

(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2005-516877

(P2005-516877A)

(43) 公表日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

**C04B 38/00**  
**B01D 39/14**  
**B01D 39/20**  
**B01D 53/86**  
**B01J 21/16**

F 1

C04B 38/00  
B01D 39/14  
B01D 39/20  
B01J 21/16  
B01J 27/224

304A  
B  
D  
A  
A

テーマコード(参考)

3G090  
3G091  
4D019  
4D048  
4G069

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-510408 (P2003-510408)  
(86) (22) 出願日 平成14年7月3日 (2002.7.3)  
(85) 翻訳文提出日 平成16年2月24日 (2004.2.24)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/021333  
(87) 國際公開番号 WO2003/004438  
(87) 國際公開日 平成15年1月16日 (2003.1.16)  
(31) 優先権主張番号 60/303,563  
(32) 優先日 平成13年7月6日 (2001.7.6)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

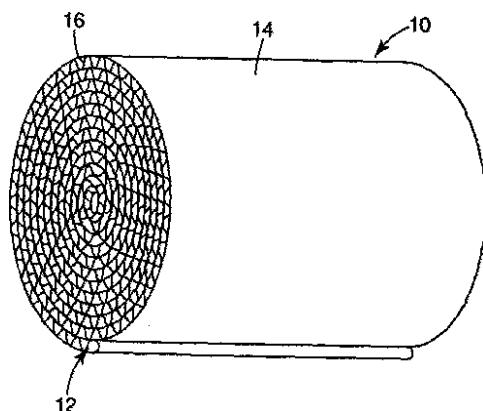
(71) 出願人 599056437  
スリーエム イノベイティブ プロパティ  
ズ カンパニー  
アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-  
1000, セント ポール, スリーエム  
センター  
(74) 代理人 100099759  
弁理士 青木 篤  
(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敏  
(74) 代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次  
(74) 代理人 100082898  
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】排気系用無機纖維サブストレートおよびその製造方法

## (57) 【要約】

燃焼装置の排気系で使用するための纖維ベースの紙サブストレートを剛性化させる方法。本方法では、未処理のセラミック纖維ベースの紙サブストレートに含浸用分散体を含浸させる。次に、含浸されたサブストレートの乾燥、仮焼、および焼成を行って、燃焼装置の排気系で使用するのに好適である剛性化されたサブストレートを形成する。この剛性化プロセスを、少なくとも1回、好ましくは2回以上行う。未処理の紙サブストレートは、少なくとも1枚のクリースシート(creased sheet)と他のシートとを積層一体化させて複数の管状チャネルを形成する形で2枚以上のシートの未処理のセラミック纖維ベースの紙を含む。剛性化されたサブストレートは、セラミック纖維ベースの紙の形態の耐火性セラミック纖維とセラミック粒子の集塊とを含む。セラミック粒子の集塊は、耐火性セラミック纖維が紙中に存在した状態でそのもとの可撓性の大部分を保持するように、耐火性セラミック纖維に結合され、かつ耐火性セラミック纖維に沿った離間位置およびその交差位置で耐火性セラミック纖維を互いに結合させる形で配設される。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

燃焼装置の排気系で使用するのに好適な纖維ベースの紙を剛性化させる方法であって、耐火性セラミック纖維と有機バインダー材料とを含む未処理の紙を提供することと、含浸紙を形成するように該未処理の紙に第1の含浸用分散体を含浸させることと、ここで、該第1の含浸用分散体は、

セラミック前駆体材料およびセラミック材料のうちの少なくとも一方を含むセラミック成分を有する無機バインダー材料と、

該含浸用分散体のセラミック成分の有意なフロキュレーションも粒子分離も起こすことなく該含浸用分散体が該未処理の紙を湿潤させかつそれに吸収されるように該含浸用分散体と該未処理の紙の表面との間の界面エネルギーを十分に低下させる有機分子またはポリマーを含む浸透剤と、

を含む、

乾燥紙を形成するように該含浸紙を乾燥させることと、

仮焼紙を形成するように該乾燥紙を仮焼することと、

有機材料を少なくとも部分的に燃焼させ、該含浸用分散体のセラミック成分を互いに結合させるとともに該紙に含まれるセラミック纖維に結合させることにより、該纖維を互いに結合させ、燃焼装置の排気系で使用するのに好適な剛性化紙を形成するように、該仮焼紙を焼成することと、

を含む、方法。

**【請求項 2】**

前記提供される未処理の紙が、ウォールフロー型サブストレートまたはフロースル型サブストレートのうちの少なくとも一方のサブストレートとして有用であるように設計された未処理のサブストレートの形態であり、前記含浸が、含浸サブストレートを形成するように該未処理のサブストレートに前記第1の含浸用分散体を含浸させることを含み、前記乾燥が、乾燥サブストレートを形成するように該含浸サブストレートを乾燥させることを含み、前記仮焼が、仮焼サブストレートを形成するように該乾燥サブストレートを仮焼することを含み、かつ前記焼成が、有機材料を少なくとも部分的に燃焼させ、前記含浸用分散体のセラミック成分を互いに結合させるとともに前記紙に含まれるセラミック纖維に結合させることにより、該纖維を互いに結合させ、燃焼装置の排気系で使用するのに好適な剛性化サブストレートを形成するように、該仮焼サブストレートを焼成することを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記セラミック成分が、溶解されたもの、可溶性塩、不溶性塩、および粒子分散体からなる群より選ばれる少なくとも1つの形態である、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記セラミック纖維が反対の電荷を有するとき、前記セラミック成分が、前記セラミック纖維上へのナノクレーの吸着を促進する電荷を有する少なくとも1種のナノクレー材料を含む、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記含浸用分散体が、前記セラミック纖維および前記セラミック成分の少なくとも一部分が互いに引き合うように反対に荷電されるように選択されたpHを有する、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記含浸用分散体が、前記セラミック成分および前記セラミック纖維のほとんどが互いに引き合うように荷電されるように選択されたpHを有する、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記含浸用分散体が、前記セラミック纖維または前記セラミック成分の電荷と同一の電荷を有する強化用粒子をさらに含む、請求項1または2に記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 8】**

前記セラミック成分が、ナノクレー粒子を含み、前記含浸用分散体が、陽イオン性である強化用粒子をさらに含み、該強化用粒子が、該強化用粒子の外表面積を該ナノクレー粒子の利用可能な外表面積の約90%までとする濃度で存在する、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記含浸用分散体が、電荷を有する強化用添加剤をさらに含み、該強化用添加剤の電荷を一方の電荷から他方の電荷に変換することがさらに含まれる、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記含浸用分散体が、異なるタイプの含浸用粒子を含み、その他の場合には互いに引き合わないような含浸用粒子間に引力を生じるために該異なるタイプのうちの1つ以上のタイプの含浸用粒子上の電荷を変換することがさらに含まれる、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記浸透剤が、陰イオン性または陽イオン性界面活性剤を含み、前記含浸時、前記浸透剤が、前記有機バインダー材料上に少なくとも吸着して前記有機バインダー材料の表面をそれぞれ陰イオン性または陽イオン性にすることにより、前記有機バインダー材料と前記含浸用分散体との界面エネルギーを低下させる、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記セラミック成分が、約6マイクロメートルまでの平均粒子直径を有するセラミック微粒子を含む、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記提供される未処理の紙に含まれる前記セラミック繊維の少なくとも一部分が、酸化触媒材料で少なくとも部分的に被覆されているかまたは少なくとも部分的にそれを含有する、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記含浸時、前記紙の表面が、前記含浸時における前記含浸用分散体の成分の物理的分離を少なくとも最小限に抑える速度で前記含浸用分散体に暴露され、該速度が、前記含浸用分散体が前記紙に滲み込みかつそれを貫通する速度と少なくとも同程度の速さである、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記含浸時、前記紙の表面が前記含浸用分散体に暴露される速度が、前記含浸用分散体が前記紙に滲み込みかつそれを貫通する速度よりも速い、請求項14に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記剛性化紙または前記剛性化紙サブストレートが、  
追加含浸された紙または紙サブストレートを形成するように前記剛性化紙または前記剛性化紙サブストレートに第2の含浸用分散体を含浸させることと、ここで、該第2の含浸用分散体は、

セラミック前駆体材料およびセラミック材料のうちの少なくとも一方を含むセラミック成分を有し有意量の浸透剤を含有しない有機バインダー材料、  
を含む、

追加乾燥された紙または紙サブストレートを形成するように該追加含浸された紙または紙サブストレートを乾燥させることと、

追加仮焼された紙または紙サブストレートを形成するように該追加乾燥された紙または紙サブストレートを仮焼することと、

もしあれば残存する有機材料を実質的に燃焼させ、少なくとも該第2の含浸用分散体のセラミック成分を互いに結合させるとともに前記紙に含まれるセラミック繊維に結合させることにより、該繊維をさらに互いに結合させ、追加剛性化された紙または紙サブストレートを形成するように該追加仮焼された紙または紙サブストレートを焼成することと、

10

20

30

40

50

を含む追加剛性化方法により追加剛性化される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 17】

前記焼成後、前記紙の多孔度が、約 80 % から約 95 % までの範囲にあり、平均流量細孔直径が、ポロシンメトリーにより測定したとき、約 10 から約 15 マイクロメートルまでの範囲にある、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 18】

紙スラリーから前記紙を製造する製紙プロセスがさらに含まれ、該紙スラリーが、少なくとも 1 種のコロイドクレーと、オプションとして、金属酸化物、金属酸化物前駆体、およびそれらのコロイドのうちの少なくとも 1 種と、を含む無機バインダー材料、を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 19】

紙スラリーから前記紙を製造する製紙プロセスがさらに含まれ、該紙スラリーが、耐火性セラミック纖維と、有機バインダー材料と、金属炭化物の粒子と、オプションとしての粒子形態のセラミック前駆体と、凝結剤と、を含み、

該金属炭化物の粒子が、前記乾燥、仮焼、および焼成の後で前記紙をマイクロ波受容性にするのに十分な量で存在し、該オプションとしてのセラミック前駆体粒子が、焼成された後で高温セラミックスを形成し、該凝結剤が、該スラリー中の該セラミック纖維、金属炭化物粒子、およびセラミック前駆体上への該有機バインダー材料の凝結を引き起こし、該有機バインダー材料が、該紙に可撓性および取扱い強度を付与する、

請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 20】

未処理のセラミック纖維ベースの紙サブストレートであって、該未処理のサブストレートの形態に成形された二枚以上のシートの未処理のセラミック纖維ベースの紙と、ここで、少なくとも 1 枚のシートは、各クリースに頂部をもたせて複数のクリースを有し、各シートの未処理の紙は、耐火性セラミック纖維と、少なくとも 1 種の有機バインダーを含む有機材料およびオプションとしての有機纖維と、を含み、該 1 枚のシートの該各クリースの頂部は、複数の管状チャネルを備える 2 枚のラミネートシートを形成するように、これらのシートのうちの他のシートに結合されて、該未処理の紙は、該未処理のサブストレートの表面を規定する、および

30

該未処理のサブストレートに含浸しあつ無機バインダー材料と浸透剤とを含む含浸用分散体と、ここで、該無機バインダー材料は、セラミック材料およびセラミック前駆体のうちの少なくとも一方を含有するセラミック成分を含み、該浸透剤は、該含浸用分散体の該セラミック成分の有意なフロキュレーションも粒子分離も起こすことなく該含浸用分散体が該未処理の紙を湿潤させかつそれに吸収されるように該含浸用分散体と該未処理のサブストレートの該表面との間の界面エネルギーを十分に低下させる有機分子またはポリマーを含む、

を含み、

剛性化された後、燃焼装置の排気系で使用するのに好適である、未処理のサブストレート。

40

【請求項 21】

前記浸透剤が、アルコール、有機アミン、水溶性ポリマー、および水溶性高分子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 20 に記載の未処理のサブストレート。

【請求項 22】

未処理のセラミック纖維ベースの紙サブストレートであって、

該未処理のサブストレートの形態に成形された二枚以上のシートの未処理のセラミック纖維ベースの紙と、ここで、少なくとも 1 枚のシートは、各クリースに頂部をもたせて複数のクリースを有し、各シートの未処理の紙は、耐火性セラミック纖維と、少なくとも 1 種の有機バインダーを含む有機材料およびオプションとしての有機纖維と、を含み、該 1 枚のシートの該各クリースの頂部は、複数の管状チャネルを備える 2 枚のラミネートシート

50

トを形成するように、これらのシートのうちの他のシートに結合されて、該未処理の紙は、該未処理のサブストレートの表面を規定する、および

該未処理のサブストレートに含浸する無機バインダー材料と、ここで、該無機バインダー材料は、少なくとも1種のナノクレー材料を含む、

を含み、

燃焼装置の排気系で使用するように設計されている、

未処理のサブストレート。

【請求項23】

前記無機バインダー材料が、炭化ケイ素、ベーマイト、コロイドジルコニア、およびコロイドシリカのうちの少なくとも1種を含有するセラミック成分をさらに含み、かつ前記無機バインダー材料が、前記未処理のサブストレートの乾燥、仮焼、および焼成の後で前記サブストレートの透過性および前記サブストレートの均一性を許容できないほど低下させることがないような量で存在する、請求項22に記載の未処理のサブストレート。

【請求項24】

前記セラミック纖維が反対の電荷を有するとき、前記少なくとも1種のナノクレー材料が、前記セラミック纖維上への前記ナノクレーの吸着を促進する電荷を有する、請求項22に記載の未処理のサブストレート。

【請求項25】

燃焼装置の排気系で使用するのに好適な剛性化されたセラミック纖維ベースの紙サブストレートであって、

耐火性セラミック纖維を含むセラミック纖維ベースの紙と、  
該耐火性セラミック纖維が該紙中に存在した状態でそのもとの可撓性の大部分を保持するように、該耐火性セラミック纖維に結合され、かつ該耐火性セラミック纖維に沿った離間位置およびその交差位置で該耐火性セラミック纖維を互いに結合させる形で配設されたセラミック粒子の集塊と、  
を含む、紙サブストレート。

【請求項26】

前記紙の内部にレンチキュラー状またはプレート状の細孔が存在し、該細孔が、前記紙の平面にほぼ平行に整列されている、請求項25に記載の剛性化紙サブストレート。

【請求項27】

前記細孔が、約50から約300マイクロメートルまでの範囲の長さおよび約10から約50マイクロメートルまでの範囲の高さの長軸を有する、請求項26に記載の剛性化紙サブストレート。

【請求項28】

排気ガスを濾過するのに有用なウォールフロー型サブストレートである、請求項25に記載の剛性化紙サブストレート。

【請求項29】

ウォールフロー型サブストレートおよびフロースルー型サブストレートのうちの少なくとも一方である、請求項25に記載の剛性化紙サブストレート。

【請求項30】

取付け材およびハウジングと組み合わせて、前記サブストレートを該ハウジング中に配設しつつ該取付け材を前記サブストレートと該ハウジングの間に配置することにより、サブストレート組立体を形成している、請求項25に記載の剛性化紙サブストレート。

【請求項31】

排気系を有する燃焼装置と組み合わせて、該排気系中に配設されている、請求項30に記載のサブストレート組立体。

【請求項32】

内燃機関の排気系で使用するのに好適なフィルターエレメントおよび触媒担体のうちの少なくとも一方である、請求項25または26に記載の剛性化紙サブストレート。

【請求項33】

10

20

30

40

50

前記セラミック粒子が、少なくとも1種のコロイドナノクレーから誘導された粒子を含む、請求項25または26に記載の剛性化紙サブストレート。

【請求項34】

前記紙中の前記耐火性セラミック纖維の約60%超が、前記紙の平面に平行な角度の±約35°以内で整列している、請求項25に記載の剛性化紙サブストレート。

【請求項35】

燃焼装置の排気系で使用するのに好適な剛性化されたセラミック纖維ベースの紙サブストレートであって、

耐火性セラミック纖維を含むセラミック纖維ベースの紙と、

該耐火性セラミック纖維に結合され、かつそれを互いに結合させるように配設されたセラミック粒子の集塊と、ここで、該セラミック粒子の集塊は、モンモリロナイトクレーの熱分解粒子から形成された化学的安定化-クリストバライトを含む、10

を含む、紙サブストレート。

【請求項36】

前記モンモリロナイトクレーが、カルシウムモンモリロナイトクレーである、請求項35に記載の剛性化されたセラミック纖維ベースの紙サブストレート。

【請求項37】

モンモリロナイトクレーを加熱することを含む、化学的安定化-クリストバライトの製造方法。

【請求項38】

熱分解モンモリロナイトクレーから形成された、化学的安定化-クリストバライト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排気系で使用するための無機纖維サブストレート、とくに、ウォールフロー型サブストレートおよび/またはフロースルーモードサブストレートを含むそのような排気系サブストレート、より特定的には、排気系からの排出物の濾過、再生、および/または減少に有用なそのようなサブストレート、さらにより特定的には、内燃機関の排気系で使用するためのそのようなサブストレートに関する。本発明はまた、そのようなサブストレートの組み込まれた装置およびそのようなサブストレートの製造方法に関する。30

【背景技術】

【0002】

内燃機関(たとえば、乗用用エンジン、発動機など)、発電装置、焼却炉、および他のそのような燃焼装置は、典型的には、燃焼プロセスの生成物を排除する排気系を備える。そのような排気系は、典型的には、なんらかの形態のフロースルーモードサブストレートおよび/またはウォールフロー型フィルターサブストレートを含む。これらの燃焼生成物としては、たとえば、すす粒子、一酸化炭素、NO<sub>x</sub>などのような非燃焼および/または部分燃焼副生物を挙げることができる。排気系は、典型的には、大気中へのそのような燃焼副生物の放出を制限するように設計される。

【0003】

微粒子状すす燃焼副生物は、人間および環境にとって健康上有害であることがわかっている。その結果、そのようなすす粒子の排出には、特別な关心が払われてきた。そのような关心事に対して、内燃機関とくにディーゼルエンジンのような発生源からの排気物質を制限し減少させるべく、ますます厳しくなる政府規制がこれまでに公布され、現在も公布されようとしている。したがって、そのような燃焼副生物の放出をさらに制限し減少させることのできる、とくに、微粒子含有排気ガスを濾過することのできる、より効率的な排気系の開発に、さらなる关心が向けられるようになってきた。

【0004】

いくつかの燃焼装置(たとえば、ディーゼルエンジン)は、望ましくないガス状燃焼副生物(たとえば、一酸化炭素)と微粒子状燃焼副生物(たとえば、すす)の両方を生成す

10

20

30

40

50

る。そのようなエンジンの排気系は、通常、両方のタイプの燃焼副生物の排出を制限すべく、触媒コンポーネントとフィルターコンポーネントを備えた形で設計される。触媒コンバーターは、典型的には、セラミックモノリス構造を有するフロースルー型触媒サブストレートを含む。従来のフロースルー型触媒サブストレートは、通常、排気ガスの燃焼（たとえば、一酸化炭素から二酸化炭素への燃焼）を促進するのに有効であるが、比較的高価でもあり、排出微粒子を燃焼させるうえでは有効でない。排気ガスから微粒子を濾過するためのさまざまな市販のウォールフロー型サブストレートが存在する。そのようなフィルターサブストレートとしては、たとえば、米国特許第4,276,071号明細書に開示されているような多孔性セラミックスモノリスが挙げられる。そのような押出サブストレートは、コーディエライトまたは炭化ケイ素のような多孔性材料から作製されてきた。これらの押出セラミックフィルターは、耐久性があり有効であると思われるが、それらは比較的高価でもある。それほど高価でないセラミック繊維ベースの微粒子フィルターもまた、この目的のために作製されてきたが、現在までのところ、そのようなフィルターは、商業的成功を収めるのに必要とされる特性（たとえば、耐久性および効率）を備えていない。たとえば、米国特許第3,112,184号、同第3,899,555号、同第4,608,361号、同第4,652,286号、同第4,718,926号、同第5,194,078号、および同第5,322,537号の明細書を参照されたい。そのようなこれまでのセラミック繊維ベースのフィルターが商業的成功を収めることができなかつたのは、それらの意図した使用環境における耐久性の不足が原因であったと考えられる。

10

#### 【0005】

したがって、ウォールフロー型サブストレート、フロースルー型サブストレート、またはその両方として使用することのできる排気系用の比較的低価格で耐久性のある繊維ベースのサブストレートに対する必要性が存在する。本発明は、この必要性を満たす。

#### 【発明の開示】

##### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

本発明の一態様において、燃焼装置（たとえば、ディーゼルエンジン）の排気系で使用するのに好適な繊維ベースの紙を剛性化させるための方法を提供する。本方法では、未処理のセラミック繊維ベースの紙に第1の含浸用分散体を含浸させる。次に、含浸された紙の乾燥、仮焼、および焼成を行って、剛性化された紙を形成する。この剛性化プロセスを、少なくとも1回、好ましくは2回以上行う。未処理のセラミック繊維ベースの紙は、耐火性セラミック繊維と有機材料とを含む。有機材料は、1種以上の有機バインダーを含み、オプションとして有機繊維を含むことがある。有機材料は、少なくともある程度、取扱いおよび未処理のサブストレートへの成形に必要とされる強度および可撓性を未処理の紙に付与する。この方法により加工される未処理の紙は、たとえばウォールフロー型またはフロースルー型のうちの少なくとも一方のサブストレートとして有用なように設計された未処理のサブストレートの形態をとりうる。

30

#### 【0007】

第1の含浸用分散体は、無機バインダー材料と浸透剤とを含む。無機バインダー材料は、セラミック成分を含む。セラミック成分は、セラミック前駆体材料、セラミック材料、またはそれらの組合せを含む。浸透剤は、有機分子またはポリマーを含む。浸透剤は、含浸用分散体のセラミック成分の有意なフロキュレーションも粒子分離（たとえば、相分離）も起こすことなく含浸用分散体が未処理の紙を湿潤させかつそれに吸収されるように含浸用分散体と未処理のサブストレートの表面（すなわち、繊維とバインダー材料とにより形成された表面）との間の界面エネルギーを十分に低下させる。含浸紙を乾燥させ、そして乾燥紙を仮焼した後、仮焼紙を焼成して、有機材料を少なくとも部分的に燃焼させ、含浸用分散体のセラミック成分の少なくとも一部分を互いに結合させるとともに紙に含まれる耐火性セラミック繊維に結合させる。セラミック成分を互いに結合させるとともにセラミック成分を耐火性セラミック繊維に結合させることにより、繊維を互いに結合させ、燃焼装置の排気系で使用するのに好適な剛性化紙を形成する。紙がサブストレートの形態で

40

50

あるとき、得られた剛性化サブストレートは、燃焼装置の排気系で使用するのに好適である。

【0008】

焼成後、耐火性セラミック纖維は、好ましくは、セラミック纖維が紙中に存在した状態でそのもとの可撓性の大部分を保持するよう耐火性セラミック纖維に沿った離間位置およびその交差位置で耐火性セラミック纖維を互いに結合させる焼成されたセラミック成分の不連続コーティング(たとえば、集塊)を有する。そのような結合された纖維交差が紙中に存在する度合は、剛性化プロセスを制御することにより変化させることが可能であり、おそらく、特定の紙または紙サブストレートの要件に応じて耐火性セラミック纖維がそのもとの可撓性を保持する必要度に依存するであろう。したがって、焼成されたセラミック成分のコーティングがある程度連続していても許容しうる。

【0009】

初期焼成時(すなわち、最初の剛性化プロセス時)にすべて1回で行うのではなく、2回以上の焼成段階(すなわち、2回以上の剛性化プロセス)で、有機材料を燃焼除去することができる。しかしながら、初期焼成時に有機材料を実質的にまたは完全に燃焼除去することができる。本明細書中で使用する場合、「実質的に燃焼させる」という用語は、有機材料のほとんどすべてを燃焼させること意味する。乾燥、仮焼、および焼成はすべて、同一の熱源(たとえば、オーブン、ファーネスなど)で行うことができる。乾燥、仮焼、および焼成はまた、1回の加熱サイクルを用いても複数回の加熱サイクルを用いても達成することができる。異なる温度でこれらの各ステップを行うことが望ましい(たとえば、より低温で乾燥させ、中温で仮焼し、そしてより高温で焼成する)。

【0010】

反対に荷電されたセラミック成分と耐火性セラミック纖維とが互いに引き合うように、含浸用分散体のセラミック成分の少なくとも一部分、好ましくはほとんどまたはすべてが、耐火性セラミック纖維の少なくとも一部分、好ましくはほとんどまたはすべての電荷と反対の電荷を有することが望ましい。そのような電荷の差異により、耐火性セラミック纖維上へのセラミック成分(たとえば、ナノクレー粒子)の吸着を促進することができる。この引力は、含浸用分散体のpHを調整することにより発生させることができる。含浸用分散体は、耐火性セラミック纖維またはセラミック成分の電荷と同一の電荷(たとえば、表面電荷)を有する強化用粒子をさらに含みうる。そのような強化用粒子の電荷もまた、所望に応じて他の電荷に変換することができる。含浸用分散体が異なるタイプの含浸用粒子を含み、かつそのままでは互いに引き合わないと思われる含浸用粒子間に引力を生じるように該異なるタイプのうちの1つ以上のタイプの含浸用粒子上の電荷を変換することが望ましいこともある。

