

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4960453号
(P4960453)

(45) 発行日 平成24年6月27日(2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年3月30日(2012.3.30)

(51) Int.Cl. F I
BO1D 39/20 (2006.01) BO1D 39/20 ZABD
FO1N 3/021 (2006.01) FO1N 3/02 3O1B

請求項の数 14 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-520860 (P2009-520860)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成19年7月20日 (2007.7.20)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2009-544460 (P2009-544460A)		エルシー
(43) 公表日	平成21年12月17日 (2009.12.17)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/016488		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02008/011167		0
(87) 国際公開日	平成20年1月24日 (2008.1.24)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成22年7月16日 (2010.7.16)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	60/832,740	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成18年7月21日 (2006.7.21)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善されたディーゼル粒子フィルター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部にフィルター媒体と該フィルター媒体を通じてろ過すべき流体を流すための流入口及び流出口を有するハウジングで構成される、粒子ろ過装置であって、前記フィルター媒体が融合した板状のセラミック粒子で構成される多孔性セラミックで構成され、前記多孔性セラミックの 0 ~ 1000 の温度における最大体積熱膨張係数が 8 ppm / 以下である、ろ過装置。

【請求項 2】

前記多孔性セラミックの 0 ~ 1000 の温度における最大体積熱膨張係数が 6 ppm / 以下である、請求項 1 に記載のろ過装置。

【請求項 3】

前記多孔性セラミックの 0 ~ 1000 の温度における最大体積熱膨張係数が 4 ppm / 以下である、請求項 2 に記載のろ過装置。

【請求項 4】

前記多孔性セラミックの 0 ~ 1000 の温度における最大体積熱膨張係数が 3 ppm / 以下である、請求項 3 に記載のろ過装置。

【請求項 5】

前記多孔性セラミックが、セルシアン粒子で構成される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のろ過装置。

【請求項 6】

前記セルシアン粒子が、100 から 1000 の範囲で連続的な体積熱膨張係数を示す、請求項 5 に記載のろ過装置。

【請求項 7】

前記ろ過装置が、ディーゼルエンジン排気装置内に組み込まれた、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のろ過装置。

【請求項 8】

前記融合した板状のセラミック粒子の 50 体積%以上がセルシアン粒子である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のろ過装置。

【請求項 9】

前記融合した板状のセラミック粒子の 75 体積%以上がセルシアン粒子である、請求項 8 に記載のろ過装置。 10

【請求項 10】

前記セルシアン板状粒子が、六方晶構造を有する、請求項 9 に記載のろ過装置。

【請求項 11】

前記セルシアン板状粒子が、連続的な体積熱膨張係数を有する、請求項 10 に記載のろ過装置。

【請求項 12】

前記融合した板状のセラミック粒子が、
 (a) セルシアンの前駆体を混合して、混合物を形成する工程、
 (b) 前記混合物を四フッ化ケイ素含有雰囲気下で加熱してフッ素含有中間体を形成する工程、及び、
 (c) 続いて前記フッ素含有中間体をフッ素を含まない雰囲気下で加熱して六方晶セルシアンセラミックを形成する工程
 を含む方法により形成される六方晶セルシアン粒子から構成される、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のろ過装置。 20

【請求項 13】

前記四フッ化ケイ素が、個別のガスとして提供される、請求項 12 に記載のろ過装置。

【請求項 14】

前記四フッ化ケイ素が、前駆体化合物の分解により提供される、請求項 12 に記載のろ過装置。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2006年7月21日に提出された米国仮出願第60/831,740号に基づく優先権を主張する。

【0002】

本発明は、ディーゼル粒子フィルターなどの粒子フィルターに関する。

【背景技術】

【0003】

大気環境基準がより厳しくなるにつれて、ディーゼルエンジン排気ガスとして排出される粒子状物質を最小限にとどめることに非常に多くの尽力が払われている。解決法の候補としては、ディーゼルエンジンの排出システムに粒子トラップを挿入することが挙げられる。 40

【0004】

米国特許第4,276,071号明細書、米国特許第4,329,162号明細書、米国特許第4,857,089号明細書、米国特許第5,098,455号明細書に記載されるようなハニカム型セラミック壁流フィルター(wall-flow through filter)は、粒子トラップの種類として好ましいものとなった。これらのハニカム型フィルターは、水、結合剤、および焼成によって例えばコーズライト等を形成するセラミック粉末(例えば、ク 50

