전구체를 함유하고, 그러한 고다공성 입자 중 적어도 하나는 세라믹 물질 또는 전구체를 함유하는 것은, 2종 이상의 상이한 고다공성 입자의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [0035] 고다공성 입자는, 소성 단계 동안에 반응하여 세라믹 물질을 형성하는 2종 이상의 전구체 물질의 혼합물을 함유할 수 있다. 이러한 경우의 예는 고다공성 알루미늄산염 물질 입자와 고다공성 규산염 물질 입자의 혼합물이고, 이는 소성 단계 동안에 물라이트를 생성할 수 있다.
- [0036] 다른 실시양태에서, 고다공성 입자는 소성 단계 동안에 촉매 활성인 물질을 형성하는 1종 이상의 전구체를 함유한다.
- [0037] 또한, 상기 기재된 고다공성 입자와 보다 낮은 다공도를 갖는 다른 입자 (0 내지 50 부피% 미만의 다공도를 갖는 것)의 혼합물을 사용하여 차등층을 형성할 수 있다. 보다 낮은 다공도를 갖는 입자는 비말동반된 입자의 50 중량% 이하, 바람직하게는 비말동반된 입자의 25 중량% 이하를 구성해야 한다. 저다공도 입자는 바람직하게는 10 내지 200 마이크로미터, 바람직하게는 15 내지 100 마이크로미터의 입자 크기 (최대 치수)를 갖는다. 저다공도 입자는 보다 바람직하게는 0.05 내지 1 마이크로미터의 입자 크기를 갖는 보다 작은 1차 입자의 집합체이다. 이러한 유형의 집합체는 바람직하게는 정전력 또는 다른 약한 결합에 의해 약하게 함께 결합되어, 응집체는 지지체의 다공성 벽(들)과 접촉시에 적어도 부분적으로 분열될 수 있다. 이러한 응집체는 1차 입자의 단순한 텀블링(tumbling) 또는 가벼운 교반과 같은 방법에 의해, 분무 건조에 의해, 또는 광 소결에 의해 형성될 수 있다.
- [0038] 고다공성 입자는, 집합체에서, 세라믹 물질 또는 세라믹 물질의 전구체(들)를 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상 함유해야 한다.
- [0039] 세공 유도 물질은 적용된 층에서 공극을 형성하는데 있어서 유용하다. 전형적으로, 이들 세공 유도 물질은 소성 단계 또는 다른 가열 단계 동안에 분해되거나, 증발하거나, 또는 어떤 방식으로든 휘발하여 공극을 남기는 미립자이다. 그 예에는 옥수수 전분, 곡분, 목분, 탄소 미립자 (무정형 또는 흑연질), 견과 껍질 가루 또는 이들의 조합이 포함된다.
- [0040] 결합체는 일반적으로 소성 단계가 수행될 때까지 일시적으로 입자 (또는 그의 구성물질)가 입자 서로와, 또는 지지체와 부착되도록 보조하는 유기 물질이다. 결합체에는 다양한 유기 중합체가 포함되며, 그 중에서도 셀룰로스 에테르가 중요하다.
- [0041] 적합한 촉매 및 촉매 전구체의 예에는 백금, 금, 팔라듐, 루테튬, 산화세륨, 희토류 금속 및 알칼리 금속 산화물이 포함된다. 촉매 전구체는 바람직하게는 약간의 열 처리 단계를 통해 활성 촉매로 전환되는 것이다.
- [0042] 가스 스트림에 의해 지지체로 운반된 고다공성 입자는 하나 이상의 다공성 벽 (6)의 가스 입구 면 (도 2에서, 벽 (6)의 출구 면 (7))에 침착된다. 작업의 초기 단계 동안에, 가스 스트림은 압력 강하가 최저인 지지체 구역을 향하여 그를 통해 유동하려는 경향이 있을 것이다. 이러한 구역은 전형적으로 하나 이상의 다공성 벽 (6)에서 보다 큰 개구가 있는 구역이다. 이러한 보다 큰 개구는, 예를 들어 매우 큰 세공, 결정 구조체에서의 (예를 들어 침상형 물라이트 지지체에서의) 결합, 또는 부재에서의 균열 또는 다른 결합의 존재 때문에 존재할 수 있다. 따라서, 고다공성 입자는 결합이 없고/거나 보다 작은 세공을 가져 보다 큰 압력 강하를 초래하는 구역보다 다공성 벽 (6)의 상기와 같은 영역으로 보다 더 침착되는 경향이 있을 것이다. 따라서, 작업의 초기 단계에서, 고다공성 입자는 보다 큰 개구(들)를 통한 압력 강하가 다공성 벽의 나머지를 통한 압력 강하와 대략 균형을 유지하게 되는 시간까지 보다 큰 개구에 체류하고 그러한 개구를 충전하려는 경향이 있을 것이다. 소성 단계가 수행된 후에, 체류하는 입자는 큰 개구에서 "패치(patch)"를 형성하고, 실제로 지지체에서의 큰 개구 및/또는 결합의 복구를 이룬다.
- [0043] 단지 다공성 벽 (6)의 세공 구조에서의 큰 개구를 부분적으로 폐쇄시키고/거나 결합을 복구하기를 원한다면, 입자가 풍부한 가스 스트림의 유동을 이 시점에서 중단할 수 있다. 보다 큰 개구가 충전되고, 압력 강하가 더 균일해지면, 입자의 추가의 도입이 다공성 벽 (6)의 가스 입구 면의 거의 전체 표면 상에 고다공성 입자의 얇은 층의 형성을 유도한다. 입자가 풍부한 가스의 유동은 임의의 시간 동안 계속되어, 임의의 목적하는 두께로 고다공성 입자의 층을 구축할 수 있다.
- [0044] 고다공성 입자는 그의 크기 때문에 지지체 벽의 세공으로 깊게 관통할 수 없으므로, 주로 지지체 벽(들)의 가스 입구 면에 얇은 층으로서 침착된다. 차등층의 적용을 위해, 침착 층의 적합한 두께는 1 마이크로미터 이상, 바람직하게는 10 마이크로미터 이상 또는 20 마이크로미터 이상이다. 층은 약 500 마이크로미터 정도로 두꺼울

