

(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2008-545612  
(P2008-545612A)

(43) 公表日 平成20年12月18日(2008.12.18)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)	
<b>C04B 38/06</b> (2006.01)	C 0 4 B 38/06	D	3 G 0 9 0
<b>C04B 35/46</b> (2006.01)	C 0 4 B 35/46	B	4 D 0 4 8
<b>B01D 53/86</b> (2006.01)	B 0 1 D 53/36	C	4 G 0 3 1
<b>F01N 3/02</b> (2006.01)	F 0 1 N 3/02	3 O 1 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

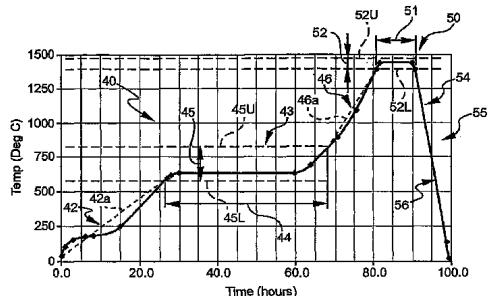
(21) 出願番号	特願2008-514850 (P2008-514850)	(71) 出願人	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント ブ ラザ 1
(86) (22) 出願日	平成18年5月31日 (2006.5.31)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(85) 翻訳文提出日	平成20年1月30日 (2008.1.30)	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/021264	(74) 復代理人	100116540 弁理士 河野 香
(87) 國際公開番号	W02006/130759	(74) 復代理人	100139723 弁理士 樋口 洋
(87) 國際公開日	平成18年12月7日 (2006.12.7)		
(31) 優先権主張番号	60/686,117		
(32) 優先日	平成17年5月31日 (2005.5.31)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】細孔形成剤の組合せを含有するチタン酸アルミニウムセラミック形成バッチ混合物および未焼成体、および同混合物および未焼成体の製造および焼成方法

## (57) 【要約】

アルミナ、チタニア、およびシリカの供給源などの無機バッチ材料と、異なった組成を有する第1および第2の細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せと、有機結合剤と、溶剤とを含有するセラミック形成バッチ混合物。無機バッチ材料を、異なる組成の第1および第2の細孔形成剤を有する細孔形成剤の組合せと混合する工程と、有機結合剤および溶剤を添加する工程と、未焼成体を形成する工程と、未焼成体を焼成する工程とを必要とする、セラミック物品を製造するための方法もまた開示される。異なった組成を有する第1および第2の細孔形成剤の組合せを有する未焼成体が開示され、焼成してチタン酸アルミニウムなどのセラミック物品を製造するためのいくつかの方法も開示される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルミナ、チタニア、およびシリカの供給源を含有する無機バッヂ材料と、  
第1の細孔形成剤および前記第1の細孔形成剤と異なった組成を有する第2の細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せと、  
有機結合剤と、  
溶剤と

を含むことを特徴とする、チタン酸アルミニウムセラミックを形成するチタン酸アルミニウムセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 2】

前記細孔形成剤の組合せが、炭素、スターチ、およびポリマーの群から選択された少なくとも2つを含有することを特徴とする、請求項1に記載のチタン酸アルミニウムセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 3】

前記第1の細孔形成剤がポリマーであり、前記第2の細孔形成剤が黒鉛であることを特徴とする、請求項1に記載のチタン酸アルミニウムセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 4】

前記ポリマーが0.97グラム/cc未満の密度を有することを特徴とする、請求項3に記載のチタン酸アルミニウムセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 5】

前記第1および第2の細孔形成剤が、黒鉛、活性炭素、石油コークス、カーボンブラック、トウモロコシ澱粉、大麦澱粉、豆澱粉、馬鈴薯澱粉、米澱粉、タピオカ澱粉、エンドウ澱粉、サゴヤシ澱粉、小麦澱粉、カンナ澱粉、ポリブチレン、ポリメチルペンテン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、エポキシ、ABS、アクリル樹脂、およびポリエステルからなる細孔形成剤の群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載のチタン酸アルミニウムセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 6】

前記第1の細孔形成剤が澱粉を含み、前記第2の細孔形成剤が黒鉛を含むことを特徴とする、請求項1に記載のチタン酸アルミニウムセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 7】

