

(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2010-502545

(P2010-502545A)

(43) 公表日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C04B 38/00</b> (2006.01)	C04B 38/00	303Z 4D019
<b>C04B 38/06</b> (2006.01)	C04B 38/06	D 4G019
<b>C04B 35/195</b> (2006.01)	C04B 35/16	A 4G030
<b>B01J 35/04</b> (2006.01)	B01J 35/04	301P 4G169
<b>B01D 39/20</b> (2006.01)	B01D 39/20	D

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

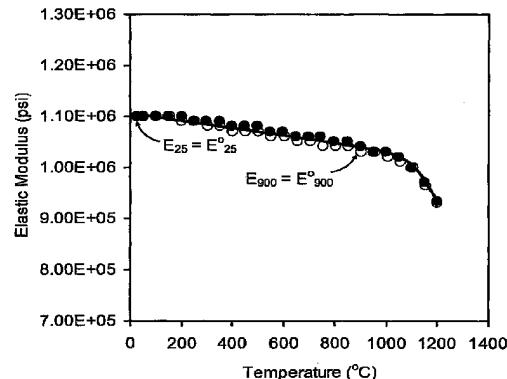
(21) 出願番号	特願2009-526644 (P2009-526644)	(71) 出願人	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント ブ ラザ 1
(86) (22) 出願日	平成19年8月23日 (2007.8.23)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(85) 翻訳文提出日	平成21年5月1日 (2009.5.1)	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/018626	(72) 発明者	プロシュトン, イヴ アー フランス国 F-77210 サモロー リュ デ クードロー 34
(87) 國際公開番号	W02008/027270		
(87) 國際公開日	平成20年3月6日 (2008.3.6)		
(31) 優先権主張番号	60/840,806		
(32) 優先日	平成18年8月29日 (2006.8.29)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	11/823,675		
(32) 優先日	平成19年6月28日 (2007.6.28)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】層状ケイ酸塩で改質したコーニエライトおよび方法

## (57) 【要約】

本開示は、優れた強度、高い耐熱衝撃性、および低減された微小亀裂特性を有する、本明細書に定義される多孔質のコーニエライト・ハニカム体を含む組成物を提供する。本開示は、例えば触媒担体としてなど、本組成物の製造および使用方法についても提供する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも約 0.40 重量 % の (M<sub>2</sub>O + CaO) と、  
少なくとも約 3,500 - 40 (% 孔隙率) の MOR / CFA 比 (psi) と、  
少なくとも 45 % の孔隙率と、  
少なくとも 500 の TSP と、

を有する、コーディエライト・ハニカム体であって、

「重量 % (M<sub>2</sub>O + CaO)」は、数量 (重量 % Li<sub>2</sub>O + 重量 % Na<sub>2</sub>O + 重量 % K<sub>2</sub>O + 重量 % CaO + 重量 % Rb<sub>2</sub>O + 重量 % Cs<sub>2</sub>O) であり、

TSP は、(MOR / E)<sub>25</sub> (CTE<sub>500-900</sub>)<sup>-1</sup> として定義される熱衝撃パラメータ 10 であり、

MOR は 4 点曲げによる破壊応力であり、

E は弾性率であり、

CTE は熱膨張率であり、

CFA は閉塞前面面積である、

コーディエライト・ハニカム体。

## 【請求項 2】

室温における TSP の耐歪み特性 (MOR / E)<sub>25</sub> が、  
少なくとも約 { (0.01 + 0.00142 (% 孔隙率)) / 100 } であることを特徴とする請求項 1 記載のハニカム体。 20

## 【請求項 3】

微小亀裂パラメータ N<sub>b</sub><sup>3</sup> が 0.08 以下であり、

加熱の際の E<sub>900</sub> / E<sub>25</sub> 比が 1.0 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のハニカム体。

## 【請求項 4】

軸方向の XRD の I 比が 0.50 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のハニカム体。

## 【請求項 5】

請求項 1 記載の多孔質のコーディエライト・セラミック物品の製造方法であって、該方法が、 30

アルカリ源材料の混合物、およびコーディエライト形成材料の混合物を異方性体の形態に成形し、

前記異方性体を、コーディエライト・セラミック物品の形成に十分な温度まで焼成する、各工程を有してなり、

前記アルカリ源材料が、得られるセラミック物品の総重量に基づいて、少なくとも約 30 重量 % の総アルカリ金属酸化物 (M<sub>2</sub>O) を有することを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【関連出願の説明】

## 【0001】

本出願は、「NON-MICROCRACKED, THERMALLY DURABLE, POROUS CERAMICS」という発明の名称で 2006 年 8 月 29 日に出願した米国仮特許出願第 60/840,806 号の優先権の利益を主張するものである。 40

## 【技術分野】

## 【0002】

本開示は、一般に、例えば高い耐熱衝撃性および優れた強度を有する触媒担体などに用いるコーディエライト・セラミック体など、特定のコーディエライト体の製造および使用を目的とした、組成物および方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

高い耐熱衝撃性を有する多孔質のコーディエライト・セラミック・ハニカム構造体は、例 50

えば、触媒コンバータ基体、選択的触媒還元（S C R）、およびディーゼル微粒子フィルタ（D P F）などの公害防止装置などに有用である。触媒コンバータおよびS C R基体では、孔隙率は、ウォッシュコートまたは触媒を流路壁の表面または内部にしっかりと「固定する」ための手段を提供する。壁流D P Fでは、孔隙率は、フィルタの流入路および排出路間の壁を通じて排ガスを浸透させるための通路を提供し、また、触媒を担持するための空間を提供してもよい。従来、コーディエライト・ハニカム・セラミックにおける高い耐熱衝撃性は、熱膨張率（C T E）を低く維持することによって実現されており、換言すれば、これは、ハニカムの壁面内で配向した、負の熱膨張であるz軸（c軸とも称される）を有するコーディエライト結晶の微小亀裂およびテクスチャの配向性を通じて達成された。低C T Eを達成させるためのこれらの試みの例としては、特許文献1～4が挙げられる。低い熱膨張率を維持するためのさらなる取り組みでは、従来の手法は、二次相、特にガラス相の存在を最小限に抑えるために、ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄などの含量が低い、高純度の原料の使用が重要視するものであり、例えば特許文献5～7を参照されたい。

10

## 【0004】

ガソリンエンジンおよびディーゼルエンジンの排ガスの後処理の今般の傾向は、コンバータおよびD P Fに、さらに多大な要求が出されている。コンバータでは、より高いセル密度およびさらなる薄壁（例えば900/2）への転換のため、要求される強度および浸食性の耐性を満たさなければならないという課題を生じている。逆圧を低減させるために、低いセル密度および薄壁（400/3、300/4）を要件とする最近の用途でも、同様の課題が存在する。さらには、排ガス基準を満たすため、より速い着火のためには、より低い熱質量で、より高い孔隙率のコンバータが必要とされている。同様に、約50%の孔隙率は、従来、改良用途に用いられるD P Fには適当であったのに対し、触媒D P Fへの移行により、孔壁内に触媒を供給するために、さらに高い孔隙率およびさらに粗い孔隙径を要し、約15～約25μmの孔隙径を有する、60～70%の高い孔隙率が必要とされるであろう。両用途における傾向は、強度のさらなる改善を必要としている。しかしながら、高い孔隙率および高度の微小亀裂は、多孔質で微小亀裂を有するコーディエライト・セラミックの強度および機械的耐久力の低下につながる望ましくない影響力を有している。

20

## 【0005】

30

微小亀裂を有するコーディエライト・セラミックからなるコンバータおよびD P Fが直面する別の課題は、コーディエライト・マトリックス内の微小亀裂に非常に細かい触媒ウォッシュコート粒子が浸透してしまうことである。微小亀裂内の粒子の存在は、加熱の間の微小亀裂の閉塞を妨げ、実質的に、微小亀裂を開放された柱状にする（pillaring）。これは、結果的に熱膨張係数（C T E）を増大させ、弾性率（E）を減少させ、その両方の因子が耐熱衝撃性の低下の原因となる。問題点は、ウォッシュコートがハニカム体の壁にのみ残留すること（特許文献8参照）、または微小亀裂に沈殿する可能性のある溶存成分を含まないこと（特許文献9参照）を確保することによって減少させることができる。あるいは、他にも、例えば水性緩衝液を用いて（特許文献10）、または、ウォッシュコートする前に微小亀裂に堆積するポリマーの溶液または懸濁液を用いて、フィルタを「パッシベーション」する試みがなされている。例えば特許文献11～17を参照のこと。このポリマーは、その後のウォッシュコートの間に触媒粒子が微小亀裂に入るのを妨げ、触媒の焼結工程の間に燃え尽き、加熱の間に微小亀裂を自由にして、再閉可能にする。しかしながら、灰および煤または溶存成分の非常に細かい粒子も、ディーゼルエンジンの排ガス系に使用される間にD P Fの微小亀裂内に堆積することが可能である。これらの粒子もまた、同様にC T EおよびEの値を増大させ、耐熱衝撃性を低減させ、フィルタの初期故障を引き起こしかねない。

40

## 【0006】

50

耐熱衝撃性を向上させる従来の取り組みは、熱膨張率の低減に着目してきたが、セラミック材料の耐熱衝撃性は、弾性率に対する強度（破壊応力などによって測定される）の比

MOR/Eを増大させることによっても向上させることができる。数量MOR/Eは、セラミックの耐歪み特性としても知られている。

【0007】

コーディエライト・ハニカム体の強度を向上させるため、過去に、さまざまな取り組みが行なわれた。特許文献18は、ムライト、アルミニ酸マグネシウムスピネルおよびサファーリンからなる群より選択される、5～35%の二次相の添加を通じて強度が向上することを実証した。実施例によると、実質的な微小亀裂を意味する37%以下の孔隙率および低いCTEを有していた。特許文献19は、メジアン孔隙径を2μm未満に維持することによって向上させた強度を有するコーディエライト体に関する。特許文献20には、ある程度焼結させた基体をホウ素源に曝露し、強度を向上させるのに十分な温度まで基体を加熱することにより、コーディエライトを含む、強化された多孔質のセラミック体について記載されている。特許文献21には、0.3～8.0重量%の酸化イットリウムまたは酸化セリウムを含み、25～1,000(すなわち、 $< 30.7 \times 10^{-7} /$ )で0.3%未満の熱膨張率および10%未満の孔隙率を示す、コーディエライト・セラミックが記載されている。特許文献22には、コーディエライト粒界に沿って沈殿する、マグネシウム以外のアルカリ土類元素、希土類元素(イットリウムを含む)、ガリウム、およびインジウムからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含む、コーディエライト・セラミックについて記載されており、ここでセラミックは5%以下の孔隙率を有する。特許文献23には、焼成の間、300～900の温度範囲で、粘土を含まないコーディエライト成形体の強度を向上させて、亀裂を低減させるためのアタパルガイトの添加について記載されている。特許文献24には、十分に焼成されたセラミック体の最終的な強度を高めるためのアタパルガイト粘土の添加について記載されている。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第3,979,216号明細書

【特許文献2】米国特許第4,869,944号明細書

【特許文献3】米国特許第5,114,643号明細書

【特許文献4】米国特許第5,275,771号明細書

【特許文献5】米国特許第3,531,307号明細書

【特許文献6】米国特許第3,954,672号明細書

【特許文献7】米国特許第4,745,092号明細書

【特許文献8】米国特許第4,451,517号明細書

【特許文献9】米国特許第5,334,570号明細書

【特許文献10】米国特許第5,346,722号明細書

【特許文献11】米国特許第4,532,228号明細書

【特許文献12】米国特許第5,139,993号明細書

【特許文献13】米国特許第7,122,612号明細書

【特許文献14】米国特許第7,132,150号明細書

【特許文献15】米国特許出願公開第2005/0037147号明細書

【特許文献16】米国特許出願公開第2005/0191480号明細書

【特許文献17】国際公開第2006/088699号パンフレット

【特許文献18】米国特許第6,319,870号明細書

【特許文献19】米国特許第6,432,856号明細書

【特許文献20】米国特許出願公開第2005/0239640号明細書

【特許文献21】米国特許第4,194,917号明細書

【特許文献22】米国特許第6,265,334号明細書(米国再発行特許第39,120号明細書)

【特許文献23】米国特許出願公開第2006/0027951号明細書

【特許文献24】米国特許出願公開第2006/0030475号明細書

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

一般的に、本開示は、改善された強度および高い耐熱衝撃性を有する多孔質のコーディエライト体、ならびに、例えば、高い耐熱衝撃性および優れた強度を有する触媒担体など、セラミック体の製造方法、およびそれらを使用して、有用な物品を形成する方法に関する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0010】

【図1】本開示の実施の形態における、1,200までの加熱、および室温に戻るまでの冷却の間の、微小亀裂のないコーディエライト・ハニカム・セラミックの温度挙動に対する弾性率。