レー、タルク、ムライト、シリカ、炭化ケイ素及びアルミナ)から構成されるペーストを押し出し成形することによって作られる。通常、ディーゼル粒子フィルターに選択される材料は、コージライト、炭化ケイ素及びムライトであった。しかしながら、これらの1つ1つが、1つ以上の問題を抱えている。

【0005】

セラミックハニカム作製の通常、クレー、水溶性結合剤又はこれらの組合せが、有用なハニカムを押し出し成形するのに十分な可塑性をペーストに付与するために用いられる。ペーストを押し出し成形した後、このハニカムを乾燥させ、結合剤を除去して焼結することによりハニカムが形成される。ハニカムを加熱されると、セラミック粒子又は結晶粒が焼結又は融合する。

10

【0006】

コージライトは、熱膨張係数が小さいため優れた耐熱衝撃性を示すが、使用温度が低く、ディーゼルエンジンの運転中に燃焼によるすすを取り除く際に、この使用温度を超過してしまう場合がある。加えて、コージライトは、焼結工程によって作製されているため、曲がりくねった気孔を有し、このため大きな圧力低下が生じ、かけられる負荷が制限される。

【0007】

一方で、炭化ケイ素は、良好な強度と耐熱性を有するが、コージライトと同様の気孔による大きな圧力低下の問題を有する。また、炭化ケイ素は、良好な耐熱性を有するためには、クレー結合剤を用いずに作製する必要があり、大きな部品へと作製することが困難なため、小さな部品に分けて押し出し成形を行った後により大きなフィルターへと組み立てる必要がある。最後に、炭化ケイ素は、その良好な熱伝導性のため、熱変化率が大きすぎない場合には十分に良好な耐熱衝撃性を示すが、熱膨張係数が高いために熱変化が迅速な場合には十分に対応できない傾向がある。

20

【0008】

ムライトは、良好な耐熱性を有し、圧力低下が少なく、すす捕獲効率が高いが、熱膨張係数が高く、特定の用途においては問題となる場合がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、例えば、上記に記載するような先行技術が抱える問題の1つ又は複数を回避するような壁流トラップの作製方法を提供することが望まれる。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

第1の発明は、内部にフィルター媒体と該フィルター媒体を通じてる過すべき流体を流すための流入口及び流出口を有するハウジングで構成される、改善された粒子ろ過装置であって、前記フィルター媒体が融合した板状のセラミック粒子で構成される多孔性セラミックで構成される、ろ過装置である。本発明は、内燃機関の排気流(例えば、ディーゼル)からのすす粒子の除去に特に有用である。

【0011】

本発明の第2の態様は、本発明の第1の態様で使用するための融合した六方晶系セルシアン粒子(grains)で構成される好ましいフィルター媒体の作製に特に有用な方法であって、以下の工程を含む方法である。

40

(a) セルシアンの前駆体を混合して、混合物を形成する工程、

(b) 前記混合物を四フッ化ケイ素含有雰囲気下で加熱してフッ素含有中間体を形成する工程、及び、

(c) 実質的にフッ素を含まない雰囲気下で前記フッ素含有中間体を加熱して、融合した六方晶系セルシアン粒子から構成されるろ過媒体を形成する工程。驚くべきことに、本発明の第2の態様の方法により作製されるセルシアンにより、300前後において不連続な体積変化を示すことのない非対称粒子状のセルシアンセラミックを作製することができ

50

る。これは、セルシアン低温で安定な単斜相を高温で安定な六方相に変えたことに伴う低温層の変化によるものである。

【0012】

本発明の第3の態様は、融合したセルシアンセラミック粒子で構成され、100 ~ 1000 の範囲で連続的な熱膨張係数を示す、改善されたセルシアンセラミックである。連続的とは、セルシアン粒子の相転移による急激な体積変化がないことを意味する。このような連続的な膨張は、通常300 前後で起きる相転移を妨げるような従来では知られていなかった欠陥構造を有するセルシアン粒子が原因であろうと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明のセルシアンフィルター媒体の走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の第1の態様に関しては、ろ過装置は、ディーゼル排気ガスのろ過用のものとして米国特許出願公開第2004/0116276号明細書、米国特許出願公開第2004/0001782号明細書及び米国特許第4,828,807号明細書、米国特許第4,902,487号明細書及び英国特許第1,014,498号明細書に記載されるような、当該技術分野で知られる適切な流入口、ハウジング及び流出口を有していてもよい。