前記澱粉が、トウモロコシ澱粉、大麦澱粉、豆澱粉、馬鈴薯澱粉、米澱粉、タピオカ澱粉、エンドウ澱粉、サゴヤシ澱粉、小麦澱粉、およびカンナ澱粉からなることを特徴とする、請求項6に記載のチタン酸アルミニウムセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 8】

前記第1の細孔形成剤が馬鈴薯澱粉であり、前記第2の細孔形成剤が黒鉛であることを特徴とする、請求項1に記載のチタン酸アルミニウムセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 9】

前記第1の細孔形成剤が、前記無機バッヂ材料の5~25重量%からなり、前記第2の細孔形成剤が、前記無機バッヂ材料の5~25重量%からなることを特徴とする、請求項1に記載のセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 10】

前記第1の細孔形成剤が、前記無機バッヂ材料の5~15重量%の澱粉からなり、前記第2の細孔形成剤が、前記無機バッヂ材料の5~15重量%の炭素からなることを特徴とする、請求項1に記載のセラミックバッヂ混合物。

## 【請求項 11】

アルミナ、チタニア、およびシリカの供給源を含有する無機バッヂ材料の均質な混合物と、

異なる組成を有する第1の細孔形成剤および第2の細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せと、

有機結合剤と

10

20

30

40

50

を含むチタン酸アルミニウムセラミック形成未焼成体であって、未焼成体に沿って横断する複数のセルチャンネルを形成する複数の連続セル壁を含有することを特徴とする、チタン酸アルミニウムセラミック形成未焼成体。

【請求項 1 2】

無機バッチ材料を、異なる組成の第1の細孔形成剤および第2の細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せと混合してバッチ組成物を形成する工程と、

有機結合剤および溶剤を前記バッチ組成物に添加してさらに混合し、可塑化混合物を形成する工程と、

未焼成体を前記可塑化混合物から形成する工程と、

前記未焼成体を焼成してチタン酸アルミニウムの主相を製造する工程と

10

を含むことを特徴とする、チタン酸アルミニウム含有セラミック物品を製造する方法。

【請求項 1 3】

混合する前記工程が、シリカ、アルミナ、およびチタニアの供給源を混合する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1 2に記載のチタン酸アルミニウム含有セラミック物品を製造する方法。

【請求項 1 4】

焼成する前記工程が、40%より大きい多孔度を示すセラミック物品を製造することを特徴とする、請求項1 2に記載のチタン酸アルミニウム含有セラミック物品を製造する方法。

【請求項 1 5】

混合する前記工程が、炭素、ポリマー、および澱粉からなる群から選択される前記第1および第2の細孔形成剤を混合する工程を含むことを特徴とする、請求項1 2に記載のチタン酸アルミニウム含有セラミック物品を製造する方法。

20

【請求項 1 6】

焼成する前記工程が、酸化物基準で重量%で表された、40~65%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、25~40%のTiO<sub>2</sub>、および3~12%のSiO<sub>2</sub>を含む材料組成を有するセラミック物品を製造することを特徴とする、請求項1 2に記載のチタン酸アルミニウム含有セラミック物品を製造する方法。

【請求項 1 7】

焼成する前記工程が、

30

炉温度を第1の段階において14 / 時間より大きく50 / 時間より小さい第1の平均上昇速度において増加させて前記第1の細孔形成剤を焼尽させる工程と、

前記炉温度を第2の段階において500 より高い下限および900 未満の上限を有する第1の保持領域内に120時間未満にわたり保持して前記第2の細孔形成剤を焼尽させる工程と、

前記炉温度を第3の段階において30 / 時間より大きく80 / 時間より小さい第2の平均上昇速度において増加させる工程と、

前記炉温度を第4の段階においておよび1350 より高い下限および1550 未満の上限を有する第2の保持領域内に少なくとも4時間にわたり保持する工程とをさらに含むことを特徴とする、請求項1 2に記載のチタン酸アルミニウム含有セラミック物品を製造する方法。

40

【請求項 1 8】

焼成する前記工程が、100 / 時間より大きい平均冷却速度において前記下限から少なくとも1000まで冷却する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1 2に記載のチタン酸アルミニウム含有セラミック物品を製造する方法。

【請求項 1 9】

焼成する前記工程が、50%より大きく60%未満の多孔度、好ましくは10 μmより大きく15 μm未満である中央細孔サイズ、RT ~ 800 の間で測定された、10 × 10 × 7 / 未満のCTE、および150 psiより大きいMOR値を有するセラミック物品を製造することを特徴とする、請求項1 2に記載のチタン酸アルミニウム含有セラミック