10

【図2】本開示の実施の形態における、加熱および冷却の間の、微小亀裂を有するコーディエライト・ハニカム・セラミックの温度挙動に対する弾性率。

【図3】本開示の実施の形態における、基体およびアルカリ含量の低い対照基体の、孔隙率(%)に対する、閉塞した前面面積に対する曲げ強度の比MOR/CFa。

【図4】本開示の実施の形態における、基体およびアルカリ含量の低い対照基体の、孔隙率(%)に対する、耐歪み特性MOR/E。

【図5】本開示の実施の形態における、基体およびアルカリ含量の低い対照基体の、孔隙率(%)に対する、 $E_{900} / E_{25}$ の比。

20

【図6】本開示の実施の形態における、基体およびアルカリ含量の低い対照基体の、孔隙率(%)に対する、微小亀裂パラメータNb<sup>3</sup>。

【図7】本開示の実施の形態における、表5および6に示す特定の基体のLaponite(商標)RD(重量%)に対する、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ の値。

【図8】本開示の実施の形態における、表5および6の基体の「Laponite」RD(重量%)に対する、 $d_b = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ の値。

【図9】本開示の実施の形態における、基体および対照基体のMOR/CFa値に対する、予想される耐熱衝撃性TSRのプロット。

【図10】本開示の実施の形態における、基体および対照基体の $E_{900} / E_{25}$ に対するMOR/CFaのプロット。

30

【図11】本開示の実施の形態における、基体および対照基体の $E_{900} / E_{25}$ に対するMOR/Eのプロット。

【図12】本開示の実施の形態における、基体の微小亀裂パラメータNb<sup>3</sup>値に対する耐歪み特性 $E_{900} / E_{25}$ の比較。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

本明細書に記載される刊行物、特許および特許書類の開示全体を、参照することにより本明細書に援用する。

## 【0012】

本開示のさまざまな実施の形態について、存在する場合には図面を参照しつつ、詳細に説明する。さまざまな実施の形態への言及は、本開示の範囲を限定するものではなく、本開示は添付の特許請求の範囲によってのみ限定される。さらには、本明細書に記載される任意の実施例は、限定されることはあるが、特許請求の範囲に記載される発明の多くの可能な実施の形態の一部について説明しているに過ぎない。

40

## 【0013】

実施の形態では、本開示は、高い強度を維持し、ほとんどまたはまったく微小亀裂を生じさせない、多孔質のコーディエライト・ハニカム体を形成する組成物および方法を提供する。コーディエライト・ハニカム体はまた、微小亀裂の不存在下で生じる熱膨張率の増大にもかかわらず、高い耐熱衝撃性を維持している。

## 【0014】

50

実施の形態では、本開示は、改善された強度および高い耐熱衝撃性を有する、アルカリを含有する多孔質のコーディエライト・セラミック・ハニカム体を提供する。具体的には、セラミック体は、例えば、少なくとも45%の孔隙率を有することができ；少なくとも約0.40重量%のM<sub>2</sub>O + CaOを含み、ここで「重量%のM<sub>2</sub>O + CaO」 = (重量%のLi<sub>2</sub>O + 重量%のNa<sub>2</sub>O + 重量%のK<sub>2</sub>O + 重量%のCaO + 重量%のRb<sub>2</sub>O + 重量%のCs<sub>2</sub>O)であり；少なくとも「3,500 - 40(孔隙率)」の量のMOR / CFA比を示し；少なくとも500における(MOR / E)<sub>25</sub> (CTE<sub>500-900</sub>)<sup>-1</sup>として定義される熱衝撃パラメータを有する。下記に定義されるように、MORは破壊応力であり、CFAは前面面積であり、Eは弾性率である。

## 【0015】

10

実施の形態では、本開示は、焼成体中に少なくとも約0.40重量%のM<sub>2</sub>O + CaOを提供するために、少なくとも1種類のアルカリ含有成分を原料混合物に混合する工程を含む、高強度の多孔質コーディエライト体の製造方法を提供する。実施の形態では、アルカリ源は、例えば「Laponite」粘土など、アルカリ含有の天然または合成の層状ケイ酸塩鉱物でありうる。

## 【0016】

実施の形態では、本開示は、改善された耐歪み特性を有し、ほとんどまたはまったく微小亀裂のない、高強度で高孔隙率の耐熱衝撃性コーディエライト・ハニカム・セラミックを実現するための組成物および方法を提供する。

## 【0017】

20

本開示の高孔隙率のコーディエライト体は、同一の方法で調製した、アルカリ含量の低いコーディエライト体と比較して、大幅に向上した強度を示す。加えて、本発明の基体は、高い耐衝撃性パラメータを維持すると同時に、耐歪み特性の向上および微小亀裂の低減を示す。さらには、粘土を含まないバッチを必要とする、微小亀裂の少ないコーディエライト体の製造方法とは異なり、本開示の方法は、例えば、原料混合物に、バッチの可塑性を向上させ、焼成の間の微小亀裂の可能性を低減させる、粗いまたは細かいカオリン粘土を使用する。

## 【0018】

30

本開示の基体の物理的特性は、逆圧の低減、熱質量の低減(より速い着火)、またはその両方を目的とした、例えば、非常に薄い壁、低いセル密度を有する、コンバータ基材の製造を可能にする。本開示の調製方法はまた、十分な強度を維持する一方で、熱質量のさらなる低減または大量の触媒(選択的触媒還元(SCR)など)の貯蔵を目的として、コンバータ基材に高い孔隙率を実現させる。本開示の調製方法は、低い圧力損失および高い基体強度を維持する一方で、より多くの触媒を充填するために、DPFにおける高い孔隙率を可能にする。

## 【0019】

40

本開示の基体における微小亀裂の低減は、特にDPFでは、焼成前のパッシベーションの工程の必要性を回避できるであろう。加えて、微小亀裂の低減は、基体をディーゼル微粒子フィルタとして使用する場合に、微小亀裂内の灰および煤の蓄積に起因する、使用の間のDPFの熱耐久性における進行性劣化のリスクを低下させる。最後に、本開示の基体は、バッチへのアルカリの添加によって生じる耐歪み特性(MOR/E)の増大に起因して、微小亀裂の低下およびCTEの増大にもかかわらず、高い耐熱衝撃性を保持する。

## 【0020】

熱膨張率CTEは、ハニカム流路の長さに対して平行な方向である、試料の軸方向に沿って、ディラトメトリーによって測定される。CTE<sub>500-900</sub>の値は500~900の平均熱膨張率であり、CTE<sub>25-800</sub>の値は25~800の平均熱膨張率であり、これらは試料の加熱の間に測定される。実施の形態では、所定のMOR/E値においてCTE値が低いことが、高い耐熱衝撃性にとって望ましい。

## 【0021】

50

破壊応力MORは、ハニカムの軸方向に平行な長さを有するバー上で、四点曲げ試験に

よって室温で測定される、ハニカム体の曲げ強度のことをいう。力学的耐久性にとっては、MOR値が高いことが望ましい。

【0022】

試料の閉塞前面面積CFAは、ハニカムのセラミック壁からなる総断面積の割合として定義され、 $CFA = t (2L - t) / L^2$ の関係によって定義され、ここでtはハニカム壁の厚さであり、Lは壁の交点の中心間の距離であり、 $L = (\text{セル密度})^{-1/2}$ である。セル密度はハニカムの表面の単位面積当たりの流路数である。

【0023】

破壊応力の閉塞前面面積に対する比、MOR / CFAは、セラミック壁の固有強度の尺度を提供する。この比は、セラミック・ハニカムの強度の正規化に有用であり、異なるセル形態を有するハニカム・セラミックの強度の直接比較を可能にするものである。MOR / CFA値は、他の点では同一の微細構造を有するセラミックの中空ではない、セルを有しないバーのMORの値にほぼ近い。

【0024】

ヤング率としても知られる弾性率Eは、ハニカム体の剛性の尺度である。所定の量の、熱的に誘導される歪み(原寸に対する寸法変化)では、弾性率が高いほど応力が大きくなる。したがって、所定の強度およびCTEでは、低い弾性率は高い耐熱衝撃性(TSR)を促進する。弾性率は試料の軸方向に沿って、音響共振法によって測定することができる。 $E_{25}$ の値は、加熱前の室温における試料の弾性率であり、 $E_{900}$ は、加熱の間に900で測定した弾性率である。 $E_{900} / E_{25}$ の比は、コーディエライト・セラミックにおける微小亀裂の量に比例する。

【0025】

数量( $MOR / E$ )<sub>25</sub>は、約25で測定した両方の特性を用いた、弾性率に対する破壊応力の比(MOR / E)であり、室温における耐歪み特性ともいう。高いMOR / Eは、力学的耐久性および耐熱衝撃性を増加させるのに望ましい。

【0026】

基体の孔隙率(%)は、水銀ポロシメータによって測定するセラミックの孔隙率の体積百分率である。実施の形態では、基体の孔隙率(%)は、例えば、少なくとも約45～約80%、約50～約75%、および約55～約70%でありうる。

【0027】

軸方向のXRDのI比、 $I_A$ は、セラミックの微細構造におけるコーディエライト晶子のテクスチャ配向度の尺度である。軸方向のI比は、ハニカムの軸方向断面、すなわち、流路長さに直角の断面をX線回折法によって測定され、次の関係によって定義される：

$$I\text{比} = I(110) / \{ I(110) + I(002) \} \quad \dots \text{式1}$$

ここで $I(110)$ および $I(002)$ は、銅照射を用いた、XRDピークの六角形の指標(hexagonal indexing)に基づいた、コーディエライト結晶格子における(110)および(002)面のXRD反射のピーク高さである。軸方向のI比は、ハニカム壁面に平行な負の熱膨張z軸に配向している、ハニカム物品中のコーディエライト晶子の配向度の定量的測度を提供する。これらの高い配向性は、軸方向(壁面内で、流路長さに対して平行)および半径方向(壁面内で、流路長さに直角)の両方におけるハニカムのCTEを低下させることから、望ましい。不規則に配向したコーディエライト結晶では、軸方向のI比は、およそ0.655である。0.65未満の軸方向I比の値は、コーディエライト結晶が壁面に対して平行なc軸に優先的に配向されることを示唆している。このような配向性は、軸方向および半径方向のCTEを低下させることによって、物品の耐熱衝撃性を増大させる。

【0028】

熱衝撃パラメータ、TSPは、熱衝撃条件下、すなわち、基体が高温に至るまで不均一に加熱される条件下における、ハニカム体の耐久性の指標である。さらに詳細には、TSPは、基体の最大冷却領域が約500の場合に、基体が破碎せずに耐えうる予想最大温度差のことをいう。したがって、例えば、計算値TSP = 558は、基体内の他の別の

10

20

30

40

50

位置における最大冷却温度が 500 の場合、ハニカム体内部のある位置における最大温度は 1058 を超えてはならないということを意味する。基体の予想耐熱衝撃性 TSR は、 $TSR = TSP + 500$  と定義される。TSP または TSR 値が高いことは、セラミックの高い熱衝撃耐性にとって望ましい。

## 【0029】

「含む」などの用語は、含むけれども限定されないことを意味している。

## 【0030】

本開示の実施の形態の説明に用いられる、例えば、組成物中の材料の量、濃度、体積、処理温度、処理時間、収量 / 収率、流量 / 流速、圧力、などの値、およびそれらの範囲を加減する「約」は、化合物、組成物、濃縮物、または利用剤型の製造に用いられる典型的な測定法および取扱い方法を通じて；これらの方法における不測の誤差を通じて；その方法の実践に用いられる原料または材料の製造、起源、または純度の差異を通じて；および類似の検討材料によって生じうる、数量の変化のことをいう。「約」という用語は、特定の初期濃度または混合物を使用する剤型の経年劣化によって異なる量、および、特定の初期濃度または混合物を使用する剤型の混合または加工によって異なる量をも包含する。用語「約」によって加減されるか否かに関わらず、添付の特許請求の範囲はこれらの量と等価の量を含む。

10

## 【0031】

実施の形態における「～から実質的になる」は、例えば、組成物、組成物の製造方法、組成物を使用してセラミック体を製造するための組成物の使用方法、または本開示の物品のことをいい、特定の組成物、特定の層状ケイ酸塩、特定の金属酸化物、または混合金属酸化物、または同様の構造、選択される材料または加工の変数など、本開示の組成物、物品、および使用方法の基本的および新規の特性に大きな影響を与えない他の成分または工程と共に、特許請求の範囲に掲げられる成分または工程を含むことができる。本開示の成分または工程の基本的特性に大きな影響を与える可能性のある項目、または本開示に望ましくない特徴を与える可能性のある項目としては、例えば、組成物またはセラミック体の耐久性の低下、組成物またはセラミック体の過容量の低下、組成物またはセラミック体の耐熱衝撃性の低下などの特徴が挙げられる。

20

## 【0032】

実施の形態では、本開示の組成物、物品、または方法は、このような望ましくない特徴を排除または防止することが好ましい。したがって、本開示は、本明細書で定義される組成物；本明細書で定義される、コーディエライトおよびアルカリ原料を含む反応生成物の組成物；本明細書で定義される、組成物の製造方法；または本明細書で定義される、組成物の使用方法について、これらのいずれかを含む、これらのいずれかからなる、またはこれらのいずれかから実質的になる、ことが適切であろう。