【0015】

前記ろ過装置のフィルター媒体は、融合した板状粒子の多孔性セラミックで構成される。多孔性セラミックのセラミック粒子は相互に融合してフィルター媒体を形成する。「融合」とは、粒子が、例えば焼結などによるセラミック結合により共に結合している状態を意味する。例えば、粒子間の粒界は、ガラスなどのセラミックで構成される。

【0016】

前記フィルター媒体は多孔性である（即ち、多孔性セラミックである）。この板状セラミック粒子の特有の構造により、多孔性フィルター媒体は、約40体積パーセント以上の多孔率を有しながらも接触式ディーゼルすすろ過に適した強度を有することが可能になる。好ましくは、多孔率は、フィルター媒体の約50体積パーセント以上、より好ましくは、約60体積パーセント以上、最も好ましくは約65体積パーセント以上であり、そして通常は、約85体積パーセント以下である。

【0017】

前記気孔は、実質的には全てが開放気孔であることが好ましい。開放気孔とは、液体又は気体が接近可能な（即ち、液体又は気体が浸透可能な）気孔である。言い換えれば、開放気孔は、閉鎖又は密閉状態にあるものではない。この開放気孔は、支持体全体にわたって内部で連続的に繋がっていることが好ましく、これは、通常、板状粒子の方向がランダムな状態の時に実現される。この文脈において、「実質的に全て」とは、前記触媒支持体が、該触媒支持体の全気孔量のうち、含まれる閉鎖気孔が約5パーセント以下であることを意味する。好ましくは、この閉鎖気孔の量は、殆ど微量以下である。好ましくは、閉鎖気孔の大部分が、個々の粒子内の気孔で構成される（即ち、複数の粒子の表面によって規定される気孔ではない）。開放気孔及び閉鎖気孔は、当該技術分野で知られるような適切な技術により測定可能である。

【0018】

ディーゼル排気ガスのろ過などの熱サイクルを伴う用途に用いるためには、前記多孔性セラミックは、0 ~ 1000 の使用温度において、8 ppm / 以下の低い体積熱膨張係数を有することが望ましい（ppm = 百万分率）。好ましくは、最大体積熱膨張係数は、6 ppm / 以下であり、より好ましくは4 ppm / 以下であり、最も好ましくは3 ppm / 以下である。

【0019】

同様に、体積熱膨張係数は、その用途の使用温度において連続的であることが好ましい。例を挙げるならば、ディーゼル粒子フィルターの場合には、100 ~ 1000 の範

10

20

30

40

50

囲で連続的な体積熱膨張係数を有することが望ましい。繰り返しになるが、連続的とは、膨張係数が、例えば、結晶構造の変化などにより段階的变化（不連続な）を示さないことを意味する。

【0020】

板状粒子とは、最大寸法（例えば、縦）、この最大寸法に対して直角を成し、最大寸法の0.7倍以上である寸法（例えば、横）及び最大寸法の0.2倍以下である最小寸法（例えば、厚さ）を有する粒子を意味する。例を挙げるならば、六方晶板状（対称的な六角形面と薄い厚さを有する）粒子は、六角形面の一点から一点にかけて最大寸法（縦寸法）Dを有し、その面の最大寸法に対して直角を成し、 $0.866D$ である横寸法（幅寸法）、及び縦と横に対して直角を成す寸法であり、最大寸法（縦寸法）の約0.2倍以下である厚さを有する。好ましくは、厚さは、縦方向の約0.15倍以下であり、最も好ましくは縦方向の約0.1倍以下である。板状粒子の表面（前記縦寸法と横寸法を含む平面にある領域）は、上記に記載する板状粒子の形態にある限り、不規則又は規則的、対称又は非対称のいずれの形状を有していてもよい。好ましくは、前記表面の形状は、実質的に六角形である。