수 있지만, 바람직하게는 200 마이크로미터 이하의 두께, 보다 바람직하게는 약 100 마이크로미터 이하의 두께를 갖는다. 특히 유용한 층 두께는 25 내지 75 마이크로미터 또는 25 내지 60 마이크로미터이다. 침착 층은 주로 지지체의 가스 입구 표면에 형성된다. 가스 유입구 면을 제외하고는, 지지체 벽(들) 세공 내로의 침착이 거의 또는 전혀 발생하지 않는다.

[0045] 고다공성 입자가 다공성 벽 (6)의 가스 유입구 면에 침착되어 층 (13)을 형성함에 따라, 가스의 벽 (6)의 세공으로의 유동 경로는 더욱 제한적이 되고, 또한 지지체를 통한 압력 강하도 증가한다. 압력 강하는 침착 층의 두께가 증가함에 따라 계속해서 증가한다. 압력 강하는 다공성 벽 (6)의 가스 입구 면에서 적용된 층의 세공의 개구 크기 및 적용된 층의 두께와 상관관계가 있다. 따라서, 이러한 압력 강하 증가는 제조 환경에서 공정 제어 파라미터로서 사용될 수 있다. 압력 강하 증가와 침착 층의 두께 사이의 상관관계는 임의의 특정 지지체 및 특정 고다공성 입자에 대하여 경험적으로 결정할 수 있다. 이러한 상관관계는 임의적으로 선택된 표적 층 두께에 상응하는 압력 강하를 설정할 수 있다. 지지체를 통한 압력 강하를 고다공성 입자가 침착됨에 따라 측정할 수 있고, 표적 층 두께와 상관관계가 있는 예정된 압력 강하가 달성될 때까지 입자 침투 공정이 계속될 수 있고, 그러한 압력 강하가 달성되었을 때 공정이 종료된다.

[0046] 다른 공정 제어 방법에는, 예를 들어 지지체에 의한 중량 증가의 모니터링, 처리 시간의 제어 (가스 유속 및 가스 스트림으로 비말동반된 입자의 부하량과 함께) 등이 포함된다.