50

ク物品を製造する方法。

【請求項 2 0】

無機バッチ材料と、第1の細孔形成剤および前記第1の細孔形成剤と異なった組成を有する第2の細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せとを含有する未焼成体を提供する工程と、

炉温度を第1の加熱段階において14 / 時間より大きく50 / 時間より小さい第1の平均上昇速度において増加させて前記第1の細孔形成剤を焼尽させる工程と、

前記炉温度を第2の加熱段階において500 より高い下限および900 未満の上限を有する第1の保持温度領域内に120時間未満にわたり保持して前記第2の細孔形成剤を焼尽させる工程と、

前記炉温度を第3の段階において30 / 時間より大きく80 / 時間より小さい第2の平均上昇速度において増加させる工程と、

前記炉温度を第4の加熱段階においておよび1350 より高い下限および1550 未満の上限を有する第2の保持温度領域内に少なくとも4時間にわたり保持し、そこでチタン酸アルミニウムの主相を有するセラミック物品が形成される工程とを含むことを特徴とする、未焼成体を焼成する方法。

【請求項 2 1】

100 / 時間より大きい平均冷却速度において前記下限から1000 未満まで冷却する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項20に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記第2の加熱段階において前記炉温度を保持する前記工程が100時間未満であることを特徴とする、請求項20に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記第2の加熱段階において前記炉温度を保持する前記工程が80時間未満であることを特徴とする、請求項20に記載の方法。

【請求項 2 4】

チタン酸アルミニウム形成無機バッチ材料と細孔形成剤とを含有する未焼成体を提供する工程と、

1550 未満の上限および1350 より高い下限を有する保持温度範囲内で最高温度まで炉内で加熱してチタン酸アルミニウムの主相を形成する工程と、

100 / 時間より大きい平均冷却速度において前記下限から1000 未満まで急速冷却し、そこでチタン酸アルミニウムの前記主相の分解が最小にされる工程とを含むことを特徴とする、未焼成体を焼成する方法。

【請求項 2 5】

前記細孔形成剤を、第1の細孔形成剤および前記第1の細孔形成剤と異なった組成を有する第2の細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せとして提供する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項24に記載の未焼成体を焼成する方法。

【請求項 2 6】

加熱する前記工程が、炉温度を第1の加熱段階において14 / 時間より大きく50 / 時間より小さい第1の平均上昇速度において増加させて前記第1の細孔形成剤を焼尽させる工程を含むことを特徴とする、請求項24に記載の未焼成体を焼成する方法。

【請求項 2 7】

加熱する前記工程が、前記炉温度を第2の加熱段階において600 より高い下限および900 未満の上限を有する第1の保持温度領域内に120時間未満にわたり保持して前記第2の細孔形成剤を焼尽させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項26に記載の未焼成体を焼成する方法。

【請求項 2 8】

加熱する前記工程が、前記炉温度を第3の段階において30 / 時間より大きく80 / 時間より小さい第2の平均上昇速度において増加させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項27に記載の未焼成体を焼成する方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 2 9】**

無機バッチ材料と少なくとも 1 つの中孔形成剤とを含有する未焼成体を提供する工程と、

第 1 の加熱段階において室温～500 の間で 14 / 時間より大きく 50 / 時間より小さい第 1 の平均上昇速度において 40 時間未満にわたり加熱する工程と、

前記第 1 の段階の後、前記炉温度を第 2 の加熱段階において 500 より高い下限および 900 未満の上限を有する第 1 の保持温度領域内に 40 時間未満にわたり保持する工程と、

前記第 2 の段階の後、前記炉温度を第 3 の加熱段階において約 30 / 時間より大きい第 2 の平均上昇速度において増加させる工程と、

前記炉温度を第 4 の加熱段階において 1350 より高い下限および 1550 未満の上限を有する第 2 の保持温度領域内に、前記未焼成体をセラミックに転化するために十分な時間にわたり保持する工程と

を含むことを特徴とする、未焼成体を焼成する方法。

**【請求項 3 0】**

第 1 の中孔形成剤および前記第 1 の中孔形成剤と異なった組成を有する第 2 の中孔形成剤を含有する中孔形成剤の組合せをさらに含むことを特徴とする、請求項 2 9 に記載の方法。