10

【0021】

板状セラミック粒子の縦寸法は、通常、約1マイクロメートル以上、約2ミリメートル以下の範囲である。好ましくは、縦寸法は、約10マイクロメートル以上、より好ましくは約20マイクロメートル以上、最も好ましくは約100マイクロメートル以下であり、好ましくは約1.5ミリメートル以下、より好ましくは約1mm以下、最も好ましくは約500マイクロメートル以下である。

20

【0022】

前記セラミック粒子は、いずれの有用なセラミック組成物からなるものでもよい。一般的にセラミック粒子は、酸化物である。好ましくは、前記セラミックは、アルミノケイ酸塩である。特に好ましいアルミノケイ酸塩はセルシアンである。セルシアンは、バリウム含有アルミノケイ酸塩であって、 $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の一般式で表される。多孔性セラミックは、化学組成と結晶相が異なる複数種のセラミック粒子で構成される場合があることが理解される。例えば、多孔性セラミックは、セルシアン粒子および別の粒子、例えば、アルミン酸塩を有していてもよい。最も好ましくは、前記セラミック粒子は実質的にセルシアン粒子である。実質的とは、セラミック粒子の約50体積%以上がセルシアン組成物からなることを意味する。好ましくはフィルター媒体に含まれるセルシアン粒子の量は、約75体積%以上、より好ましくは約90体積%以上、そして最も好ましくは約95体積%以上である。最も好ましい態様では、実質的に全ての粒子がセルシアン粒子である。粒子の種類は、例えば、電子線回折、X線回折及びエネルギー分散分光法等のいずれかの適切な技術又はこれらの複数の技術を用いて決定できる。

30

【0023】

フィルター媒体は、ディーゼル排気装置に代表されるように、ガス状汚染物質を減少させたり又は捕獲された粒子の燃焼を助ける触媒を有することでフィルター媒体を再生させてもよい。前記触媒は、例えば、当該技術分野で内燃機関排気ガス用の触媒として知られるような、特定の用途に有用なものであればよい。有用であろう触媒の例としては、以下の段落に記載されるものが挙げられる。

40

【0024】

第1の代表的な触媒としては、直ちに、貴金属、卑金属及びこれらの組合せ等の金属触媒（bound-metal catalyst）が挙げられる。貴金属触媒の例としては、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、レニウム、銀及びこれらの合金が挙げられる。卑金属触媒の例としては、銅、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、マンガン、バナジウム、チタン、スカンジウム及びこれらの組合せが挙げられる。金属触媒は、金属の状態にあることが好ましいが、酸化物、窒化物及び炭化物などの無機化合物として、又は多孔性触媒支持体のセラミック粒子内の欠陥構造として存在していてもよい。前記金属は、当該技術分野に知られる適切な技術により適用できる。例えば、金属触媒は、化学蒸着法により適用でき

50

る。

【 0 0 2 5 】

第2の代表的な触媒としては、前述の触媒ハニカムのセラミック粒子の格子構造内に取り込まれる触媒が挙げられる。例えば、元素は、Ce、Zr、La、Mg、Ca若しくは先の段落に記載される金属元素又はこれらの組合せであってもよい。これらの元素は、当該技術分野で知られるような、いずれかの適切な方法により組み込むことができる。

【 0 0 2 6 】

第3の代表的な触媒としては、その上に金属を付着させたセラミック粒子の組合せが挙げられる。これらは通常、ウォッシュコートと呼ばれる。一般的にウォッシュコートは、ゼオライト、アルミノケイ素酸、シリカ、酸化セリウム、ジルコニア、酸化バリウム、炭酸バリウム等のマイクロメートルサイズのセラミック粒子と金属が上に付着したアルミナ粒子からなる。この金属は、先に直接付着した金属について記載したいずれのものでもよい。特に好ましいウォッシュコート触媒コーティングは、上に貴金属が付着したアルミナ粒子で構成される。ウォッシュコートは、例えば、ジルコニウム、バリウム、ランタン、マグネシウム及びセリウムの1つ以上の酸化物を有し、アルミニウム等の複数の金属酸化物から構成されていてもよいことが理解される。