【0011】

有機材料がたとえばラテックスのような有機バインダー材料を含むとき、凝結剤を未処理の紙に含有させることが望ましいこともある(たとえば、未処理の紙の製造に使用されるスラリーに含有させることにより)。凝結剤は、少なくとも有機バインダー材料を凝結させ、そして少なくともセラミック纖維および好ましくは紙中に存在しうる有機纖維に有機バインダー材料を結合させる。

【0012】

未処理のまたは剛性化された紙または紙サブストレートの含浸時、含浸時における含浸用分散体成分の物理的分離を回避するかまたは少なくとも最小限に抑えるために、含浸用分散体が紙に滲み込みかつそれを貫通する速度と少なくとも同程度の速度で紙または紙サブストレートの表面を含浸用分散体に暴露(たとえば、浸漬、スプレーなど)することが望ましいこともある。含浸時、紙または紙サブストレートの表面を含浸用分散体に暴露する速度を、含浸用分散体が紙に滲み込みかつそれを貫通する速度よりも速くすることが好ましいこともある。

【0013】

剛性化された紙または紙サブストレートは、一般的には、上記の剛性化プロセスを繰返

10

20

30

40

50

すことによりさらに剛性化させることができる。そのような追加の剛性化プロセスでは、追加の焼成により、追加の含浸用分散体のセラミック成分の少なくとも一部分、好ましくはほとんどまたはすべてを互いに結合させかつ紙のセラミック纖維に結合させる。また、追加の焼成により、もしあれば前の含浸用分散体の未反応セラミック成分を互いに結合させかつ紙のセラミック纖維に結合させることができる。追加のセラミック成分または前の未反応セラミック成分をそのように反応させることにより、耐火性セラミック纖維を互いに結合させ、追加剛性化された紙または紙サブストレートを形成することができる。紙または紙サブストレート中の有機バインダー材料を実質的に燃焼除去した後、有意量の浸透剤を含有しない含浸用分散体を使用することが望ましいこともある。

## 【0014】

10

本発明の方法はまた、紙スラリーから紙を製造する製紙プロセスをも包含しうる。紙スラリーは、耐火性セラミック纖維と有機バインダー材料とを含みうる。スラリーは、金属炭化物（たとえば、炭化ケイ素）の粒子、オプションとしての粒子形態のセラミック前駆体、および凝結剤をも含有することが望ましいであろう。金属炭化物の粒子は、乾燥、仮焼、および焼成の後、紙をマイクロ波受容性にするのに十分な量で存在する。オプションとしてのセラミック前駆体粒子は、焼成された後、高温セラミックスを形成し、凝結剤は、スラリー中のセラミック纖維、金属炭化物粒子、およびセラミック前駆体に有機バインダー材料を凝結させ、そして有機バインダー材料は、紙に可撓性および取扱い強度を付与するであろう。紙スラリーは、たとえば1種以上のコロイドクレーのようなセラミック成分を含む無機バインダー材料をさらに含むことが望ましいであろう。紙スラリーで使用されるセラミック成分は、金属酸化物、金属酸化物前駆体、およびそれらのコロイドをも含むことが望ましいこともある。

20

## 【0015】

20

本発明の他の態様において、剛性化された後で燃焼装置（たとえば、ディーゼルエンジン）の排気系で使用するのに好適である未処理のセラミック纖維ベースの紙もしくは紙サブストレートまたは他の三次元のポリマー補強された未処理のセラミック纖維ボディーが提供される。未処理の紙サブストレートまたはボディーは、未処理のサブストレートの形態に成形された二枚以上のシートの未処理のセラミック纖維ベースの紙を含み、少なくとも1枚のシートは、フラット表面を有し、少なくとも他のシートは、各クリースに頂部をもたせて複数のクリースを有するクリースシート（creased sheet）である。1枚のシートは、フラットシートまたは他のクリースシートでありうる。各シートの未処理の紙は、耐火性セラミック纖維と、少なくとも1種の有機バインダーおよびオプションとしての有機纖維を含有する有機材料と、を含む。未処理のサブストレートの製造に使用される1枚以上のシートまたは各シートの未処理の紙は、乾燥、仮焼、および焼成の後、紙をマイクロ波受容性にするのに十分な量で金属炭化物粒子（たとえば、炭化ケイ素粒子）をも含むことが望ましいであろう。クリースシートの各クリースの頂部を1枚のシートのフラット表面またはクリースに結合させる形で無機接着剤を配設して、2枚のシートを積層一体化させ、複数の管状チャネルを形成する。無機接着剤は、無機接着剤成分とオプションとしての有機接着剤成分との高粘度で高固形分の懸濁液を含みうる。そのような無機接着剤成分としては、耐火性セラミック粒子（たとえば、アルミナ、コーディエライト、ムライト、アルミノ・シリケートなど）、セラミック前駆体（たとえば、ナノクレー、ベーマイト、塩基性金属塩、金属水酸化物、金属オキシ水酸化物など）、およびそれらの組合せを挙げることができる。

30

## 【0016】

40

好ましくは、未処理のサブストレートまたはボディーを形成するセラミック纖維紙に、少なくとも無機バインダー材料と、サブストレートを形成する紙が十分に高い濃度の有機バインダー材料を含有するときは浸透剤と、を含む含浸用分散体を含浸させる。無機バインダー材料は、セラミック成分を含む。未処理のサブストレート中の含浸用分散体は、少なくとも部分的に乾燥させる。セラミック成分は、セラミック材料およびセラミック前駆体のうちの少なくとも一方である。含浸用分散体のセラミック成分は、好ましくは、少な

50

くとも 1 種以上のコロイドナノクレーと、オプションとして炭化ケイ素と、を含む。セラミック成分は、ベーマイト、コロイドジルコニア、およびコロイドシリカのうちの 1 つ以上をさらに含むことが望ましいこともある。セラミック成分は、乾燥、仮焼、および焼成の後、サブストレートの透過性およびサブストレートの均一性を許容できないほど低下させることのない量で存在する。セラミック成分は、セラミック纖維が反対の電荷を有するとき（たとえば、セラミック纖維が陽イオン性で、ナノクレーが陰イオン性であるとき）、セラミック纖維上へのナノクレーの吸着を促進する電荷（たとえば、負の性質）を有する少なくとも 1 種のナノクレー材料を含むことが望ましいであろう。含浸用分散体のセラミック成分は、約 4 マイクロメートル未満の平均粒子直径を有するセラミック微粒子（たとえば、セラミック粒子、セラミック前駆体粒子など）を含み、しかもセラミック微粒子の少なくとも約 80 重量 % は約 10 マイクロメートル未満の平均粒子直径を有しかつセラミック微粒子の少なくとも約 95 重量 % は約 20 マイクロメートル未満の平均粒子直径を有することが望ましいこともある。セラミック粒子は約 5 マイクロメートルまでの平均粒子直径を有することが望ましいこともある。セラミック粒子は約 6 マイクロメートルまでの平均粒子直径を有することが望ましいこともある。

10

## 【 0017 】

浸透剤は、含浸用分散体のセラミック成分の有意なフロキュレーションも粒子分離（たとえば、相分離）も起こすことなく（すなわち、吸収される含浸用分散体のセラミック成分を実質的に均一に保持しつつ）浸用分散体が未処理の紙を湿潤させかつそれに吸収されるように、含浸用分散体と未処理のサブストレートの表面（すなわち、少なくとも纖維とバインダーとにより形成された表面）との間の界面エネルギーを十分に低下させる有機分子またはポリマーを含む。浸透剤は、含浸時に浸透剤として効を奏しうる量で存在するように含浸用分散体に十分に可溶である。浸透剤は、（1）含浸用分散体の表面張力を低下させることおよび（2）含浸用分散体と未処理のサブストレートの紙との間の界面における表面エネルギーを低下させることのうちの少なくとも一方により、含浸用分散体による未処理のサブストレートの湿潤を増大させる有機分子またはポリマーを含むことが望ましい。

20

## 【 0018 】

本発明のさらなる態様において、燃焼装置（たとえば、ディーゼルエンジン）の排気系で使用するのに好適である剛性化されたセラミック纖維ベースの紙または紙サブストレートを提供する。剛性化サブストレートは、耐火性セラミック纖維とセラミック粒子の集塊とを含むセラミック纖維ベースの紙を含む。セラミック粒子の集塊は、耐火性セラミック纖維が紙中に存在した状態でそのもとの可撓性の大部分を保持するように、耐火性セラミック纖維に結合され、かつ耐火性セラミック纖維に沿った離間位置およびその交差位置で耐火性セラミック纖維を互いに結合させる形で配設される。セラミック粒子は、コロイドナノクレー、炭化ケイ素、ベーマイト、コロイドジルコニア、コロイドシリカ、-アルミナ、転移アルミナ、セリア、セリアジルコニア混合物、チタン酸アルミニウム、コージエライト、ムライト、他のアルミニノ-シリケート、およびそれらの組合せから誘導される粒子を含みうる。この剛性化紙サブストレートは、取付け材またはマットおよびハウジングと組み合わせて使用することができる。サブストレートはハウジング中に配設され、そして取付け材は、サブストレート組立体を形成するようにサブストレートとハウジングとの間に配置される。剛性化紙サブストレートは、フィルターエレメント、触媒担体、またはその両方でありうる。剛性化紙サブストレートは、好ましくは、内燃機関の排気系で使用するのに好適である。

30

## 【 0019 】

剛性化された紙または紙サブストレートは、好ましくは、マイクロ波加熱を用いて、紙または紙サブストレート中に閉じ込められた炭素、紙または紙サブストレートの露出表面上の残留炭素、またはそれら両方の炭素の燃焼を促進することにより、再生可能である。この再生性を少なくともある程度達成するために、サブストレートに含まれるセラミック纖維の少なくとも一部分は、酸化触媒材料で少なくとも部分的に被覆されうるかまたは少

40

50

なくとも部分的に酸化触媒材料を含有しうる。そのような纖維は、典型的には、製紙プロセスの間に導入される。また、再生性を達成するために、セラミック粒子は、剛性化紙をマイクロ波受容性にするのに十分な量で金属炭化物粒子（たとえば、炭化ケイ素粒子）を含むことが望ましい。排気ガスを濾過するのに有用な1つの代表的な剛性化された紙または紙サブストレートでは、耐火性セラミック纖維は、セラミック纖維を含有するアルミニウムを含み、そしてセラミック粒子は炭化ケイ素粒子を含む。この代表的な紙または紙サブストレートはまた、望ましくは、ケイ素を含む酸化物材料をさらに含みうる。

#### 【0020】

剛性化紙中のセラミック粒子は、約4マイクロメートル未満の平均粒子直径を有し、しかもセラミック粒子の少なくとも約80重量%は、約10マイクロメートル未満の粒子直径を有しあつセラミック粒子の少なくとも約95重量%は約20マイクロメートル未満の粒子直径を有することが望ましいであろう。セラミック粒子は約5マイクロメートルまでの平均粒子直径を有することが望ましいこともある。セラミック粒子は約6マイクロメートルまでの平均粒子直径を有することが望ましいこともある。

#### 【0021】

好ましくは、剛性化された紙または紙サブストレート中の耐火性セラミック纖維は、いくらか配向している（すなわち、その配向は完全にランダムであるわけではない）。剛性化紙中の耐火性セラミック纖維の約60%超は紙の平面に平行な角度の±約35°以内で整列していることが好ましいこともある。レンチキュラー状またはプレート状の細孔は、紙の平面にほぼ平行に細孔を整列させた形で、紙の内部に形成されるかまたは存在することがさらに好ましい。そのようなレンチキュラー状またはプレート状の細孔は、典型的には、約50から約300マイクロメートルまでの範囲の長さおよび約10から約50マイクロメートルまでの範囲の高さの長軸を有する。セラミック粒子は剛性化紙サブストレート全体にわたり接触相を形成しない（すなわち、粒子は典型的には非接触相を形成する）ことが好ましいことがある。典型的には、セラミック粒子はまた、剛性化紙内のセラミック纖維上に連続コーティングを形成しない（すなわち、粒子は典型的には不連続コーティングを形成する）。

#### 【0022】

剛性化紙サブストレートは、ウォールフロー型サブストレートまたはフロースルー型サブストレートでありうる。剛性化紙および剛性化紙サブストレートは、70%を超える多孔度、さらには約80%～95%の範囲の多孔度を呈しうる。剛性化された紙または紙サブストレートは、好ましくは、約80%から約95%までの範囲の多孔度を呈し、かつボロシンメトリー（porosity symmetry）により測定したとき約10から約15マイクロメートルまでの範囲の平均流量細孔直径を有する。剛性化された紙または紙サブストレートは、5重量%未満、より望ましくは2重量%未満、さらに望ましくは1重量%未満の低いガラス含有率（典型的にはガラス粒子）を有することが望ましいであろう。剛性化紙サブストレートは、2重量%未満、より望ましくは0.5重量%未満の低いアルカリ金属含有率を有することが望ましいこともある。

#### 【0023】

本明細書中で使用する場合、「グリーン」という用語は、仮焼も焼成も行われていない、すなわち、実質量またはすべての有機材料を燃焼除去するのに十分な温度に露出されていない、有機材料と無機纖維とを含む物品または複合体を意味する。そのような物品または複合体の例としては、本発明のセラミック纖維ベースの紙サブストレートおよびサブストレートの作製に使用される紙が挙げられる。

#### 【0024】

本明細書中で使用する場合、「ガラス」という用語は、纖維ベースのサブストレート中の隣接するセラミック材料と反応してそれらの隣接するセラミック材料の際立った粒子成長および脆化を引き起こすか、あるいは本発明の剛性化プロセスにおける仮焼もしくは焼成ステップ時または排気系中における纖維ベースのサブストレートの使用時に溶融する、金属酸化物または金属硫化物をベースとする材料（通常、高いアルカリ金属酸化物含有率

10

20

30

40

50

を有する)を意味する。そのようなガラス材料としては、たとえば、次の広範なグループ:ナトリウムおよびカリウムのアルミニシリケート、アルカリ金属ボロシリケート、アルカリ金属アルミニボロシリケートなどに属するガラスを挙げることができる。これらの広範なグループに属するガラスの中にはガラスでないものもありうることに留意されたい。なぜなら、その用語は、上記のように定義されるからである。

#### 【0025】

本明細書中で使用する場合、「セラミック」という用語は、ガラス以外のセラミック材料を意味する。

#### 【0026】

本明細書中で使用する場合、「ナノクレー」という用語は、粒子の少なくとも1つの寸法がナノ領域にあるきわめて微細なプレートレット、フレーク、または他の粒子の形態のクレーを意味する。約30ナノメートル未満、好ましくは約20ナノメートル未満の少なくとも1つの寸法を有するナノクレー粒子を使用することが望ましい。好ましくは、ナノクレー粒子の主要寸法(すなわち、最大寸法)は、約50ナノメートル未満である。ナノクレー粒子はプレートレットまたはフレークの形態であることが好ましい。

#### 【0027】

本明細書中で使用する場合、セラミック分散体またはゾルとは、液体媒体内にセラミック粒子(たとえば、粉末、フレーク)が添加されているかまたは均一に分散されている液体媒体を意味する。

#### 【0028】

本明細書中で使用する場合、第1の分散体とは、セラミック成分と少なくとも1種の浸透剤とを含有する溶液を含む分散体を意味する。第1の分散体は、ポリマー補強された未処理のセラミック紙または紙ボディーに含浸させるための少なくとも第1の含浸用溶液で使用される。

#### 【0029】

本明細書中で使用する場合、アスペクト比とは、物品の長さと物品の幅との比を意味する。これに関連して、100マイクロメートルの長さおよび2マイクロメートルの幅を有する繊維は、50のアスペクト比を有すると記述されるであろう。

#### 【0030】

本明細書中で使用する場合、ウォールフロー型の繊維ベースの紙サブストレートとは、サブストレート(たとえば、微粒子フィルター)中を通過するために排気ガスはサブストレート壁を貫通して流動しなければならない繊維ベースの紙サブストレートを意味する。

#### 【0031】

本明細書中で使用する場合、フロースルー型の繊維ベースの紙サブストレートとは、サブストレート(たとえば、触媒担体)中を通過するために排気ガスはサブストレート壁の外表面に接触するが壁を貫通して流動することはない繊維ベースの紙サブストレートを意味する。

#### 【0032】

本明細書中で使用する場合、多孔度という用語は、独立気泡多孔度と対比される連結多孔度を意味する。紙は連結多孔性であることが望ましい。なぜなら、連結多孔性であればガスは紙を透過できるが、独立気泡多孔性であってもガスは紙を透過できないからである。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0033】

本明細書中では特定の実施形態により本発明について説明するが、本発明の精神から逸脱することなく種々の変更、再編成、および置換を行いうることは当業者には自明なことであろう。したがって、本発明の範囲は、本明細書に添付された特許請求の範囲およびその等価物によってのみ限定される。

#### 【0034】

本発明は、ウォールフロー用途(たとえば、濾過用途)および/またはフロースルー用

10

20

30

40

50

途（たとえば、触媒用途）に使用することのできる高強度で耐久性のある耐火性セラミック纖維ベースの紙サブストレートを提供する。本発明の纖維ベースの紙サブストレートは、典型的には、次の特性：低い密度、高い強度、低い背圧（すなわち、高パーセントの多孔度）、高いトラップ効率、高い熱安定性、および高い化学的安定性のうちの1つ以上により特性づけられる。濾過用途では、本発明の纖維ベースの紙サブストレートは、70%を超える多孔度かつ約80%～95%の範囲までの多孔度を呈しうる。好ましくは、本発明の纖維ベースの紙サブストレートは、たとえば約5重量パーセント未満、好ましくは約2重量パーセント未満、最も好ましくは約1重量パーセント未満の低いガラス含有率（典型的にはガラス粒子）を有する。本発明の纖維ベースの紙サブストレートはたとえば約2重量%未満、好ましくは約0.5重量%未満、より好ましくは約0.25重量%未満の低いアルカリ金属含有率を有することが望ましい。低いガラス含有率および低いアルカリ金属含有率にすると、纖維ベースの紙サブストレートにより良好な化学的安定性および熱安定性が付与される。セラミック纖維に接触させた状態でガラスを熱サイクルにかけると、ガラスがセラミック纖維を攻撃し、結果として、セラミック纖維の強度が損なわれる。フィルターエレメントおよび／または触媒担体として有用であることに加えて、本発明はまた、たとえばマイクロ波または直接加熱のような再生技術とも適合性しうる。再生技術は、サブストレート中に閉じ込められた炭素（たとえば、濾過されたすす粒子）またはサブストレートの露出表面上の残留炭素の燃焼を促進すべく使用される。

10

## 【0035】

一般的には、本発明に従って纖維ベースの紙サブストレートを作製する方法の一実施形態には、未処理のサブストレートに含浸用分散体またはゾルを少なくとも1回含浸させてから含浸されたサブストレートの乾燥、仮焼、および焼成を行うことにより有機バインダーを含有する「グリーン」のセラミック纖維ベースの紙サブストレートを剛性化させることができが含まれる。乾燥、仮焼、および焼成ステップは、1回の加熱サイクルまたは複数回の加熱サイクルを用いて達成することができる。得られた剛性化された纖維ベースの紙サブストレートは、所望により、1回剛性化されたサブストレートを用いて所望の強度を達成するのに必要な回数だけ上記の手順を繰返すことによりさらに強化することができる。

20

## 【0036】

未処理のセラミック纖維紙ベースのサブストレートは、セラミック纖維紙から形成される。この紙は、従来の製紙プロセスおよび装置を用いて作製することができる。典型的なプロセスでは、溶液ミキサーまたはブレンダーにより、セラミック纖維と他の成分との分散体または溶媒分散体が調製される。他の成分としては、無機および／または有機バインダー、ならびにオプションとしての材料、たとえば、有機纖維、界面活性剤、クレー、脱泡剤、および他の粒状物質が挙げられる。通常、混合時に纖維破損を生じるが、過度の纖維破損を回避して高い引裂強度を有する紙を得ることが望ましい。この点に関して、紙中の纖維のアスペクト比は約50以上、好ましくは約100以上であることが好ましい。纖維の破損度つまり纖維の平均アスペクト比は、纖維特性（脆碎性および強度）、混合特性（ブレードの形態、サイズ、速度）、およびパルプ混合物の粘度と共に、混合の時間およびエネルギーにより変化させうる。正確なパラメーターは実験的に決定され、このプロセスは製紙技術分野の当業者には周知である。

30

## 【0037】

一実験法では、製紙する前に、ワーリングブレンダー（コネチカット州ニュー・ハートフォードのダイナミックス・コーポレーション・オブ・アメリカ（*Dynamic Corporation of America, New Hartford, Connecticut*））のようなブレンダーを用いてパルプスラリーを30～90秒間剪断してセラミック纖維と有機纖維との均一な混合物をスラリー形態で作製する。シートに可撓性および取扱い強度を付与するために、好ましくは、有機纖維およびラテックスバインダーのようなバインダーを含有させる。有機および／または無機バインダーを凝結させて有機および／または無機バインダーをセラミック纖維および有機纖維に結合させるために、凝結剤をスラリーに添加する。凝結直後、スラリーを微細なスクリーンまたはフェルト上

40

50

に湿潤した状態で置く。たとえば、プレスしたり真空にしたりすることにより、水または溶媒を除去すると、からみ合った纖維およびバインダーのシートが残る。次に、プレスされた紙を、たとえば、約 50 ~ 150 のオーブン中で乾燥させ、そしてポリマー補強された未処理のセラミック紙シートをロールの形態に巻回してさらなる加工に供する。

【0038】

ポリマー補強された未処理のセラミック紙シートの重量は、好ましくは、約 125 グラム每平方メートル (g / m<sup>2</sup>) から約 175 g / m<sup>2</sup>までの範囲であり、厚さは、約 0.75 mm から約 1.1 mm までの範囲である。また、好ましくは、紙の引張強度は、1500 kPa 以上であり、焼成後、多孔度は、典型的には、70 % 超の多孔度であり、約 80 % ~ 約 95 % の範囲までの値をとることが可能であり、平均流量細孔直径は、ポロシンメトリー (porosity symmetry) により測定したとき約 10 から約 15 マイクロメートルまでの範囲である。

【0039】

好ましくは、本発明に用いられるセラミック纖維は、短時間で 1200 の温度まで加熱した後、性能が実質的に変わらない状態に保持されるように、耐火性材料で作製される。セラミック纖維は、約 50 重量 % から約 80 重量 % までの範囲、好ましくは約 70 重量 % から約 80 重量 % までの範囲のスラリー中固形分量でスラリー中に含まれることが望ましいであろう。セラミック纖維の直径は、約 1 ミクロンから約 25 ミクロンまでの範囲であることが望ましいであろう。2 ミクロンから約 8 ミクロンまでの範囲の直径が好ましい。セラミック纖維の長さは、種々の値をとりうるが、一般的には、より高い引裂強度を有する紙を製造するために約 100 よりも大きい長さ対直径比が好ましい。また、高強度の均一な紙を製造するために、有利には、異なる長さおよび直径ならびに組成のセラミック纖維をブレンドすることができる。

【0040】

好適なセラミック纖維は、たとえば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、またはそれらの組合せなどの耐火性材料を用いて形成しうる。セラミック纖維は、アルミナ、アルミナシリカ、アルミナボリアシリカ、シリカ、ジルコニア、ジルコニアシリカ、チタニア、チタニアシリカ、希土類酸化物、およびそれらの組合せなどの金属酸化物から形成された纖維を少なくとも含むことが望ましく、好ましくは主にまたは完全にそのような纖維である。スラリーに含まれるセラミック纖維の少なくとも一部分または全部が酸化触媒材料で少なくとも部分的に被覆されるかまたは少なくとも部分的に酸化触媒材料を含有することが望ましいこともある。このほか、纖維を紙の形態にした後、そのような触媒材料でセラミック纖維を少なくとも部分的にコーティングすることが望ましいであろう。紙中のセラミック纖維は、触媒材料をも含みうる。そのような触媒材料としては、たとえば、セリア；セリアジルコニア；第一遷移系列酸化物；ペロブスカイト、たとえば、チタネットおよび希土類コバルトまたはマンガンの酸化物；ならびにディーゼルスズを酸化させるための活性酸化触媒であることが知られている他の物質を挙げることができる。

【0041】

セラミック紙の作製に使用されるスラリーには、好ましくは、たとえば有機纖維のような有機材料を含有させる。好適な有機纖維としては、たとえば、アクリル、レーヨン、セルロース、ポリエステル、ナイロン、ケブラー<sup>TM</sup>、およびそれらの組合せから形成される纖維を挙げることができる。好ましい実施形態では、約 10 重量 % から約 15 重量 % までの範囲の固形分の組合せ全量で、セルロース纖維および / またはフィブリル化合成有機纖維をスラリー中に含有させる。セルロース纖維としては、たとえば、長さの長い北方軟木纖維または合成セルロース纖維が挙げられる。フィブリル化有機纖維としては、たとえば、フィブリル化ケブラー纖維 (デラウェア州ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)) およびフィブリル化ポリオレフィン纖維、たとえば、フィブレル (Fybrell) (ニューヨーク州パークチェスのミツイ・ケミカル・アメリカ・インコーポレーテッド (Mitsui Chemicals