30

## 【0033】

材料、添加剤、組成物、それらについての代替物、および範囲について、下記に挙げる特定のおよび好ましい値は、単に例示を目的とするものであり、これらは、他に定義される値、あるいは、材料、添加剤、組成物、またはそれらの代替物について定義される範囲内の他の値を除外するものではない。本開示の材料、添加剤、組成物、またはそれらの代替物としては、本明細書に記載される、値、特定の値、さらなる特定の値、および好ましい値の任意の組合せを有する組成物が挙げられる。

40

## 【0034】

上記材料、添加剤、組成物、またはそれらの代替物、および本開示と同様の材料には、それらの塩が含まれうる。本開示の組成物は、それらについての類似の方法によって、あるいは、特許出願公開広報または特許文献に記載される方法の変更または適合を含む、多くの同様のまたは異なる方法によって、本明細書に記載し、例示されるように調製することができる。

## 【0035】

本開示の実施の形態では、特定の粘土のアルカリ含有層状ケイ酸塩組成物などのアルカ

50

りまたはアルカリ含有金属の、高孔隙率のコーディエライト体への添加が、微小亀裂のほとんどない、微小亀裂の傾向が低減された、製品を提供することを見出した。アルカリの添加は、得られるコーディエライト体の強度MORおよび耐歪み特性MOR/Eを向上させる。基体は、アルカリ含量の低いコーディエライト体と比較して、同様の孔隙微細構造を有するが、より大きい機械的耐久性を有する。微小亀裂の低減およびガラス相の増加は熱膨張率の低下につながると考えられている。しかしながら、このCTEの増加は、耐歪み特性の増大によって効果的に相殺され、TSPおよびTSRの計算値が示唆するように、耐熱衝撃性は高いまま維持される。

#### 【0036】

実施の形態では、本開示は、高い孔隙率、向上した強度、高い耐熱衝撃性、低減した微小亀裂、またはそれらの組合せのうち少なくとも1つを示す、アルカリ含有コーディエライト・セラミック・ハニカム体を提供する。実施の形態では、基体のセラミック微細構造は、壁面に対して直角のz軸よりは、ハニカム壁面に対して平行な結晶学上のz軸に配向したコーディエライト晶子を非常に大きい割合で呈示しうる。

#### 【0037】

実施の形態では、本開示のセラミック体は、例えば、それの中間の%値および範囲を含む、少なくとも45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、および80%の割合で生じ、少なくとも約0.40重量%のM<sub>2</sub>O + CaOを含むことができ、ここで、「重量%のM<sub>2</sub>O + CaO」 = (重量%Li<sub>2</sub>O + 重量%Na<sub>2</sub>O + 重量%K<sub>2</sub>O + 重量%CaO + 重量%Rb<sub>2</sub>O + 重量%Cs<sub>2</sub>O)または、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、CaO、Rb<sub>2</sub>O、またはCs<sub>2</sub>Oのうち任意の重量%の合計であり、少なくとも数値{3, 500 - 40(%孔隙率)}のMOR/CFR比(psi)を示し、少なくとも500での(MOR/E)<sub>25</sub> (CTE<sub>500-900</sub>)<sup>-1</sup>として定義される熱衝撃パラメータ(TSP)を有しうる。実施の形態では、基体はまた、少なくとも0.100% (0.1 × 10<sup>-2</sup>)の耐歪み特性MOR/Eを示しうる。実施の形態では、基体は、加熱の間のハニカムの軸方向で測定した、少なくとも1.00の弾性率比E<sub>900</sub> / E<sub>25</sub>、または少なくとも約0.08の「微小亀裂パラメータ」Nb<sup>3</sup>のいずれかによって特徴付けることができる。

#### 【0038】

実施の形態では、本開示は、コーディエライト・セラミックなどのセラミック体における微小亀裂の程度を定量化する方法を提供する。微小亀裂のないコーディエライト体では、弾性率は、温度の上昇と共に徐々に低下する。この弾性率の低下は、温度の上昇に伴い結晶構造中の原子間距離が増大することに起因すると考えられている。多孔質で微小亀裂のないコーディエライト・ハニカム体の、温度上昇に伴う弾性率の低下の例を図1に示す。図1は、1,200まで加熱し(白丸)、室温まで冷却する(黒丸)間の、微小亀裂のないコーディエライト・ハニカム体の温度挙動に対する弾性率を示している。加熱および冷却の傾向線がほぼ重複していることは、実質上、微小亀裂が存在していないことを意味する。弾性率の低下は、室温から900まで、E<sub>900</sub> / E<sub>25</sub> = 0.936の比を有し、実質的に線形である。約1,000を超えると、温度上昇に伴い、弾性率は大きな割合で減少する。これは、元々、セラミックを焼成する間の不純物の反応によって形成された少量の残存ガラス相の軟化、または部分的溶融に起因すると考えられる。驚くべきことに、微小亀裂のないコーディエライト・セラミックの加熱に伴う弾性率の変化度 E° / T は、室温における微小亀裂のない基体の弾性率E°<sub>25</sub>の値に比例し、式2の関係によってほぼ近似されることが見出された:

$$E° / T = -7.5 \times 10^{-5} (E°_{25}) \quad \dots \text{式2}$$

上付きの添え字「°」の弾性率用語(E°)は、微小亀裂のない状態におけるセラミックの弾性率を意味する。式2に基づいて、25における微小亀裂のないコーディエライト体の弾性率に対する、900における微小亀裂のないコーディエライト体の弾性率の比は、

$$E_{900} / E_{25} = 1 + 875 (-7.5 \times 10^{-5}) = 0.934$$

として計算することができる。このE°<sub>900</sub> / E°<sub>25</sub>の値は、微小亀裂を有するセラミック体のE<sub>900</sub> / E<sub>25</sub>値を比較する際のベースラインを提供する。微小亀裂のないコ

10

20

30

40

50

ージエライト体、および大部分の他の微小亀裂のないセラミックでは、1,200 などの高温まで加熱した後、冷却の間の弾性率の温度依存性は、元々の加熱の間の温度依存性と実質的に一致し、任意の所定の温度における、冷却の間の弾性率の値は、加熱の間のその温度における値とほぼ同一になる。このことは、微小亀裂のないコーディエライト・セラミックについて、図1にも示されている。

#### 【0039】

高度に微小亀裂を生じたコーディエライト・セラミックの弾性率の温度依存性の例を図2に示す。よって、図2は、1,200 まで加熱（白丸）および室温まで冷却（黒丸）する間の微小亀裂を有するコーディエライト・ハニカム・セラミックの温度挙動に対する弾性率を示している。線A-Bは、点C（）における弾性率の冷却曲線に対する接線を表し、ここで曲線の傾きは  $-7.5 \times 10^{-5}$  ( $E^{\circ}_{25}$ ) に等しく、 $E^{\circ}_{25}$  は、室温における接線の値である。

10

#### 【0040】

弾性率は、温度が1,200 まで上昇するに従って徐々に、次いでさらに急勾配で、増大する。この増大は、高温では、セラミック体の開放された微小亀裂が徐々に少なくなり、加熱に従って微小亀裂が再度閉塞し、終局的にアニーリングされることに起因すると考えられる。加熱に伴う個々のコーディエライト晶子の弾性率の低下を相殺して余りある、微小亀裂の低下による弾性率の低下が、結果的に、高温において、さらに強靭な基体をもたらす。セラミックが1,200 から冷却されると、最初は微小応力が低すぎるため、微小亀裂はすぐには再開放されない。結果として、冷却に伴う弾性率の傾向は、最初は、微小亀裂のないコーディエライト体のものと変わらない。それぞれ結晶化または失透に起因する液体またはガラスの体積分率の低下に伴って生じる可能性のある、任意の液体またはガラス相の粘度の上昇に起因して、弾性率の増大は、最初は急勾配になる。図2の実施例における約1,000 および800 の間には、温度の低下に伴うE値のさらなる漸増は、冷却に伴うコーディエライト結晶の弾性率の自然増加とみなすことができる。約800

20

未満の温度では、弾性率は、冷却に伴って徐々に、次いで急速に低下する。これは、微小亀裂の漸進的な再開放およびセラミックの剛性の低下に起因する。室温では、弾性率は、1,200 に至る熱サイクルに供する前のセラミックの初期値に近い値にまで戻る。

#### 【0041】

コーディエライト・セラミックの微小亀裂の程度は、弾性率の加熱曲線および冷却曲線の2つの特性を反映している。微小亀裂の程度の目安の1つは、この増大が微小亀裂の再度の閉塞によって生じると考えられることから、弾性率が加熱の間に25 から900 まで増大する範囲である。例えば、図2では、加熱曲線の  $E_{900} / E_{25}$  の比は、1.412 である。この値は、微小亀裂がまったく存在しない場合に予想される値0.934 よりもはるかに高い。したがって、コーディエライト・セラミックの  $E_{900} / E_{25}$  の値は、室温における基体の微小亀裂の程度の定量的測度として用いて差し支えない。本開示の実施の形態によれば、 $E_{900} / E_{25}$  の値は、1.00 以下である。

30

#### 【0042】

実施の形態では、加熱の際の  $E_{900} / E_{25}$  の値は、例えば、1.0、0.98、0.96などの値以下であって差し支えなく、それらの値の中間値および範囲を含む。

40

#### 【0043】

微小亀裂の程度の別の目安は、弾性率の加熱および冷却曲線間のギャップである。この履歴現象の定量方法は、試料がまだ微小亀裂のない状態にある、温度領域における冷却曲線に対する接線の構築に基づいている。図2には、このような接線が線A-Bとして示されており、接点を点「C」で表している。したがって、接線の傾きは、式2によって拘束される、微小亀裂のないコーディエライト体の弾性率の温度依存性に等しい。さらには、この接線を室温まで外挿した値（点A）は、室温において微小亀裂がないと仮定した場合の試料の室温弾性率にほぼ等しく、その試料の  $E^{\circ}_{25}$  に等しい。したがって、接線の式は、次の一般式によって与えられる：

$$E^{\circ}_{\text{tangent}} = (E^{\circ}_{25}) \{ 1 - 7.5 \times 10^{-5} (T - 25) \} \quad \dots \text{式3}$$

50

発明者らは、約1,200に加熱した後、冷却する間の弾性率の実測値から $E^{\circ}_{25}$ を決定する分析手法を考案した。この方法によれば、二次多項式は、温度関数( )として、約1,000~500の冷却の間の弾性率の測定値に適合する。この式は、次の形態で表される：

$$E = c + b(T) + a(T^2) \quad \dots \text{式4}$$

実測した弾性率の値が式4に適合する温度範囲の上限は、温度に対する弾性率の傾向が、例えばガラス相の軟化または少量の液体の形成のせいで、約1,000以下で非常に高い曲率を示して測定される場合には、1,000未満の温度にさらに制限して差し支えない。同様に、実測した弾性率の値が式4に適合する温度範囲の下限は、温度に対する弾性率の傾向が、例えば微小亀裂の再開放に起因して、約500以上で非常に高い曲率を示して測定される場合には、500を超える温度にさらに制限して差し支えない。最小二乗回帰分析法を用いて、式4における回帰係数「a」、「b」および「c」の値を導く。

#### 【0044】

$E^{\circ}_{25}$ の値は、式3で与えられる接線が式4によって与えられる、冷却の間の弾性率データに適合する多項式曲線と交わる弾性率および温度を解くことによって得られる。交点における弾性率および温度の値は、それぞれ $E_i$ および $T_i$ で表される。図2の実施例では、 $E_i$ および $T_i$ の値は、の点Cに相当する。交点は、接線および多項式曲線の両方に共通することから、次のようになる：

$$E_i = (E^{\circ}_{25}) \{ 1 - 7.5 \times 10^{-5} (T_i - 25) \} = c + b(T_i) + a(T_i^2) \quad \dots \text{式5}$$

また、接点では、多項式曲線の傾きは接線の傾きと等しくなければならない。したがって、次のようになる：

$$(E^{\circ}_{25}) (-7.5 \times 10^{-5}) = b + 2a(T_i) \quad \dots \text{式6}$$

式5および式6は、2つの未知数、 $E^{\circ}_{25}$ および $T_i$ が互いに関係する2つの式を与える。 $E^{\circ}_{25}$ および $T_i$ について解くため、式6を整理して次の式7を得る：

$$(E^{\circ}_{25}) = \{ b + 2a(T_i) \} / (-7.5 \times 10^{-5}) \quad \dots \text{式7}$$

次に、式7を式5に代入して、次式を得る：

$$\{ \{ b + 2a(T_i) \} / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ 1 - 7.5 \times 10^{-5} (T_i - 25) \} = c + b(T_i) + a(T_i^2) \quad \dots \text{式8}$$

式8を整理して、次式を得てもよい：

$$0 = \{ c + b(T_i) + a(T_i^2) \} - \{ \{ b + 2a(T_i) \} / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ 1 - 7.5 \times 10^{-5} (T_i - 25) \} \quad \dots \text{式9}$$