【 0 0 2 7 】

第4の代表的な触媒は、Goldenが米国特許第5,939,354号に記載するような金属酸化物組成物を含むペロブスカイト型触媒である。

【 0 0 2 8 】

第5の代表的な触媒は、Gruenbauer, et al.の国際公開第99/18809号パンフレットに記載されるように、(a)1種以上の金属塩を含む食塩水及び(b)平均分子量が400を超え、酸化エチレン含有率が5~90%であり、HBLが-15~15の範囲の両親媒性酸化エチレン含有共重合体、を含む組成物を300~3000の温度で焼することにより形成され、該触媒支持体上に付着される。加えて、前記触媒は、米国特許第5,698,483号明細書及び国際公開第99/03627号パンフレットに記載されるものであってもよい。

【 0 0 2 9 】

繰り返しになるが、本発明の好ましい態様では、前記多孔性セラミックはセルシアンであり、このセルシアンセラミックは、100~1000の範囲で連続した体積熱膨張係数を有する。このようなセルシアンは、以下の工程を含む方法により作製可能なことが見いだされた。

- (a) セルシアンの前駆体を混合して、混合物を形成する工程、
- (b) 前記混合物を四フッ化ケイ素含有雰囲気下で加熱してフッ素含有中間体を形成する工程、及び、
- (c) 続いて前記フッ素含有中間体を実質的にフッ素を含まない雰囲気下で加熱して六方晶系セルシアンセラミックを形成する工程。

【 0 0 3 0 】

前記前駆体は、酸化物、炭酸塩、酢酸塩、フッ化物及びケイ酸塩等のセルシアンの作製に適切な比率にある金属又は金属化合物のいずれの組み合わせでもよい。好ましくは、前記前駆体は、金属酸化物、炭酸塩又はこれらの組合せである。好ましい態様では、前記前駆体は、炭酸バリウム、シリカ及びアルミナである。

【 0 0 3 1 】

前記混合は、当該技術分野に知られるような、混合物の調製に適したいずれの方法でもよい。

【 0 0 3 2 】

前記混合物は、所望の場合には、既知の方法及びそのための添加剤を用いるなどの適切な方法のいずれかにより多孔性の形状に加工してもよい。例としては、射出成形、押し出し成形、静水圧プレス成形、スリップキャスト、ロール圧縮及びテープキャスト等が挙げられる。これらの各方法は、「Introduction to the

10

20

30

40

50

Principles of Ceramic Processing, J. Reed, Chapters 20 and 21, Wiley Interscience, 1988」に詳細に記載されている。

【0033】

混合物は、該混合物に含まれる前駆体化合物をフッ素含有中間体に変換するのに十分な温度で十分な時間加熱し（中間加熱）、次いで冷却して、その後に加熱（最終加熱）することで六方晶系セリシアンセラミックを形成できる。好ましくは、前記中間加熱の後に、同一の炉の中で冷却を行うことなく最終加熱が行われる。加熱工程は、中間加熱と最終加熱を繰り返し行ってもよい。典型的には、中間相は、アルミナ相、セルシアン相及び種々のBa-Al-F相であり、これらは、典型的には、後の加熱によって、より多くのセルシアン、BaAl₂O₄及びBaAl₁₂O₁₉、及び残りのアルミナへと変化する。出発物質となる組成物及び工程の条件にもよるが、単斜晶系セルシアンは、10体積%以下の量で存在するであろうが、しかしながら、単斜晶系セルシアンの存在は好ましいものではない。

10

【0034】

一般的に、中間加熱は、500 ~ 1100 の温度で行われる。好ましくは、中間加熱の温度は、550 以上、より好ましくは650 以上、最も好ましくは725 以上で、好ましくは1100 以下、より好ましくは1000 以下、最も好ましくは950 以下である。加熱温度における時間は、中間体の形成に十分ないずれの時間でもよい。一般的に、加熱温度での時間は2分間から4日間である。加熱温度時間は、短くとも5、10、20、30、45分間及び60分間であり、後者になる程好ましい。加熱温度時間は、長くとも約2日間、1日間、12時間、6時間、4時間及び3時間であり、後者になる程好ましい。

20

【0035】

中間加熱時の気圧は、適切な圧力であればよいが、一般的には、実施する上での理由から、10気圧未満、好ましくは、2気圧未満であり、通常は約50 Torr以上、好ましくは約100 Torr以上、より好ましくは約200 Torr以上、最も好ましくは約400 Torr以上である。