10

20

30

40

50

America, Incorporated, Purchase, NY) ) が挙げられる。セルロース纖維は、水素結合が可能であり、これらの纖維を添加することにより、製紙機で形成したときに未処理の紙の湿潤ウェブ強度を改良することができる。フィブリル化纖維(好ましくは、セラミック纖維と同じような直径を有する)は、紙にさらなる機械的完全性を付与する。フィブリル化纖維は、典型的には、ねじれ構造を有する。フィブリル化纖維のねじれ構造により、フィブリル化纖維はセラミック纖維と機械的にからみ合った状態になり、切断または引裂きに対する紙の耐性が著しく増大すると考えられる。フィブリル化纖維を使用した結果として生じるさらなる構造的完全性により、纖維紙の完全性を保持しつつ紙を折り曲げたりまたは紙にひだをつけたりすることが可能になると考えられる。さらに、ケブラー<sup>TM</sup>は耐高温性であるため、より高い温度で紙の完全性を保持することが可能になり、これにより、追加の無機バインダーを硬化させることができることになる。

10

20

30

40

#### 【0042】

未処理の紙に可撓性および取扱い強度を付与するために、未処理のセラミック紙に有機バインダーを含有させることも可能である。有機バインダーとして、ラテックス、熱可塑性纖維、またはそれらの組合せを用いることが可能である。しかしながら、ラテックスバインダー材料が好ましい。好ましくは、スラリーの固形分の約2重量%から約10重量%までの範囲の量で熱可塑性ラテックスバインダーをセラミック纖維スラリーに添加する。好適な有機バインダーとしては、通常の周囲温度(たとえば、約20)を超えるガラス転移温度を有するポリマーで構成されたバインダーが挙げられる。有機バインダーは、未処理のセラミック纖維紙に熱可塑的特性をある程度付与する。そのような熱可塑性は、破損を生じることなく未処理の紙にプリーツ、クリース、およびベンドを都合よく形成したり(たとえば、熱成形したり)、成形後に成形物品の形状を保持したりするうえで、望ましい。熱可塑性有機バインダー材料としては、アクリル、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエン、ポリビニルクロリド、アクリロニトリル-ブタジエン、およびポリビニルアセテートが挙げられる。アクリル系バインダー材料は、過度に有害な副生物を形成することなく燃焼させることができるので好ましい。好適なラテックス材料は、商品名ハイカー(HYCAR)としてオハイオ州クリーブランドのビー・エフ・グッドリッチ(B.F.Goodrich of Cleveland, OH)のような供給業者から市販されている。

20

30

40

#### 【0043】

未処理のセラミック纖維ベースの紙サブストレートの形態に成形する前に、たとえば、セラミック前駆体、セラミック粒子(たとえば、粉末、纖維セグメント、フレークなど)、またはその両方のような無機バインダー材料を未処理の紙に含浸させることができる。無機バインダー材料を用いて作製された溶液(たとえば、含浸用ゾル)に紙を浸漬することによりおよび/または超音波含浸を用いて無機バインダー材料を埋め込むことにより、無機バインダー材料を紙中に添加することができる。そのような溶液に紙を浸漬した場合、その後、紙を乾燥させる。溶液浸漬プロセスに加えてまたはその代わりに超音波含浸を使用した場合、この乾燥プロセスを部分的にまたは完全に取り除くことができる。紙中に無機バインダー材料を存在させた後、超音波含浸紙をあたかも乾燥ゾル含浸紙であるがごとくさらに加工することができると考えられる。また、溶液浸漬と超音波含浸とを組み合わせて利用することもできると考えられる。以下で論じられるような理由により、未処理の紙全体にわたり無機バインダー材料を適用する前および/または適用した後、追加の無機バインダー材料をパターン化して未処理の紙に適用することができる。他の選択肢として、未処理の紙全体にわたり適用する代わりに、無機バインダー材料をパターン化して未処理の紙に適用することが望ましいこともある。

50

#### 【0044】

セラミック紙にさらなる強度を付与したりおよび/または紙の細孔構造を変化させたりするために、含浸プロセスを使用する代わりにまたはそれに加えて、たとえば、セラミック前駆体、セラミック粒子(たとえば、粉末、纖維セグメント、フレークなど)、またはその両方のような無機バインダー材料を紙スラリー中に含有させうると考えられる。セラ

50

ミック前駆体は、一般的には、焼成された後、高温セラミックスを形成する材料である。好適なセラミック前駆体としては、たとえば、アルカリ金属含有率の低い金属オキシ水酸化物、低溶解性金属塩、および低溶解性金属錯体が挙げられる。好適なセラミック粒子としては、たとえば、金属酸化物、金属窒化物、金属ホウ化物、および金属炭化物の粉末が挙げられる。好適であると思われるセラミック前駆体の代表例としては、ベーマイト（オキシ水酸化アルミニウム）、水和クレー、アルミニウム三水和物、オキシ水酸化鉄、ならびにシュウ酸錯体、たとえば、シュウ酸カルシウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸銅、および希土類シュウ酸塩が挙げられる。好適であると思われるセラミック粒子の代表例としては、アルミナ、アルミノシリケート、炭化ケイ素、窒化ケイ素、シリカ、窒化チタン、ホウ化チタン、窒化ホウ素、ジルコニア、セリア、酸化鉄、マグネシア、希土類の酸化物およびアルミニン酸塩、アルミニン酸バリウム、アルミニン酸カルシウム、リン酸ジルコニア、ならびに希土類リン酸塩の粉末が挙げられる。ある種のこれらの添加剤を使用することにより、得られたセラミック繊維ベースの紙サブストレートに触媒活性またはマイクロ波受容性を導入することが可能である。たとえば、金属炭化物（たとえば、炭化ケイ素）を使用することにより、マイクロ波受容性を導入することができる。このほか、たとえば、セリアジルコニア合金および酸化鉄を使用することにより、触媒活性を導入することができる。これらの添加剤を大量に用いると、未処理のセラミック繊維紙の引張強度および可撓性が低下して、未処理のセラミック紙を高速で巻回したりひだをつけたりすることが困難になる可能性がある。このほか、これらの添加剤を大量に用いると、セラミック紙の多孔度および／または平均細孔サイズが減少して、剛性化されたセラミック繊維ベースの紙サブストレートの濾過性能が低下する可能性がある。一般的には、約30重量%まで、おそらく約40重量%までのセラミック固形分量でこれらのセラミック前駆体およびセラミック粒子を紙スラリー中に添加することができると考えられる。

10

20

30

40

50

#### 【0045】

有機バインダーの凝結を引き起こしてスラリー中の繊維および粒子に有機バインダーを結合させるために、化学薬剤を添加することが望ましいであろう。ラテックス材料を有機バインダーとして使用する場合、化学薬剤を添加することにより、ラテックスバインダーの凝結を引き起こしてスラリー中の繊維および粒子にラテックス材料を結合させることが望ましい。たとえば、ラテックスバインダーと共に、硫酸アンモニウムアルミニウムを凝結用化学薬剤として使用することができる。硫酸アンモニウムアルミニウムは、スラリーのpHを低下させ、陰イオン性粒子懸濁液を不安定化させる多価陽イオン性金属錯体を提供する。有用であると思われる他の凝結用化学薬剤としては、多価陰イオン性錯体、陰イオン性および陽イオン性ポリマー、ならびに溶液状態で多核陽イオン性種を形成することが知られている他の金属塩または金属錯体が挙げられる。

#### 【0046】

未処理のセラミック紙は、従来法により、未処理のセラミック繊維ベースの紙サブストレートまたは他の三次元のポリマー補強された未処理のセラミック繊維ボディーの形態に成形することができる。そのようなプロセスとしては、たとえば、プリーツ加工、コルゲート加工、圧延加工、積層加工、積重加工、およびそれらの組合せを挙げることができる。これまでのセラミック繊維ベースのフィルターサブストレートの例およびその製造方法については、米国特許第3,112,184号、同第3,899,555号、同第4,608,361号、同第4,652,286号、同第4,718,926号、同第5,194,078号、および同第5,322,537号の明細書を参照されたい。本発明の一実施形態では、ポリマー補強された未処理のセラミック繊維紙のシートにプリーツ加工を施すことにより、均等に離間して配置されかつ未処理のセラミック紙の幅方向に延在する平行なクリースまたは折り目を有するクリース紙シートを形成する。このクリース紙シートを類似の幅を有する第2のフラットなポリマー補強された未処理のセラミック繊維紙シートに積層することにより、均等に離間して配置された多くの管状チャネルまたは経路を規定するチャネル付き紙ラミネートを形成する。管状チャネルは、クリース紙シートの交互に現れるクリースとフラット紙シートとの交差により形成される。管状チャネルは、チャ

ネル付き紙ラミネートの幅方向に延在する。管状チャネルは、三角形状、半円形状、または任意の他の所望の形状をとりうる。好ましい管状チャネルは、角の丸い正三角形断面を有する。

#### 【0047】

積層の時点で、クリースの頂部もしくは突条または2枚のセラミック紙シート間の他の接触領域に無機接着剤または混合無機／有機接着剤を適用することにより、フラットシートとクリースシートとの結合の強度を増大させることができる。セラミック粒子（たとえば、粉末、纖維セグメント、フレークなど）の高粘度で高固形分の懸濁液、たとえば、アルミナ、炭化ケイ素などの粒子の懸濁液が好適でありうる。セラミック粒子接着剤のタック特性および接着特性を増大させるために、たとえば、ラテックス、ビニル、またはデンプンをベースとする接着剤のような有機接着剤成分を添加することができる。纖維ベースの紙サブストレートの乾燥、仮焼、および焼成の後、接着剤の無機成分が残留し、紙のラミネートシートを結合一体化させる働きをする。

#### 【0048】

次に、チャネル付き紙ラミネートを三次元物品の形態に成形して、纖維ベースの紙サブストレートまたは他のポリマー補強された未処理のセラミック纖維ボディーを提供する。チャネル付き紙ラミネートを層状にしたりまたは積み重ねたりすることにより、積層体中に平行に延在する管状チャネルを備えた構造体を作製することができる。チャネル付き紙ラミネートを形成する際、それぞれのチャネル付き紙ラミネートのチャネルの頂部もしくは突条または隣接する積層体間の他の接触領域に無機接着剤または混合無機／有機接着剤を適用することにより、積層体間の結合の強度を増大させることができる。そのような構築体の全体形状は、任意の所望の三次元形状（たとえば、立方体形、擬似角錐台形、円筒形など）をとりうる。同様に、そのような構築体の断面は、任意の所望の形状（たとえば、正方形、長方形、長円形、台形、円形など）をとりうる。纖維ベースの紙サブストレートの組立てに使用される紙ラミネートおよびシートの形状および配向は、所望の形状をとるようを選択することができる。

#### 【0049】

図1および3について説明する。本発明の纖維ベースの紙のウォールフロー型（すなわち、フィルター型）またはフロースルーパー型のサブストレート10の好ましい構築体は、チャネル付き紙ラミネート12がそれ自体上またはマンドレル上に巻回されて、いくらかまたは実質的に円形または橢円形の断面とその断面にほぼ垂直な長さ方向または長手方向とを有する円筒形状をもつ構築体である。最終的な未処理のセラミック纖維ボディー10は、好ましくは、フラット紙シート14とクリース紙シート16とが交互に現れる渦巻状巻回エレメントである。そのような円形または橢円形の円筒状ボディー10は、より角ばった形状（たとえば、立方体形）と比較して、好適な取付け材またはマット18を用いて従来の金属ハウジングまたはスリーブ17中に取り付けるのが比較的容易でありうる。とはいえ、本発明をそのように限定することを意図するものではなく、本発明には、より角ばった形状のサブストレートボディーも含まれる。次に、サブストレート10を用いて得られたフィルター19を、たとえば、内燃機関（たとえば、乗物用エンジン、発動機など）、発電装置、焼却炉などのような燃焼装置の排気系中に取り付けることができる。未処理のチャネル付き紙ラミネート12の巻回時、未処理の紙表面の接触により、おそらくラミネート12の隣接巻間にある程度の結合が形成されるであろう。好ましくは、巻回時および巻回後、ラミネート12の隣接ラップ間の結合を強化するかまたは結合を形成するために、無機接着剤または混合有機／無機接着剤を、ラミネート12のフラット面、ラミネート12のクリース面、または両面に適用する。

#### 【0050】

纖維ベースの紙サブストレート10または他のポリマー補強された未処理のセラミック纖維ボディーの構築に使用される接着剤はいずれも、仮焼および焼成により有機成分を除去した後、セラミック纖維紙の隣接表面間で接着剤としての働きを持続する無機成分を有することが好ましい。無機成分は、好ましくは、コロイドアルミナまたは他の耐火性セラ

10

20

30

40

50

ミック材料の高粘度で高固形分の懸濁液である。接着剤は、ラテックス、ビニル、またはデンプンポリマーのような有機接着剤成分をも含有しうる。チャネル付き紙ラミネート12中およびセラミック纖維ボディー10の最終的な構築体中のセラミック纖維紙の隣接表面の表面タック性および接着性を増大させるために、有機接着剤成分を有利に使用することができる。

【0051】

図2および3について説明する。本発明に係るウォールフロー型の纖維ベースの紙サブストレート10の一実施形態では、ウォールフロー型サブストレート10中の隣接管状チャネル26の交互に現れる末端24をそれぞれプラグ27で密閉することにより、たとえば濾過操作時に排気ガスが紙壁を貫通して流動するようにする。したがって、それぞれのチャネル26は、開放末端と閉塞末端24とを有する。チャネル付き紙ラミネート12の巻回前または巻回時、これらのチャネル26の末端24を最も容易に塞ぐことが可能であり、これにより未処理のサブストレート10が形成される。未処理のラミネート12の一方の縁に沿ってチャネル26中にプラグ前駆体材料を押し出すかまたは他の方法で適用しつつラミネート12の反対側の縁に隣接する領域の開放クリースを充填するように未処理のラミネート12の反対側の縁に沿ってプラグ前駆体材料をコーティングするかまたは他の方法で適用することにより、閉塞を達成することができる。適用されるプラグ前駆体材料の深さまたは幅（すなわち、プラグの深さ）は、得られたプラグ27が、最終的なサブストレート10の紙壁を貫通して排気ガスが流動するときに発生する背圧に耐えるのに十分なものでなければならない。プラグ27の最小許容深さは、たとえば、選択されたプラグ材料の強度および特定用途で蓄積される背圧のような因子に依存して変化するであろう。一般的には、プラグ27の深さは約0.5cm以上かつ約3cm未満であることが望ましいであろう。

【0052】

好適なプラグ前駆体材料は、セラミック材料と有機ポリマーとを含みうる。好ましい実施形態では、プラグ前駆体組成物は、セラミック材料と、セラミック前駆体材料と、有機ポリマーと、を含みうる。有機ポリマーは、未処理の纖維ベースの紙サブストレートと共に未処理のプラグを加工できるように、未処理のセラミック紙へのプラグ前駆体材料の接着を支援し、未処理のプラグの強度を増大させる。有用な有機ポリマーとしては、有機ラテックス材料、有機ポリマー溶液、固体有機粒子、有機纖維、および重合性有機分子、またはそれらの組合せを挙げることができる。セラミック材料およびセラミック前駆体材料は、たとえば、粒子（たとえば、粉末、纖維セグメント、フレークなど）、塩、塩溶液、コロイド、およびそれらの組合せを含む任意の好適な形態をとりうる。好適なセラミック材料としては、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属リン酸塩、および金属酸窒化物を挙げることができる。好適なセラミック前駆体材料としては、金属水酸化物、金属オキシ水酸化物、金属塩、金属錯体、金属塩溶液、および金属錯体溶液を挙げることができる。ディーゼルスズを酸化させるための触媒として活性な酸化物材料、たとえば、酸化セリウムおよび遷移金属を含むセラミック材料を、プラグ組成物に含有させることも可能である。プラグを強化するために、プラグ材料にセラミック纖維を含有させることができる。無機バインダー材料を含浸させたセラミック纖維紙が熱加工時に生じる収縮に一致するかまたはそれに近い収縮を熱加工時（たとえば、焼成時）に呈するプラグ材料を選択することが望ましい。このようにして、プラグ材料は、隣接するセラミック纖維紙壁と協同して、そのような加工時および最終使用時に密封状態を保持することができる。

【0053】

一般的には、プラグ前駆体材料は、高いセラミック含有率、たとえば、プラグ前駆体材料中に約20重量%超の全セラミック固形分を有することが望ましいであろう。また、適用されたままのプラグ前駆体材料は、未処理のチャネル付き紙ラミネートに未処理のプラグ前駆体材料を容易に適用（たとえば、押出およびコーティング）できるように十分に低い粘度を有し、かつラミネートに適用した後、プラグ材料の過度の滴落および垂下を回避できるように十分に高い粘度を有することが望ましいであろう。剪断減粘挙動を呈するブ

10

20

30

40

50

ラグ前駆体材料が望ましいと思われる。たとえば、そのような剪断減粘挙動は、プラグ前駆体材料にチキソトロピー性分散体を含有させることにより得ることができる。このタイプの挙動を得るための他の技術は、液体ペイント技術分野で見いだすことも可能である。

【0054】

未処理のセラミック粒子高含有紙44を強化して強度を与えるパターン42の形態で無機バインダー材料を使用されることが望ましいであろう。この無機バインダー材料は、紙に含浸させるのに好適であると本明細書に開示されているセラミック材料のいずれをも含有可能であり、望ましいと考えられ場合には、浸透剤をも含有可能である。好ましくは、パターンは、連続的であるかまたは少なくとも半連続的である。補強パターン42は、紙44の表面全体を覆うように、1つ以上の選択領域を覆うように、またはその両方を覆うように（すなわち、1つ以上の選択領域をより高い濃度でパターン化するように）形成することができる。そのような選択領域は、たとえば、プリーツ紙がフラットシート紙に接触する領域の全部もしくは一部分を含みうる。サブストレートの紙層間の結合が弱すぎて、たとえばエンジン排出物により加えられた圧力に耐えることができない場合、セラミック繊維ベースの紙サブストレートのセクションが伸縮したりサブストレートの残りの部分から長手方向に伸長（すなわち、プッシュアウト）したりする可能性があることを見いだした。したがって、補強パターン42は、たとえば、テレスコーピングまたはプッシュアウトを起こしやすい紙層間の領域にのみ適用することができる。

【0055】

補強パターン42は、(i)正方形、長方形、ダイヤモンド形（図11a参照）、もしくは円形（図11b参照）の開口を用いたクロスハッチ、(ii)離間して配置された水平線、垂直線、もしくは対角線（図11c参照）、または(iii)任意の他の所望のパターンでありうる。好ましくは、図11cの線は、連続線を形成するように、たとえば、隣接する末端で接続する。濾過目的で紙を使用する場合、そのようなパターンを用いることにより、より強力でより耐久性の紙が得られると同時に、クロスハッチ内に位置する濾過目的の紙の領域で高い多孔度を有する十分な領域の紙を保持できると考えられる。濾過用途または非濾過用途では、そのようなパターンを用いることにより、十分な強度および耐久性をもつ紙を製造するのに必要とされる無機バインダー材料の量を最小限に抑えることもできると考えられる。任意の好適なプロセスを用いてパターンを適用することができる。スクリーン印刷、リソグラフィー印刷、もしくはフレキソ印刷、またはグラビアコーティングのような印刷操作を使用できると考えられる。適用後、好ましくは、パターンを乾燥させ、そして無機バインダー材料を固化させるのに十分な温度までかつ未処理の紙中の有機バインダーが完全にまたは実質的に分解するおそれのある温度未満で加熱する。パターンを紙に適用した後かつ紙をロールに巻回する前、パターンをインラインで乾燥させてもよい。パターン化された未処理の紙は、パターンの乾燥および加熱を行うと剛性になりうると考えられる。したがって、紙の乾燥および加熱を行って無機バインダー材料を固化させる前に、パターン化された未処理の紙のシートにプリーツ加工および圧延加工を施してサブストレートにすることが必要になることもある。未処理の紙全体にわたり横方向に延在する（すなわち、プリーツに平行にまたはシートの長手方向軸に垂直な方向に延在する）平行線のパターンを用いて、パターン化された紙シートの乾燥および加熱を行って無機バインダー材料を固化させてからシートにプリーツ加工および圧延加工を施してサブストレートにすることも可能であると考えられる。

【0056】

パターン化された未処理の紙のプリーツシートまたはフラットシートを結合一体化させる場合、シート間の結合表面積のある部分は、シートのオーバーラップ補強パターンから形成される。そのようなオーバーラップ補強パターン間の結合またはパターン化領域と非パターン化領域との間の結合でさえも、紙シートのオーバーラップ非パターン化領域間の結合よりも強力であると考えられる。なぜなら、パターン化領域の繊維は、より強固に保持または結合一体化させているからである。

【0057】

10

20

30

40

50

たとえば、マイクロ波受容性材料（たとえば、炭化ケイ素および磁性材料、具体例としては、バリウムフェライト、希土類含有磁性材料、およびマグネタイト）および／または導電性材料（たとえば、炭化ケイ素、純粋なおよび合金の金属材料）を含むまたはそれからなるパターンを作製することが望ましいであろう。この場合、得られるパターンは、サブストレート中の加熱エレメントまたは再生エレメントとして有用である。

#### 【0058】

未処理の纖維ベースの紙サブストレートは、本発明に係る含浸用分散体を介して、セラミック成分を含む無機バインダー材料を含浸させることができが好ましい。そのような無機バインダー材料の不在下では、未処理の纖維ベースの紙サブストレートの仮焼および焼成を行うと、排気系用途に使用不能な比較的脆弱な脆碎性のセラミック纖維ベースの紙サブストレートが生成されるであろう。このほか、サブストレートの強度は、製紙プロセスでのスラリー中に、たとえば、コロイドクレー、コロイドナノクレー、ベーマイト、コロイドジルコニア、およびコロイドシリカのような1種以上の無機バインダー材料を導入することにより改良することができる。しかしながら、この方法を単独で使用することには限界がある。一般的には、未処理のセラミック纖維紙中に大量の無機バインダー材料を導入した後でのみ、この技術を用いて高強度を得ることができる。ウォールフロー型の纖維ベースの紙サブストレートでは、そのような大量の無機バインダー材料を用いると、サブストレート壁の透過性が許容できないほど低下し（すなわち、ウォールフロー型のサブストレートの背圧が許容できないほど増大し）かつ得られるセラミック纖維ベースの紙サブストレートの均一性も許容できないほど低下する可能性がある。

#### 【0059】

先行技術の欠点（たとえば、低い強度および低い機械的、化学的、および熱的耐久性）は、本発明の剛性化プロセスにより克服することができる。本発明に係る一剛性化プロセスには、セラミック成分と好ましくは少なくとも1種の浸透剤とを含有する第1の分散体を未処理の纖維ベースの紙サブストレートに含浸させることが含まれる。浸透剤は、実質量の有機バインダー材料を含有する未処理の纖維ベースの紙サブストレートに含浸させるときに必要であると思われる。第1の分散体のセラミック成分は、セラミック前駆体材料、セラミック材料、またはそれらの混合物である。浸透剤は、含浸用分散体中のセラミック成分の有意なフロキュレーションも粒子分離（たとえば、相分離）も起こすことなく（すなわち、吸収される含浸用分散体中のセラミック成分を実質的に均一に保持しつつ）、含浸用分散体が、未処理のサブストレートを形成する紙を湿潤させかつそれに吸収されるように、含浸用分散体と未処理の纖維ベースの紙サブストレートの表面（すなわち、少なくとも纖維と有機バインダーとにより形成された表面）との間の界面エネルギーを十分に低下させる有機分子またはポリマーを含む。たとえば、浸透剤が陰イオン性界面活性剤である場合、浸透剤は、少なくとも有機バインダー上に吸着して有機バインダーの表面を陰イオン性にするので、それにより、含浸用分散体によるその界面エネルギーの低下が起こると考えられる。

#### 【0060】

本発明に係る一剛性化プロセスでは、好ましくは、サブストレートをすべて浸漬するのに十分な量の第1の分散体中にサブストレートを沈めることにより、未処理の纖維ベースの紙サブストレートを第1のゾルに十分に接触させる。未処理のサブストレート中に吸収されるように、第1の分散体をスプレーするか、注ぐか、または他の方法で接触させることも可能である。この含浸ステップ時、本発明の第1の分散体は、未処理の纖維ベースの紙サブストレート中の細孔に浸透し、そのセラミック成分をサブストレートのポリマー補強された未処理のセラミック纖維ボディー中に運搬する。次に、得られた分散体を含浸した未処理のサブストレートの乾燥、仮焼、および焼成を行って、最初の剛性化サブストレートを作製する。乾燥、仮焼、および焼成の後、含浸セラミック成分の大部分またはほとんど全部（すなわち、約90%以上まで）が細孔中に残留しセラミック纖維に化学結合して、この最初に剛性化サブストレートに強度を付与する。サブストレートの含浸、乾燥、仮焼、および焼成のステップは、剛性化プロセスと呼ぶことにする。