式9の項をまとめると、次の関係が得られる：

$$\begin{aligned} 0 &= \{ c - \{ b / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ 1 + 7.5 \times 10^{-5} (25) \} \} \\ &+ (T_i)(b) - (T_i) \{ 2a / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ 1 + 7.5 \times 10^{-5} (25) \} \\ &- (T_i) \{ \{ b / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ -7.5 \times 10^{-5} \} \} \\ &+ (T_i^2) \{ a - \{ 2a / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ -7.5 \times 10^{-5} \} \} \quad \dots \text{式10} \end{aligned}$$

さらに式10を簡単に単純化して次式を得る：

$$\begin{aligned} 0 &= \{ c - \{ b / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ 1 + 7.5 \times 10^{-5} (25) \} \} \\ &+ (T_i) \{ -2a / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ 1 + 7.5 \times 10^{-5} (25) \} \\ &+ (T_i^2) (-a) \quad \dots \text{式11} \end{aligned}$$

式11は、再び次式で表すことができ：

$$0 = C + B(T_i) + A(T_i^2) \quad \dots \text{式12}$$

ここで、

$$C = \{ c - \{ b / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ 1 + 7.5 \times 10^{-5} (25) \} \},$$

$$B = \{ -2a / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{ 1 + 7.5 \times 10^{-5} (25) \}, \text{ および}$$

$$A = -a$$

である。次に、二次方程式の解の公式を解くことにより $T_i$ 値を得られる：

$$T_i = \{ -B + \{ B^2 - 4(A)(C) \}^{0.5} \} / 2A \quad \dots \text{式13}$$

$$T_i = \{ -B - \{ B^2 - 4(A)(C) \}^{0.5} \} / 2A \quad \dots \text{式14}$$

式13および式14は、 $T_i$ の2つの可能値を与え、その一方のみが物理的に現実的な値、すなわち、25および1,000の間にある値を有するであろう。こうして計算された物理的に現実的な値 $T_i$ を、次に式7に代入し、 $E^o_{25}$ の値を算出する。

#### 【0045】

$E^o_{25}$ の値を、加熱前の初期試料における微小亀裂の程度に比例する、25における仮定的に微小亀裂のない試料の弾性率 $E^o_{25}$ の、25における微小亀裂を生じた試料の弾性率の実際の測定値 $E_{25}$ に対する比について解く。すなわち、室温における微小亀裂の程度が大きければ、 $E_{25}$ の値は低下し、それによって $E^o_{25} / E_{25}$ の値は上昇する。

#### 【0046】

弾性率と微小亀裂の関係のモデル化は、 $E^o_{25} / E_{25}$ の比と数量 $N b^3$ の関係を与え、ここで $N$ はセラミックの単位体積当たりの微小亀裂の数であり、 $b$ は微小亀裂の直径である (D. P. H. Hasselman and J. P. Singh, "Analysis of the Thermal Stress Resistance of Microcracked Brittle Ceramics," Am. Ceram. Soc. Bull., 58 (9) 856-60 (1979)を参照のこと)。具体的には、この関係は、次式で表されよう：

$$Nb^3 = (9 / 16) \{ (E^o_{25} / E_{25}) - 1 \} \quad \dots \text{式15}$$

いくつかの条件の単純化に基づいてはいるが、本明細書では「微小亀裂パラメータ」と称される数量 $N b^3$ は、セラミックの微小亀裂の程度を定量化するための別の有用な手段を提供する。微小亀裂のない基体では、 $N b^3$ の値は0.00である。図2の例では、 $N b^3$ の値は0.64である。 $E_{900} / E_{25}$ の比が $N b^3$ に直接的に比例し、 $E_{900} / E_{25}$  1.00の値が、 $N b^3$  0.08の値にほぼ相当することを、実験的に決定した(図12を参照)。よって、本開示の実施の形態では、 $E_{900} / E_{25}$ の値は1.00を上回ることは不可能であり、 $N b^3$ の値は0.08を超えることはできない。

#### 【0047】

実施の形態では、本開示は、セラミック体の特性について、多くの好ましい範囲を提供する。実施の形態では、本開示の基体のMOR / CFA比は、図3に示すように、数量{3,500 - 40(%)孔隙率}以上であって差し支えなく、少なくとも{3,700 - 40(%)孔隙率}以上、もしくは、少なくとも{3,900 - 40(%)孔隙率}以上である。図3は、本発明の基体(黒丸)および、一般にアルカリ含量の低い対照基体(白丸)の、%孔隙率に対する、曲げ強度の閉塞前面面積に対する比MOR / CFAを示している。線A - Bは、本発明の基体のMOR / CFAの下限値を示し、線C - DおよびE - Fは実施の形態における特に有用な組成物の下限値を示している。%で表したMOR / Eの比または耐歪み特性は、図4に範囲が示されるように、例えば、少なくとも{0.01 + 0.00142(%)孔隙率}、少なくとも{0.025 + 0.00142(%)孔隙率}、または、少なくとも{0.04 + 0.00142(%)孔隙率}でありうる。図4は、本発明の基体(黒丸)および、アルカリ含量の低い対照基体(白丸)の、%孔隙率に対する、耐歪み特性MOR / Eを示している。線A - B、C - D、およびE - Fは、特定の実施の形態のMOR / Eの下限値を意味する。熱衝撃パラメータ $TSP = (MOR / E)_{25} (CTE_{500-900})^{-1}$ は、例えば、少なくとも500、少なくとも550、少なくとも600、少なくとも700であってよく、それらの中間値および範囲を含む。熱衝撃パラメータの計算値の高さは、セラミックの耐熱衝撃性の高さに対応することから、熱衝撃パラメータは高いことが望ましい。

#### 【0048】

実施の形態では、本開示は、少なくとも5516 kPa(800 psi)のMOR / CFAおよび少なくとも1,100の予測耐熱衝撃性(TAP + 500)を提供する(図9における右上の領域A - B - C)。図9は、特定の実施の形態における、発明(黒丸)および対照(白丸)の例のMOR / CFAに対する、予測耐熱衝撃性TSRのプロットを示している。領域A - B - C、F - D - E、およびA - F - Gは、特定の実施の形態における高い強度および高い耐熱衝撃性の好ましい組合せを示している。さらには、MOR / CFAは、少なくとも6895 kPa(1000 psi)であり、予測耐熱衝撃性は少

10

20

30

40

50

なくとも 1150 のでありうる（図9における右上の領域F-D-E）。さらになお、MOR/CFAは、少なくとも 8274 kPa (1200 psi) であり、予測耐熱衝撃性は少なくとも 1,200 のでありうる（図9における右上の領域A-F-G）。

#### 【0049】

実施の形態では、本開示は、例えば、約 0.55 以下、約 0.50 以下、約 0.45 以下など、およびそれらの中間値および範囲を含む、軸方向の I 比を有するセラミック体を提供する。低い軸方向の I 比は、コーディエライト結晶が、より大きい割合で、壁面内の負の CTE の z 軸に配向することを示唆し、これは、ハニカム体の軸方向および半径方向の両方に CTE の低下をもたらし、基体の耐熱衝撃性を増大させる。

#### 【0050】

実施の形態では、本開示は、例えば、約 1.00、0.98、0.97、0.96、9.95、または 0.94 以下、ならびに、それらの中間値および範囲を含む、 $E_{900} / E_{25}$  の比を有するセラミック体を提供する。これらの所望の範囲の一部を図5に示す。図5は、本発明の基体（黒丸）および、アルカリ含量の低い対照基体（白丸）の、%孔隙率に対する、 $E_{900} / E_{25}$  の比を示している。破線は、特定の実施の形態の  $E_{900} / E_{25}$  の上限値を意味する。

#### 【0051】

実施の形態では、数量  $Nb^3$  は、約 0.08 以下、約 0.07 以下、約 0.06 以下、約 0.05 以下、約 0.04 以下、または約 0.03 以下、ならびに、それらの中間値および範囲を含むことが望ましいであろう。これらの好ましい範囲の一部を図6に示す。図6は、本発明の基体（黒丸）および、アルカリ含量の低い対照基体（白丸）の、%孔隙率に対する、微小亀裂パラメータ  $Nb^3$  を示している。破線は、特定の実施の形態の  $E_{900} / E_{25}$  の上限値を意味する。破線は、特定の実施の形態の  $Nb^3$  の上限値を意味する。

#### 【0052】

$E_{900} / E_{25}$  および  $Nb^3$  の低い値は、微小亀裂の程度の低さに対応している。微小亀裂が少ないと、高い強度、高い耐歪み特性、および、微小亀裂内に進入し、加熱の間に微小亀裂が閉塞するのを妨げうる、大気浮遊微粒子または水性微粒子などの環境因子、または、微小亀裂の広範囲の成長および基体の強度の低下を生じさせうる微小亀裂への化学攻撃などの環境因子における耐熱衝撃性の依存の低下を促進する。

#### 【0053】

実施の形態では、本開示は、高いMOR/CFAと低い  $E_{900} / E_{25}$  、および高いMOR/Eと低い  $E_{900} / E_{25}$  との組合せを有する、セラミック体を提供する。図10は、実施の形態において、高強度を達成するための低い  $E_{900} / E_{25}$  値の利益を実証する、本発明品（黒丸）および対照品（白丸）の実施例の、 $E_{900} / E_{25}$  に対するMOR/CFAのプロットを示している。領域A-B-C、D-E-F、およびG-H-Iは、特定の実施の形態における好ましい組合せを意味する。図11は、発明品（黒丸）および対照品（白丸）の実施例の  $E_{900} / E_{25}$  の値に対する対歪み特性MOR/Eを示し、かつ比較するものであり、高い対歪み特性の達成のための低い  $E_{900} / E_{25}$  の値による利益を実証している。領域A-B-C、D-E-F、およびG-H-Iは、実施の形態における好ましい組合せを意味する。

#### 【0054】

一部の特定の組合せとしては、図10に領域A-B-C、D-E-F、およびG-H-Iでそれぞれ示すように、例えば、MOR/CFA 6551 kPa (950 psi) および  $E_{900} / E_{25}$  1.00、MOR/CFA 7585 kPa (1100 psi) および  $E_{900} / E_{25}$  0.99、ならびに、MOR/CFA 8619 kPa (1250 psi) および  $E_{900} / E_{25}$  0.98 が挙げられる。さらに他の特定の組合せとして、図11に領域A-B-C、D-E-F、およびG-H-Iでそれぞれ示すように、例えば、MOR/E 0.110% および  $E_{900} / E_{25}$  1.00、MOR/E 0.120% および  $E_{900} / E_{25}$  0.99、ならびに、MOR/E 0.130% および  $E_{900} / E_{25}$  0.98 が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0055】

本開示の実施の形態では、セラミック体に対する高い耐衝撃性の提供を目的とする、25～800の平均の軸方向のCTEは、例えば、約 $12 \times 10^{-7}/$ 以下であり、または約 $11 \times 10^{-7}/$ 以下であり、または約 $10 \times 10^{-7}/$ 以下であり、または約 $9 \times 10^{-7}/$ 以下などの値、およびそれらの中間値および範囲である。500～900の平均CTEは、例えば、約 $20 \times 10^{-7}/$ 以下であり、または約 $18 \times 10^{-7}/$ 以下であり、または約 $17 \times 10^{-7}/$ 以下であり、または約 $16 \times 10^{-7}/$ 以下などの値、およびそれらの中間値および範囲である。

## 【0056】

実施の形態では、本開示は、例えば、少なくとも約58%、少なくとも約60%、少なくとも約64%、または少なくとも約66%などの値、およびそれらの中間値および範囲の総孔隙率を有するセラミック体について提供する。実施の形態では、本開示は、例えば、少なくとも約16μm、少なくとも約18μm、少なくとも約20μm、または少なくとも約22μmなどの値、およびそれらの中間値および範囲のメジアン孔隙径を有するセラミック体について提供する。 $d_{90}$ の孔隙径の値は、例えば、約90μm未満、約70μm未満、約50μm未満、および約35μm未満などの値、およびそれらの中間値および範囲でありうる。 $d_{10}$ の孔隙径の値は、例えば、少なくとも約8μm、少なくとも約9μm、または少なくとも約10μmなどの値、およびそれらの中間値および範囲でありうる。 $d_{10}$ 、 $d_{50}$ 、および $d_{90}$ の用語は、総孔隙体積のそれぞれ約10%、約50%、および約90%が微細な孔隙径である、μm( $10^{-6}m$ )単位の孔隙径を意味する。したがって、例えば、 $d_{90}$ は、孔隙の約90%(体積)がそれより小さい半径を有する、孔隙径である(累積水銀浸入体積が総水銀浸入体積の10%と等しくなる、孔隙径に等しい)。したがって、例えば、 $d_{10} < d_{50} < d_{90}$ ということになる。

10

20

30

## 【0057】

実施の形態では、本開示は、セラミック体に対するアルカリの添加が、孔隙径分布の微細端(fine end)の幅の尺度である $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ の値を低下させることを実証する、実施例を提供する(図7)。図7は、表5および6に示す特性の基体の「Laponite」RDの重量%に対する $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ の値を示している。破線は、特定の実施の形態における $d_f$ の上限値を意味する。低い $d_f$ 値は、基体を、例えばディーゼル微粒子フィルタとして使用する場合に、煤が充填された状態における圧力損失の低下と関係することから、望ましい。よって実施の形態では、 $d_f$ の値は、例えば約0.45未満、約0.43未満、約0.41未満、または約0.39未満、ならびにそれらの中間値および範囲を含みうる。