【0036】

四フッ化ケイ素は、中間加熱において、炉にガスを流し込むことにより提供可能であり、又は、米国特許第4,910,172号明細書の記載と同様に、後にSi含有前駆体化合物（例えば、SiO₂）と反応するAlF₃等のフッ素含有前駆体化合物の分解により生じさせることもできる。好ましくは、四フッ化ケイ素は、個別のガスとして提供される。四フッ化ケイ素は、それのみで提供してもよく、又は中間体の形成に影響しない別の種類のガスとの組み合わせで提供してもよい。別の種類のガスとして適切なものとしては、希ガス、酸素及び窒素が挙げられる。四フッ化ケイ素は、静的な過圧状態にあるガスではなく、むしろ流通ガスとして提供されることが好ましい。

30

【0037】

中間加熱において、雰囲気は、開始するまで不活性（例えば、窒素）であるか、又は少なくとも500 到達時点（フッ素含有ガスが導入されることが好ましい時点）までは真空状態であってもよい。中間温度までの加熱において、混合物の成型に用いてもよい有機化合物と水を除去してもよい。また、これらは、Introduction to the Principles of Ceramic Processing, J. Reed, Wiley Interscience, 1988に記載される技術と同様に、別々の加熱段階で除去してもよい。

40

【0038】

最終加熱温度は、使用する前駆体や中間加熱条件などの変数に応じた、いずれの適切な温度でもよい。一般的に、最終加熱温度は、1000 以上、1700 以下である。好ましくは、最終温度は、1050 以上、より好ましくは1075 以上、最も好ましくは1100 以上であり、好ましくは1600 以下、より好ましくは1550 以下、

50

最も好ましくは1500以下である。

【0039】

最終加熱の間は、フッ素が取り除かれてセルシアンセラミックを形成するように、雰囲気はフッ素を含まない。換言すれば、「フッ素を含まない」とは、フッ素含有中間体がセルシアンセラミックを形成するにつれて、フッ素が当然にいくらかの量で存在することになるので、フッ素が完全に存在しないことを意味するものではないが、提供される雰囲気には、意図的にフッ素が含まれていないことを意味する。絶対量に束縛されるものではないが、一般的に、提供されるガスのフッ素含有量は、約1000ppm以下である。前記ガスのフッ素含有量は、約500ppm、250ppm、100ppm、50ppm、25ppm、10ppm以下であり、最も好ましくは、含有フッ素は検出されず（即ち、全ての実際的な目的においてゼロ）、後者になる程より好ましい。雰囲気は、減圧、乾燥又は湿潤状態の空気、窒素又は希ガスなどの不活性ガスであってもよい。好ましくは、雰囲気は、周囲空気又は湿潤空気である。雰囲気は、好ましくは流通ガスであるか、真空にした後再びガスが充填される循環ガスであってもよい。

10

【0040】

最終加熱温度の時間は、中間加熱に記載した時間のいずれであってもよい。

【0041】

更に、本発明のろ過装置のフィルター媒体に有用なセルシアン多孔性セラミックは、金属又はプラスチックを浸透させる基質として多孔性セラミックを用いて複合材料、液体ろ過、絶縁体などを作製するような別の用途に用いることも可能である。

20

【実施例】

【0042】

実施例1

60質量部の γ -アルミナ6~15 μ mパウダー(Selecto Scientific、ジョージア州)を40質量部の99.8%炭酸バリウム1 μ mパウダー(Alpha Aesar、ワードヒル、マサチューセッツ州)と混合して、ペレット状にプレスして、石英炉内で600/500torrのSiF₄圧力下で約4時間加熱した。SiF₄下での加熱の後に得られた(中間)相は、セルシアン相、アルミナ相及びBa-Al-F相であった。次に、サンプルを空气中で1400にて2時間加熱処理した。得られた組成物は、65.8質量%の六方晶系セルシアン、3.4質量%のAl₂O₃、4.9質量%のBaAl₂O₄及び25.9質量%のBaAl₁₂O₁₉からなるものであった。単斜晶系セルシアンは検出されなかった。微小構造は、ほぼ全体的に板状構造であり、これによりセルシアンとアルミン酸バリウムの2つの主な相は、板状の形状を有していることが示唆された。これらの板状構造体は、典型的には直径が30~50 μ mで、厚さが1~5 μ mであった。最終的な六方晶系セルシアンセラミックは、図1に示すように板状粒子が融合して構成されており、約60%の多孔率を有し、平均気孔サイズは約10 μ mであった。