10

20

30

40

50

## 【0061】

剛性化プロセスは、纖維ベースの紙サブストレートのボディー中にセラミック成分材料を少しづつ逐次的に堆積させるように、繰返すことができる。このようにして、纖維ベースの紙サブストレートは、特定のサブストレート用途（たとえば、ディーゼルエンジン排気系用の排気フィルターまたは触媒コンバーター）に必要とされる程度までまたは所望に応じて強化することができる。本発明に係る纖維ベースの紙サブストレートの所望の剛性化度はガラスおよび／または大きい無機バインダー粒子を含有する含浸用分散体を用いて得ることができるが、本発明によればガラスも大きい無機バインダー粒子も用いることなく所望の剛性化度を達成することが可能であり、そうすることが好ましい。

## 【0062】

それぞれの剛性化プロセスにより、セラミック纖維間およびセラミック纖維紙の層間に結合が形成され、より剛性および耐久性のある纖維ベースの紙サブストレートが作製される。最初の剛性化プロセスの後で使用される第2の含浸用分散体中の浸透剤は使用しないでますことが可能であることを見いだした。最初の焼成の後、未処理のサブストレート中の有機バインダーを燃焼除去すると、次の分散体をサブストレートに含浸させることができより容易になる。一般的には、剛性化プロセスを繰り返すにつれて、纖維ベースの紙サブストレートの剛性は増大し、多孔性は減少する。纖維ベースの紙サブストレートは、比較的高い強度および耐久性を到達することが可能であるト同時に、サブストレートを剛性化プロセスに付す回数の限定することにより、比較的高い多孔度を保持することが可能である。ある時点で、たとえば、サブストレートの多孔度パーセントが小さくなりすぎて含浸用分散体がもはやサブストレートの紙壁中に浸透することができないとき、さらに剛性化プロセスに付しても意味のある有益な効果が得られなくなるであろう。フロースルー型サブストレートでは、サブストレートは低パーセントまたはゼロパーセントの多孔度を有することが望ましいであろう。したがって、最初の剛性化プロセスの後で使用される含浸用分散体は、追加の浸透特性を有する分散体の必要に依存して、浸透剤を含んでいても含んでいなくてもよい。

## 【0063】

分散体を纖維ベースの紙サブストレートに含浸させる処理は、好ましくは、全纖維ベースの紙サブストレートに均一に含浸させるように行われる。纖維ベースの紙サブストレート中に分散体を含浸させる時、含浸分散体成分の物理的分離を生じる可能性があることを見いだした。この物理的分離は、含浸用分散体がサブストレートのボディーに滲み込みかつそれを貫通する速度と少なくとも同程度の速度で纖維ベースの紙サブストレートの表面を含浸用分散体に暴露することにより（すなわち、たとえば、浸漬、スプレーなどで接触させることにより）、回避できるかまたは最小限に抑えることができる。このことは、サブストレート表面が処理済みであるか未処理であるかにかかわらず、成立する。好ましくは、そのような物理的分離を回避するかまたは少なくとも最小限に抑えるために、含浸用分散体へのサブストレート表面の暴露の速度を、含浸用分散体がサブストレートのボディーに滲み込みかつそれを貫通する速度よりも速くする。空気を閉じ込めない状態で、毎秒約0.25cm超の浸漬深さの速度で含浸用分散体に纖維ベースの紙サブストレートのボディーを浸漬することが望ましいことを見いだした。少なくともこの速度であれば、暴露速度は、典型的には、滲込み速度と同程度の速さまたはそれよりも速い速度に保持されることを見いだした。また、含浸用分散体中で浸透剤を使用することにより、纖維ベースの紙サブストレートの均一な含浸を促進できることを見いだした。このほか、空気を閉じ込めてことなく含浸用分散体が管状チャネルを貫通して流動し纖維ベースの紙サブストレート中に進入する速度を最大化するように、含浸を行うことが望ましい。このことを考慮して、含浸用分散体の表面に平行に延在する方向に管状チャネルを向けて、閉塞末端を有するウォールフロー型のサブストレートに浸漬させることが望ましい。フロースルー型サブストレートは閉塞末端をもたないので、含浸用分散体の表面に垂直にまたは水平に延在する方向に管状チャネルを向けて、フロースルー型サブストレートに浸漬させることが望ましいであろう。

10

20

30

40

50

## 【0064】

含浸プロセスは、周囲圧力で行うことが可能である。または真空に暴露して圧力を低下させることにより、含浸用分散体の浸透を加速しかつ纖維ベースの紙サブストレートからすべての連行ガスを除去することが可能である。サブストレートを含浸用分散体中に沈めながらもしくは他の方法で含浸用分散体に暴露しながらまたはその後で、オプションとして真空に暴露することも可能である。分散体を含浸させる時または含浸させた後、纖維ベースの紙サブストレートを低圧に暴露することにより、より均一かつ迅速な含浸を提供することができる。

## 【0065】

10 浸透剤は、好ましくは、含浸用分散体による未処理のセラミック纖維ベースの紙サブストレートの有機バインダー含有ボディーの湿潤を促進する有機分子からなる群より選択される。浸透剤は、含浸用分散体の表面張力を低下させることにより、および含浸用分散体とサブストレートボディーとの間の界面で表面エネルギーを低下させることにより、有機バインダーを含有する纖維ベースの紙サブストレートボディーの湿潤を促進する。浸透剤は、含浸時に浸透剤として効を奏しうる量で存在するように、含浸用分散体に十分に可溶でなければならない。浸透剤およびセラミック成分は、含浸用分散体中ににおいて相溶性でなければならない（すなわち、有意なフロキュレーションも粒子分離も引き起こしてはならない）。有用な浸透剤の例としては、アルコール、有機アミン、ならびに水溶性のポリマーおよび巨大分子が挙げられる。水性含浸用分散体中の浸透剤として有用であると思われるアルコールの代表例としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ブチルアルコール、プロピルアルコール、sec-ブチルアルコールのようなアルコール、および水への溶解性が少なくとも中程度である他のアルコールが挙げられる。有用な有機アミンとしては、炭素2個超の長さの炭素鎖を含む少なくとも1つの有機部分が結合された第四級有機アミンの硝酸塩およびハロゲン化物塩が挙げられる。ヒドロキソ基、カルボキシレート基、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシド結合、アミド官能基、スルファナト基、ホスフェート基、アンミン官能基、またはピロールなどの水溶性環状基を有するような水溶性ポリマーおよび巨大分子もまた、浸透剤として有用でありうる。浸透剤の濃度は、含浸用分散体および選択された浸透剤の性質に依存する。有機バインダーの表面上に吸着して湿潤性を誘発する傾向を有するような界面活性浸透剤の場合、濃度を非常に低くすることが可能であり、たとえば、含浸用ゾルの約1重量%未満にすることが可能である。含浸用ゾルの親油性を増大させるアルコールのような浸透剤では、一般的には、浸透剤の濃度をより高くしなければならず、たとえば、分散体の約10重量%までまたはそれ以上にしなければならない。水性ゾルで使用するのにとくに有用な浸透剤は、イソプロピルアルコールである。

## 【0066】

最初の含浸分散体のセラミック成分は、溶解種、可溶性もしくは不溶性の塩、粒子（たとえば、粉末、フレーク）の分散体、またはこれらの材料の組合せ物の形態をとりうる。有用な溶解種の例としては、ケイ酸塩、遷移金属塩、希土類金属塩、およびアルミニウム塩の溶液のような金属塩溶液；塩基性アルミニウム塩溶液および塩基性ジルコニウム塩溶液のような塩基性金属塩溶液；ならびにカルボキシレート、ホスフェート、アルコキシド、アルコラート、アミン錯体およびヒドロキシドのような金属錯体の溶液が挙げられる。本発明の含浸用分散体の場合、そこで使用される粒子は、4マイクロメートル未満、好ましくは2マイクロメートル未満の平均粒子直径を有する微細なものであることが望ましいであろう。分散体中の粒子の一部分はより大きい直径であってもよいが、たとえば、粒子の約10重量%は約10マイクロメートルよりも大きくてよいが、粒子の少なくとも約80重量%は約10マイクロメートル未満の直径であり、粒子の少なくとも約95重量%は約20マイクロメートル未満の直径であることが好ましい。有機バインダーを含有するセラミック纖維紙中の細孔サイズは非常に小さいので、微粒子寸法の含浸ディスパージョンが好ましい。含浸用分散体中のとくに有用なセラミック成分としては、セラミック材料およびセラミック前駆体のコロイド分散体、たとえば、金属炭化物（たとえば、炭化ケイ

10

20

30

40

50

素)、金属酸化物、オキシ水酸化物、および水酸化物のコロイド分散体を挙げることができる。有用と思われる酸化物、水酸化物、およびオキシ水酸化物の例としては、コロイドナノクレー、ベーマイト、コロイドジルコニア、およびコロイドシリカが挙げられる。以下に記載されているように、特定のコロイドナノクレーおよび微粒子サイズの炭化ケイ素のコロイド分散体は、本発明の含浸用分散体中でとくに良好に機能しうる。

#### 【0067】

最終的な纖維ベースの紙サブストレート中の高い多孔度を保持しつつ、ナノクレー材料を用いて本発明の剛性化プロセスにより強度を付与できることは、驚くべきことである。非多孔性コーティングを施すために典型的に使用されるナノクレー材料は、典型的には、プレート状材料(すなわち、プレートレットまたはフレークの形態の材料)である。米国鉱山局は、クレーを6つのグループ:カオリン、ボルクレー、耐火粘土、ベントナイト、フーラー土、ならびに一般的なクレーおよびシェールに分類している(カーネギー・オスマニ化学技術百科事典(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)、第4版、第6巻、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ(John Wiley and Sons)、ニューヨーク州ニューヨーク(New York, NY), p. 405)。ナノクレーのうちで、ベントナイトクレーが好ましく、とくにモンモリロナイト含有率の高いものが好ましい。微細な粒子サイズおよび水分散性に加えて、モンモリロナイトクレーは、たとえば、モンモリロナイトクレー中のナトリウムおよびカリウムのような陽イオンの含有率を低下させるために、陽イオン交換を行うことが可能である。ナトリウムおよびカリウムのような陽イオンは、得られるセラミック材料の熱安定性にマイナス効果を及ぼす可能性がある。なぜなら、そのような陽イオンは、反応してガラス材料を形成する可能性があるからである。そのようなセラミック成分の陽イオン交換能を利用して、仮焼時および焼成時、触媒酸化物種を形成する陽イオンを導入することができる。触媒部位を形成するのに有用であると思われる陽イオンとしては、希土類金属、貴金属、鉄、ニッケル、マンガン、コバルト、銅、クロム、バリウム、バナジウム、チタンの陽イオン、およびそれらの組合せが挙げられる。したがって、有利なことに、ナノクレーは、結合作用および強化作用だけでなく触媒機能をも発揮するよう改変することができる。

#### 【0068】

モンモリロナイトは、化学的安定化-クリストバライトに変換したとき、耐久性サブストレート紙の形成に寄与する材料特性を呈する。モンモリロナイトは、紙の酸化アルミニウム纖維と紙中に含浸された炭化ケイ素粒子の両方に良好に結合する。約900またはそれ以上の温度でモンモリロナイトの熱分解(たとえば、焼成)を行うことにより化学的安定化-クリストバライトを直接形成できることを見いだした。モンモリロナイトは、少なくとも、モンモリロナイトが-クリストバライト構造に変換される前に纖維および粒子に結合し始める。この結合は、少なくとも、-クリストバライト構造への変換時、保持される。化学的安定化-クリストバライトはまた、その材料特性にさらなる利点(たとえば、低い熱膨張係数および高い耐熱衝撃性)を追加する。低い熱膨張係数と高温安定性とが組み合わされたおかげで、化学的安定化-クリストバライトは、1450までの温度を受ける用途の最も良好な耐火性材料の1つである。カルシウムモンモリロナイトは、化学的安定化-クリストバライトを形成することのできるようなモンモリロナイトの1つである。化学的安定化-クリストバライトは、基本的には、-クリストバライトと同一の結晶構造(SiO<sub>2</sub>(すなわちシリカ)の高温多形体)を有する。化学的安定化-クリストバライトは、焼成プロセスにおいてカルシウムモンモリロナイトの脱水後に形成される。化学的安定化-クリストバライトは-クリストバライト結晶構造を有するが、化学的安定化-クリストバライトの化学組成は純粋なシリカの化学組成ではない。

#### 【0069】

純粋な-クリストバライトは、通常、約275未満では安定でない。本発明で使用される化学的安定化-クリストバライトが室温で安定である理由は、クレー中に存在す

10

20

30

40

50

る他のイオン（たとえば、カルシウム、アルミニウム、ナトリウム、およびおそらく鉄）が - クリストバライト格子構造中に保持されることによって、より低温で - クリストバライト結晶構造を安定化させることにある。 - クリストバライトは、シリカの高温低圧多形体であり、シリカ四面体は、角を共有してダイヤモンド様格子中に配置される。

- クリストバライトは立方対称を有し、一方、アルファクリストバライトは正方晶である。純粋なシリカの場合、十分に伸張した高温ベータ構造は、約 265 で冷却すると、可逆的変位型転移を伴って折り畳まれたアルファ構造に変化する。これには約 3.2 % の体積減少が伴う。化学的安定化クリストバライトまたはドープクリストバライトにおけるベータからアルファへの転移温度はさまざまであり、ドーピングのレベルおよびドーピング陽イオンの性質に依存する。室温まで - クリストバライトを安定化するために、十分なレベルのスタッフィング陽イオン化学的にドーピングしなければならない（すなわち、化学的に安定化させなければならない）。好ましくは、これらの陽イオンは、結晶構造中に均一に分散させる。カルシアアルミナシリカ系では、化学的安定化 - クリストバライトを形成することが可能であり、この場合、カルシウム対アルミニウムのモル比は 1 であり、アルミニウムはケイ素四面体サイトを占有し、カルシウムイオンは格子間非骨格サイトをすべて占有する。格子間に外来イオン不純物が存在するとベータアルファクリストバライト転移時に生じる可能性のある構造の収縮がおそらく阻止される。したがって、化学的安定化 - クリストバライトが室温で安定である理由は、格子構造中に置換され詰め込まれた非ケイ素陽イオンが十分なレベルで存在することにある。本明細書に記載されるように、カルシウムモンモリナイトの焼成により形成された化学的安定化 - クリストバライトでは、アルミニウム ( $^{27}\text{Al}$  核磁気共鳴分光法により決定される) は本質的にすべて四面体の形態をとることを、独立した分析により確定した。四面体サイトのケイ素の代わりにアルミニウムが格子構造中に存在する場合にのみ、このことが起こりうる。+4 値のケイ素陽イオンが +3 値のアルミニウム陽イオンでそのように置換されると、結晶構造中の電気的中性を得るために追加の陽イオンが必要となる。カルシウムモンモリナイトからのカルシウムおよびナトリウムの陽イオンは、この電気的中性を得るために必要とされる追加の電荷を提供する。本発明の化学的安定化 - クリストバライトは純粋な - クリストバライトのものと本質的に同等な X 線回折パターンを呈するが、組成は純粋なシリカの組成ではない。

#### 【0070】

化学的安定化 - クリストバライトはまた、 - クリストバライト形態の純粋なシリカとは化学的に異なる。純粋なシリカは、酸性酸化物である。化学的安定化 - クリストバライトは、化学的には長石質鉱物に近く、塩基性酸化物として作用する。

#### 【0071】

カルシウムモンモリナイトでは、化学的安定化 - クリストバライトに必要なものとして、カルシウム、ナトリウム、アルミナ、およびシリカが存在する。したがって、カルシウムモンモリナイトが焼成されて分解した場合、化学的安定化 - クリストバライトが自然に形成される。これは、これまでに知られている方法よりもはるかに容易で費用のかからない化学的安定化 - クリストバライトの製造方法である。

#### 【0072】

化学的安定化 クリストバライト (CSC) は、ペチニ (Pechini) プロセスにより (サン・ジン・リー (Sang-Jin Lee)、韓国セラミックス誌 (Korean J. Ceramics)、第 3 卷、第 2 号、p. 116 (1997 年)；エス・ジエイ・リー (S. J. Lee) およびシー・エイチ・リー (C. H. Lee)、材料誌 (Mater. Lett.)、第 45 卷、p. 175、(2000 年) を参照されたい)、シリカと必要な陽イオンとの共沈により (エム・エイ・サルチバーグ (M. A. Saltzberg)、エス・エル・ボース (S. L. Bors)、エイチ・バーグナ (H. Bergna) およびエス・シー・ウインチエスター (S. C. Winchester)、米国セラミックス学会誌 (J. Am. Ceram. Soc.)、第 75 卷、第 1 号、p. 89 (1992 年)；エイ・ジェイ・ペロッタ (A. J. Perrotta)、ディー・ケ

10

20

30

30

40

50

イ・グルブス (D. K. Grubbs) 、イー・エイ・マーチン (E. S. Martin) 、エヌ・アール・ダンドー (N. R. Dando) 、エイチ・エイ・マキンストリー (H. A. McKinsky) 、およびシー・ワイ・ファング (C. Y. Huang) 、米国セラミックス学会誌 (J. Am. Ceram. Soc.) 、第72巻、第3号、p. 441 (1989年) を参照されたい) 、ゾルゲル混合物の噴霧乾燥により (イー・エス・トーマス (E. S. Thomas) 、ジェイ・ジー・トンプソン (J. G. Thompson) 、アール・エル・ウィザース (R. L. Withers) 、エム・スターンス (M. Sterns) 、ワイ・キシアオ (Y. XIAO) 、およびアール・ジェイ・カーパトリック (R. J. Kirkpatrick) 、米国セラミックス学会誌 (J. Am. Ceram. Soc.) 、第77巻、第1号、p. 49 (1994年) を参照されたい) 10 初期湿潤技術により (エム・ディー・アルカラ (M. D. Alcalá) 、シー・リアル (C. Real) 、およびジェイ・エム・クリアドー (J. M. Criado) 、米国セラミックス学会誌 (J. Am. Ceram. Soc.) 、第79巻、第6号、p. 1681 (1996年) を参照されたい) 、およびイオン交換ゼオライトの熱処理により (エイ・ジェイ・ペロッタ (A. J. Perrotta) 、ディー・ケイ・グルブス (D. K. Grubbs) 、イー・エイ・マーチン (E. S. Martin) 、エヌ・アール・ダンドー (N. R. Dando) 、エイチ・エイ・マキンストリー (H. A. McKinsky) 、およびシー・ワイ・ファング (C. Y. Huang) 、米国セラミックス学会誌 (J. Am. Ceram. Soc.) 、第72巻、第3号、p. 441 (1989年) を参照されたい) 合成された。特許を取得した クリストバライトの合成方法には、ガラス溶融体中で クリストバライトの結晶を沈澱させること (ジェイ・エフ・マクドウェル (J. F. MacDowell) 、"アルファおよびベータクリストバライトガラス - セラミック物品および方法 (Alpha and Beta-Cristobalite Glass - Ceramic Articles and Methods)"、1969年5月20日発行の米国特許第3,445,252号; シー・ティー・リー (C. T. Lee) 、"ガラス、熱安定性高温型 (ベータ) クリストバライトガラス - セラミックスおよび方法 (Glasses, Thermally Stable High (Beta) - Cristobalite Glass - Ceramics and Method)"、1978年2月14日発行の米国特許第4,073,655号を参照されたい) およびゾルゲルプロセスが含まれる (エイ・ジェイ・ペトロッタ (A. J. Perrotta) 、ディー・ケイ・グルブス (D. K. Grubbs) 、およびイー・エス・マーチン (E. S. Martin) 、"安定化高温型クリストバライトの調製方法 (Process for Preparing Stabilized High Cristobalite)"、1989年4月4日発行の米国特許第4,818,729号を参照されたい) 30 )。これらの調製方法は、コストが高く、純粋相の化学的安定化 クリストバライトの合成が困難であるという問題を抱えている。

### 【0073】

驚くべきことに、たとえば、カルシウムモンモリロナイトクレーのようなモンモリロナイトクレーを熱処理することにより、本質的にまたは少なくとも実質的に純粋相の化学的安定化 クリストバライトを合成できることを見いだした。カルシウムモンモリロナイトクレーは、比較的低価格で容易に利用可能である。さらに、カルシウムモンモリロナイトクレーをゾルゲル組成物または混合分散体中に導入することにより、焼成時に化学的安定化 クリストバライトを生成させるができる。このようにして、低い熱膨張係数の化学的安定化 クリストバライトを使用することにより、セラミックボディーに、より大きな熱安定性および耐熱衝撃性を付与することができる。所望により、モンモリロナイトクレーをガラス前駆体材料と用いて組み合わせることにより、強靭化されかつ熱衝撃安定性のある化学的安定化 クリストバライトガラスを生成させることができる。カルシウムモンモリロナイトを、たとえば、 $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $K^{1+}$ 、 $Nh_4^{1+}$ などのような他の陽イオンでイオン交換することにより、焼成後、異なる組成を有するさまざまな CSC が得られることをさらに見いだした。

10

20

30

40

50

## 【0074】

加熱により化学的安定化 クリストバライトに変換されることが判明した代表的なモンモリロナイトは、カルシウムモンモリロナイトであり、以下の表に Standard Bentolite SSP と記された一般組成を有することが報告されている。この表にはまた、この製品の低ナトリウム体の組成も示されている。これは、カルシウムモンモリロナイトのイオン交換可能な特性を例示し、このプロセスで交換されるイオンを明示したものである。

## 【0075】

## 【表1】

10

標準型 ベントライト (Bentolite) SSP*	重量パーセント	低ナトリウム型 ベントライト (Bentolite)	重量 パーセント
Na <sub>2</sub> O	2.52	Na <sub>2</sub> O	0.4
MgO	3.06	MgO	2.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.0
SiO <sub>2</sub>	64.4	SiO <sub>2</sub>	68.6
K <sub>2</sub> O	0.25	K <sub>2</sub> O	0.27
CaO	2.01	CaO	1.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22
TiO <sub>2</sub>	0.02	TiO <sub>2</sub>	1.08

\*ベントライト (Bentolite) SSP は、テキサス州ゴンザレスのザーン・クレー・プロダクツ・インコーポレーテッド (Southern Clay Products, Incorporated, Gonzales, Texas) により製造され販売されている製品である。

20

30

## 【0076】

モンモリロナイトクレーは、二八面体スメクタイトとして分類される。これは、層状化合物であり、個々の層の外表面は、四面体の六角形パターンを形成する共有酸素により隣接四面体に接続された  $M O_4$  四面体から構成される。一般的には、金属イオンは、主に  $Si^{4+}$  であるが、  $Si^{4+}$  に対して  $Al^{3+}$  または  $Fe^{3+}$  の置換が起こりうる。それぞれの層の 2 つの表面は、八面体配位金属イオンから構成された内層をはさみ、外表面四面体のそれぞれから 1 個の酸素が八面体層の金属に結合する。それぞれの表面四面体上の 4 つの酸素のうちの 3 つの酸素が、隣接する金属イオンと共有され、四面体酸素のうちの第 4 の酸素は、内部の八面体金属イオンと共有される。層上の陰イオン性電荷は、四面体層中の  $Si^{4+}$  陽イオンが  $M^{3+}$  陽イオンで置換されることにより、または八面体層中の  $M^{3+}$  陽イオンが  $M^{2+}$  陽イオンで置換されることにより生じる。この電荷は、 $Na^+$ 、 $Al^{3+}$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、および  $H^+$  のような層間陽イオンにより補償される。したがって、ベントライト (Bentolite) SSP モンモリロナイトの可能な組成は、 $[ (Al_{2.03}Mg_{0.50}Ca_{0.2}Fe_{0.05}Ti_{0.05}K_{0.02})Si_{8.0}O_{20}(OH)_4 ] (Na_{0.3}Ca_{0.06}Mg_{0.07})$  である。この式は、近似式であるが、アルミニウム対ケイ素の一般比を例示し、さらに、交換可能な陽イオン（すなわち式の末端の括弧内に示される陽イオン）を示す。

40

## 【0077】

形成されるベータクリストバライトの性質をより詳細に調べるために、純粋なベントライト (Bentolite) SSP の熱分解生成物について研究を行った。ミクロ分析に

50

より、焼成後のベントライト (Bentolite) SSP の組成は約 16.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1.9% CaO、1.15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.7% Na<sub>2</sub>O、および 74.0% SiO<sub>2</sub> であることが示される。X 線回折からこの材料は本質的に単一相であることが示されるので、材料は極度にドーピングされたベータクリストバライトである。化学的には、材料は、組成が特定の長石に非常に類似しているが、ナトリウム + カリウムの合計量はより少なく、カルシアはいくらか多い (たとえば、ペグマタイト長石は、74.34% SiO<sub>2</sub>、14.45% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.0% Na<sub>2</sub>O、および 8.6% K<sub>2</sub>O である)。