**【請求項 3 1】**

100 / 時間より大きい平均冷却速度において前記下限から 1000 未満まで冷却する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 2 9 に記載の方法。

**【請求項 3 2】**

前記第 1 の加熱段階において室温～500 の間で加熱する前記工程が 30 時間未満であることを特徴とする、請求項 2 9 に記載の方法。

**【請求項 3 3】**

前記第 1 の加熱段階において室温～500 の間で加熱する前記工程が 20 時間未満であることを特徴とする、請求項 3 2 に記載の方法。

**【請求項 3 4】**

前記第 1 の加熱段階において約 300 ～ 500 の温度範囲内で、加熱速度が約 10 / 時間より大きいことを特徴とする、請求項 2 9 に記載の方法。

**【請求項 3 5】**

前記加熱速度が約 25 / 時間より大きいことを特徴とする、請求項 3 4 に記載の方法。

**【請求項 3 6】**

前記加熱速度が約 50 / 時間より大きいことを特徴とする、請求項 3 4 に記載の方法。

**【請求項 3 7】**

前記加熱速度が約 75 / 時間より大きいことを特徴とする、請求項 3 4 に記載の方法。

**【請求項 3 8】**

前記第 2 の加熱段階においての平均上昇速度が 10 / 時間より大きいことを特徴とする、請求項 2 9 に記載の方法。

**【請求項 3 9】**

前記第 2 の加熱段階において前記炉温度を保持する前記工程が 30 時間未満であることを特徴とする、請求項 2 9 に記載の方法。

**【請求項 4 0】**

前記第 2 の加熱段階において前記炉温度を保持する前記工程が 20 時間未満であることを特徴とする、請求項 3 9 に記載の方法。

**【請求項 4 1】**

前記第 2 の加熱段階において前記炉温度を保持する前記工程が 20 時間未満であり、前

10

20

30

40

50

記第1の保持温度領域が、600より高い下限および800未満の上限を有することを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項42】

前記第3の加熱段階が、約40/時間より大きく約60/時間より小さい第2の平均上昇速度を有することを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項43】

前記第3の加熱段階が、約40/時間より大きく約50/時間より小さい第2の平均上昇速度を有することを特徴とする、請求項42に記載の方法。

【請求項44】

前記炉温度を前記第4の加熱段階において保持する前記工程が少なくとも10時間であることを特徴とする、請求項29に記載の方法。

10

【請求項45】

前記炉温度を前記第4の加熱段階において1420より高い下限および1460未満の上限を有する第2の保持温度領域内に保持する前記工程が少なくとも15時間であることを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項46】

前記第1の平均上昇速度が、第1の保持温度領域内の前記第2の加熱段階の平均加熱速度より大きいことを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項47】

前記第3の加熱段階においての前記第2の平均上昇速度が、前記第2の加熱段階の前記平均加熱速度より大きいことを特徴とする、請求項29に記載の方法。

20

【請求項48】

保持する前記工程が、前記炉温度を1350より高く1550未満の前記第2の保持温度領域内に少なくとも10時間にわたり維持する工程を含むことを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項49】

前記セラミック物品がチタン酸アルミニウムの主相を有するように形成されることを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項50】

前記炉内の酸素濃度を15%超まで80時間未満で増加させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項29に記載の方法。

30

【請求項51】

前記炉内の酸素濃度を15%超まで40時間未満で増加させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項52】

前記炉内の酸素濃度を15%超まで30時間未満で増加させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

40

本願は、「Aluminum Titanate Ceramic Forming Batch Mixtures and Green Bodies Including Pore Former Combinations and Methods of Manufacturing and Firing Same.」と題された2005年5月31日に出願された米国仮特許出願第60/686,117号の利点を主張する。

【技術分野】

【0002】

本発明は、細孔形成剤を含有するチタン酸アルミニウムセラミックバッチ混合物、細孔形成剤を含有するチタン酸アルミニウム未焼成体、チタン酸アルミニウムセラミック体を

50

製造および焼成するための方法に関する。

【背景技術】

【0003】

炭化水素ガス、ガソリン、またはディーゼル燃料などの炭化水素燃料を利用する内部燃焼システムによって放出された排気ガスは、大気の深刻な汚染を引き起こす場合がある。これらの排気ガス中の多くの汚染物質のうちには、炭化水素および酸素含有化合物があり、後者は、酸化窒素 ( $\text{NO}_x$ ) および一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) を含有する。自動車産業は、多年にわたり、自動車エンジン系統からの汚染物質の量を低減しようとしており、触媒コンバータを備えた最初の自動車は、1970年代半ばに導入された。典型的にハニカム体の形のキン青石基材は、一つには、キン青石セラミックの高い耐熱衝撃性のために、自動車の触媒コンバータのための触媒活性成分を担持するための基材として使用するためにこれまで好ましかった。耐熱衝撃性は熱膨張率に反比例している。すなわち、低い熱膨張を有するハニカムは良い耐熱衝撃性を有し、それらの適用において直面した広い温度変動に耐えることができる。