30

【0043】

実施例2

γ -Al₂O₃、炭酸バリウム、99.5%シリカ2 μ mパウダー(Alpha Aesar)と一緒に混合して混合物を調製した。この混合物のAl/Si比は3:1であった。炭酸バリウムの量は、混合物全体の30質量%であった。この混合物をペレット状にプレスして、500/600torrのSiF₄圧力下で約4時間反応させ、次に、空气中で1400にて2時間加熱処理した。融合した板状セラミック(多孔率63%)は、約70質量%の六方晶系セルシアンと30質量%の未反応 γ -アルミナを有していた。このセラミック体は、300において不連続性の欠けた熱膨張を示した。熱膨張係数は、200で 4.2×10^{-6} ppm/ $^{\circ}$ C、500で 4.5×10^{-6} ppm/ $^{\circ}$ C及び1000で 5.5×10^{-6} ppm/ $^{\circ}$ Cであった。

40

【0044】

実施例3

50

- Al_2O_3 、炭酸バリウム及びシリカを一緒に混合して混合物を調製した。この混合物の Al/Si 比は 3 : 1 であった。炭酸バリウムの量は、混合物全体の 40 質量% であった。この混合物を実施例 2 の記載と同様に処理した。処理完了後において、多孔率は約 60 ~ 62 % であり、強度は約 17 MPa (4 点曲げ試験: ASTM C1421 - 99) であり、弾性率は約 23 GPa (ASTM C1259 - 94) であった。セラミック体は、27 質量% の Al_2O_3 、69 質量% の六方晶系セルシアン及び 3 質量% の $BaAl_{12}O_{19}$ からなるものであった。

【0045】

本実施例の熱衝撃耐性を測定するために熱サイクル試験を行った。本実施例の組成物からなる 4 点ベンダー (Four-point bend bar) を 10 回に渡る 200 ~ 500 の加熱冷却サイクル (毎分 10 の加熱速度と冷却速度) に付した。10 回のサイクルの後にこれらのバーを切断したところ、加熱冷却サイクル処理を行わなかったバーと比べて、統計的に有意な強度の低下又は弾性率の変化は認められなかった。

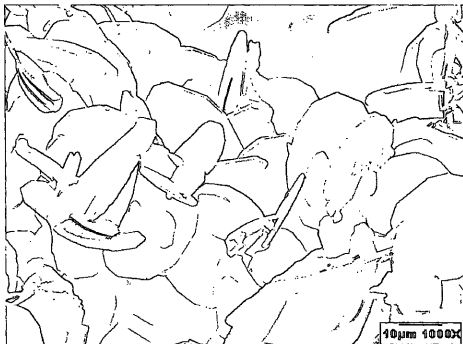
【0046】

本発明は、以下の各請求項に定義されており、これらの請求項は、明確に相互に従属していなくても、任意の請求項と 1 又は複数のいずれかの請求項とからなるあらゆる態様の組合せが意図されている。

10

【図 1】

Fig. 1



フロントページの続き

- (74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博
- (74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志
- (72)発明者 ピージック, アレクサンダー ジョゼフ
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, スカーパーロウ レーン 3012
- (72)発明者 ニューマン, ロバート アラン
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, ワネター ドライブ 218
- (72)発明者 シンケル, ニコラス マイロン
アメリカ合衆国, ミシガン, ベイ シティ, イーストワイルダー ロード 1040

審査官 菊谷 純

- (56)参考文献 特開2001-247381(JP, A)
国際公開第2004/006969(WO, A1)
特許第2683452(JP, B2)
特開昭63-007814(JP, A)
特開昭61-000423(JP, A)
国際公開第2005/009922(WO, A1)
特表2008-514542(JP, A)
特公昭46-038517(JP, B1)
特開2006-001755(JP, A)
特開2003-040668(JP, A)
特開平02-145473(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 39/00-39/20
F01N 3/021