#### 【0078】

文献では、そのような材料は、高度にドーピングされているにもかかわらず、依然としてベータクリストバライトと呼ばれる (たとえば、次を参照されたい: (イー・エス・トーマス (E. S. Thomas)、ジェイ・ジー・トンプソン (J. G. Thompson)、アール・エル・ウィザース (R. L. Withers)、エム・スターンス (M. Sterns)、ワイ・ジアオ (Y. Ziao)、およびアール・ジェイ・カーパトリック (R. J. Kirkpatrick)、米国セラミックス学会誌 (J. Am. Ceram. Soc.)、第 77 卷、第 1 号、p. 49 - 56 (1994 年) ; エイ・ペロッタ (A. Perrotta)、ディー・グルブス (D. Grubbs)、イー・マーチン (E. Martin)、エヌ・ダンドー (N. Dando)、エイチ・マキンストリー (H. McKinstry)、およびシー・フアング (C. Huang)、米国セラミックス学会誌 (J. Am. Ceram. Soc.)、第 72 卷、第 3 号、p. 441 - 47 (1989 年) ; エム・ディー・アルカラ (M. D. Alcalá)、シー・リアル (C. Real)、およびジェイ・クリアドー (J. Criado)、米国セラミックス学会誌 (J. Am. Ceram. Soc.)、第 79 卷、第 6 号、p. 1681 - 84 (1996 年) ; シー・リー (C. Li)、“ガラス、熱安定性高温型 (ベータ) クリストバライトガラス - セラミックスおよび方法 (Glasses, Thermally Stable High (Beta) - Cristobalite Glass - Ceramics and Method)”、1977 年 4 月 4 日付けの米国特許第 4,073,655 号 ; エイ・ペロッタ (A. Perrotta)、ディー・グルブス (D. Grubbs)、およびイー・マーチン (E. Martin)、“安定化高温型クリストバライトの調製方法 (Process for Preparing Stabilized High Cristobalite)”、1987 年 10 月 13 日付けの米国特許第 4,818,729 号)。

#### 【0079】

さらに、いずれの場合においても、ベントライト (Bentolite) SSP を単独でまたはフィルター成分と組み合わせて焼成すると、主要生成物として化学的安定化ベータクリストバライトが生成する。したがって、含浸溶液の組成は、わずかに変化する可能性があるが (たとえば、炭化ケイ素と、ナノクレーまたはアルミナのような他のセラミック成分との比は、セラミックバインダー材料で増大する可能性があるが)、ベータクリストバライトの形成に影響を及ぼすことはない。

#### 【0080】

モンモリロナイトクレーのようなナノクレーは、好適な浸透剤の存在下で、含浸時に、有機バインダーを含有する未処理のセラミック纖維紙に容易に浸透することができる。モンモリロナイトクレーにとくに好適である浸透剤は、陰イオン性浸透剤を含む。含浸用分散体中の個別のナノクレー粒子の粒子サイズは、有機バインダーを含有する未処理の紙の細孔を塞がないように十分に小さい (主要寸法で約 2 マイクロメートル未満)。重要なことは、最初の加工時にナノクレーが未処理の紙中のセラミック纖維上に吸着することである。このナノクレー吸着のほとんどは含浸時に起こると考えられるが、乾燥時、仮焼時、またはその両方で起こる可能性もある。ナノクレーを含浸させた未処理のセラミック纖維紙を焼成すると、ナノクレーとセラミック纖維との化学結合を生じる。このようにして、ナノクレーは、セラミック纖維網状構造を剛性化させる。このほか、ナノクレーは、正および負の両方に荷電した表面を有する。この現象は、ナノクレーが層状構造を有しかつブ

レートレットモルホロジーを有するという事実から生じる。ナノクレーブレートレットの縁は、結晶学的および元素的にナノクレーブレートレットの面とは異なる。したがって、ほとんどの場合、酸性～わずかに塩基性のpHでは、ナノクレーブレートレットの縁は陽イオン性電荷により特性づけられ、一方、面は陰イオン性である。面は表面積に関して支配的であるので、ナノクレーの全電荷は、ほとんどのpH領域で負である。したがって、理論に拘束されることを望むものではないが、セラミック繊維が陽イオン性で、ナノクレーが陰イオン性であるpH領域（一般的には、約2.5から約8.5まで）では、ナノクレーの負の性質がセラミック繊維上へのナノクレーの吸着を促進すると考えられる。このpH範囲は、ナノクレーの性質に依存して、すなわち、組成および交換可能な陽イオンの含有率および種別に依存して、変化しうる。しかしながら、このpH範囲内では、ナノクレーの縁は陽イオン性に保持される。本発明にとくに有用である本発明の含浸用分散体のセラミック成分粒子（たとえば、炭化ケイ素粒子）は、約2を超えるpHで負の表面を有する。したがって、ナノクレーの縁上の陽イオン性サイトは、セラミック成分微粒子上の陰イオン性サイトと相互作用し、その結果、セラミック成分微粒子とセラミック繊維とナノクレーとが繊維ベースの紙サブストレート構造において結合一体化される。

10

## 【0081】

また、ナノクレーの陰イオン性は、水和したアルミナ、ジルコニアなどのような陽イオン性強化用添加剤（たとえば、粒子形態のもの）の結合を可能にする。なぜなら、ナノクレーは、セラミック繊維とこれらの強化用添加剤の両方に結合するからである。しかし、一般的には、アルミナやジルコニアのような微細分割粒子を大量に使用すれば（すなわち、ナノクレーの陰イオン性を打ち消すのに十分な量で）、ナノクレーとセラミック繊維との相互作用は妨害され、繊維ベースの紙サブストレートの強度に有害な影響を及ぼす可能性がある。このため、含浸用分散体のセラミック成分は、有利には、追加の陽イオン性粒子の外表面積が配合物中のナノクレー粒子の利用可能な外表面積の約90%までになりうるレベルで陽イオン性または強化用添加剤（たとえば、粒子形態のもの）を含有しうると考えられる。いいかえれば、ナノクレー粒子の外表面の約90%まで、陽イオン性粒子により結合可能であり、しかも依然としてセラミック繊維への十分な結合が得られると考えられる。

20

## 【0082】

本発明にアルミナやジルコニアのような粒子を導入する最も便利な方法は、それらの表面電荷を陽イオン性から陰イオン性に変換するように酸化物粒子を処理することである。このようにすれば、ナノクレーは、繊維ベースの紙サブストレート中でセラミック繊維と酸化物粒子の両方に自由に相互作用（すなわち、化学的結合、静電的引力、またはその両方）することができる。陽イオン性粒子を陰イオン性粒子に一般的に変換する方法としては、次の方法が挙げられる。（1）多価陰イオン性材料、たとえば、ポリカルボン酸官能性ポリマーおよびその塩、ポリスルフィン化官能性ポリマーおよびその塩、ポリホスフェート官能性ポリマーおよびその塩、ポリメタクリル酸およびその塩などで酸化物粒子を処理して、多価陰イオン性材料を酸化物粒子の表面上に吸着させ、それにより、負に荷電した酸化物粒子を作製する方法；（2）多価陰イオン性塩または錯体、たとえば、酒石酸塩、クエン酸塩などで酸化物粒子を処理して、陰イオン性塩または錯体を陽イオン性粒子の表面上に吸着させ、それにより、負に荷電した酸化物粒子を提供する方法；ならびに（3）それ自体負に荷電した酸化物コロイドまたはコーティングで酸化物粒子を被覆する方法。この後者の方法の例は、加水分解により酸化物粒子の表面上にケイ酸塩の酸化物コーティングを堆積せしめるように、ケイ酸ナトリウムまたは他の加水分解性金属錯体で酸化物粒子を処理することにより生成されるシリカ被覆酸化物粒子の形成である。

30

## 【0083】

本発明の含浸用分散体中でナノクレー粒子と共に小サイズのセラミック成分微粒子（たとえば、炭化ケイ素粒子）を使用することがとくに有効であることがわかった。小サイズのセラミック微粒子は、ナノクレー粒子分散体中に容易に分散することができ、ゆっくりと沈降する（すなわち、より長時間にわたり懸濁状態を保持する）安定な分散体を形成す

40

50

る。このほか、セラミック成分微粒子のサイズが小さいため、サブストレートのセラミック纖維紙中の分散体の含浸を容易に行うことができる。また、セラミック微粒子のサイズが小さいため、得られる多孔性纖維ベースの紙サブストレートを強化すべく、焼成時、セラミック粒子をより低温で結合させることができる。未処理の纖維ベースの紙サブストレートの含浸時、セラミック成分微粒子の粒子サイズを平均粒子直径で約4マイクロメートル未満、好ましくは平均粒子直径で約2マイクロメートル未満にすることが望ましいであろう。平均粒子直径が約1マイクロメートルまたはそれよりも微細な粒子サイズもまた、効果的に使用することができる。分散体中のセラミック成分粒子の一部分はより大きい直径であってもよいが、たとえば、セラミック成分粒子の約10重量%は約10マイクロメートルより大きくてもよいが、セラミック成分粒子の少なくとも約80重量%は直径が約10マイクロメートル未満であり、セラミック成分粒子の少なくとも約95重量%は直径が約20マイクロメートル未満であることが好ましい。一般的には、炭化ケイ素粒子および他のそのようなセラミック成分粒子の表面の表面電荷は、陰イオン性である。したがって、そのような微粒子は、陽イオン性セラミック纖維とナノクレー粒子の陽イオン性部分との両方に結合することができる。驚くべきことに、好適な浸透剤を併用した場合、炭化ケイ素粒子のようなセラミック成分粒子およびナノクレー粒子は、未処理の紙に容易に浸透することができる。

#### 【0084】

仮焼時および焼成時、ナノクレー粒子、セラミック成分粒子（たとえば、炭化ケイ素粒子）、および他のセラミック添加剤（たとえば、塩基性金属塩、微粒子状の金属酸化物およびオキシ水酸化物）は、それら自身およびセラミック纖維に結合することにより、セラミック纖維を結合一体化させ、強靭であるが可撓性のあるセラミック纖維紙を形成する。図4～7について説明する。最初に焼成されたセラミック纖維紙の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）検査では、そのマイクロ構造が、セラミック粒子から誘導された濾過材料30により纖維28に沿った離間位置およびその交差位置で結合一体化された耐火性セラミック纖維28を含有するが示される。纖維ベースのサブストレートを剛性化させるために使用されるこれまでの気相堆積技術では、剛性化材料の比較的均一で連続的なコーティングが生成される。気相堆積技術を用いて剛性化させた纖維ベースのサブストレートと異なり、本発明の紙中のセラミック纖維28は、含浸用分散体の連続コーティングで均一に被覆されていない。もっと正確に言えば、含浸用分散体により紙中に導入されたセラミック粒子30は、セラミック纖維28に沿った離間位置およびその交差位置で（たとえば、図5および10の参照番号34を参照されたい）、セラミック纖維28の表面に結合される（たとえば、図7および10を参照されたい）。このようにして、纖維長さに沿った離間位置で纖維28を結合一体化させ、均一かつ連続的に被覆しないことにより、本発明の紙のセラミック纖維28は、そのもとの可撓性の大部分を保持する。このほか、図4～7を参照すると、纖維ベースの紙サブストレート10の壁の内部は、セラミック纖維28と、結合された含浸用粒子30のセラミック集塊34と、の表面を有する細孔32により特徴づけられる。粒子30はまた、単独で（すなわち、凝集されずに）または集塊34の形態で存在しうる。最初の剛性化プロセスでは、典型的には、少なくとも後続の剛性化プロセスに耐えうる程度に十分に纖維ベースの紙サブストレートを強化する。

#### 【0085】

剛性化セラミック纖維紙中のセラミック纖維28は、1回以上の剛性化プロセスの後、いくらか配向される（すなわち、それらの配向は完全にランダムであるわけではない）。剛性化セラミック纖維紙の断面積のSEM検査では、セラミック紙中の纖維28の約60%超が、一般に、セラミック紙の平面に平行な角度の±約35°以内で整列していることが示される。これらの纖維28は、互いに絡み合い、微粒子状セラミック材料30により互いに結合され、それらの長さに沿った任意の点で結合された微粒子状セラミック材料30を有する。第1の含浸の後、纖維28の配向により紙の平面内でより大きな細孔32にいくつかの配向を生じるが、細孔32の構造はその大部分が紙全体にわたり一様にランダムに存在するように思われる。

## 【0086】

本発明の微粒子含有分散体は未処理の有機バインダー含有セラミック纖維紙中に含浸されているという事実にもかかわらず、SEM検査を用いても、遊離したまたは結合されていない粒状物質30をセラミック纖維ベースの紙サブストレートの剛性化構造中でほとんど観測することができない。サブストレートが低ダスト挙動を呈する理由は、剛性化されたセラミック纖維ベースの紙サブストレート10中に遊離したまたは結合されていないセラミック粒子30がこのように不在であることがある。剛性化されたセラミック纖維ベースの紙サブストレート中のダスト含有率が高いと、セラミック成分粒子によるセラミック纖維の結合が不十分になるおそれがある。そのような遊離したまたは結合されていない粒子が使用時に排気系から放出された場合、問題を生じる可能性がある。

10

## 【0087】

コロイドシリカまたはシリカの分散体もまた、本発明の含浸用ゾルで効果的に使用することができる。コロイドシリカは、纖維鎖を結合一体化させることにより、纖維ベースの紙サブストレートに強度を付与する。しかしながら、シリカを過度に使用すると、サブストレートボディーの脆性が増大しかつダスティング度が増大することを見いだした。また、シリカを過度に使用すると、焼成された纖維ベースの紙サブストレートの化学的安定性が低下する可能性もある。シリカの使用に伴うそのような欠点を回避しようと試みたところ、約45重量%未満、より望ましくは約35重量%未満、好ましくは約25重量%未満、より好ましくは約15重量%未満の含浸用ゾル中の固形分量レベルで添加剤としてシリカを使用することが望ましいことを見いだした。また、含浸により導入する場合、最終的なセラミック纖維ベースの紙サブストレート中のシリカレベルを、サブストレートの約10重量%未満、より望ましくは約7重量%未満、好ましくは約4重量%未満、より好ましくは約1重量%未満のレベルにすることが望ましいであろう。

20

## 【0088】

コロイドベーマイト(すなわち、アルミナー水和物)もまた、含浸用ゾル中でセラミック成分として使用することが可能である。コロイドベーマイトは、特定のセラミック纖維、とくにケイ素を含有する纖維を結合させる働きを示しうる。コロイドベーマイトは、コロイドシリカと組み合わせて使用する場合、とくに有効である。ベーマイトの導入の利点は、仮焼時に、金属ベースの触媒用の触媒担体としての役割を果たしうる高表面積の転移アルミナに変換されることである。転移アルミナは、表面積が非常に大きいので、優れた触媒担体である。しかしながら、それらは、高温でアルファ相に転移するという点で不安定である。そのような転移は、アルミナ結晶構造の有意な収縮を伴う。そのような収縮が起こると、セラミック纖維サブストレートの強度が損なわれる可能性がある。このため、安定化用イオンを転移アルミナ結晶構造中に導入して、アルミナ転移の温度を上昇させることができる。この安定化は、第2の含浸時に、約20重量%までの少量のアルミナ、可溶形態の希土類イオン、可溶形態のケイ素錯体、コロイド形態のシリカ、可溶形態のバリウムイオン、またはそれらの組合せを、サブストレート中に導入することにより達成することができる。

30

## 【0089】

ナノクレー、ならびに炭化ケイ素、シリカ、およびベーマイトの分散体を、浸透剤と組み合わせることにより、含浸、乾燥、仮焼、および焼成の後、強靭で取扱い可能で高多孔度を呈するセラミック纖維ベースの紙サブストレートを生成する含浸用分散体を調製することができる。これらの材料(ナノクレー、炭化ケイ素、シリカ、およびベーマイト)は、とくに、本明細書に記載されているような強度増強セラミック成分および触媒を後続処理で含浸させる場合、本発明に係る優れたセラミック纖維ベースの紙サブストレートの基本要素としての役割を果たしうる。本発明に係る満足なサブストレートはまた、シリカもベーマイトも用いることなく得ることも可能である。浸透剤は、第1の剛性化プロセスの後はオプションである。

40

## 【0090】

セラミック纖維ベースの紙サブストレートの強度は、少なくとも第2の剛性化プロセス

50

(すなわち、含浸、乾燥、仮焼、および焼成)に付すことにより劇的に増大させることができる。後続の剛性化プロセスで類似の含浸用分散体を使用することにより、サブストレートの強度および耐久性を増大させたり、サブストレートに触媒活性を付与したり、またはその両方を行うことができる。一般的には、そのような後続の剛性化プロセスでは、浸透剤の使用はオプションであり、たとえば、5マイクロメートルまでまたはそれ以上の平均粒子直径をもつより大きいセラミック粒子およびセラミック前駆体粒子を含浸用分散体中に加えて、これらの後続の剛性化プロセスにうまく導入することができる。一般的には、第1の剛性化プロセスの後(すなわち、有機バインダーが除去された後)、再び、セラミック繊維ベースの紙サブストレートの含浸、乾燥、仮焼、および焼成を行うことができるが、再焼成を行う前に、さらなる含浸を、乾燥ステップの後または乾燥および仮焼ステップの後でのみ、行うことも可能である。

#### 【0091】

図8～10について説明する。第1および第2の剛性化プロセスに付されたセラミック繊維ベースの紙を切断し、紙の断面を走査電子顕微鏡法により調べた。驚くべきことに、第2の剛性化プロセス(すなわち、含浸、乾燥、仮焼、および焼成)の後、紙のマイクロ構造は劇的に変化する。第2の含浸で追加のセラミック材料30が導入されて紙がさらに緻密化されるほかに、この断面検査ではまた、第2の剛性化プロセスにより、セラミック繊維／有機バインダー複合紙の内部にレンチキュラー状またはプレート状の細孔36を分配して形成しうることが判明した。調べたセラミック繊維ベースの紙のサンプルでは、これらの細孔36の長軸は、典型的には、約50から約300マイクロメートルまでの範囲の長さおよび約10から約50マイクロメートルまでの範囲の高さであった。これらのプレート状細孔36の長軸は、セラミック紙の平面にほぼ平行に整列している。この剛性化紙の内部構造は、伸長された細孔またはプレート状細孔を有する連続気泡フォームのものと類似したものであるとして特性づけることができる。細孔36は、粒子で結合されたセラミック繊維により形成された多孔性境界を有する。境界はぎざぎざであったりまたは不規則であったりしうる。セラミック結合材料30の密度は、紙の表面上でわずかに高い可能性がある。紙の断面を走査型電子顕微鏡法により100倍の倍率で見た場合(図9参照)、セラミック結合材料30の密度は紙の内部全体にわたり均一に見える。理論に拘束されることを望むものではないが、本発明の剛性化された紙のユニークな構造により、本発明の剛性化された繊維ベースの紙サブストレートを強靭にし耐久性をもたせることができあり、しかも優れたフィルター、触媒担体、またはその両方として機能するのに十分な多孔性が得られると考えられる。

#### 【0092】

剛性化セラミック繊維紙中のセラミック粒子30(たとえば、炭化ケイ素粒子、金属酸化物粒子など)は、剛性化紙サブストレート10全体にわたり連続する相を形成しない(すなわち、粒子30は、典型的には、非接触相を形成する)。このほか、セラミック粒子30は、典型的には、紙内の繊維28上に連続コーティングを形成しない(すなわち、粒子30は、典型的には、不連続コーティングを形成する)。その代わりに、粒子30は、典型的には、繊維28を結合一体化させるのを助ける不連続集塊34中に見いだされる。集塊34のうちのいくつかは、典型的には、紙内の隣接する集塊34に結合される。とはいえ、繊維28上に連続コーティングを形成するように、剛性化サブストレート10のボディー中に連続的マトリックスを形成するように、またはその両方を形成するように、セラミック粒子30を適用することが望ましいこともある。

#### 【0093】

炭化ケイ素およびオキシ炭化ケイ素は、汎用性のある高性能のセラミック繊維ベースの紙サブストレートを作製する際のとくに有用なセラミック成分である。これらの成分の一方または両方を製紙プロセスに導入するかまたは1回以上の含浸操作で添加することができる。ケイ素のこれらの炭化物が望ましいのは、酸化物セラミック繊維に熱的に結合して、化学的かつ熱的に安定な強靭で耐久性のある多孔性耐火性複合紙材料を形成できるからである。少なくとも1回の剛性化操作に通して加工した後、これらの炭化物材料は、マイ

10

20

30

40

50

クロ波エネルギーを吸収して、剛性化された纖維ベースの紙サブストレートのマイクロ波加熱を可能にする。そのようなマイクロ波適合性は、再生目的で望まれうる。このほか、剛性化された纖維ベースの紙サブストレート中のこれらの炭化物材料は、良好な熱伝導率を有するとともに、剛性化サブストレートの熱伝導率をも増大させる。使用時に、纖維ベースの紙サブストレート中のより高温の部分から熱を散逸させることができるので、熱伝導率は高いほど望ましいであろう。ケイ素のこれらの炭化物を、アルミニウムおよび/またはアルミニウム化合物（たとえば、酸化アルミニウム）を含有するセラミック纖維と、組み合わせることは、とくに有利である。なぜなら、形成された剛性化複合紙材料が、より強靭で、より熱安定性が高く、炭化ケイ素またはオキシ炭化ケイ素のいずれかを単独で用いて形成された剛性化複合紙材料ほど脆くないからである。

10

## 【0094】

2回剛性化されたセラミック纖維ベースの紙サブストレートを、1回以上の追加の剛性化処理に付してさらに加工することにより、サブストレートの強度および耐久性を増大させて、かつサブストレートの表面の性質を変化させることができる。

## 【0095】

選択的に耐久性セラミックコーティングを適用することにより、本発明に係る少なくとも1回剛性化された、好ましくは少なくとも2回剛性化されたセラミック纖維ベースの紙サブストレートの外側表面を硬化させることができる。そのようなセラミックコーティングは、耐久性表面を提供し、たとえばディーゼルエンジンにより生成される排気ガスがサブストレート中を通過することにより生じる多孔性の纖維ベースの紙サブストレートの摩耗を減少させることができる。また、そのようなセラミックコーティングを適用することにより、プラグの強化および補強を行い、プラグ材料を貫通してまたはその周りに穴が開くのを防止することができる。このほか、これらのセラミックコーティングをセラミック纖維ベースの紙サブストレートの非濾過表面に適用することにより、サブストレートの粉砕強度を増大させ、キャニングプロセス時に使用される取付け圧力を高めることができる。取付け圧力を高くすれば、ハウジング中のサブストレートを安定化させるのに役立つ。これに関連して有用であると思われるセラミックコーティングとしては、ガラス粒子とセラミック粒子との混合物から誘導されるガラス-セラミックコーティング、セラミック粒子、たとえば、アルミニウムおよび/またはアルミニウム化合物（たとえば、酸化アルミニウム）を含有する粒子、ケイ素含有粒子、または金属炭化物粒子を、クレーから誘導されたセラミック材料により結合一体化させて含む、クレーで結合されたセラミックコーティング、ならびにセラミック前駆体ゾル、たとえば、塩基性金属塩溶液、金属塩溶液、部分加水分解金属アルコキシド、およびそれらから誘導される材料から誘導されるコーティングが挙げられる。

20

## 【0096】

一般的には、ディーゼル排気ガスの精製に使用されるセラミック纖維ベースの紙のウォールフロー型のサブストレートまたはフィルターは、微粒子状排出副生物を捕捉しつつこれらの粒子を酸化することにより、フィルター中のすすの過度の蓄積を防止できることが望ましい。こうしたすすの蓄積は、濾過圧力または背圧を増大させ、最終的にフィルターの破損を引き起こす。すすは、熱エネルギーの適用により酸化させることができるが、一般的には、すすの完全酸化を達成するのに必要とされる温度は、ディーゼルエンジン排出物で通常観測される温度よりも高い。本発明のフィルターは、外部エネルギー源を用いてフィルターの温度を上昇させる方法を含む排気系の中で使用することが可能である。これは、たとえば、マイクロ波エネルギー、抵抗加熱、および排気ストリームに添加される燃料の燃焼を含む任意の従来法を用いて達成しうる。

30

## 【0097】

本発明の他の実施形態では、本発明に係るウォールフロー型とフロースル型の両方のサブストレートを触媒材料または触媒前駆体の溶液または分散体で処理することにより、触媒担体としてセラミック纖維ベースの紙サブストレートを活性化することができる。追加的または代替的に、サブストレートの形成時に触媒材料を導入することにより、セラミ

40

50

ック纖維ベースの紙サブストレートの一体化部分とすることができる。触媒フィルターを他の触媒系および再生技術と組み合わせて使用することにより、内燃機関の排気ガスまたは他の高温ガスから微粒子状およびガス状不純物を除去する効率の高い排気系を作製することができる。