30

## 【0058】

実施の形態では、本開示は、例えば、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも45%、少なくとも50%、少なくとも55%、および少なくとも60%、ならびにそれらの中間値および範囲を含む、「水銀孔隙接続性因子」MPCFを有するセラミック体を提供し、ここで $MPCF = (\% \text{ 孔隙率}) / \{(d_{90} - d_{10}) / d_{50}\}$ であり、%孔隙率、 $d_{10}$ 、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ はすべて、バルク・セラミック壁の水銀ポロシメータによって決定される。MPCFの高い値は、コーディエライト・セラミックが低い微小亀裂度を有する場合に、MPCFの高い値がMOR/Eおよび耐熱衝撃性の高い値と関係することから、望ましい。

40

## 【0059】

実施の形態では、本開示は、セラミック体へのアルカリの添加が、孔隙径分布の全幅の尺度である、 $d_b = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ の値を低下させることを実証する、実施例を提供する(図8)。図8は、表5および6に示す基体の「Laponite」RDの重量%に対する $d_b = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ の値を示している。破線は、特定の実施の形態における $d_b$ の下限値を意味する。低い $d_b$ 値は、狭い孔隙径分布に対応し、「水銀孔隙接続性因子」を増大し、高い耐歪み特性及び耐熱衝撃性の値を提供するためには、望ましい。

## 【0060】

50

実施の形態では、 $d_b$ 値は、約1.30未満、約1.20未満、または約1.10未満、ならびにそれらの中間値および範囲を含みうる。実施の形態では、X線回折法で測定して、コージエライト・セラミック体におけるムライト、スピネル、サファーリン、およびコランダムの相の重量%の合計が、約5%未満、または約4%未満などの値でありうる。これらの結晶相の量が多いと、耐熱衝撃性を低下させうるMOR/Eを実質的に上昇させずに、CTEを増大させる。

#### 【0061】

##### 製造方法

実施の形態では、本開示は、例えば、少なくとも約0.40重量%の $M_2O + CaO$ (セラミック体の総重量に基づいたアルカリ金属酸化物+カルシウム酸化物の合計)を含み、向上した強度、高い耐熱衝撃性、および低減された微小亀裂を有する、高孔隙率のコージエライト・セラミック体の製造方法を提供する。本方法は、

例えばアルカリ原料の溶液、化合物、または組成物などのアルカリ含有源を、コージエライト形成原料、および随意的に結合剤、溶媒、滑剤、孔隙形成剤、またはそれらの組合せの混合物と混ぜ合わせ、

得られた混合物を異方性体の形状に成形し、

前記異方性体をコージエライト・セラミック物品の形成に十分な温度で焼成する、各工程を有してなる。コージエライト形成原料は、例えば、タルクまたは焼成タルク、アルミナ形成源、シリカ形成源、および随意的にカオリン粘土または焼成カオリン粘土を含みうる。

#### 【0062】

本明細書のすべての粒径は、FRA9200モデルまたはS3000モデルのMicrotrac粒子分析器(Microtrac Inc.社製)などの粒径分析器を使用して、水またはイソプロピルアルコールまたはそれらの混合物などの液体中に粉末を懸濁した液のレーザー回折によって測定される、粒子体積分布に基づいている。よって、メジアン粒径は、累積粒子体積に基づいて、50%の粒子が、より小さい直径を有し、50%はより大きい直径を有する、粒径である。

#### 【0063】

##### アルカリ源

実施の形態では、アルカリ含有化合物は、例えば、限定はしないが、スメクタイト、パリゴルスカイト、セピオライト、アタパルガイト、ヘクトライト、ベントナイト、モンモリロナイト、または球状粘土、もしくはそれらの組合せを含む、天然または合成のコロイド粘土；可溶性のアルカリケイ酸塩またはアルカリケイ酸溶液；長石、霞石、リシア輝石、葉長石、雲母、ゼオライト、または類似の化合物、およびそれらの組合せなどのアルカリ含有ケイ酸塩またはアルミノケイ酸塩の結晶相；もしくは、アルカリ含有ケイ酸塩またはアルミノケイ酸ガラス、または類似の非晶質相；および上記アルカリ含有化合物または材料の組合せなど、可溶性または分散性のアルカリ含有材料であって差し支えない。実施の形態では、アルカリ源は、有機分散剤、結合剤、可塑剤、または類似のアルカリ含有有機金属、およびそれらの組合せであって構わない。実施の形態では、アルカリ源は、ハロゲン化アルカリ、アルカリ炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、または類似のアルカリ含有塩、およびそれらの組合せなどのアルカリ塩でありうる。優れたアルカリ源材料の1つは、例えば、Southern Clay Products社から市販される「Laponite」などの、合成のコロイド状の層状ケイ酸塩である。シリカ材料および関連する金属酸化物材料のさらなる定義、説明、および方法については、例えば、R. K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley-Interscience, 1979を参照のこと。実施の形態では、アルカリ源は、未焼成体(green body)の形成に使用される溶媒への溶解度が低いことが好ましい。

#### 【0064】

##### タルク源

実施の形態では、タルク源のメジアン粒径は、例えば、約35 $\mu m$ 未満、例えば約5～約30 $\mu m$ であって差し支えなく、実施の形態では、約10～約25 $\mu m$ であって差し支

10

20

30

40

50

えない。実施の形態では、タルクは、タルクが約 0.6 ~ 約 1.0 の XRD タルク形態指数を有するように、板状の粒子形態を有していてもよい。非常に板状の形態を有するタルクは、高い形態指数を有するであろう。タルクの形態指数は、例えば、少なくとも約 0.85 である。板状の粒子形状または形態を有するタルクは、ハニカム物品の軸方向および半径方向における CTE を低下させることができ、壁面における負の膨張  $z$  軸を有するコーディエライトの結晶成長を促進する。XRD タルク形態指数の値は、例えば、0.0 ~ 約 1.0 であってよく、タルク粒子の縦横比または板状の特性に比例する。タルクの形態指数は、米国特許第 5,258,150 号明細書に記載されるように、X 線回折用の試料ホルダーに詰められたタルク粉末の X 線回折法によって、試料ホルダーの面内のタルクの配向を最大化することにより、測定される。XRD のタルクの形態指数  $M$  は、次の関係式によって定義される：

$$M = I(004) / \{ I(004) + I(020) \} \quad \dots \text{式 16}$$

ここで  $I(004)$  および  $I(020)$  は、銅 の照射によって測定される、(004) および (020) の X 線強度である。タルクが焼成タルクとして提供される場合、形態指数は、焼成前のタルク粉末のものを指す。

#### 【0065】

##### アルミナ形成源

アルミナ形成源は、加熱の際に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成可能な化合物であり、例えば、コランダム、 $\gamma$ -アルミナおよび $\alpha$ -アルミナなどの遷移アルミナ、ベーマイト、およびギブサイト、または類似の材料、およびそれらの組合せが挙げられる。実施の形態では、原料混合物における重量 % に比例して平均化されるアルミナ形成源のメジアン粒径は、例えば、少なくとも約 3  $\mu\text{m}$ 、少なくとも約 5  $\mu\text{m}$ 、少なくとも約 6  $\mu\text{m}$ 、少なくとも約 8  $\mu\text{m}$ 、および同様の直径、それらの中間値および範囲を含みうる。

#### 【0066】

##### シリカ形成源

実施の形態では、シリカ形成源のメジアン粒径は、例えば、約 5 ~ 約 30  $\mu\text{m}$ 、または約 10 ~ 約 25  $\mu\text{m}$  など、約 35  $\mu\text{m}$  未満でありうる。シリカ形成源は、加熱の間にシリカに転換する、任意のシリカまたは化合物であって差し支えなく、例えば、溶融シリカまたは他の非晶質のシリカ、石英、トリポリ石、珪藻土シリカ(diatomaceous silica)、 $\text{Si}(\text{O}\text{R})_4$  化合物、または類似の  $\text{Si}$  源、およびそれらの混合物または組合せが挙げられる。

#### 【0067】

##### 孔隙形成剤

孔隙形成剤またはポア形成剤は、焼成前の基体において一定のバルクまたは表面空間を占め、焼成の間に基体から蒸発または燃え尽きて、基体に孔隙または空洞構造を創出する、可燃性の有機化合物、ポリマー、または類似の材料などの材料である。孔隙形成剤は、例えば、規定の粒子特性を有する、任意の化合物、ポリマー、コポリマー、混合物、および類似の材料、またはそれらの組合せでありうる。実施の形態では、優れた孔隙形成剤は、例えば、グラファイト、デンプンなどの材料、またはそれらの組合せでありうる。実施の形態では、原料混合物は、例えば、少なくとも約 40 % または少なくとも約 50 % の孔隙形成剤、または孔隙形成剤の組合せなど、少なくとも 30 重量 % の 1 種類以上の孔隙形成剤を含みうる。孔隙形成剤の重量 % は、コーディエライト形成原料に対する上乗せ添加(supra-addition) として表されている。したがって、例えば、100 重量部のコーディエライト形成原料への 50 重量部の孔隙形成剤の添加は、50 重量 % の孔隙形成剤を構成する。孔隙形成剤の重量 % の合計に比例して平均化された、孔隙形成剤のメジアン粒径は、例えば、約 5 ~ 約 50  $\mu\text{m}$ 、または約 25 ~ 約 45  $\mu\text{m}$  など、約 60  $\mu\text{m}$  未満であって差し支えない。

#### 【0068】

##### 基体の形成

実施の形態では、ハニカム体は、例えば、押出成形または射出成形などの方法によって

形成されて差し支えなく、例えば、約 1,380 ~ 約 1,440 で、約 4 ~ 約 40 時間焼成され、少なくとも 80 % のコーディエライトを含む基体を形成する。例えば約 1,200 ~ 約 1,300 の範囲の加熱速度は、約 75 以下、約 50 以下、約 25 以下などの加熱速度、およびそれらの中間値および範囲でありうる。

【0069】

実施の形態では、原料混合物は、例えば、約 0.80 を超える XRD タルク形態指数および約 10 ~ 約 25  $\mu\text{m}$  のメジアン粒径を有するタルク、約 5 ~ 約 10  $\mu\text{m}$  の平均メジアン粒径を有するアルミナ形成源、約 3 ~ 約 11  $\mu\text{m}$  のメジアン粒径を有する少なくとも 10 重量 % のカオリン、約 10 ~ 約 25  $\mu\text{m}$  のメジアン粒径を有するシリカ形成源、少なくとも 1.0 重量 % の  $\text{Na}_2\text{O}$  を含む約 4 ~ 約 12 重量 % の「Laponite」粘土、および、約 20 ~ 約 50  $\mu\text{m}$  の平均メジアン粒径を有する少なくとも 40 重量 % の孔隙形成剤を含みうる。この実施の形態によれば、少なくとも約 50 重量 % の孔隙形成剤を随意的に上乗せ添加することができ、孔隙形成剤のメジアン粒径の加重平均は、例えば、約 25 ~ 約 40  $\mu\text{m}$  でありうる。

【0070】

以下の実施例は、上記開示の使用方法をさらに十分に説明し、本開示のさまざまな態様の実施を考慮した最良の形態をさらに説明する役割をするものである。これらの実施例は、本開示の真の範囲を制限する役目をするものでは決してなく、説明の目的で提示されるものと理解されたい。

【実施例】

【0071】

本開示の実施の形態を、実施例に関連してさらに例証し、添付の表にまとめる。表 1 は、実施する試料の調製に用いる原料の関係する特性を記載したものである。「Laponite」RD は、およそ、58.5 重量 % の  $\text{SiO}_2$ 、27.5 重量 % の  $\text{MgO}$ 、3.2 重量 % の  $\text{Na}_2\text{O}$ 、および 0.6 重量 % の  $\text{Li}_2\text{O}$  を含む。表 2 ~ 4 には、比較対照および実施例の組成物の原料の組合せを記載している。表 5 ~ 7 は、比較対照および実際の実施例の組成物の物理的特性を記載している。焼成された実施例の試料の一部の化学組成は、酸化リチウムを除いて、蛍光 X 線によって測定し、酸化リチウムは炎光発光分光法によって測定した。他の焼成した実施例の試料の組成は、焼成前の基体の質量分率によって加重した、原料の組成から推測した。具体的には、焼成した試料中のアルカリ金属酸化物および酸化カルシウムの推定に用いた式は、次のとおりである：

重量 %  $\text{Li}_2\text{O}$  (焼成した試料)

$$= 0.002 + 0.62 \{(\text{重量 \% ケイ酸マグネシウム粘土}) / 100\} \dots \text{式 17}$$

重量 %  $\text{Na}_2\text{O}$  (焼成した試料)

$$= 0.030 + 10.11 \{(\text{重量 \% ステアリン酸ナトリウム}) / 100\} + 0.10 \{(\text{重量 \% タルク}) / 100\} + 0.25 \{(\text{重量 \% 酸化アルミニウム}) / 100\}$$