[0047] 공정은, 필요에 따라, 다공성 벽(들) (6)의 반대 면에 입자를 침착시키기 위해 입자가 풍부한 가스의 유동 방향을 역전시킴으로써 반복할 수 있다. 침착 공정이 이러한 방식으로 양면에 적용될 경우에, 다공성 벽 (6)의 반대 면에 적용되는 층의 조성이 동일할 필요는 없지만, 동일할 수도 있다.

[0048] 침착 단계는 침착된 물질의 용융 또는 분해 온도보다 낮은 임의의 편리한 온도에서 수행할 수 있다. 통상적으로 지지체, 입자 또는 가스를 가열할 필요가 없으며, 본 발명의 장점은 대부분의 경우에 침착 단계를 주위 온도에서 또는 그 근처에서, 예컨대 0 내지 40°C의 온도에서 수행할 수 있다는 것이다.

[0049] 이어서, 침착된 입자를 소성시키는데, 이는 열을 침착된 입자에 적용하여 용융 없이 응집력이 있는 다공성 물질을 형성한다는 것을 의미한다. 소성 온도는 물론 침착된 특정 물질(들) 및 특정 지지체에 따라 좌우될 것이다. 온도는 침착된 입자가 입자의 용융 또는 적용된 차등층의 상당한 치밀화 없이 서로, 또한 바람직하게는 기체에 결합될 정도로 충분히 높다. 침착된 입자가 세라믹 전구체 또는 기능성 물질의 전구체를 포함한다면, 소성 온도는 경우에 따라 이들 전구체(들)가 상응하는 세라믹 및/또는 기능성 물질로 전환될 정도로 충분히 높다. 온도는 사용될 수 있는 임의의 세공 유도 물질을 번아웃시킬 정도로 충분히 높아야 한다. 온도는 지지체가 열에 의해 분해 또는 왜곡되지 않을 정도로 충분히 낮아야 한다. 일반적으로, 600 내지 2000°C의 소성 온도가 사용될 수 있지만, 침착된 물질(들)과 지지체의 특정 조합은 보다 특징적이고 좁은 범위의 온도가 사용될 것을 요구할 수 있다. 바람직한 소성 온도는 800°C 이상이지만, 1800°C 이하이다. 일부 특별한 경우에, 적합한 소성 온도는 1200°C 이상이지만, 약 1750°C 이하이다.

[0050] 일부 경우에, 소성 단계를 기저 지지체 및/또는 마무리된 부재의 제조에서 필요한 몇몇 다른 열 처리 단계와 동시에 수행할 수 있다.

[0051] 소성 단계 동안에, 침착 층은 지지체에 부착되는, 응집력이 있는 다공성 물질을 형성한다. 소량의 결정립 성장이 소성 단계 동안에 인접한 입자 사이에, 또한 침착된 입자와 지지체 사이에 발생하고, 이는 입자 사이에 또는 입자와 지지체 사이에 네킹(necking) 또는 가교의 형성을 유도하는 것으로 생각된다. 그러나, 소성 단계는 침착된 고다공성 입자의 다공도가 실질적으로 유지되도록 수행된다. 생성되는 응집력이 있는, 다공성 물질의 두께는 대략적으로 소성 단계가 수행되기 전의 침착 층의 두께이고, 바람직하게는 침착 층의 두께와 관련하여 상기에 언급된 범위 내에 있다. 특히 결합 또는 다른 보다 큰 개구가 있는 위치에서, 보다 두꺼운 부분이 있을 수 있다. 소성된 물질이 차등층으로서 기능한다면, 가스 입구 면에서 다공성 벽의 표면 상에 실질적으로 연속적인 층을 형성해야 한다. 다공성 벽(들) 표면적의 70% 이상, 또는 바람직하게는 90% 이상이 소결된 층으로 회복될 수 있다.

[0052] 소성된 층은 다공성이다. 소성된 차등층의 세공 크기는 다수의 경우에 침착 단계에서 지지체 상에 침착된 고다공성 입자의 세공 크기와 유사하다. 이들 세공은 전형적으로 지지체 벽(들)의 세공보다 작으며, 종종 벽(들)의 세공 크기의 0.01 내지 0.25배의 범위에 있다. 차등층의 세공 크기는 0.01 내지 5 마이크로미터일 수 있다. 바람직한 세공 크기는 0.05 내지 2.5 마이크로미터이다. 소성된 차등층의 다공도는 바람직하게는 25% 이상, 보다 바람직하게는 40% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 50% 이상 또는 70% 이상이고, 또한 95% 정도로 높을 수 있

다.