【0098】

いくつかの異なる種類の触媒を担持するために本発明の纖維ベースの紙サブストレートを使用することにより、燃焼装置排出物中の炭素質物質（たとえば、すす、CO、炭化水素）の酸化および他の汚染物質（たとえば、NO<sub>x</sub>）の還元を支援することが可能である。本発明に係る纖維ベースの紙サブストレートを触媒する一方法は、サブストレート製造プロセス時の1時点以上で触媒前駆体、触媒材料、またはそれらの組合せ物を導入することである。そのような触媒成分は、最初の製紙プロセス時に、1ステップ以上の含浸ステップ時に、剛性化された纖維ベースの紙サブストレートボディーへの適用により、またはそれらの組合せにより、導入することができる。好適な触媒材料としては、金属、たとえば、白金、パラジウム、ロジウム、鉄、ニッケル、銀、ルテニウム、銅、またはこれらの金属の組合せおよび合金、ならびにこれらの金属の化合物、金属酸化物、たとえば、酸化鉄、酸化銅、アルカリ土類酸化物およびアルカリ土類アルミニン酸塩、希土類酸化物、希土類アルミニン酸塩、酸化セリウム、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化コバルト、第1列遷移金属 希土類金属酸化物化合物および混合物、ペロブスカイトおよびペロブスカイト関連結晶構造を有する酸化物、金属リン酸塩、およびリン酸塩-酸化物混合物を含む材料を挙げることができる。

【0099】

一形態では、触媒は、触媒材料または担体粒子に担持された触媒材料の粒子として存在しうる。ここで、粒子は、本発明のセラミック纖維ベースの紙サブストレートに含まれるセラミック纖維およびセラミック成分材料の表面上に吸着させる。触媒の金属、混合金属、または金属合金は、セラミック纖維およびセラミック成分材料上に直接担持させるか、または触媒酸化物材料上に担持してから纖維およびセラミック成分材料に直接適用することができる。これらの触媒はまた、本発明に係る纖維ベースのサブストレートに含まれるセラミック纖維およびセラミック成分材料の表面上に部分的コーティングとして存在させることもできる。

【0100】

触媒の金属または金属化合物は、金属塩溶液として纖維ベースの紙サブストレートに適用することができる。次に、金属塩を化学的に変化させて（たとえば、化学的に還元して）活性金属形態にするかまたは熱分解させて活性金属形態にすることにより、セラミック纖維およびセラミック成分材料上に吸着させ、触媒活性を付与することができる。触媒の金属または金属化合物はまた、コロイド分散体として形成するかまたはコロイドキャリヤー上で吸着させ、次に、浸漬または他の含浸技術によりセラミック纖維およびセラミック成分材料に適用することができる。従来の気相堆積技術により、触媒の金属または金属化合物を適用することができる。

【0101】

本発明に係る纖維ベースの紙サブストレートは、他の接触サブストレートおよび触媒材料と組み合わせて使用することができる（たとえば、NO<sub>x</sub>）。NO<sub>x</sub>還元触媒は、たとえば、ロジウム担持アルミナ、セリアまたはアルミナセリアを含み、そして本発明に係る纖維ベースの紙サブストレートと組み合わせて使用すれば、たとえば、NO<sub>x</sub>を窒素（すなわちN<sub>2</sub>）ガスにすることにより排気ガスからNO<sub>x</sub>を除去することができる。所望により、NO<sub>x</sub>酸化触媒はまた、本発明に係る纖維ベースの紙サブストレートと組み合わせて使用することができる。NO<sub>x</sub>酸化触媒を用いたとき、NO<sub>x</sub>はNO<sub>2</sub>に酸化され、NO<sub>2</sub>は炭素質物質（たとえば、フィルターの中に閉じ込められたすす）の酸化を促進するために使用することができる。所望により、NO<sub>x</sub>酸化触媒を本発明に係るフィルターまたは他のサブストレート上に担持することにより、より高い酸化状態の窒素酸化物をin situで発生させることができる。

10

20

30

40

50

## 【0102】

パーセントはすべて、別段の記載がないかぎり重量パーセントである。

## 【実施例】

## 【0103】

試験方法強度および剛性

M T S シンテック ( S i n t e c h ) 1 0 D ( ミネソタ州ミネアポリス ( M i n n e a p o l i s , M N ) ) 試験ワークステーションを用いて、含浸、仮焼、および焼成 ( すなわち、剛性化 ) が行われたセラミック繊維紙の強度および剛性を測定した。それぞれ 2 . 5 c m の孔を有する 2 枚の金属プレート間に、 9 c m × 9 c m の正方形セラミック紙試験片を取り付けた。プレートを有するリグを固定化し、直径 2 . 8 5 m m の先端がフラットなロッドを孔の中央で試料に接触させた。 1 m m / 分のクロスヘッド速度で試験を行い、ロッドが紙を貫通して穿孔するのに必要な力を 2 5 N 容量のロードセルにより記録した。ディジタルデータ取得システムを用いて荷重 v s 変位曲線を記録した。ピーク荷重を荷重 - 変位曲線中の最大荷重として取得し、グラム単位で記録した。荷重 - 変位曲線の最初の立ち上がりの直線部分の傾きとして剛性を測定し、ニュートン / ミリメートル ( N / m m ) 単位で記録した。

10

## 【0104】

ガス透過性

ゲッペルト・エンジニアリング ( G e p p e r t E n g i n e e r i n g ) モデル M N 0 0 3 4 透過性試験機 ( ミネソタ州セントポールのゲッペルト・エンジニアリング・インコーポレーテッド ( G e p p e r t E n g i n e e r i n g , I n c . , S t . P a u l , M N ) ) を用いて A S T M D 7 3 7 - 7 5 ( 編織布通気性標準試験法 ( S t a n d a r d T e s t M e t h o d f o r A i r P e r m e a b i l i t y o f T e x t i l e F a b r i c s ) ) に準拠してセラミック繊維紙のガス透過性を決定した。試験チャンバーは、 7 . 0 c m の内径を有する 4 5 . 7 c m 管であった。試験時にサンプルに損傷を与えないように表面に円形ゴムを装着した試料ホルダーを用いて、セラミック繊維紙サンプルを管の入口末端に取り付けた。 4 . 0 m m の試験オリフィスを備えたプレートを管の他端に取り付けた。プロワー速度を調整するための 1 2 0 ボルトのパワーで動作する可変単巻変圧器を備えたモデル H P 3 3 P 真空ポンプ ( イリノイ州シカゴのクレメンツ・ナショナル・カンパニー ( C l e m e n t s N a t i o n a l C o m p a n y , C h i c a g o , I L ) ) を用いて管を貫通するように空気を牽引し、フィルター、試験チャンバー、および 4 m m オリフィス中を通過させた。試験チャンバー内および試験チャンバーの真空側の圧力を測定するために圧力計を使用した。

20

## 【0105】

試験チャンバーの入口側の試料ホルダーにサンプルを取り付けることにより、サンプルを試験した。試験チャンバーの圧力が 1 . 2 8 c m 水柱になるまで、真空プロワー速度を調節した。試験チャンバー圧力を 1 . 2 8 c m 水柱に保持しつつ、試験チャンバーおよび 4 m m 試験オリフィスの真空側で圧力測定を行うことにより透過性を決定した。立方フィート毎毎フィート単位で透過性を決定し、立方センチメートル毎秒毎平方センチメートル ( c c / 秒 / c m <sup>2</sup> ) 単位に変換した。

30

## 【0106】

本発明に係る繊維ベースの紙サブストレートの形態に紙を成形する前に含浸プロセスおよびセラミック繊維紙の性質を最適化するために、紙クーポンを用いて強度および透過性試験を行った。

40

## 【0107】

効率およびすす保持試験

直径約 1 4 . 4 c m × 長さ 1 5 . 2 c m の大きさのフィルターをセラミック繊維取付けマット ( ミネソタ州セントポールのミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー ( M i n n e s o t a M i n i n g & M a n u f a c t u r i

50

ng Co., St. Paul MN) から入手可能なインテラム・100HT・マウンティング・マット (Interam 1100HT Mounting Mat) でラッピングし、直径約15cmおよび長さ約15.2cmの大きさの304ステンレス鋼トルニケスリーブ中にフィルターを配置することにより、完成プリーツ紙フィルターを作製し、試験に供した。ストラップトルニケおよびホースクランプを用いてスリーブを締めつけて、約1540グラム毎平方メートルの密度を有するマットを約6mmの厚さまで圧縮し、そしてスポット溶接した。ステンレス鋼リングをスリーブの末端にスポット溶接した。スリーブを第2のマット (ミネソタ州セントポールのミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャーリング・カンパニー (Minnesota Mining & Manufacturing Co., St. Paul MN) から入手可能なインテラム (Interam) 100) でラッピングし、ラッピングされたスリーブを金属試験キャニスター中に押嵌し、キルン中で600の温度まで加熱して、膨張性取付けマットを膨張させた。金属試験キャニスターは、ディーゼルフィルターキャニスターをシミュレートしたものである。キャニングされたフィルターを秤量し、熱電対を配置し、そしてエンドコーンをキャニスターの各末端にボルトで留めた。エンドコーンを取り付けた状態で、キャニングされたフィルターを再び秤量した。

#### 【0108】

次に、キャニングされたフィルターを取り出して、6A3.4クミンス (Cummins) ディーゼルエンジンの排気管に取り付けられた。排気管は、キャニングされたフィルターの前後にサンプリングポートを有し、サンプル効率フィルター・ホルダーが取り付けられていた。最も近い流動遷移位置から10パイプ直径の位置にポートを配置した。サンプル効率フィルターを入口ポートで2つ使用し、出口ポートで2つ使用した。サンプル効率フィルターは、ポールフレックス・メンブレン (Pallflex Membrane) 石英フィルター (ミシガン州アナーバーのポール・コーポレーション (Pall Corp., Ann Arbor, MI) から入手可能) であり、使用前、オーブン中のフィルター・ホルダーに取り付けて82で少なくとも4時間状態調節および保存を行った。約95のエンジンクーラント温度に到達するまで、エンジン排出物をフィルターに通さずにバイパスさせた。エンジン速度を毎分2400回転に設定し、液圧荷重は約12.4メガパルカルであった。所望のエンジン速度および圧力荷重に達した後、(ディメンジョン Dimension) エンジンコントローラー (ミネソタ州ミネアポリスのリサーチ・インコーポレーテッド (Research Inc., Minneapolis, MN)) によりその設定値を保持した。この時点で、フィルターを貫通して流動するように排気ガスの切り換を行った。荷重時間を記録した。試験結果に示されているように、フィルターを横切る圧力低下が約10kPaまたは20kPaに達するまで、エンジンを運転した。所望の圧力低下に達したとき、時間を記録し、サンプリングポートを介して排気ガスを2分間サンプリングした。ポートを通過する流量は、毎分約80リットルであった。使用した粗ガスサンプリング手順は、SAE論文950516 (ナサン・アール・ブルナー (Nathan R. Brunner)) に記載されている。次に、排出物をバイパスラインに切り換えて、エンジンをアイドリングさせた。キャニスターを取り出して、少なくとも1時間冷却させた。フィルターを秤量し、フィルターに蓄積されたすすをグラム単位で計算した。次に、フィルターを排出ラインに戻して取り付けた。次に、バイパスモードで、エンジン速度および液圧荷重を運転条件まで高め、排出ラインをフィルターに切り換えた。次の圧力低下 (通常40kPa) に達するまで、エンジンを運転した。

#### 【0109】

フィルターの前の排気ストリームおよびフィルター中を通過した排気ストリームの領域でサンプリングし粒状物質の質量を測定することにより、フィルターの効率を測定した。それぞれのポートのフィルター・ホルダーから2つのポールフレックス・メンブレン (Pallflex Membrane) を取り出し、すす損失を防止するためにフィルター面を対面させてペトリディッシュに配置し、25および相対湿度55%で8時間状態調節した後、秤量した。濾過の前後で収集された微粒子塊に基づいて次式により効

10

20

30

40

50

率パーセントを求めた：

$$\text{効率 \%} = (1 - ((D S_{\text{sooted}} - D S_{\text{clean}}) / (U S_{\text{sooted}} - U S_{\text{clean}}))) \times 100$$

式中、 $D S_{\text{sooted}}$ は、フィルターの下流におけるすすおよびフィルター紙の重量であり、

$D S_{\text{clean}}$ は、フィルターの下流におけるフィルター紙の重量であり、

$U S_{\text{sooted}}$ は、フィルターの上流におけるすすおよびフィルター紙の重量であり、

$U S_{\text{clean}}$ は、フィルターの上流におけるフィルター紙の重量である。

#### 【0110】

有用なフィルターは、約70%よりも大きい効率を有していなければならず、高性能排気フィルターの効率は約85%超、好ましくは約90%超、最も好ましくは約95%超であることが望ましい。

#### 【0111】

##### 未処理のセラミック繊維ベースの紙の作製

約72重量%のサフィル(Saffil)RFセラミック繊維(英国チェシア州ワイドネスのサフィル・リミテッド(Saffil Ltd., Widnes, Cheshire UK))、4%のハイカー(Hycar)26-138アクリル系ラテックスポリマー(オハイオ州クリーブランドのビーエフ・グッドリッ奇(BF Goodrich, Cleveland, Ohio))、12%のセルロース繊維(カナダ国ブリティッシュ・コロンビア州クレストブルックのクレストブルック・パイン(Crestbrook Pine, Crestbrook Forest Industries, Ltd., Cranbrook, British Columbia, Canada))、および12%のフィブリル化繊維(デラウェア州ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー(E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware))を有する未処理のセラミック繊維ベースの紙を、典型的な製紙プロセスにより調製した。水中で繊維およびラテックスをブレンドして約2%の全固形分を有するスラリーを生成させることにより、紙パルプを作製した。約70%の硫酸アンモニウムアルミニウムからなる十分量の水溶液を添加してpHを5~6に調整し、ラテックスポリマーを凝結させた。スラリーを金属スクリーン上に注いで紙を形成した。湿潤した状態で紙をわずかにプレスした後、乾燥させた。得られた未処理のセラミック繊維紙は、1平方メートルあたり約140グラムの基本重量および約0.85mmの平均厚さを有していた。紙のシートを9cm×9cmの正方形クーポンに切断し、さらなる処理および試験に供した。

#### 【0112】

##### 未処理のセラミック繊維フィルターの作製

一边が約3.2~3.5mmの長さを有するほぼ正三角形の断面を形成するように上記の未処理のセラミック繊維紙をプリーツ加工することにより、未処理のセラミック繊維紙フィルター元素を作製した。プリーツ紙を第2のフラットな未処理のセラミック繊維紙に積層することにより、ラミネートを形成した。ラミネートをそれ自身の上に16回巻回することにより、約14.4cmの直径および約15.2cmの長さを有する円筒状の未処理のセラミック繊維紙フィルター元素を形成した。積層加工前、積層時にプリーツ紙とフラット紙との交差により形成されるチャネルの一方の端部にプラグ材料を押し出した。紙の反対側のチャネルの他方の端部も同様に充填して、ラミネートを巻回し、未処理のセラミック繊維紙フィルター元素中の交互に現れるチャネルの対向末端をシールした。プラグ材料の幅は、約10~15mmであった。23グラムの仮焼アルミナ(ペンシルバニア州ピッツバーグのアルコア・ワールド・アルミナ・LLC(Alcoa World Alumina LLC, Pittsburgh PA)から入手可能なアルコア(Alcoa)A-2/粒子サイズ-5マイクロメートル(μm))、45グラムの板状アルミナ(ペンシルバニア州キングオブブルシアのC-E(ミネラルスC-E Minerals, King of Prussia PA)から入手可能な48M/粒子

10

20

30

40

50

サイズ約 150  $\mu\text{m}$  )、30 グラムの炭化ケイ素 ( ニューヨーク州トナワンドのエクソロン・E S K ( E x o l o n - E S K , Tonawanda NY ) から入手可能な F - 500 / 粒子サイズ約 13  $\mu\text{m}$  )、5 グラムのラテックスバインダー ( オハイオ州クリーブランドのビーエフ・グッドリッヂ・カンパニー ( B F G o o d r i c h C o . , C l e v e l a n d O H ) から入手可能なハイカー ( H y c a r ) 26315 )、および約 0.5 グラムのコロイドアルミナ ( マサチューセッツ州アッシュランドのニアコル・ナノ・テクノロジー・インコーポレーテッド ( N y a c o l N a n o T e c h n o l o g i e s , I n c . , A s h l a n d , M A ) から入手可能な A L - 20 ) を、約 30 グラムの水道水中で混合することにより、プラグ材料を調製した。巻回プロセス時、220 グラムのコロイドアルミナ ( N y a c o l N a n o T e c h n o l o g i e s から入手可能な A L - 20 )、44 グラムの噴霧乾燥コロイドアルミナ ( 同様に N y a c o l から入手可能な A L - 20 S D )、および 14 グラムの炭化ケイ素粉末 ( E x o l o n - E S K 製の F - 500 ) を有する混合物を、プリーツのピーク部にわずかに適用することにより、フラット紙に対するプリーツ加工された未処理のセラミック紙の追加の接着性を提供した。得られた未処理のセラミック繊維フィルターを約 150 の温度で 2 ~ 3 時間乾燥させた。水の量は、プラグ材料の適用に望まれる粘度に依存して変化しうる。

10

20

30

40

50

### 【 0113 】

#### 分散体の調製

分散体 I - 3 % ナノクレー分散体： 磁気攪拌子を用いてビーカー中で、12.0 グラム ( g ) の粉末状カルシウムモンモリノイトナノクレー ( テキサス州ゴンザレスのザザーン・クレー・プロダクツ ( S o u t h e r n C l a y P r o d u c t s , G o n z a l e s , T X ) から入手可能なベントライト ( B e n t o l i t e ) ( 登録商標 ) S S P ナノクレー ) を 388.0 g の脱イオン水中に分散させた。混合物が滑らかで均一になるまで、攪拌を継続させた。

### 【 0114 】

分散体 I I - 4 % ナノクレー分散体： 磁気攪拌子を用いてビーカー中で、16.0 g のベントライト ( B e n t o l i t e ) ( 登録商標 ) S S P ナノクレーを 384.0 g の脱イオン水中に分散させた。混合物が滑らかで均一になるまで、攪拌を継続させた。

### 【 0115 】

分散体 I I I - 5 % ナノクレー分散体： 磁気攪拌子を用いてビーカー中で、20.0 g のベントライト ( B e n t o l i t e ) ( 登録商標 ) S S P ナノクレーを 380.0 g の脱イオン水中に分散させた。混合物が滑らかで均一になるまで、攪拌を継続させた。

### 【 0116 】

#### 実施例 1

87.0 g の分散体 I I I をビーカーに仕込み、磁気攪拌子を用いて攪拌しながら 13.0 g のイソプロピルアルコールを添加することにより、第 1 の分散体を調製した。一方の面について 10 秒間にわたり全クーポンを第 1 の分散体中に浸漬し、クーポンを裏返し、さらに 10 秒間にわたり分散体中に浸漬することにより、一連の 9 cm × 9 cm の未処理のセラミック繊維紙クーポンを含浸させた。含浸後、クーポンを垂直に吊るし、室温 ( 約 25 ) で一晩空気乾燥させた。次に、空気乾燥させたクーポンをガス抜きされた 100 のオーブン中で 30 分間乾燥させ、その後、次の加熱シーケンス：室温から 500 まで昇温、3 時間； 500 に保持、1 時間； 500 から 1100 まで加熱、2 時間； 1100 に保持、1 時間； ファーネス中で室温まで冷却、を使用して、ガス抜きされたボックス炉内、空气中で仮焼および焼成を行った。焼成されたクーポンはクーポン A と呼ぶ。

### 【 0117 】

#### 実施例 2

85.06 g の分散体 I をビーカーに仕込み、1 グラムあたり 5 平方メートルの近似的表面積を有する 2.18 g の炭化ケイ素 ( S i C ) 粉末 ( マサチューセッツ州ニュートンのエイチ・シー・スター ( H . C . S t a r c h , Newton M A ) から入手可能

なUF5 SiC)を攪拌しながら添加した。次に、高エネルギー5.1mmチタンホーンを備えたブランソン・ソニファイアー・セル・ディスラプター350(Branson Sonifier Cell Disruptor 350)(コネチカット州ダンベリーのBranson Ultrasonics Corporation, Danbury, CT)を用いて、約3分間かけて、分散体をソニケートし、すなわち、超音波で処理し、分散体をホモジナイズした。超音波処理時、分散体を磁気攪拌した。次に、12.76gのイソプロピルアルコールを分散体に攪拌しながら添加して第1の分散体を形成した。実施例1の手順に従って、未処理のセラミック紙クーポンの含浸、乾燥、仮焼、および焼成を行った。焼成されたクーポンをクーポンBと呼ぶ。

【0118】

10

実施例3

実施例2の手順に従って第1の分散体を調製した。ただし、約3マイクロメートルの平均粒子サイズを有する2.18gの炭化ケイ素粉末(ニューヨーク州バッファローのエレクトロ・アブレイシブス(Electro Abrasives, Buffalo, NY)から入手可能な1200黒色SiC)をUF5 SiCの代わりに使用した。実施例1の手順に従って、未処理のセラミック紙クーポンの含浸、乾燥、仮焼、および焼成を行った。焼成されたクーポンをクーポンCと呼ぶ。

【0119】

実施例4

実施例3の手順に従って第1の分散体を調製した。ただし、約2.5マイクロメートルの平均粒子サイズを有する2.18gの炭化ケイ素粉末(ニューヨーク州バッファローのエレクトロ・アブレイシブス(Electro Abrasives, Buffalo, NY)から入手可能な1200/F黒色SiC)を3マイクロメートルSiC粒子の代わりに使用した。実施例1の手順に従って、未処理のセラミック紙クーポンの含浸、乾燥、仮焼、および焼成を行った。焼成されたクーポンをクーポンDと呼ぶ。

【0120】

実施例5

84.68gの分散体II、2.62gのUF5 SiC、および12.70gのイソプロピルアルコールを使用して、実施例2の手順に従って第1の分散体を調製した、使用された。実施例1の手順に従って、未処理のセラミック繊維紙クーポンの含浸、乾燥、仮焼、および焼成を行った。焼成されたクーポンをクーポンEと呼ぶ。

【0121】

実施例6～35

以下および表Iに記載の第2の分散体を実施例1～5の焼成クーポン(クーポンA～クーポンE)に含浸させることにより、実施例6～35を作製した。実施例1の手順に従って、第2の分散体によるクーポンの含浸、空気乾燥、およびオーブン乾燥を行った。その後、次の加熱シーケンス：室温から500まで昇温、2時間；500から1100まで昇温、3時間；1100に保持、1時間；ファーネスで室温まで冷却、を使用して、ガス抜きされたボックス炉内、空气中で、乾燥させたクーポンの焼成を行った。強度(ピーク荷重として示されている)、剛性、および透過性の試験を行った。試験結果を表1に示す。ピーク荷重および剛性に関する値は、3つの値の平均である。

【0122】

15.0gの酸化アルミニウム－水和物粉末(テキサス州ヒューストンのコンデア・ビスタ・カンパニー(Condea Vista Co., Houston, TX)から入手可能なディスペラル(Disperal)ベーマイト)を85mlの脱イオン水中に攪拌しながら添加し、次に、10滴の濃硝酸を混合物に添加してベーマイトを分散させることにより、ゾルA(15%ベーマイト分散体)を調製した。

【0123】

100.0gの21.4%酢酸ジルコニル溶液(ニュージャージー州フレミングトンのマグネシウム・エレクトロン・カンパニー(Magnesium Electron I

50

n c . , Flemington , NJ ) から入手可能な ) を 42.67 g の脱イオン水で希釈することにより、溶液 A ( 15 % 酢酸ジルコニル溶液 ) を調製した。

【 0124 】

60 ナノメートルの平均粒子サイズを有する 100.0 g の固形分 50 % のコロイドシリカ ( イリノイ州オークブルックのナルコ・ケミカル・カンパニー ( N a l c o C h e m i c a l C o . , Oak Brook I L ) から入手可能なナルコ ( N a l c o ) 1060 コロイドシリカ ) を 66.7 g の脱イオン水で希釈することにより、ゾル B ( 30 % シリカ分散体 ) を調製した。

【 0125 】

5.0 g の U F 5 S i C を 95.0 g のゾル A に攪拌しながら添加し、約 3 分間ソニケートすることにより、ゾル C を調製した。 10

【 0126 】

5.0 g の U F 5 S i C を 95.0 g のゾル A に迅速攪拌しながら添加し、約 3 分間ソニケートすることにより、ゾル D を調製した。

【 0127 】

5.0 g の U F 5 S i C を 95.0 g のゾル B に迅速攪拌しながら添加し、約 3 分間ソニケートすることにより、ゾル E を調製した。

【 0128 】

5.0 g の U F 5 S i C を 95.0 g の脱イオン水に迅速攪拌しながら添加し、約 3 分間ソニケートすることにより、ゾル F を調製した。 20

【 0129 】

2.5 g の U F 5 S i C を 97.5 g の脱イオン水に迅速攪拌しながら添加し、約 3 分間ソニケートすることにより、ゾル G を調製した。

【 0130 】

2.5 g の U F 5 S i C を 97.5 g の溶液 A に攪拌しながら添加し、約 3 分間ソニケートすることにより、ゾル H を調製した。

【 0131 】

2.5 g の U F 5 S i C を 97.5 g のゾル B に添加し、約 3 分間ソニケートすることにより、ゾル I を調製した。

【 0132 】

31.15 g のゾル A 、 52.7 g の溶液 A 、 および 12.84 g のゾル B を混合し、 5 分間ソニケートすることにより、ゾル J ~ A 分散体を調製した。次に、 3.3 g の U F 5 S i C を添加し、約 3 分間ソニケートしてゾル J を形成した。 30