0 }

$$+ 0.30 \{(\text{重量 \% ギブサイト}) / 100\} + 0.04 \{(\text{重量 \% カオリン}) / 100\} + 3.23 \{(\text{重量 \% ケイ酸マグネシウム粘土}) / 100\} \dots \text{式 18}$$

重量 %  $\text{K}_2\text{O}$  (焼成した試料)

$$= 0.025 \{(\text{重量 \% ケイ酸マグネシウム粘土}) / 100\} + 2.53 \{(\text{重量 \% Ber set 2700}) / 100\} + 0.045 \{(\text{重量 \% ジャガイモデンブン}) / 100\} + 0.09 \{(\text{重量 \% カオリン A}) / 100\} + 0.06 \{(\text{重量 \% カオリン B}) / 100\} \dots \text{式 19}$$

重量 %  $\text{CaO}$  (焼成した試料)

$$= 0.16 \{(\text{重量 \% タルク}) / 100\} + 0.04 \{(\text{重量 \% カオリン}) / 100\} + 0.25 \{(\text{重量 \% ケイ酸マグネシウム粘土}) / 100\} + 0.13 \{(\text{重量 \% Ber set 2700}) / 100\} \dots \text{式 20}$$

10

20

30

40

50

### コーディエライト体の調製のための一般的手順

無機の原料および随意的に孔隙形成剤を4%～7%のメチルセルロース結合剤および0.5重量%のステアリン酸ナトリウム滑剤と混ぜ合わせ、次にステンレス製のマラー内の粉末混合物に水を加え、可塑化バッチを形成した。公称化学式 $C_{17}H_{35}COONa$ を有するステアリン酸ナトリウムは、10.11%の $Na_2O$ を含み、したがって、焼成前の基体に対し、約0.05重量%寄与している。また、3重量%の架橋剤Berset 2700を用いた実施例10～18は、約2.53重量%の $K_2O$ を含み、それによって、焼成前の基体に約0.075重量%の $K_2O$ を寄与した。Berset 2700は、Bercen, Inc.から市販される環状アミド縮合物の溶液である。バッチを、約41.85～46.50 $cm^2$ （約270～約300セル/平方インチ）および約0.356～0.406mm（約0.014～約0.016インチ）の壁を有する、半径5.08cm（2インチ）および14.48cm（5.7インチ）のハニカムとして押出成形した。押出成形した陶器(ware)を乾燥し、次にガスまたは電気窯で焼成させた。加熱速度は、約25/時間で約1,150～約1,350まで、最後に、5/時間で約1,350～約1,409まで加熱し、ここで試料を11時間保持した。  
10

#### 【0072】

### コーディエライト体の特徴付け

表では、 $10^{-7}/$  単位の25～800 および500～900 の平均熱膨張率をハニカム物品の流路の長さに平行な（「軸方向」）試料をディラトメトリーにて測定した。  
%孔隙率は水銀ポロシメータによって測定した。 $d_{10}$ 、 $d_{50}$ 、および $d_{90}$ の各用語は、水銀ポロシメータによる測定で、それぞれ10%、50%、および90%の総孔隙体積がそれより細かい孔隙径を有する、ミクロンまたは $\mu m$ （ $10^{-6}m$ ）単位の孔隙径を示す。  
20

#### 【0073】

焼成試料に残存するムライト、スピネル+サファーリン、および-Aluminiaの重量百分率をX線回折法で測定した。スピネルおよびサファーリンの量は、用いられるXRD手法に起因してこの2相を区別することが潜在的に困難であることを考慮して、一緒に含めた。

#### 【0074】

軸方向のXRDのI比および横断方向のXRDのI比（I比は、焼成したままの(as-fired)壁面を測定した）は、式1によって定義され、銅の照射を用いたX線回折法によって測定した。不規則に配向したコーディエライト結晶では、軸方向および横断方向のI比は、共に約0.655に等しい。約0.655よりも大きい横断方向のI比の値、および約0.655未満の軸方向の値は、コーディエライト結晶が壁面に対して平行なz軸方向に優先的に配向していることを示唆する。  
30

#### 【0075】

すべての破壊応力(MOR)または曲げ強度の値は、ハニカムの軸方向に平行な多孔性のバー（ $2.54cm \times 1.27cm \times 12.7cm$ （1インチ×1/2インチ×5インチ）長）を四点法で測定した。弾性率は、軸方向に平行な多孔性のバー（ $2.54cm \times 1.27cm \times 12.7cm$ （1インチ×1/2インチ×5インチ）長、または $1.27cm \times 0.635cm \times 6.985cm$ （1/2インチ×1/4インチ×2.75インチ）長）を音響共振法で測定した。米国材料試験協会(ASTM)C1198-01には、音響共振法による、先進セラミックスの高温動的ヤング率、剛性率、およびポアソン比の標準試験法が記載されている。動的ヤング率および剛性率の決定のための優れた方法は、W. P. Dillらの“Methods and Apparatus for Measuring Elastic Modulus of Non-Solid Ceramic Materials by Resonance”という発明の名称で2007年6月27日に（本願と同時に）出願された同時係属出願中の米国特許出願（出願番号未付与）に開示されている（代理人整理番号SP07-134）。上記同時係属出願の実施の形態には、非中実(non-solid)のセラミック材料の弾性率またはヤング率を測定する音響共振法が開示されており、該方法は、  
40

1) 増幅器で周波数が調節された電気信号を発生させ、  
50

2) 小型の振とう器(mini-shaker)などの信号変換機を用いて、前記電気信号を機械的信号に変換し、

3) 懸濁された中空のセラミック試料を、シリカの糸の長さを通じて機械的信号に曝露し、共振周波数で試料に共振を引き起こし、

4) シリカ糸の第2の長さを通じて音響共振をピックアップ変換機に送信し、得られた共鳴振動信号を、ピックアップ変換機を用いて電気信号に変換し、

5) ピーク共振周波数を測定し、

6) 試料の寸法に基づいた弾性率、測定したピーク共振周波数、および材料のポアソン比を算出する、

各工程を有してなる。

10

【0076】

セルの形態は「N/w」として記載され、ここで「N」は、平方インチ当たりのセル数を表すセル密度であり、「w」は、 $10^{-3}$ インチ単位の流路壁の厚さである。接点におけるEの値および接点における温度は、式5の接点におけるE<sub>i</sub>およびT<sub>i</sub>の値である。

【0077】

表2は、「Laponite」RDなどのケイ酸マグネシウム粘土を0、約3.7、および約7.4重量%添加し、2種類の類似した石英原料を用い、また、さまざまな量のデンプン孔隙形成剤を用いた、組成物の例を提供している。

【0078】

表3は、「Laponite」RDを0、約4、約8、および約12重量%添加し、無機バッチに対する上乗せ添加として計算した、約20重量%のグラファイト+約20重量%のデンプン、または約20重量%のグラファイト+約30重量%のデンプンを使用した、組成物の例を掲載している。表4は、コーディエライト形成原料および約20重量%のグラファイト+約20重量%のデンプンのさまざまな組合せを用いた、約4重量%の「Laponite」RDを有する、組成物の例を提供している。「Laponite」RDを含む実施例は、約0.39~約0.70重量%の総M<sub>2</sub>Oなど、約0.30重量%を超える総アルカリ金属酸化物を含有し、約0.46~約0.78重量%のM<sub>2</sub>O+CaOなど約0.40重量%を超えるM<sub>2</sub>O+CaOを含み、例C3以外のすべての比較対照例は、約0.30重量%未満の総M<sub>2</sub>Oおよび約0.40重量%未満のM<sub>2</sub>O+CaOを有する。これらの減量の組合せで調製された焼成ハニカムの特性は、表5~7に提供されている。

「Laponite」RDによって提供されるさらなるアルカリ金属は、一般に、類似のコーディエライト形成原料に基づいた表5および6の例から得られる、図7および8における $(d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ および $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ の値の減少が示すように、結果的に望ましい狭い孔隙径分布を生じさせる。表5~7の実施例のアルカリ含量が高ければ、CTEの低下を生じさせるが、それらはまた、所定の孔隙レベル(図3)における強度の実質的増加、および、より高度の耐歪み特性MOR/E(図4)をも生じさせる。強度および耐歪み特性についてのこれらの向上は、約0.30重量%未満の総M<sub>2</sub>O、および約0.40重量%未満のM<sub>2</sub>O+CaOを有する比較例に対して本発明の実施例のE<sub>900</sub>/E<sub>25</sub>の値が低く(図5)、Nb<sup>3</sup>の値が低い(図6)ことによって、また、E<sub>900</sub>/E<sub>25</sub>に対するMOR/CFA(図10)およびE<sub>900</sub>/E<sub>25</sub>に対するMOR/E(図11)のプロットによって示される、微小亀裂の少なさと関係している。したがって、実施例は、例えば図9に示されるように、高い予想耐熱衝撃性TSR( ) = 500 + (MOR/E)<sub>25</sub> (CTE<sub>500-900</sub>)<sup>-1</sup>を維持すると同時に、高い強度を保有している。

【0079】

ある場合では、0.40重量%を超えるM<sub>2</sub>O+CaOを有する比較例は、非発明的な特性を示した;具体的には、約0.46重量%の(M<sub>2</sub>O+CaO)および66.2%の孔隙率を有する比較例C3は、同一の孔隙率を有する発明にかかる基体のMOR/CFAの下限値 = 3, 500 - 40 (66.2) = 852 psi (5875 kPa)よりも小さい、わずか4579 kPa (664 psi)のMOR/CFA値しか示さなかった。比較すると、約0.46%の(M<sub>2</sub>O+CaO)および66.2%の孔隙率を有する発明実施

20

30

40

50

例2は、5909 kPa (857psi) のMOR / CFA値を示した。比較例C3は原材料混合物に石英Bを用いたのに対し、発明実施例2は石英Aを使用した。比較例C3の強度の低さは、下限値0.40重量%に近い総(M<sub>2</sub>O + CaO)を有する基体の特性は、場合によっては、非発明の範囲にあり、原料の選択に応じて決まる。

【0080】

本開示について、さまざまな特定の実施の形態および手法に関連して説明してきた。しかしながら、本開示の精神および範囲内において、多くの変化および変更が可能であるものと理解されたい。

【表1】

表1. 原料特性

原料	供給業者	製品名	タルクのXRD 形態指數	メジアン粒径 ( $\mu\text{m}$ )	$\text{Li}_2\text{O}$ の 概算値 (重量%)	$\text{Na}_2\text{O}$ の 概算値 (重量%)	$\text{K}_2\text{O}$ の 概算値 (重量%)	$\text{CaO}$ の 概算値 (重量%)
タルクA	Barretts Minerals	96-67	0.65	14	0	0.10	0	0.16
タルクB	Luzenac	FCOR, -325メッシュ	0.84	22	0	0.10	0	0
アルミニナA	Almatis	A1000 SGD	-	0.6	0	0.25	0	0
アルミニナB	Almatis	A10, -325	-	10	0	0.25	0	0
アルミニナC	Alcan	CAHPF 360	-	28	0	0.25	0	0
ギブサイトA	Aluchen, Inc.	AC 714	-	5	0	0.30	0	0
ギブサイトB	Aluchen, Inc.	AC 410	-	13	0	0.30	0	0
ベーマイト	Sasol North America Inc.	Dispal 18N4 80	0.1	0	0	0	0	0
カオリיןA	IMERYS Minerals Ltd.	Kaopaque 10	-	3	0	0.04	0.06	0.04
カオリיןB	IMERYS Minerals Ltd.	Hydrite MP	-	11	0	0.04	0.09	0.04
石英A	Unimin Corporation	Silver Bond ® 200	-	23	0	0	0	0
石英B	Unimin Corporation	Cerasil 300	-	25	0	0	0	0
ケイ酸マグネシウム・ スメクタイト粘土	Southern Clay Products, Inc.	Laponite® RD	-	0.025	0.62	3.23	0	0.25
グラファイト	Asbury Carbons	4602	-	35	0	0	0	0
ジャガイモデンプンA	T.J. Harkins	ジャガイモ デンプン	-	49	0	0	0.045	0
ジャガイモデンプンB	西本貿易 株式会社	片栗粉 デンプン	-	45	0	0	0.045	0

【表2】

表2. デンプンを用い、かつ、グラファイト孔隙形成剤を用いていないバッチ組成例

種類	対照品	対照品	対照品	発明品	対照品	発明品	発明品
実施例番号	C1	C2	C3	1	C4	2	3
タルクB	38.52	38.52	35.14	31.87	38.52	35.14	31.87
アルミナB	12.27	12.27	12.16	12.05	12.27	12.16	12.05
ギブサイトA	20.99	20.99	20.99	20.99	20.99	20.99	20.99
カオリンB	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84
石英A	-	-		-	15.38	15.13	14.88
石英B	15.38	15.38	15.13	14.88	-	-	-
ケイ酸マグネシウム粘土	0	0	3.7	7.4	0	3.7	7.4
グラファイト	-	-	-	-	-	-	-
ジャガイモデンプンA	20.0	40.0	45.0	45.0	40.0	45.0	-
ジャガイモデンプンB	-	-	-	-	-	-	25.0