10

【0004】

しかしながら、例えば、特定のディーゼル粒状フィルター適用などの多くの適用において、より高レベルの耐熱衝撃性を有する材料が必要とされることがある。従って、高い耐熱衝撃性およびこれらのより過酷なディーゼル粒状フィルター適用のために適した多孔度、熱膨張率 (CTE)、および破壊係数 (MOR) の組合せを示す材料およびセラミックハニカム物品を開発するためのかなりの試みが今もなされている。特に、チタン酸アルミニウムセラミックは、このような高温適用のためのすぐれた候補として挙がった。このようなチタン酸アルミニウム材料の所望の高い多孔度、概して 40 % 超を達成するために、黒鉛細孔形成剤を無機バッチ材料に添加した。しかしながら、黒鉛の添加によって、製品の亀裂を生じずに黒鉛の焼尽を達成するために非常に長い焼成サイクル (例えば、180 時間を超える) をもたらすことがあるのは望ましくない。さらに、高レベルの黒鉛は、誘電乾燥、すなわち、無機材料から形成された未焼成体を乾燥させるための通常の方法に悪影響を及ぼすので、望ましくない。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

従って、焼成サイクルの長さを低減しておよび / または亀裂した製品を生じずにおよび / または乾燥プロセスを複雑にせずに、チタン酸アルミニウム物品の所望の高い多孔度を達成する方法が、依然として必要とされていることは理解されるはずである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

40

第 1 の態様によって、本発明は、好ましくはアルミナ、チタニア、およびシリカの供給源を含有する無機バッチ材料と、第 1 の細孔形成剤および第 1 の細孔形成剤と異なった組成を有する第 2 の細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せと、有機結合剤と、溶剤とを含む、チタン酸アルミニウムセラミック形成バッチ混合物である。チタン酸アルミニウム形成バッチ混合物中の細孔形成剤の組合せの使用は、焼成計画において、より低い全発熱反応、および / または分離された発熱反応をもたらし、それによって焼成した時に製品が亀裂を生じる傾向を低減すると考えられる。さらに、より低レベルの黒鉛または炭素を使用し、それによって乾燥時の支障を軽減することができる。さらに、細孔形成剤の組合せの使用は、実質的により短い焼成サイクル時間をもたらすことができる。例えば、特定の細孔形成剤の組合せは、180 時間未満、より好ましくは 160 時間未満、より好ましくはさらに 120 時間未満、およびいくつかの実施形態において 100 時間未満、またはさらに 80 時間未満の焼成サイクル時間を可能にした。

【0007】

第 2 の態様によって、本発明は、アルミナ、チタニア、およびシリカの供給源を含有する無機バッチ材料の均質な混合物と、異なる組成を有する第 1 の細孔形成剤および第 2 の

50

細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せと、有機結合剤とを含むチタン酸アルミニウムセラミック形成未焼成体であり、未焼成体は、未焼成体に沿って横断する複数のセルチャンネルを形成する複数の連続壁を含有する。

【0008】

別の広い態様によって、本発明は、チタン酸アルミニウムセラミック物品を製造するための方法である。この方法は、好ましくはシリカ、アルミナ、およびチタニアの供給源を含有する無機バッチ材料を、異なる組成の第1の細孔形成剤および第2の細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せと混合してバッチ組成物を形成する工程と、有機結合剤および溶剤をバッチ組成物に添加してさらに混合し、可塑化混合物を形成する工程と、(好ましくは押出によって)未焼成体を可塑化混合物から形成する工程と、未焼成体を焼成して、チタン酸アルミニウムの主相を有するセラミック物品を製造する工程とを含む。