【 0133 】

5.0 g の U F 5 S i C を 95.0 g の分散体 I I に攪拌しながら添加することにより、ゾル K を調製した。得られた分散体を約 3 分間ソニケートした。

【 0134 】

100.0 g のナルコ ( N a l c o ) 1060 コロイドシリカを 233.3 g の脱イオン水で希釈することにより、ゾル L ( 15 % コロイドシリカ分散体 ) を調製した。

【 0135 】

10 g のゾル L および 85 g の分散体 I を迅速攪拌しながら混合し、約 3 分間ソニケートすることにより、ゾル M を調製した。次に、 5.0 g の U F 5 S i C 粉末を迅速攪拌しながら添加し、さらに 3 分間ソニケートすることにより、ゾル L を形成した。 40

【 0136 】

2.5 g の U F 5 S i C 粉末を 97.5 g のゾル B 中に攪拌しながら添加し、約 3 分間ソニケートにより、ゾル N を調製した。

【 0137 】

2.5 g の E l e c t r o A b r a s i v e 1200 黒色 S i C 粉末を 87.5 g の分散体 I に攪拌しながら添加し、約 3 分間ソニケートすることにより、ゾル O ~ A 分散体を調製した。次に、 10.0 g のゾル L をナノクレー / 炭化ケイ素分散体に迅速攪拌しなが

ら添加し、さらに3分間ソニケートした。

【0138】

5.0gの1200黒色SiC粉末、85gの分散体I、および10gのゾルLを用いて、ゾルOの手順に従ってゾルPを調製した。

【0139】

7.5gの1200黒色SiC粉末、82.5gの分散体I、および10gのゾルLを用いて、ゾルOの手順に従ってゾルQを調製した。

【0140】

10.0gの1200黒色SiC粉末、80.0gの分散体I、および10gのゾルLを用いて、ゾルOの手順に従ってゾルRを調製した。

10

【0141】

12.5gの1200黒色SiC粉末、77.5gの分散体I、および10gのゾルLを用いて、ゾルOの手順に従ってゾルSを調製した。

【0142】

15.0gの1200黒色SiC粉末、75.0gの分散体I、および10gのゾルLを用いて、ゾルOの手順に従ってゾルTを調製した。

【0143】

1200/F黒色SiC粉末を使用した以外はゾルOの手順および材料に従ってゾルUを調製した。

【0144】

1200/F黒色SiC粉末を使用した以外はゾルPの手順および材料に従ってゾルVを調製した。

20

【0145】

1200/F黒色SiC粉末を使用した以外はゾルQの手順および材料に従ってゾルWを調製した。

【0146】

1200/F黒色SiC粉末を使用した以外はゾルRの手順および材料に従ってゾルXを調製した。

【0147】

1200/F黒色SiC粉末を使用した以外はゾルSの手順および材料に従ってゾルYを調製した。

30

【0148】

1200/F黒色SiC粉末を使用した以外はゾルTの手順および材料に従ってゾルZを調製した。

【0149】

【表2】

表1

実施例	クーポン	第2の含浸用分散体	平均ピーク荷重(グラム)	剛性(N/mm)	透過性(cc/sec/cm <sup>2</sup> )
6	A	ゾル A	110.18	3.49	12.78
7	A	溶液 A	146.48	5.30	14.06
8	A	ゾル B	540.84	20.84	8.44
9	A	ゾル C	215.83	10.82	11.25
10	A	ゾル D	227.57	9.43	9.97
11	A	ゾル E	677.79	24.77	8.69
12	A	ゾル F	230.99	8.53	17.13
13	A	ゾル G	215.93	9.93	11.76
14	A	ゾル H	162.27	6.70	11.50
15	A	ゾル I	542.94	22.83	8.69
16	A	ゾル J	219.29	9.10	9.46
17	A	分散体 III	272.38	9.77	18.15
18	A	ゾル K	368.27	13.46	13.81
19	B	ゾル L	298.49	13.16	10.48
20	B	ゾル M	296.82	13.80	10.48
21	B	ゾル C	228.87	11.36	9.20
22	B	ゾル K	360.28	15.54	10.23
23	C	ゾル O	173.09	8.21	16.36
24	C	ゾル P	209.48	9.26	14.57
25	C	ゾル Q	195.57	9.04	12.78
26	C	ゾル R	246.37	11.74	11.89
27	C	ゾル S	297.16	14.72	9.97
28	C	ゾル T	345.88	17.37	9.46
29	D	ゾル U	274.08	12.94	13.68
30	D	ゾル V	301.99	13.74	12.78
31	D	ゾル W	300.41	14.79	10.99
32	D	ゾル X	322.60	15.86	10.23
33	D	ゾル Y	348.64	16.98	8.44
34	D	ゾル Z	385.43	19.16	7.16
35	E	ゾル K	384.85	17.32	7.41

10

20

30

40

## 【0150】

表Iのデータから、完成クーポンは、焼成された材料がフィルターに好適であることを示す性質を有していたことがわかる。とくに好適な実施例は、比較的高い強度と比較的高い透過性の両方を有する。

## 【0151】

## 実施例36

70.0gのベントライト(Bentolite)(登録商標)SSPナノクレーを1

50

330.0 g の脱イオン水に分散させることにより、5 % ナノクレー分散体を調製した。次に、210 g のイソプロピルアルコールを添加し、均一になるまで混合して、第1の分散体を形成した。

【0152】

上記の手順に従って調製された未処理のセラミック繊維フィルターを、フラット末端の一方を下に向けて 19 cm × 10 cm ボウル中に配置した。中心から始めて渦を描くように第1の分散体の約半分をフィルターの上に注いた。フィルターは裏返し、第1の分散体の残りを同様な方法でフィルター上に注ぎ、フィルター全体に分散体を浸透させた。フィルターを軽く振盪させ、ペーパータオル上に排出することにより、過剰の分散体を除去した。1時間ごとにフィルターを裏返し、合計4時間にわたり周囲温度で空気乾燥させた。空気乾燥させたフィルターを 99 のオープン中でさらに 12 時間乾燥させた。次の加熱シーケンス：周囲温度から 200 まで昇温、2時間； 200 に保持、2時間； 250 まで昇温、2時間； 250 、2時間； 350 まで昇温、2時間； 350 に保持、2時間； 400 まで昇温、2時間； 400 に保持、2時間； 450 まで昇温、2時間； 450 に保持、2時間； 500 まで昇温、2時間； 500 に保持、0.5時間； 1000 まで昇温、1時間、次に 1000 に保持、0.5時間、に従って、フィルターの仮焼および焼成を行った。ファーネスでフィルターを冷却させた。仮焼と後続の焼成プロセスとの間でフィルターを意図的に冷却させることはしなかった。

10

【0153】

焼成後、フィルターは剛性で、軽量で、かなり強靭であった。分散剤として 3.5 ml の濃硝酸を用いて 144 g のベーマイト粒子（ディスペラル（Disperal）（登録商標）ベーマイト）を 818 g の脱イオン水中に分散させることにより、分散体を調製した。0.8 ml の濃硝酸を用いて 160 グラムのゾル L を酸性化し、迅速攪拌しながらベーマイト分散体に添加した。混合後、480 g の溶液 A を添加し、攪拌によりホモジナイズした。ベーマイト、コロイドシリカ、および酢酸ジルコニルを含有する得られた分散体を、1回含浸および焼成されたフィルターに、最初の含浸とのときと同じように含浸させた。含浸フィルターを 4 時間空気乾燥させ、99 のオープン中で一晩乾燥させ、次に、室温まで冷却させた。

20

【0154】

178.5 g の酸化アルミニウム粉末（アリゾナ州ボーキサイトのアルコア・インダストリアル・ケミカルス（Alcoa Industrial Chemicals, Bauxite, AZ）から入手可能なアルコア（Alcoa）（登録商標）SG15 アルミナ）を 86.6 g の脱イオン水に添加し混合して濃厚混合物を形成するためにすることにより、縁被覆用分散体を調製した。次に、1.45 g の分散剤（コネチカット州ノーウォークのアール・ティー・バンダービルト・カンパニー（R.T. Vanderbuilt Company, Incorporated, Norwalk, CT）から入手可能なダービン（Darvan）（登録商標）C 分散剤）を添加し、続いて 2.75 の  $\text{SiO}_2$  /  $\text{Na}_2\text{O}$  比を有する 3.75 g の 39.7 % ケイ酸ナトリウム溶液（ペンシルバニア州バレイフォージのピーキュー・コーポレーション（PQ Corp., Valley Forge PA）から入手可能な PD ケイ酸ナトリウム）を添加した。分散剤は混合物を希釈した。19.83 g の酸化ジルコニウム粉末を添加した。混合物を高エネルギー・ファイヤーで 13 分間処理した。次に、5.95 g のエチレングリコールを添加して混合した。

30

【0155】

含浸および乾燥が行われたセラミック繊維フィルターのフラット縁を約 0.6 ~ 1.0 cm の深さまで縁被覆用分散体に浸漬することにより、縁コーティングを適用した。縁被覆用分散体をフィルターの両縁に適用した後、フィルターを軽く振盪させて過剰のコーティングを除去し、空気を被覆末端に吹き付けることにより、分散体がチャネルを塞ぐことがないようにした。縁被覆フィルターを空气中、周囲温度で約 2 時間乾燥させ、99 のオープン中でさらに 4 時間乾燥させ、その後、次のシーケンス：100 から 500 ま

40

50

で昇温、3時間；500に保持、1時間；500°Cから1000まで昇温、2時間；1000に保持、0.5時間；およびファーネスで冷却、に従って仮焼および焼成を行った。

#### 【0156】

完成フィルターを金属缶に取り付けて、上記の試験方法に従って効率の試験を行った。20kPaの圧力低下では、微粒子状排出材料の除去効率は、95.9%の効率であることがわかった。40kPaの圧力低下では、微粒子状排出材料の除去効率は、95.1%であることがわかった。

#### 【0157】

##### 実施例37

攪拌子を用いて1400.0gの分散体Iを35.9gのUF5SiC粉末と混合してから15分間ソニケートすることにより、分散体を調製した。次に、210gのイソプロピルアルコールを添加して磁気攪拌機で攪拌し、均一な第1の分散体を形成した。実施例36に記載されている手順に従って、未処理のセラミック繊維フィルターを形成し、分散体を含浸させ、乾燥させた。その後、次のシーケンス：100に保持、2時間；100から500まで昇温、4時間で；500に保持、3時間；500から1000まで昇温、2時間で；1000に保持、0.5時間；次にファーネスで冷却、に従ってフィルターの仮焼および焼成を行った。

#### 【0158】

最初の含浸および焼成を行った後、フィルターは、軽量であったが強靭であった。1156gの分散体Iを68.0gのUF5SiCおよび136.0gのゾルルと混合することにより、第2の含浸分散体を調製した。混合後、攪拌しながら分散体を15分間ソニケートし、均一な混合粒子分散体を生成させた。実施例36に記載されているように、含浸、仮焼、および焼成が行われたセラミック繊維の2回目の含浸を行い、乾燥させた。

#### 【0159】

535.5gのアルコア(Alcoa)15SGアルミナを252.0gの脱イオン水中に迅速攪拌しながら分散させ、4.35gのダービン(Darvan)Cを添加し、次に、11.25gのPDケイ酸ナトリウムを添加することにより、縁被覆用分散体を調製した。次に、59.49gの酸化ジルコニウム粉末および20.3gのUF5SiCを添加し、混合物を攪拌しながら20分間ソニケートした。次に、17.85mlのエチレングリコールを添加して均一になるまで攪拌した。実施例36の手順に従って、この分散体を使用して、2回含浸させて乾燥されたフィルターの縁被覆を行った。乾燥後、次のシーケンス：100に保持、2時間；100から500まで加熱、3時間；500に保持、1時間；500から1100まで加熱、2時間；1100に保持、0.5時間；次に、ファーネスで冷却、従って縁被覆フィルターの乾燥、仮焼、および焼成を行った。

#### 【0160】

効率およびすす保持方法に従って、完成セラミック繊維フィルターを試験した。その結果、20kPaの圧力低下では、効率は99.4%であり、すす保持量は11.0グラムであることがわかった。40の低下圧力では、効率は96.1%であり、すす保持量は34.0gだった。

#### 【0161】

##### 実施例38～42

実施例38～42では、最初の含浸に有用なさまざまな浸透剤を例示する。2.93部のBentolite(登録商標)SSPナノクレーおよび2.5部の炭化ケイ素粉末(ElectroAbraives製の1200黒色SiC)を94.58部の脱イオン水中に分散させソニケートして均一な分散体を形成することにより、分散体を調製した。浸透剤を分散体中に添加混合し、第1の分散体を形成した。

#### 【0162】

実施例38では、26.0gのイソプロピルアルコールを200.0gの分散体と混合

して、第1の分散体を形成した。

【0163】

実施例39では、10.0gのテルギトール(Tergitol)(登録商標)TMN10(コネチカット州ダンベリーのユニオン・カーバイド(Union Carbide, Danbury, CT))を1600gの分散体に添加混合して、第1の分散体を形成した。

【0164】

実施例40では、3.58gのエーロゾル(Aerosol)OT-S(70%)(ニュージャージー州ウェストパターソンのサイテック・インダストリーズ・インコーポレーテッド(Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ))を1600gの分散体に添加混合して、第1の分散体を形成した。

【0165】

クーポンを第1の分散体中に完全に浸漬することにより、先に記載した未処理のセラミック繊維紙の9cm×9cmクーポンに含浸させた。含浸用溶液浴から含浸紙を取り出して垂直に吊るし、周囲温度(約23)で2時間空気乾燥させた。クーポンを100のオープンに移し、一晩乾燥させた。

【0166】

実施例41～42では、実施例39および40の含浸溶液の残りを使用し、完全に飽和されるまで含浸溶液をフィルターに注いで貫通させることにより、それぞれ実施例41および42の未処理のセラミック繊維フィルターに含浸させた。フィルターを裏返して、プロセスを繰り返した。含浸フィルターを周囲温度で24時間空気乾燥させ、次に、85のオープン中で24時間乾燥させた。

【0167】

実施例38～40の3回含浸させた試験クーポンおよび実施例41および42の2回含浸させた未処理のセラミック繊維フィルターの仮焼および焼成を、次に加熱シーケンス：室温から250まで昇温、1時間；250に保持、5分間；250から270まで昇温、3時間；270に保持、3時間；300から270まで昇温、2時間；300から450まで昇温、1時間；450に保持、2時間；450から1000まで昇温、2時間；1000に保持、15分間；ファーネスで冷却、に従って、大きいボックス炉中で行った。温度が約200未満に低下した後、サンプルを取り出した。

【0168】

185.0gのBentolite(登録商標)SSPナノクレーおよび375.0gのElectro Abrasivesの1200/F黒色炭化ケイ素を4440gの脱イオン水中に分散混合することにより、第2の含浸分散体を調製した。実施例38～40の焼成された試験クーポンおよび実施例41～42の焼成されたセラミック繊維フィルターにこの分散体を2回含浸させた。次に、サンプルを周囲温度で約2時間空気乾燥させ、85のオープンで一晩乾燥させた。その後、次のシーケンス：室温から85まで昇温、15分間；85に保持、2時間；85から500まで昇温、2時間；500に保持、1時間；500から1100まで昇温、3時間；1100に保持、1時間；次にファーネスで冷却、に従って、サンプルの仮焼および焼成を行った。ファーネス温度が200未満に低下した後、サンプルをファーネスから取り出した。

【0169】

実施例37の手順に従って、実施例41および42の焼成されたセラミックフィルターの被覆縁および焼成を行った。

【0170】

実施例38～40からのクーポンの透過性および強度を試験した。結果を表IIに示す。

【0171】

## 【表3】

表 II

実施例	浸透剤	ピーク荷重 (グラム)	剛性 (N/mm)	透過性 (cc/秒/cm <sup>2</sup> )
38	イソプロピル アルコール	230.9	10.84	15.3
39	テルギトール (Tergitol) TMN 10	326.0	12.63	2.55
40	エーロゾル (Aerosol) OT-S	224.5	11.12	16.32

10

20

30

## 【0172】

実施例36に記載の方法を用いて、ディーゼル排出微粒子物質の除去効率について、実施例41および42のセラミック繊維フィルターを試験した。結果を表IIIに要約する。

## 【0173】

## 【表4】

表 III

実施例	浸透剤	効率		すす保持量(グラム)	
		@ 10 kPa	@ 20 kPa	@ 20 kPa	@ 40 kPa
41	テルギトール (Tergitol) TMN 10	90%	88.5%	13.0	27.5
42	エーロゾル (Aerosol) OT-S	95%	97.5%	12.5	32.0

## 【0174】

実施例43～44

縁コーティングの作製までは上記の実施例36の手順に従って、完成フィルターを作製した。ただし、実施例43～44では、第2の含浸ステップで以下に記載の異なる分散体を使用した。分散体を使用してフィルターを縁被覆した。乾燥および焼成シーケンスは、実施例37に準拠した。完成フィルターの効率およびすす保持量を試験した。結果を表IVに示す。

40

## 【0175】

実施例43：1400gのゾルLを35.9gのUF5SiC粉末と混合し、攪拌しながら15分間ソニケートして、第2の含浸分散体を調製した。

## 【0176】

実施例44：210.0gのディスペラル(Disperal)(登録商標)ベーマイトを1190gの脱イオン水中に分散させ、5.18mlの濃硝酸を迅速攪拌しながら添加することにより、第2の含浸分散体を調製した。次に、73.68gのUF5Si

50

C粉末を添加し、分散体を約20分間ソニケートした。

【0177】

実施例45

52.0gのベントライト(Bentolite)(登録商標)SSPナノクレーを40.2gのUF5SiCと共に1248gの脱イオン水中に分散させ、20分間ソニケートしてホモジナイズし、次に、195gのイソプロピルアルコールを添加することにより、第1の分散体を调製した。実施例36の手順に従って、未処理のセラミック纖維フィルターに分散体を含浸させ、乾燥、仮焼、および焼成を行った。57.0gのベントライト(Bentolite)SSPナノクレーを75.0gのUF5SiCと共に1368gの脱イオン水中に分散させることにより、第2の含浸分散体を调製した。混合物を20分間ソニケートして分散体をホモジナイズした。実施例36の手順に従って、含浸、乾燥、および焼成が行われたフィルターエレメントに第2の含浸分散体を含浸させ、乾燥、縁被覆、乾燥、および焼成を行った。効率の試験結果を表IVに示す。

【0178】

実施例46

195gのイソプロピルアルコールを2600グラムの分散体IIIに添加することにより、第1の分散体を调製した。実施例36の手順に従って、未処理のフィルターエレメントにこの分散体を含浸させ、乾燥、仮焼、および焼成を行った。次に、実施例45に従って、フィルターの2回目の含浸を分散体IIIで行い、乾燥、縁被覆、乾燥、仮焼、および焼成を行った。効率およびすす保持量の試験結果を表IVに示す。

【0179】

実施例47

42.0gのベントライト(Bentolite)SSPナノクレーおよび35.9gのUF5SiCを1358gの脱イオン水中に分散させることにより、第1の分散体を调製した。分散体を20分間ソニケートしてホモジナイズし、224gのイソプロピルアルコールし、そして十分に混合した。実施例36の手順に従って、得られた分散体を未処理のフィルターに含浸させ、乾燥、仮焼、および焼成を行った。35.7gのベントライト(Bentolite)SSPナノクレーおよび70.0gの1200/F黒色SiCを1154.3gの脱イオン水中に分散させることにより、第2の含浸分散体を调製した。分散体を20分間ソニケートしてホモジナイズし、140.0gのゾルLを添加混合した。実施例45の手順に従って、1回焼成されたフィルターに分散体を含浸させ、乾燥、縁被覆、乾燥、仮焼、および焼成を行った。

【0180】

実施例48

実施例47に従って、2.55%のベントライト(Bentolite)SSPナノクレー、2.18%のUF5SiC、および12.76%のイソプロピルアルコールを有する第1の分散体を调製した。分散体中にフィルターを3回浸漬することにより、未処理のフィルターに含浸させた。浸漬時、フィルターチャネルから空気を逃散させるために、フィルターを裏返した。実施例36の手順に従って、過剰の分散体をフィルターから排除し、フィルターの乾燥、仮焼、および焼成を行った。

【0181】

1400gのゾルLを35.9gのUF5SiC粉末と混合し、攪拌しながら15分間ソニケートしてホモジナイズすることにより、第2の含浸分散体を调製した。実施例36の手順に従って、得られた分散体をフィルターに含浸させ、乾燥させた。実施例37の手順に従って、62.5gのPDケイ酸ナトリウム溶液および3.58gのダーバン(Darvan)Cを用いて、400.0gのアルコア(Alcoa)15SGアルミナおよび62.5gの1200/F黒色SiCを196.7gの脱イオン水中に分散させることにより、縁被覆混合物を调製した。乾燥調整剤として7.5mlのエチレングリコールを添加した。実施例37の手順に従って、この縁被覆用分散体を用いて乾燥フィルターを縁被覆し、次に、乾燥、仮焼、および焼成を行った。

10

20

30

40

50

【0182】

【表5】

表 IV

	効率 - %		すす保持量 (グラム)	
	@20 kPa	@40 kPa	@20 kPa	@40 kPa
43	100	93.9	9.5	35.5
44	95.8	98.4	nt	nt
45	95.8	76.3	nt	nt
46	90.5	80.0	13.5	34
47	89.5	94.2	14.5	30.5
48	92.7	93.7	11.0	33.5
nt=試験せず*				

10

20

30

40

50

【0183】

実施例49

上記の手順に従って未処理のセラミックフィルターを作製した。ただし、次のプラグ材料を使用した点が異なる。手攪拌により35.97gの水を142.24gのアルミナ(アルコア(Alcoa)から入手可能なAl2O3-Al2O3)と混合してアルミナを分散させることにより、プラグ材料を調製した。次に、4.14gのカオリン繊維および2.52gのムライト繊維を添加混合した。71.62gのシリカゾル(ナルコ(Nalco)(登録商標)1050)を添加した後、コールズ(Cowles)ブレード装置を用いて約29インチ/秒(73.7cm/秒)の速度で混合物を剪断混合した。剪断時、19.74gのAl2O3アルミナおよび31.98gのAl2TiO5の粒子を添加した。その後、アルミナおよび炭化ケイ素の粒子を次のようにパッチ方式で徐々に添加した。すなわち、37.62gのAl2O3アルミナ、次に21.88gのAl2O3アルミナ、次に36.15gの未処理のSiC。最後に、5.3gの吹込みダイズ油を添加した。ダイズ油は、粒子用の潤滑剤として作用するように思われる。次に、コールズ(Cowles)ブレードを用いて約10~20インチ/秒(38~51cm/秒)で混合物を約10分間剪断した。得られた粘度は、約3500~3920cpsの間であった。水を滴下して粘度を減少させるまたは吹込みダイズ油を添加して粘度を増加させることにより、必要に応じて粘度をさらに改変することができる。紙にコーティングを施した後、亀裂を生じないようにプラグ材料をゆっくりと乾燥させた。

【0184】

プラグ材料の組成百分率は、ほぼ以下のとおりである。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 55%

水 : 17%

繊維 : 1.6%

Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> : 7.9%

SiC : 8.9%

SiO<sub>2</sub>(ナルコ(Nalco)ゾル中) : 8.8%

吹込みダイズ油 : 1.3%

【0185】

本発明に係るセラミック繊維ベースのウォールフロー型サブストレートまたはフィルターの重要な特徴は、非常に小さい粒子を効率的に濾別できることである。ディーゼル排気ストリームでは、ナノ粒子と呼ばれることの多い非常に小さい粒子は、健康を害するとい

う点で最も危険なものであることが広く知られている（たとえば、次を参照されたい：ディー・ウォーハイト（D. Warheit）、ダブリュー・セイデル（W. Seidel）、エム・カラコスタス（M. Carakostas）およびエム・ハーツカイ（M. Hartsky），“ペルフルオロポリマーヒュームの肺毒性の弱毒化：フィルター効果、燃焼方法およびエーロゾルエイジ（Attenuation of Perfluoropolymer Fume Pulmonary Toxicity: Effect of Filters, Combustion Method and Aerosol Age）”ペルフルオロポリマーヒュームの肺毒性（Pulmonary Toxicity of Perfluoropolymer Fumes）、アカデミック・プレス（Academic Press），p. 309-329, 1990年）。これまでに得られたものよりも高いナノ粒子濾過効率を呈するように、本明細書に開示されたプロセスより本発明に係るフィルターを作製することができる。本発明のフィルターは、ディーゼル排出物中に見られるより小さい粒子（すなわち、直径150nm未満の粒子）の約97%超、さらには約98%超を濾別することができる。また、ディーゼル排出物中に見られる非常に小さい粒子（すなわち、直径10~20nmの粒子）約98%超、好ましくは約99%超、より好ましくは約99.5%超を濾別すべく、本明細書に開示されているように本発明に係るフィルターを作製することもできる。本発明のウォールフロー型サブストレートは、他の微粒子排気ストリームにおけるフィルターとしても同様に動作しうる。