10

20

【表3】

表3. グラファイト+デンプン孔隙形成剤を用いたバッヂ組成例

種類 実施例番号	対照品 C5	対照品 C6	対照品 C7	対照品 4	対照品 5	対照品 6	対照品 C8	対照品 7	対照品 8	対照品 9	対照品 発明品	対照品 発明品	対照品 発明品	対照品 発明品	対照品 発明品	対照品 発明品
タルクB	38.52	38.52	38.52	34.91	31.31	27.71	38.52	34.91	31.31	27.71						
アルミニナB	12.27	12.27	12.27	12.15	12.03	11.91	12.27	12.15	12.03	11.91						
ギブサイトA	20.99	20.99	20.99	20.99	20.99	20.99	20.99	20.99	20.99	20.99						
カオリナイトB	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84						
石英B	15.38	15.38	15.38	15.11	14.83	14.55	15.38	15.11	14.83	14.55						
ケイ酸マグネシウム粘土	0	0	0	4.0	8.0	12.0	0	4.0	8.0	12.0						
グラファイト	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0						
ジャガイモデンプンA	—	10.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0						

【表4】

表4. グラファイト+デンプン孔隙形成剤を用いたバッヂ組成例

種類	発明品										
実施例番号	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
タルクA	38.04	—	—	—	—	—	—	—	34.89	—	—
タルクB	—	36.01	37.68	37.50	33.99	34.89	34.54	—	—	36.01	—
アルミナA	—	—	—	—	—	12.13	9.47	—	—	—	—
アルミナC	—	—	—	—	4.31	—	—	—	12.13	—	—
アルミナB	28.73	16.52	26.07	23.56	—	—	—	—	—	—	16.52
ギブサイトA	—	—	—	—	—	21.50	—	—	—	—	—
ギブサイトB	—	10.75	—	—	21.50	—	21.50	21.50	—	10.75	—
ペーマイト	—	3.00	—	6.00	6.00	—	—	—	—	—	3.00
カオリンB	12.00	—	18.00	—	18.00	—	18.00	—	—	—	—
カオリンA	—	15.00	—	12.00	—	12.00	—	—	12.00	—	—
石英B	17.23	14.72	14.25	16.94	12.20	15.48	12.49	15.48	—	15.00	—
ケイ酸マグネシウム粘土	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
グラファイト	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
ジャガイモデンプンA	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0

【表5】

表5. デンプンを用い、かつ、グラファイト孔隙形成剤を用いていない実施例

種類	対照品	対照品	対照品	発明品	対照品	発明品	発明品
実施例番号	C1	C2	C3	1	C4	2	3
ケイ酸マグネシウム粘土 (重量%)	0.0	0.0	3.7	7.4	0.0	3.7	7.4
孔隙率(%)	60.4	62.6	66.2	64.2	67.0	68.4	59.5
$d_{10}$	5.2	6.8	9.3	11.5	10.7	8.6	10.0
$d_{50}$	15.6	13.9	15.6	18.4	20.2	17.7	17.3
$d_{90}$	30.9	31.1	29.8	35.7	36.8	30.2	27.3
$(d_{50} - d_{10}) / d_{50}$	0.67	0.51	0.40	0.38	0.47	0.52	0.42
$(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$	1.65	1.75	1.31	1.31	1.30	1.22	1.00
MPCF =							
孔隙率(%) / $[(d_{90} - d_{10}) / d_{50}]$	37	36	50	49	52	56	60
CTE、 25~800°C ( $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ )	8.2	5.4	8.1	9.9	7.9	8.9	8.1
CTE、 500~900°C ( $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ )	14.5	12.4	15.3	17.2	15.1	16.1	15.6
横軸I比	—	0.87	0.82	0.84	0.84	0.81	0.85
軸方向I比	—	0.41	0.46	0.44	0.44	0.48	0.41
ムライト(%)	—	1.2	0	0.8	0.8	1.2	—
スピネル+サファーリン(%)	—	1.2	1.5	1.9	2.9	2.3	—
アルミナ(%)	—	0	0	0	0	0	—
セル形態	270/16	299/16	301/15	299/16	275/14	275/14	275/14
CFA	0.457	0.477	0.45	0.477	0.410	0.410	0.410
MOR (psi)	333	240	299	498	274	351	650
MOR/CFA (psi)	729	502	664	1045	668	857	1586
$E_{25^\circ\text{C}}$ ( $10^5 \text{psi}$ )	—	2.70	2.74	3.69	2.80	3.14	6.45
$E_{900^\circ\text{C}}$ ( $10^5 \text{psi}$ )	—	2.85	2.75	3.55	—	—	—
$E_{900^\circ\text{C}} / E_{25^\circ\text{C}}$	—	1.06	1.0	0.96	—	—	—
$E^\circ_{25^\circ\text{C}}$ ( $10^5 \text{psi}$ )	—	3.54	3.11	3.94	—	—	—
接触時E ( $10^5 \text{psi}$ )	—	3.33	2.96	3.76	—	—	—
接触時温度(°C)	—	868	731	672	—	—	—
微小亀裂パラメータ、Nb <sup>3</sup>	—	0.178	0.078	0.040	—	—	—
耐歪み特性、MOR/E	—	0.089%	0.109%	0.135%	0.098%	0.112%	0.101%
TSP(°C)	—	718	713	785	649	694	646
TSR=TSP+500(°C)	—	1218	1213	1285	1149	1194	1146
焼成試料中の金属酸化物の重量パーセント							
推定値または測定値	推定値	平均値	推定値	平均値	推定値	推定値	推定値
MgO	—	13.17	—	13.16	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	34.9	—	34.9	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	—	49.6	—	49.7	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1.21	—	0.98	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	0.14	—	0.14	—	—	—
Li <sub>2</sub> O	0.002	0.002	0.025	0.055	0.002	0.025	0.048
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.19	0.33	0.46	0.22	0.33	0.45
K <sub>2</sub> O	0.021	0.030	0.033	0.034	0.030	0.033	0.025
CaO	0.067	0.067	0.071	0.073	0.067	0.071	0.075
M <sub>2</sub> O合計	0.24	0.22	0.39	0.55	0.25	0.39	0.52
M <sub>2</sub> O-CaO合計	0.31	0.29	0.46	0.62	0.32	0.46	0.60

【表 6 - 1】

表6-1. グラファイト+デンプン孔隙形成剤を用いた実施例

種類	対照品	対照品	対照品	発明品	発明品	発明品	対照品	発明品	発明品	発明品
実施例番号 ケイ酸マグネシウム粘土 (重量%)	C5 0.0	C6 0.0	C7 0.0	4.0	8.0	12.0	0.0	4.0	8.0	12.0
孔隙率(%)	57.0	61.5	65.9	61.0	61.4	60.3	67.6	65.3	63.8	63.4
$d_{10}$	5.0	6.4	8.0	8.5	9.6	10.8	8.9	9.7	10.5	12.1
$d_{50}$	12.6	15.9	17.6	16.7	16.8	17.1	17.1	17.8	18.2	19.3
$d_{90}$	30.5	31.4	34.1	33.7	30.1	31.3	32.2	34.8	29.5	33.6
$(d_{50} - d_{10})/d_{50}$	0.60	0.60	0.55	0.49	0.43	0.37	0.48	0.46	0.42	0.37
$(d_{90} - d_{10})/d_{50}$	2.02	1.58	1.49	1.51	1.22	1.20	1.36	1.41	1.05	1.11
MPCF = 孔隙率(%)/[ $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$ ]	28	39	44	40	50	50	46	61	57	
CTE、 25~800°C ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	6.2	7.0	7.0	8.6	9.8	11.3	7.8	9.6	11.0	12.1
CTE、 500~900°C ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	13.6	14.6	14.4	15.8	16.9	18.2	15.1	16.7	17.8	18.8
横軸比	0.88	—	0.86	0.85	0.85	0.84	—	—	—	—
軸方向比	0.34	—	0.38	0.39	0.39	0.40	—	—	—	—
ムライト(%)	1.3	—	1.1	0.8	0.5	0	—	—	—	—
スピネル+サファーリン(%)	1.7	—	1.7	1.8	2.2	2.7	—	—	—	—
アルミニナ(%)	0	—	0	0	0	0	—	—	—	—
セル形態	270/16	270/16	270/16	270/16	270/16	270/16	270/16	270/16	270/16	270/16
CFA	0.457	0.457	0.457	0.457	0.457	0.457	0.457	0.457	0.457	0.457
MOR(psi)	333	451	337	509	696	903	227	468	586	731
MOR/CFA(psi)	729	987	738	1114	1522	1977	492	1018	1275	1588

【表6-2】

種類 実施例番号	対照品 C5	対照品 C6	対照品 C7	発明品 4	発明品 5	発明品 6	対照品 C8	発明品 7	発明品 8	発明品 9
$E_{25^\circ\text{C}}$ ( $10^5$ psi)	-	-	3.37	4.42	5.70	6.89	-	-	-	-
$E_{900^\circ\text{C}}$ ( $10^5$ psi)	-	-	3.42	4.38	5.52	6.60	-	-	-	-
$E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$	-	-	1.01	0.99	0.97	0.96	-	-	-	-
$E^\circ_{25^\circ\text{C}}$ ( $10^5$ psi)	-	-	3.98	5.00	6.21	7.37	-	-	-	-
接触時E ( $10^5$ psi)	-	-	3.75	4.72	5.90	7.01	-	-	-	-
接触時温度(°C)	-	-	851	774	692	667	-	-	-	-
微小亀裂ハラメータ、Nb <sup>3</sup>	-	-	0.104	0.074	0.051	0.039	-	-	-	-
MOR/E	-	-	0.100%	0.115%	0.122%	0.131%	-	-	-	-
TSP(°C)	-	-	695	731	720	720	-	-	-	-
TSR=TSP+500(°C)	-	-	1195	1231	1220	1220	-	-	-	-
焼成試料中の金属酸化物の重量/ペーセント										
推定値または平均値	推定値	推定値	平均値	平均値	平均値	平均値	推定値	推定値	推定値	推定値
MgO	-	-	13.18	13.15	13.07	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	34.9	34.9	34.8	34.7	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	49.7	49.6	49.7	49.5	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1.17	1.01	1.04	0.89	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	0.13	0.14	0.14	0.14	-	-	-	-
Li <sub>2</sub> O	0.002	0.002	0.001	0.030	0.054	0.073	0.002	0.027	0.052	0.076
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.22	0.24	0.35	0.48	0.60	0.22	0.34	0.47	0.59
K <sub>2</sub> O	0.012	0.016	0.021	0.022	0.023	0.024	0.025	0.026	0.027	0.028
CaO	0.067	0.067	0.067	0.072	0.073	0.078	0.067	0.071	0.075	0.079
M <sub>2</sub> O合計	0.23	0.24	0.26	0.40	0.56	0.70	0.24	0.40	0.55	0.70
M <sub>2</sub> O+CaO合計	0.30	0.30	0.33	0.47	0.63	0.78	0.31	0.47	0.62	0.78

【表 7 - 1】

表7-1. グラファイト+4重量%ナトリウム含有ケイ酸マグネシウム粘土を用い、かつ、テンブラン孔隙形成剤を用いた実施例

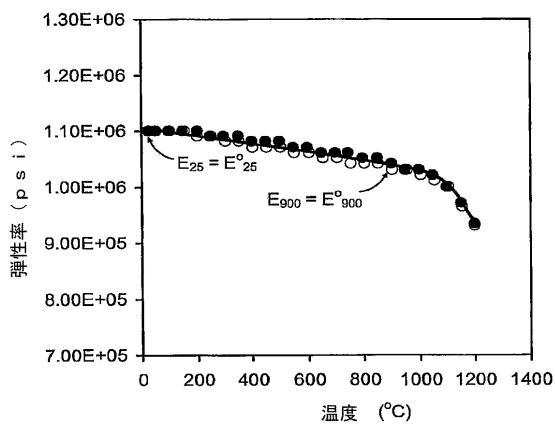
種類	発明品						
実施例番号	10	11	12	13	14	15	16
ケイ酸マグネシウム粘土(重量%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
孔隙率(%)	63.0	64.1	63.2	62.8	64.1	62.0	61.9
$d_{10}$	16.0	11.8	16.4	11.3	9.9	7.8	10.1
$d_{50}$	26.5	23.4	25.9	21.6	20.3	16.2	15.7
$d_{90}$	49.0	41.1	48.0	40.5	40.1	28.8	28.7
$(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$	0.40	0.50	0.37	0.48	0.51	0.52	0.36
$(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$	1.25	1.25	1.22	1.35	1.49	1.29	1.18
MPCF =							
孔隙率(%) / $[ (d_{90} - d_{10}) / d_{50} ]$	51	51	52	46	43	48	52
CTE、25~800°C ( $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ )	14.1	13.1	13.4	12.4	12.0	11.5	10.9
CTE、500~900°C ( $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ )	21.1	20.1	19.1	19.3	19.1	18.7	18.2
横軸比	-	0.78	0.78	-	-	0.82	0.82
軸方向比	-	0.48	0.48	-	-	0.43	0.44
ムライト(%)	-	1.0	0.0	-	-	1.0	1.3
スピネル+サファーリン(%)	-	2.9	3.8	-	-	1.9	1.7
アルミニナ(%)	-	0.0	0.0	-	-	0.0	0.0
セル形態							
CFA	0.457	0.457	0.457	0.457	0.457	0.457	0.457
MOR (psi)	530	514	474	567	535	656	585
MOR / CFA (psi)	1159	1124	1038	1241	1170	1436	1279
						1066	1388

【表7-2】

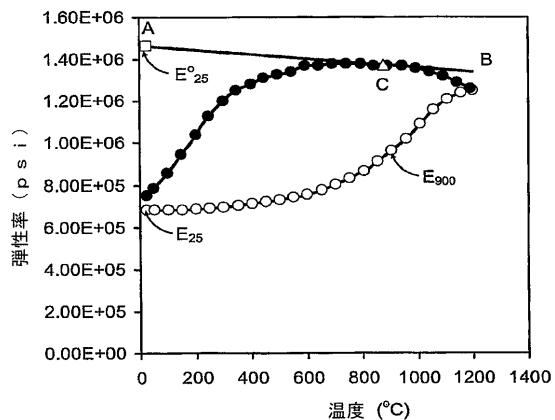
表7-2.