10

【0009】

本発明のさらに広い態様によって、未焼成体を焼成してセラミック物品を形成するための方法が提供される。焼成方法は好ましくは、アルミナ、チタニア、およびシリカの供給源を含有する無機バッチ材料と、第1の細孔形成剤および第2の細孔形成剤と異なった組成を有する第2の細孔形成剤を含有する細孔形成剤の組合せとを含有する未焼成体を提供する工程と、炉温度を第1の加熱段階において14 / 時間より大きく50 / 時間より小さい第1の平均上昇速度において増加させて第1の細孔形成剤を焼尽させる工程と、炉温度を第2の加熱段階において500 より高い下限および900 未満(より好ましくは600 ~ 800)未満の上限を有する第1の保持温度領域内に120時間未満にわたり好ましくは保持して第2の細孔形成剤を焼尽させる工程と、炉温度を第3の加熱段階において30 / 時間より大きく80 / 時間より小さい第2の平均上昇速度において好ましくは増加させる工程と、炉温度を第4の加熱段階において1350 より高い下限および1550 未満(より好ましくは1420 および1460)の上限を有する第2の保持温度領域内に少なくとも4時間にわたり好ましくは保持する工程とを含む。好ましくは、この後に、1350 より高い(より好ましくは1420 より高い)下限から100 / 時間より大きい平均冷却速度において1000 未満に冷却する工程が行われ、そこでセラミック物品がチタン酸アルミニウムの主相を有するように形成される。

20

【0010】

さらに別の広い態様によって、チタン酸アルミニウム形成無機バッチ材料と細孔形成剤とを含有する未焼成体を提供する工程と、炉内で最高温度まで1550 未満(より好ましくは1460 未満)の上限および1350 より高い(より好ましくは1420 より高い)下限を有する保持温度範囲内で加熱してチタン酸アルミニウムの主相を形成する工程と、100 / 時間より大きい平均冷却速度において下限から1000 未満まで急速冷却し、そこでチタン酸アルミニウムの主相の分解が最小にされる工程とを含む、未焼成体を焼成する方法が提供される。

30

【0011】

本発明の好ましい態様によって、好ましい細孔形成剤の組合せは、炭素(例えば、黒鉛、活性炭素、石油コークス、カーボンブラック等)、澱粉(例えば、トウモロコシ、大麦、豆、馬鈴薯、米、タピオカ、エンドウ、サゴヤシ、小麦、カンナ等)、およびポリマー(例えば、ポリブチレン、ポリメチルペンテン、ポリエチレン(好ましくはビーズ)、ポリプロピレン(好ましくはビーズ)、ポリスチレン、ポリアミド(ナイロン)、エポキシ、ABS、アクリル樹脂、ポリエステル(PET)等)からなる群から選択される。最も好ましくは、第1の細孔形成剤は澱粉(最も好ましくは馬鈴薯澱粉)であり、第2の細孔形成剤は黒鉛である。第1の細孔形成剤は好ましくは、無機バッチ材料の5 ~ 25重量%からなり、第2の細孔形成剤は好ましくは、無機バッチ材料の5 ~ 25重量%からなる。より好ましくは、第1の細孔形成剤は、無機バッチ材料の5 ~ 15重量%の澱粉からなり、第2の細孔形成剤は、無機バッチ材料の5 ~ 15重量%の黒鉛からなる。

40

【0012】

本発明のさらに別の広い態様によって、無機バッチ材料と少なくとも1つの細孔形成剤

50

とを含有する未焼成体を提供する工程と、第1の加熱段階において室温～500の間で14/時間より大きく50/時間より小さい第1の平均上昇速度において40時間未満にわたり加熱する工程と、第1の段階の後、炉温度を第2の加熱段階において500より高い下限および900未満の上限を有する第1の保持温度領域内に40時間未満にわたり保持する工程と、第2の段階の後、炉温度を第3の加熱段階において約30/時間より大きい第2の平均上昇速度において増加させる工程と、炉温度を第4の加熱段階において1350より高い下限および1550未満の上限を有する第2の保持温度領域内に、未焼成体をセラミックに転化するために十分な時間にわたり保持する工程とを含む、未焼成体を焼成する方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0013】