## 【0186】

ナノ粒子濾過効率は、エンジントルクおよび速度を制御するために電気動力計を用いて直接噴射式2000年型クミンISB（Cummin's ISB）ディーゼルエンジンを運転し、リウ（Liu）ら（ジー・ジー・リウ（Z. G. Liu）、ビー・エム・ベルデガン（B. M. Verdegan）、ケイ・エム・エイ・バドウ（K. M. A. Badeau）およびティー・ピー・ソンサラ（T. P. Sonsalla）、SAE技術論文（SAE Technical Paper）2002-010-1007）の方法により測定した。エンジンは、ISO 8178モードで運転した。この手法を使用して本発明のフィルターを特性づけた。比較のために、市販のコーンニング（Corning）100 dpiコーナーライトフィルターも同様に試験した（ニューヨーク州コーンングのコーンング・インコーポレーテッド（Corning Incorporated, Corning, NY））。この試験では、微粒子の粒子サイズに関連してフィルターの効率を試験した。小さい粒子サイズ（10~150nmの範囲）では、本発明に係るフィルターは、平均で約99%超の効率であり、非常に小さい粒子サイズ（10~20nmの間）では、本発明に係るフィルターは、平均で約99.5%超の効率であった。市販のコーンニングフィルターは、10~150nmでは平均で96.5%未満の効率であり、非常に小さい粒子サイズでは平均で90%未満の効率であつた。

## 【0187】

本発明に係るセラミック繊維ベースのウォールフロー型サブストレートまたはフィルターは、非常に迅速に加熱したり、非常に迅速に冷却させたりすることができる。使用時、ディーゼルエンジン排出物用のフィルターは、一般的には、酸化による周期的除去を必要とする炭素質すすを蓄積するであろう。酸化触媒を使用すれば、すすが燃焼し始める温度を低下させることができるが、酸化触媒を使用した場合でさえも、すすの酸化を引き起こすために追加の熱が必要になることもある。外部源による熱の追加を行うにはエネルギー消費を必要となるので、すすを除去するのに必要なエネルギー消費を最小限に抑えるために、より高温の排気ガスに暴露したときまたは外部から加熱したときフィルターが非常に迅速に加熱されることが望ましい。本明細書に記載のセラミック繊維ベースのウォールフロー型サブストレートは、非常に迅速な熱的応答を有しうる。フィルターの熱的応答は、好ましくは1.8 /秒超、より好ましくは2.0 /秒超、より好ましくは2.3 /秒超である。

## 【0188】

本発明のセラミック繊維ベースのフィルターおよび2種の他の市販のフィルター（日本

10

20

30

40

50

国大垣市のイビデン株式会社 (I b i d e n C o r p o r a t i o n , O g a k i C i t y , J a p a n ) , S i C 2 0 0 フィルターおよびニューヨーク州コーニングのコーニング (C o r n i n g , C o r n i n g , N Y ) 、コーディエライト (C o r d i e r i t e ) 2 0 0 フィルター ) の熱的応答は、次のように測定した。

【 0 1 8 9 】

ミネソタ州セントポールのスリーエム・カンパニー (3 M C o m p a n y o f S t . P a u l , M N (インテラム (I n t e r a m ) 1 1 0 1 H T (1 5 4 0 g / M<sup>2</sup> ) ) により供給される取り付けるマットを用いて、ウィスコンシン州ストウトンのフリーガード・インコーポレーテッド (F l e e t g u a r d I n c . o f S t o u g h t o n , W i s c o n s i n ) により提供される金属ハウジング中に、5 . 6 6 " × 6 " 複合フィルターをスリービングした。スリービングされたフィルター組立体を、クミン (C u m m i n s ) 3 . 4 1 I D I インダストリアルディーゼルエンジンの下流の排気管に接続した。エンジンを 2 4 0 0 r p m / 1 2 . 4 M P a で運転することにより、2 0 k P a の圧力低下になるまで、フィルターにすすを蓄積させた。目標の圧力低下に達成したとき、スリービングされたフィルター組立体のまわりに排気ガスをバイパスさせた。次に、P y r o m a t i c I n c o r p o r a t e d (W a u w a t o s a , W I ) により供給されるOsram S y l v a n n i a P r o d u c t s I n c . S u r e h e a t 0 7 2 7 8 1 プロセスヒーターに部屋の空気を 0 . 8 5 立方メートル毎分 (すなわち、3 0 標準立方フィート毎分) の速度で通すことにより、熱風をフィルターに導入した。この構成では、プロセスヒーターは、スリービングされたフィルター組立体の上流に位置する。ヒーター制御を 7 0 0 に設定し、プロセスヒーターの出口で測定を行う。出口温度が 6 0 0 ~ 6 5 0 に達した後、スリービングされたフィルター組立体にヒーター空気を通して、2 0 分間動作させる。タイプKオメガ (T y p e K O m e g a ) (コネチカット州スタンフォードのオメガ・インストラメンツ・インコーポレーテッド (Omega I n s t r u m e n t s , I n c . , S t a m f o r d , C o n n e c t i c u t ) ) 熱電対をフィルターの中央に深さ 7 . 6 c m まで挿入することにより、フィルター温度をフィルターの下流末端からモニターする。フィルター温度およびスリービングされたフィルター組立体の圧力低下は、試験全体にわたりモニターする。フィルターの内側部分の温度 v s 時間のプロットから、フィルターの昇温特性を示すグラフが得られる。最初の 1 8 1 秒間の温度 v s 時間の変化は、昇温速度の尺度となる。セラミック繊維ベースのフィルターは、2 . 3 6 / 秒の速度で昇温し、S i C 2 0 0 は、1 . 0 0 / 秒の速度で昇温し、そしてコーディエライト 2 0 0 フィルターは、1 . 7 3 / 秒の速度で昇温速した。フィルターがより低いエネルギーペナルティーで再生することができるよう、本発明に係るフィルターが呈するようより迅速な昇温速度であることが望ましい。

【 0 1 9 0 】

本発明に係るセラミック繊維ベースのサブストレートは、高いプッシュアウト強度を呈しうる。巻回型プリーツ紙から作製されるフィルターサブストレートに共通して見られる損傷モードは、一般にプッシュアウトまたはテレスコーピングと呼ばれる。この損傷では、フィルターの内側部分は、フィルターの外側部分から分離し、内側部分のプッシュアウトまたはテレスコーピングが起こる。本明細書に記載のセラミック繊維ベースのウォールフロー型のサブストレートは、高いプッシュアウト強度、たとえば、0 . 2 7 5 M P a を超えるプッシュアウト強度を有するように作製することができる。そのような高いプッシュアウト強度は、ディーゼルエンジン排出物用の耐久性長期持続性フィルターに望まれる特性である。

【 0 1 9 1 】

本発明のサブストレートの外側末端表面 (すなわち、サブストレートを貫通しての流動する排出物に暴露される表面) を硬化させることができが望ましいであろう。この硬化は、末端表面上の個別のコーティングを用いて達成することができる。そのような硬化により末端表面の強度、耐摩耗性、および / または表面摩擦係数を改良することができると考えられる。このコーティングに使用される材料は、サブストレート紙を剛性化するために使用

10

20

30

40

50

されるものと同一タイプの材料であってもよい。これらのコーティング材料は、好ましくは、硬質相（たとえば、アルミナ）、耐久性相（たとえば、ジルコニア）、ムライト材料、コーディエライト材料、ケイ素、またはクレーと結合一体化しうる他の炭化物、コロイドシリカ（コロイドアルミナを併用する場合または併用しない場合）、コロイドアルミナ、および粒子の混合物を含む。所望により浸透剤を使用することができる。サブストレートの外側管状表面で同様なコーティング材料を使用することにより、サブストレートの粉碎強度を改良することが可能であり、それにより、より高圧のかかる取付けマットが使用できるようになる。

【0192】

本発明の種々の修正態様および変更態様は、本発明の範囲および精神から逸脱することなく当業者には自明なものとなるだろう。また、当然のことながら、本発明は本明細書に記載された例示的実施形態に限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0193】

【図1】本発明に係る繊維ベースの紙サブストレートの斜視図である。

【図2】本発明に係るウォールフロー型の繊維ベースの紙サブストレートの部分端面図である。

【図3】本発明に係るウォールフロー型の繊維ベースの紙サブストレート組立体の概略断面図である。

【図4】本発明に従って含浸、乾燥、仮焼、および焼成が1回行われたセラミック繊維紙の断面の100倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図5】本発明に従って含浸、乾燥、仮焼、および焼成が1回行われたセラミック繊維紙の表面の300倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図6】本発明に従って含浸、乾燥、仮焼、および焼成が1回行われたセラミック繊維紙の断面の500倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図7】本発明に従って含浸、乾燥、仮焼、および焼成が1回行われたセラミック繊維紙の断面の1,500倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図8】本発明に従って含浸、乾燥、仮焼、および焼成が2回行われたセラミック繊維紙の表面の300倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図9】本発明に従って含浸、乾燥、仮焼、および焼成が2回行われたセラミック繊維紙の断面の100倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図10】本発明に従って含浸、乾燥、仮焼、および焼成が2回行われた後のセラミック繊維紙の断面の1,000倍の倍率の顕微鏡写真である。

【図11a】補強パターンで含浸されたセラミック繊維紙の平面図である。

【図11b】代替補強パターンで含浸されたセラミック繊維紙の平面図である。

【図11c】他の代替補強パターンで含浸されたセラミック繊維紙の平面図である。

【図1】

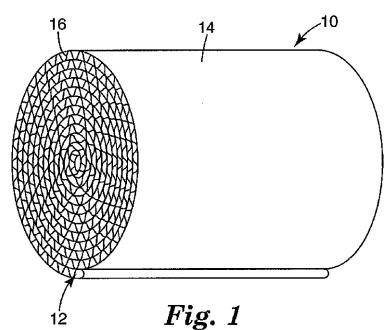


Fig. 1

【図2】

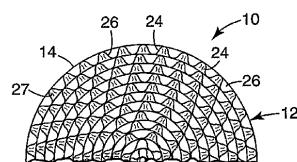


Fig. 2

【図3】

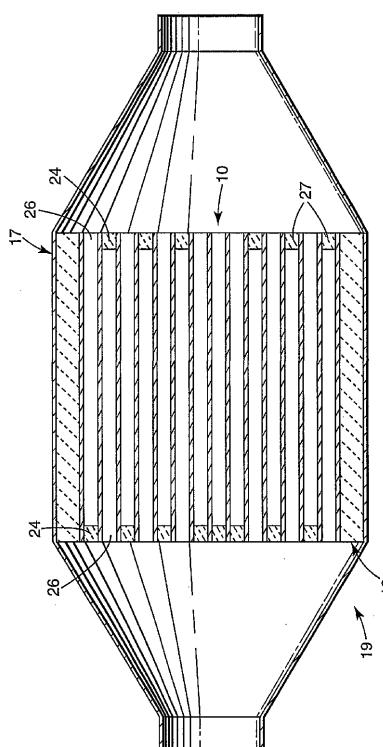


Fig. 3

【図4】

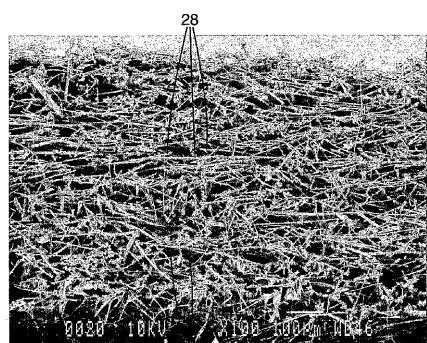


Fig. 4

【図6】

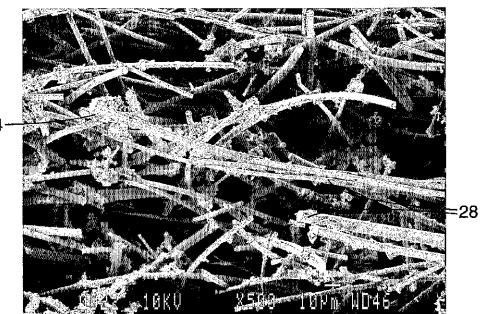


Fig. 6

【図5】

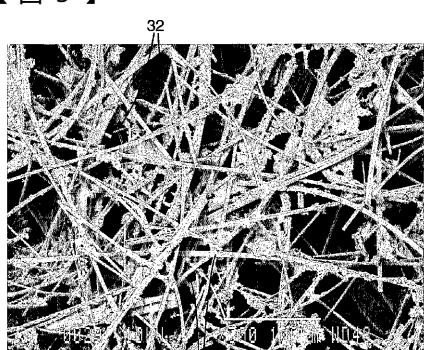


Fig. 5

【図7】

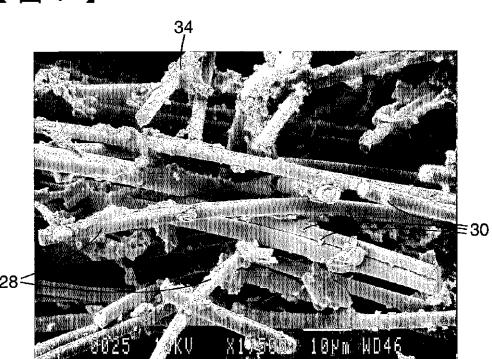


Fig. 7

【図8】

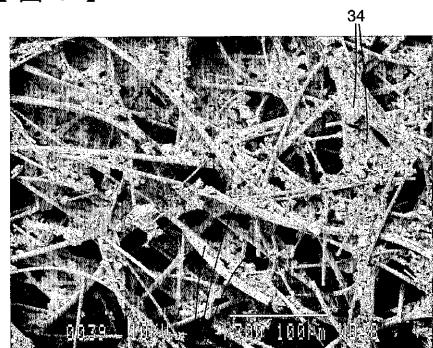


Fig. 8

【図10】

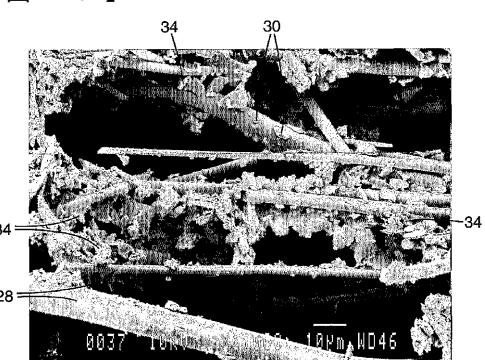


Fig. 10

【図9】

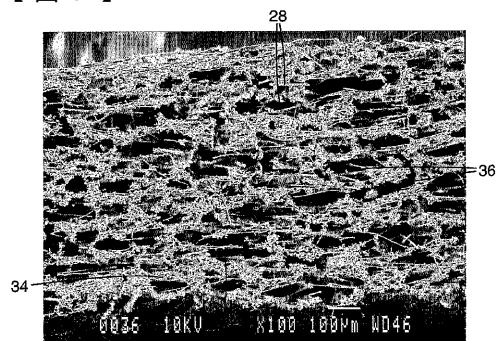


Fig. 9

【図11a】

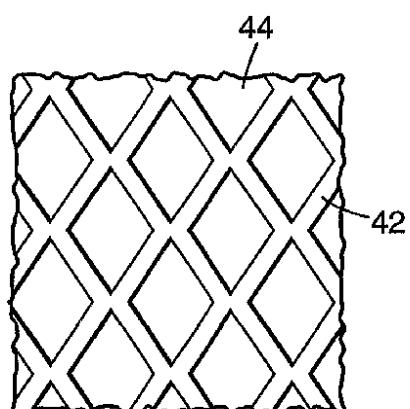


Fig. 11a

【図11b】

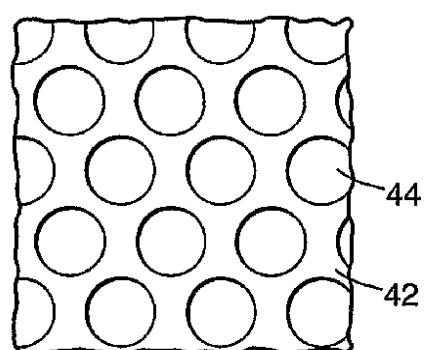
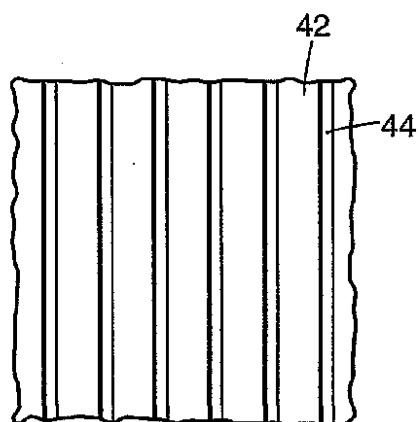


Fig. 11b

【図 1 1 c】



*Fig. 11c*

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					PCT/US 02/21333
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7 C04B38/00 C04B35/14 D21H13/36 C04B30/02 C01B33/12					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)					
IPC 7 C04B D21H C01B					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)					
EPO-Internal, CHEM ABS Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	GB 1 440 184 A (ICI LTD) 23 June 1976 (1976-06-23) page 2, line 26-42 page 2, column 66-76 page 3, line 42-44				25, 28, 29
A	US 3 702 279 A (ARDARY ZANE L ET AL) 7 November 1972 (1972-11-07) claim 1				25
	-/-				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.			<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :					
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance			*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
*E* earlier document but published on or after the international filing date			*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
*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)			*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			*Z* document member of the same patent family		
*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			Date of mailing of the international search report		
16 February 2004			23.02.2004		
Name and mailing address of the ISA			Authorized officer		
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Raming, T		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 02/21333

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	US 6 444 600 B1 (BAEK YONG KEE ET AL) 3 September 2002 (2002-09-03) column 2, line 38-54; claims 1,4	1,4-7,25
A	& DATABASE WPI Week 200158 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-524788 & JP 2001 048672 A abstract ---	
A	US 4 652 286 A (KUSUDA TAKAO ET AL) 24 March 1987 (1987-03-24) cited in the application claims	1-36
A	US 5 194 078 A (KUSUDA TAKAO ET AL) 16 March 1993 (1993-03-16) cited in the application claims 1,13	1,19
A	US 4 828 774 A (ANDERSSON CLARENCE A ET AL) 9 May 1989 (1989-05-09) claims 1,7	1,22
A	US 4 608 361 A (KANAMORI NOBUTAKA ET AL) 26 August 1986 (1986-08-26) cited in the application claim 1	1,22,23
A	US 4 968 467 A (ZIEVERS JAMES F) 6 November 1990 (1990-11-06)	
A	GB 1 502 373 A (MUNTERS AB CARL) 1 March 1978 (1978-03-01)	
A	US 3 112 184 A (HOLLENBACH ROBERT Z) 26 November 1963 (1963-11-26) cited in the application claims	1-36
A	GB 1 424 126 A (FELDMUEHLE ANLAGEN PROD.) 5 February 1969 (1969-02-05) page 3, line 121-125; claims ---	1-36
X	GRIM ET AL.: "Montmorillonite: high temperature reactions and classifications" THE AMERICAN MINERALOGIST, vol. 46, 1961, pages 1329-1369, XP008027625 page 1333, paragraph 2; figures 2,3 page 1337, paragraph 2; figures 6,7 ---	37,38
		-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 02/21333

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KULBICKI: "High temperature phases in montmorillonites" CLAYS AND XLAY MINERALS, vol. 566, 1958, pages 144-158, XP008027622 page 147, paragraph 1; figures 2-8; table 1	37,38
X	US 4 073 655 A (LI CHI-TANG) 14 February 1978 (1978-02-14) column 2, line 55 - last line; table 1	38

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 02/21333

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
  
  
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
  
  
  
  
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

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

see additional sheet

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

## Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 02/1333

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-36

Method for rigidifying a ceramic fiber-based paper and the corresponding rigidified ceramic fiber-based paper.

2. Claims: 37-38

Obtaining chemically stabilized beta-cristobalite by heating montmorillonite clay.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 02/21333

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 1440184	A	23-06-1976		BE 801800 A1 DE 2333830 A1 FR 2236812 A1 IT 990868 B JP 49075604 A SE 394108 B	02-01-1974 24-01-1974 07-02-1975 10-07-1975 22-07-1974 06-06-1977
US 3702279	A	07-11-1972		FR 2136253 A5 GB 1342696 A	22-12-1972 03-01-1974
US 6444600	B1	03-09-2002		KR 2001009582 A JP 2001048672 A	05-02-2001 20-02-2001
US 4652286	A	24-03-1987		JP 58139720 A JP 1447288 C JP 58223420 A JP 62056771 B JP 1549775 C JP 58223419 A JP 63036285 B JP 58223421 A JP 58223422 A AU 540009 B2 AU 1119683 A CA 1186641 A1 DE 3366848 D1 EP 0087067 A1	19-08-1983 30-06-1988 26-12-1983 27-11-1987 09-03-1990 26-12-1983 19-07-1988 26-12-1983 26-12-1983 25-10-1984 25-08-1983 07-05-1985 20-11-1986 31-08-1983
US 5194078	A	16-03-1993		JP 3245809 A JP 3275110 A AU 624037 B2 AU 7132491 A CA 2036854 A1 DE 69101936 D1 DE 69101936 T2 EP 0443625 A1	01-11-1991 05-12-1991 28-05-1992 29-08-1991 24-08-1991 16-06-1994 18-08-1994 28-08-1991
US 4828774	A	09-05-1989		NONE	
US 4608361	A	26-08-1986		JP 1280692 C JP 56136656 A JP 59015028 B	13-09-1985 26-10-1981 07-04-1984
US 4968467	A	06-11-1990		DE 4029800 A1	26-03-1992
GB 1502373	A	01-03-1978		SE 381251 B AU 7989375 A BE 827427 A1 CA 1071175 A1 CH 602512 A5 DD 117438 A5 DE 2511579 A1 DK 141275 A ,B, ES 436454 A1 FR 2267292 A1 IT 1034893 B JP 50139107 A NL 7504220 A	01-12-1975 14-10-1976 31-07-1975 05-02-1980 31-07-1978 12-01-1976 30-10-1975 10-10-1975 01-01-1977 07-11-1975 10-10-1979 06-11-1975 13-10-1975

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 02/21333

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 1502373	A		SE 7404817 A US 4021590 A	10-10-1975 03-05-1977
US 3112184	A	26-11-1963	NONE	
GB 1424126	A	11-02-1976	DE 2202152 A1 DE 2263554 A1 AT 322516 B BE 794022 A1 CA 988074 A1 DD 102593 A5 ES 194870 Y FR 2182811 A1 IT 976571 B JP 48081789 A NL 7300623 A PL 79569 B1 US 3876556 A ES 410360 A1	26-07-1973 04-07-1974 26-05-1975 02-05-1973 27-04-1976 20-12-1973 16-06-1975 14-12-1973 10-09-1974 01-11-1973 20-07-1973 30-06-1975 08-04-1975 01-12-1975
US 4073655	A	14-02-1978	US 4050946 A	27-09-1977

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 27/224	B 0 1 J 35/04 C	4 G 0 7 2
B 0 1 J 35/04	B 0 1 J 35/04 3 0 1 P	4 G 1 6 9
C 0 1 B 33/12	C 0 1 B 33/12 B	
F 0 1 N 3/02	F 0 1 N 3/02 3 0 1 B	
F 0 1 N 3/28	F 0 1 N 3/28 3 0 1 P	
	B 0 1 D 53/36 Z A B C	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ウッド,トーマス イー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55082,スタイルウォーター,アイアンウッド アベニュー ノース 11019

(72)発明者 タン,ツォンシュー

アメリカ合衆国,ミネソタ 55109,セント ポール,ウィンドロー ドライブ 849

F ターム(参考) 3G090 AA02 AA03

3G091 AB02 BA07 GA06 GA16 GB17X  
 4D019 AA01 BA05 BB05 BC07 BD01 CA01 CB04 CB06  
 4D048 AA06 AB01 AB02 BA06X BA10X BA41X BA45X BB02 BB17 CA01  
 4G069 AA02 AA03 AA08 AA12 BA01A BA02A BA02B BA05A BA12C BA13A  
 BA13B BA21C BA22C BA29C BA36C BE06C BE14C CA02 CA03 CA07  
 CA13 EA19 EA20 EB10 EB11 EC06X EC06Y EC17X EC17Y EC22X  
 EC22Y ED03 FA01 FB06 FB14 FB33 FB35 FB36 FB57 FB58  
 FB68 FB69 FC02 FC03 FC06  
 4G072 AA32 BB05 GG01 HH37 MM36 RR01 UU25  
 4G169 AA02 AA03 AA08 AA12 BA01A BA02A BA02B BA05A BA12C BA13A  
 BA13B BA21C BA22C BA29C BA36C BE06C BE14C CA02 CA03 CA07  
 CA13 EA19 EA20 EB10 EB11 EC06X EC06Y EC17X EC17Y EC22X  
 EC22Y ED03 FA01 FB06 FB14 FB33 FB35 FB36 FB57 FB58  
 FB68 FB69 FC02 FC03 FC06