種類	発明品							
実施例番号	10	11	12	13	14	15	16	17
$E_{25^\circ\text{C}}$ ( $10^5$ psi)	3.48	4.02	3.35	4.38	4.55	5.66	4.99	3.72
$E_{90^\circ\text{C}}$ ( $10^5$ psi)	3.31	3.90	3.25	4.25	4.41	5.51	4.92	3.51
$E_{90^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$	0.95	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.99	0.94
$E^\circ_{25^\circ\text{C}}$ ( $10^5$ psi)	3.70	4.30	3.59	4.73	4.92	6.19	5.64	3.86
接触特E ( $10^5$ psi)	3.45	4.05	3.37	4.46	4.65	5.87	5.39	3.64
接触特温度 (°C)	938	784	840	802	765	709	619	781
微小亜鉛ペラメータ、Nb <sup>3</sup>	0.036	0.038	0.041	0.045	0.046	0.052	0.074	0.021
MOR/E	0.152%	0.128%	0.142%	0.130%	0.118%	0.116%	0.117%	0.149%
TSP (°C)	722	637	741	672	617	620	643	533
TSR=	1222	1137	1241	1172	1117	1120	1143	1107
TSR+500 (°C)								1136
焼成試料中の金属酸化物の重量/%、-セント								
推定値または測定値	推定値	推定値	平均値	推定値	推定値	平均値	推定値	推定値
MgO	—	—	—	—	—	13.28	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	35.0	—	—	34.8	—	—
SiO <sub>2</sub>	—	—	49.7	—	—	49.9	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	1.10	—	—	1.10	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	0.16	—	—	0.14	—	—
Li <sub>2</sub> O	0.027	0.027	0.024	0.027	0.027	0.031	0.027	0.027
Na <sub>2</sub> O	0.32	0.32	0.29	0.31	0.33	0.35	0.34	0.34
K <sub>2</sub> O	0.097	0.095	0.100	0.093	0.102	0.093	0.102	0.093
CaO	0.080	0.078	0.074	0.079	0.075	0.075	0.076	0.075
M <sub>2</sub> O合計	0.45	0.45	0.41	0.43	0.45	0.47	0.47	0.46
M <sub>2</sub> O+CaO合計	0.53	0.52	0.49	0.51	0.53	0.55	0.54	0.54

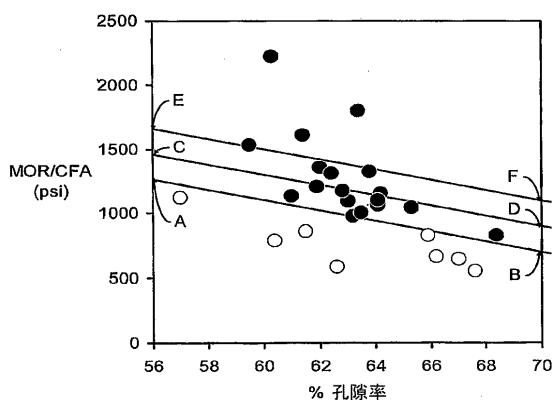
【図1】



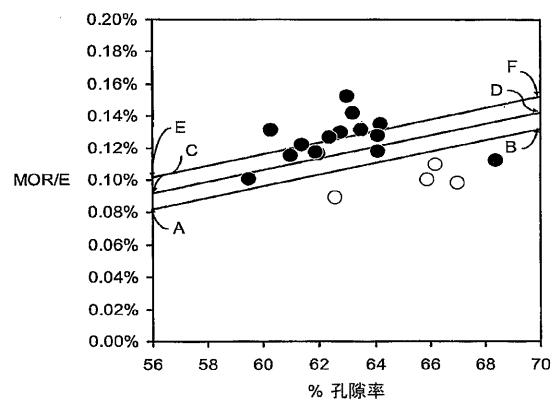
【図2】



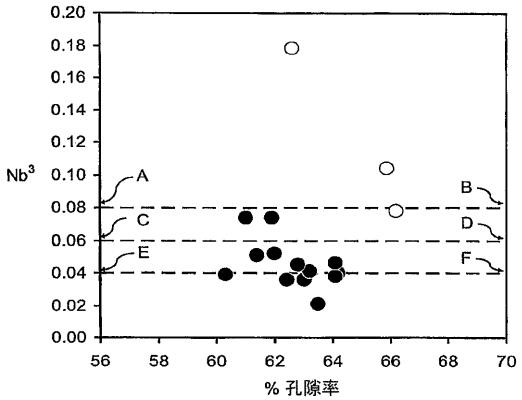
【図3】



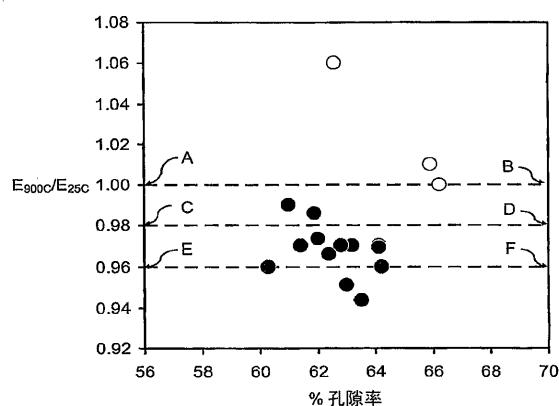
【図4】



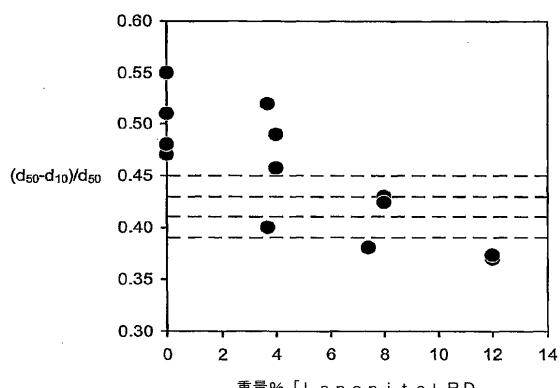
【図6】



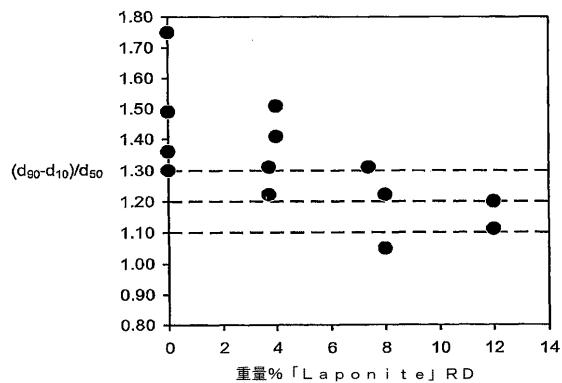
【図5】



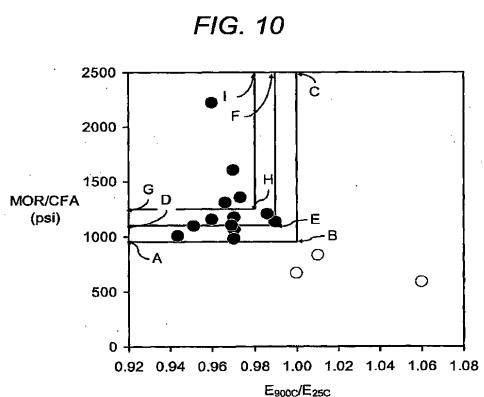
【図7】



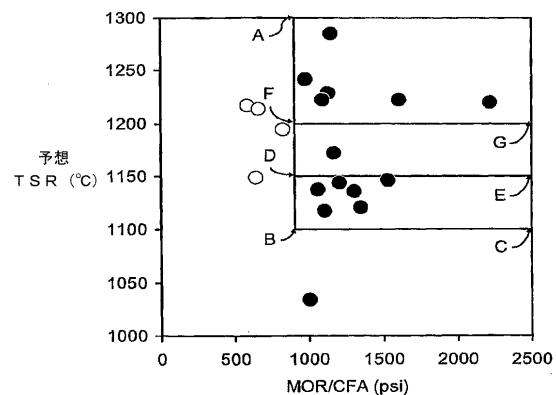
【図 8】



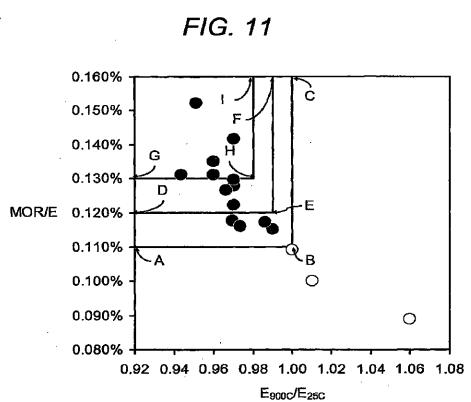
【図 10】



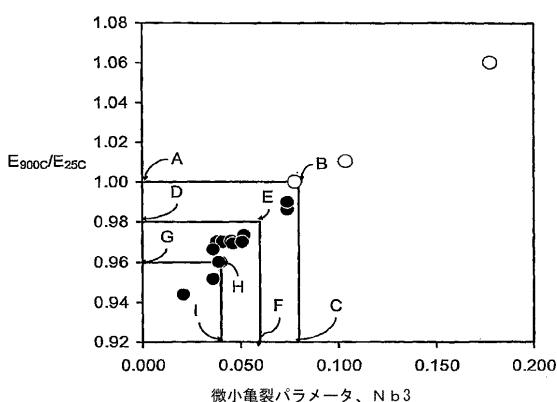
【図 9】



【図 11】



【図 12】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2007/018626
---------------------------------------------------

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/195 C04B38/00		
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) C04B		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/221053 A1 (TOMITA TAKAHIRO [JP] ET AL) 6 October 2005 (2005-10-06) whole document, in particular paragraph 0028 and the examples	1-20
X	JP 58 133810 A (KYOCERA CORP) 9 August 1983 (1983-08-09) abstract	1-20
P, X	WO 2007/064497 A (CORNING INC [US]; BEALL DOUGLAS M [US]; MERKEL GREGORY A [US]; THOMPSON) 7 June 2007 (2007-06-07) examples; tables	1-20
E	WO 2008/005291 A (CORNING INC [US]; BEALL DOUGLAS M [US]; MELSCOET-CHAUVEL ISABELLE M [U] 10 January 2008 (2008-01-10) examples; tables	1-20
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search  12 February 2008		Date of mailing of the international search report  20/02/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Munro, Brian

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2007/018626

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2008/005337 A (CORNING INC [US]; BEALL DOUGLAS M [US]; MELSCOET-CHAUVEL ISABELLE M [U] 10 January 2008 (2008-01-10) examples; tables -----	1-20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2007/018626

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2005221053	A1	06-10-2005	CN EP WO	1956934 A 1736455 A1 2005097703 A1		02-05-2007 27-12-2006 20-10-2005
JP 58133810	A	09-08-1983	JP JP	1746036 C 3025207 B		25-03-1993 05-04-1991
WO 2007064497	A	07-06-2007	US	2007119133 A1		31-05-2007
WO 2008005291	A	10-01-2008	WO	2008005337 A1		10-01-2008
WO 2008005337	A	10-01-2008	WO	2008005291 A1		10-01-2008

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,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,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 チャッタージー,ディリップ ケイ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14626 ロチェスター ウェイランド ウッズ レイン  
118

(72)発明者 フレドルム,ミシェル

フランス国 F-77850 エリスイ リュ ジャンヌ ダルク 13

(72)発明者 マーケル,グレゴリー エイ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング ホワイト バーチ レイン 106  
59

(72)発明者 オグンウミ,スティーヴン ピー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト コンホクトン ロード  
3415

F ターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 BC12 BD01 CA01 CB04 CB06  
4G019 FA12

4G030 AA01 AA02 AA03 AA04 AA07 AA08 AA36 AA37 BA34 CA10  
GA21 GA27

4G169 AA01 AA08 BA13A BA13B DA06 EA19 ED03 ED06