- [0053] 지지체는 다공성 구조체로 제조될 수 있고 입자가 소성될 때 직면하는 온도를 견딜 수 있는 세라믹 물질로 구조화될 수 있다. 지지체의 예에는 침상형 몰라이트, 알루미늄, 지르코니아, 탄화규소, 질화규소 및 질화알루미늄, 산화질화규소 및 탄화질화규소, 몰라이트, 코디어라이트, 베타 스포듀민, 티타늄산알루미늄, 스트론튬 알루미늄 규산염 및 리튬 알루미늄 규산염 지지체가 포함된다. 바람직한 지지체는 탄화규소, 코디어라이트, 침상형 몰라이트 또는 이들의 조합으로 제조된다. 지지체로서 유용한 이러한 침상형 몰라이트 세라믹체의 예에는 미국 특허 제5,194,154호; 제5,173,349호; 제5,198,007호; 제5,098,455호; 제5,340,516호; 제6,596,665호 및 제6,306,335호; 미국 특허 출원 공보 제2001/0038810호; 및 국제 PCT 공보 WO 03/082773호에 개시된 것들이 포함된다. 탄화규소는 바람직하게는 미국 특허 US 6,669,751호 B1, EP 1142619호 A1 또는 WO 2002/070106호 A1에 개시된 것이다. 다른 적합한 지지체는 US 4,652,286호; US 5,322,537호; WO 2004/011386호 A1; WO 2004/011124호 A1; US 2004/0020359호 A1 및 WO 2003/051488호 A1에 개시되어 있다.
- [0054] 수많은 적용을 위한 지지체는 바람직하게는, 다수의 다공성 벽 (6)이 단부-플러그를 제외하고는, 유입구 단부로부터 출구 단부로 본체를 통해 연장하는, 다수의 동축방향으로 정렬된 셀을 한정하는 허니콤 구조를 갖는다. 이러한 허니콤 구조에서, 유입구 셀 및 출구 셀은 각각의 유입구 셀이 출구 셀에 의해 둘러싸이고, 또한 그 반대이도록 교호 방식으로 나타난다. 개별 셀의 횡단면 형상은 정사각형 (도 1에 도시됨), 삼각형, 마름모형, 직사각형, 오각형, 육각형, 팔각형, 또는 임의의 다른 편리한 형상일 수 있다. 모든 셀이 동일한 크기 또는 동일한 형상일 필요는 없다. 셀이 주기적 배열로 배열될 필요도 없다.
- [0055] 지지체는 단일형이거나, 또는 함께 접합되거나 함께 부착되는 2개 이상의 세그먼트로 구성될 수 있다.
- [0056] 특정 실시양태에서, 다수의 축방향 셀을 갖는 허니콤 지지체 구조의 셀 중 적어도 일부는 유입구 단부 또는 출구 단부에서, 열 처리를 요하는 접합 또는 다른 플러그 물질에 의해 막혀 있다. 임의로 외관이 허니콤의 주변부 표면에 적용될 수 있고, 상기 외관 또한 열 처리를 요하는 접합 또는 다른 외관 물질을 포함한다. 그 후에 입자가 상기에 기재된 바와 같이 셀의 하나 이상의 벽에 침착되고, 생성되는 코팅 지지체를 이어서 열 처리하여, 플러그 및/또는 외관을 연소시킴과 동시에 침착 층을 소성시킨다. 이러한 실시양태에서, 침착 층을 소성시키는 별도의 단계를 수행할 필요가 없어진다.
- [0057] 다른 특정 실시양태에서, 지지체는 몰라이트화 반응으로부터의 잔류 플루오린을 함유하는 침상형 몰라이트이다. 이러한 지지체는 허니콤 구조를 가질 수 있고, 열 처리를 요하는 접합 또는 다른 플러그 물질에 의해 막혀 있는 셀을 함유할 수 있거나, 또는 열 처리를 요하는 적용된 외관을 가질 수 있다. 층이 침상형 몰라이트 지지체로 침착된 후에, 조립체를 침상형 몰라이트 지지체로부터 잔류 플루오린을 제거하는 충분한 온도에서 열 처리한다. 침착된 층은 상기 열 처리 단계 동안에 소성되고, 존재하는 임의의 플러그 및/또는 외관 물질 또한 동시에 연소된다. 이러한 실시양태에서도 역시 별도의 소성 단계가 필요하지 않다.
- [0058] 본 발명에 따라 차등층이 제공된 필터는 통상적으로, 매우 두꺼운 층이 적용되지 않는 한, 비코팅 지지체보다 단지 증분의 방식으로 증가한 압력 강하를 나타낸다. 미처리 지지체의 압력 강하 증가의 100% 이하의 압력 강하 증가가 일반적이고; 다수의 경우에 압력 강하 증가는 50% 이하이거나, 20% 이하이고, 일부 경우에는 10% 이하이거나, 또는 심지어 5% 이하이다.
- [0059] 차등층은 또한 비코팅 지지체에 비해, 작업의 초기 단계 동안에 보다 높은 여과 효율을 갖는 필터를 제공한다.
- [0060] 본 발명의 제조물은 광범위한 여과 적용에서, 특히 유기 필터가 적합하지 않을 수 있는 고도의 부식성 및/또는 반응성 환경에서의 작업 및/또는 고온 작업을 포함하는 적용에서 유용하다. 필터의 한 용도는 디젤 필터 및 다른 차량 배기 가스 필터를 비롯한, 연소 배기 가스 여과 적용에서의 용도이다.
- [0061] 본 발명의 제조물은 또한 광범위한 화학 공정 및/또는 가스 처리 공정에서 사용하기 위한 촉매 지지체로서 유용하다. 이러한 촉매 지지체 적용에서, 지지체는 1종 이상의 촉매 물질을 운반한다. 촉매 물질은 본 발명에 따라 적용된 하나 이상의 차등층에 함유될 수 있다 (또는 차등층을 구성할 수 있다). 촉매 물질은 본 발명에 따라 적용된 차등층의 하위에 또는 상위에 적용될 수 있는, 또 다른 층에 함유되거나 그러한 또 다른 층을 구성할 수 있다. 촉매 물질은 다공성 벽(들) (6)의 세공 구조 내에 함유될 수 있다. 촉매 물질은 다공성 벽의 차등층이 있는 면의 반대면에 적용될 수 있다. 촉매 물질은 임의의 편리한 방법으로 지지체 상에 적용될 수 있다.
- [0062] 촉매 물질은 예를 들어 상기 기재된 임의의 유형일 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 물질은 연소 배기 가스에서 종종 발견되는 NO<sub>x</sub> 화합물의 화학적 전환을 촉진하는 백금, 팔라듐 또는 다른 금속 촉매이다. 일부 실시양

태에서, 본 발명의 제조물은 그을음 입자를 제거함과 동시에 연소 배기 가스 스트림, 예컨대 디젤 엔진 배기 가스 스트림으로부터의 NO<sub>x</sub> 화합물의 화학적 전환을 촉진하는, 조합형 그을음 필터 및 촉매 전환체로서 유용하다.

[0063] 본 발명을 설명하기 위해 하기 실시예가 제공되지만, 본 발명의 범주를 제한하고자 하지 않는다. 모든 부 및 백분율은, 달리 지시하지 않는 한, 중량 기준이다.

[0064] **실시예**

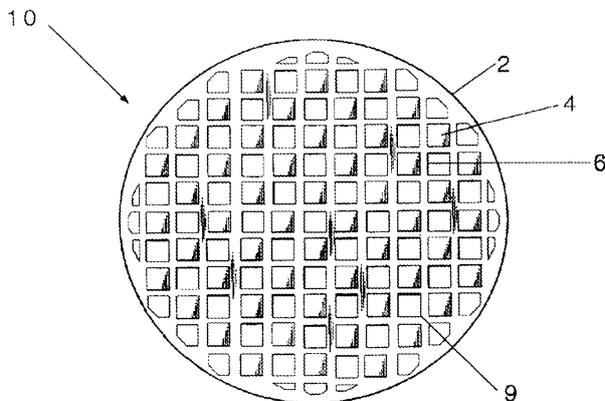
[0065] 약 60 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는 나노스피יד어® 아나타제(anatase) 이산화티타늄 섬유 웹을 엘마르코 코포레이션으로부터 입수하였다. 상기 섬유 웹을 약 90%의 다공도 및 0.5 마이크로미터 미만의 평균 세공 크기를 갖는 얇은 테이프 형태로 구조하였다. 섬유 웹/매트를 약 10 내지 25 마이크로미터의 두께 및 약 100 내지 150 마이크로미터의 직경을 갖는 보다 작은 단편으로 파쇄하고, 150 마이크로미터의 스크린에 부어, 1 내지 2 mm의 층으로 분배하였다.

[0066] 교호 셀에서 새로운 플러그를 갖는 10개 셀 X 10개 셀 X 7.6 cm의 물라이트화된 침상형 물라이트 허니콤 (31개 셀/단면적 cm<sup>2</sup>)의 주변부 외판을 테이프로 랩핑하여 진공 누출을 방지하고, 한 단부는 진공 공급원에 연결하였다. 허니콤의 개방된 단부를 스크린 아래에 위치시키고, 진공을 허니콤 및 스크린을 통해 적용하여, 파쇄된 섬유 웹 입자를 스크린을 통해 허니콤으로 흡입시켰다. 허니콤에의 부하량이 약 12 g/L일 때까지 진공을 계속 적용하였다.

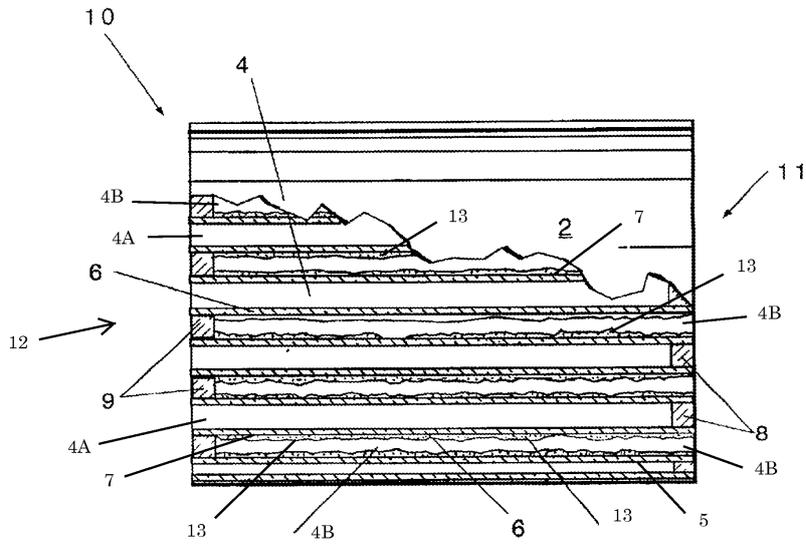
[0067] 이어서, 부하된 허니콤을 1400°C에서 6시간 동안 열 처리하였다. 열 처리 단계 동안에, 잔류 플루오린이 침상형 물라이트 허니콤으로부터 제거되고, 플러그가 연소되고, 웹 입자가 소성되어, 허니콤의 다공성 벽의 가스 입구 표면 상에 차등층을 형성한다. 차등층은 SEM에 의해, 약 25 내지 70 마이크로미터의 두께를 가졌다.

**도면**

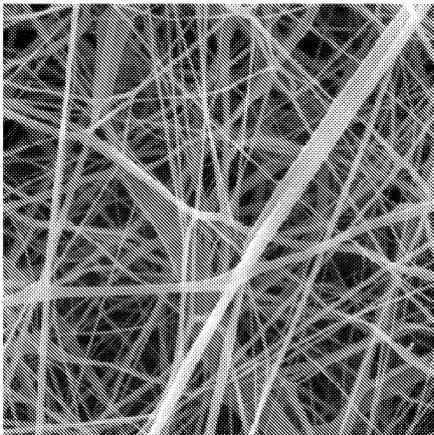
**도면1**



도면2



도면3a



도면3b