第1の態様によって、本発明は、チタン酸アルミニウム形成未焼成体を製造するために有用なバッチ材料混合物である。特に、このようなバッチ混合物は、未焼成体に形成されて焼成されるとき、比較的高い多孔度、例えば、40%より大きく、より好ましくは40～65%を示すセラミック物品を製造することができる。さらに、このようなバッチは、利用されるとき、非常に短い焼成サイクル時間、すなわち、炉の加熱の開始から冷却サイクルの終わりまで、例えば、180時間未満、160時間未満、またはさらに120時間未満、およびいくつかの実施形態において100時間未満、またはさらに80時間未満で利用する間にチタン酸アルミニウムセラミック物品を製造することができる。有利には、このようなバッチ混合物はまた、焼成する間にセラミック製品の亀裂を生じる傾向を低くすることに寄与することができる。

20

【0014】

より詳細には、本発明の実施形態による本発明のバッチ混合物は、チタン酸アルミニウムセラミック形成組成物を細孔形成剤の組合せと共に、すなわち、2つ以上の異なった細孔形成剤の組合せと共に含有してもよい。本明細書中で用いられるとき、「異なった」は、互いに異なった組成を有することを意味する。本明細書中で用いられるとき「細孔形成剤」は、製造されたセラミック物品が焼成サイクルの終了時にその中に形成された連続細孔（ボイド）を有するのを助けるバッチ添加物である。本発明の好ましい態様によって、細孔形成剤の組合せは、2つ以上の有機材料の混合物として形成される。細孔形成剤の組合せは、焼尽し（分解または酸化し、典型的に転化されてCOまたはCO<sub>2</sub>などのガスを生成する）、焼成計画（サイクル）の間に最終チタン酸アルミニウムセラミック物品中に所望のボイドまたは多孔度、好ましくは開放連続多孔度を残す。細孔形成剤の組合せのこの「焼尽（burning-out）」は、好ましくは、チタン酸アルミニウムの相などの主セラミック相の形成前に起こり、各細孔形成剤は好ましくは、焼成サイクル中の異なった温度範囲において順次に焼尽される。2つ以上の異なった細孔形成剤の使用は、全温度ピークが先行技術の（例えば、黒鉛だけを使用する）単一細孔形成剤組成物と比べた時に低下されるように発熱反応の間をあける。

30

【0015】

例えばチタン酸アルミニウム相を含有する、典型的なセラミック物品20が図1に示される。この物品20は好ましくは粒状フィルターとして構成され、入ってくる排気流に使用時に暴露される入口端部22と、濾過された排気ガスがそれを通って出る出口端部24とを備える。この物品20は、フィルターの長さに沿って延在および横断する複数の入口チャンネル26と、入口チャンネル26と並んでフィルターの長さに沿って同様に延在および横断する複数の流出チャンネル28とを備える。チャンネルの形状は略正方形であり、それらは、その隅に小さな半径またはベベルを有することができる。示されないが、入口および出口チャンネル26、28の各々の断面積は異なっていてもよいこともまた、理解されるはずである。例えば、入口チャンネルの平均入口面積は出口チャンネルの平均出口面積よりも大きくてよい。矩形、三角形、八角形、六角形、円形、または組合せなどの他のチャンネル形状も同様に可能である。交差セル壁30は好ましくは、本発明によって本発明のバッチ混合物組成物を押出ダイを通して押出して、押出された未焼成体を形成

40

50

することによって形成される。押出は好ましい形成方法であるが、形成工程は未焼成体を形成するためのどんな公知の方法を含めてもよいことは理解されるはずである。

【0016】

フィルター物品20内で、各入口26および出口28チャンネルは好ましくは、入口22および出口24端部において適したプラグ32で塞がれる。明快にするために、プラグは出口端部上に示されない。しかしながら、入口チャンネル26は出口端部24において塞がれるが、出口チャンネルは入口端部22において塞がれることは理解されるはずである。図2の拡大図34は入口端部22の一部の上にチェック盤パターンに形成されたプラグ32を示す。プラグは好ましくは適したセラミック材料から製造され、交差壁30の間に半径方向に端から端まで延在してチャンネルの各々の端部を閉じる。プラグを例えれば米国特許第4,557,773号明細書に記載された方法によって形成してもよい。しかしながら、どんな適したプラギング技術を用いてもよい。さらに、必要ならば、スキン38に隣接した部分チャンネル36を両方の端部を塞いで強度を付加してもよい。さらに、上に記載された物品は粒状壁-フローフィルターであるが、本発明のバッチ混合物および焼成および製造方法はまた、非フィルター適用のために、例えば、触媒添加フロースルーフロウ-through基材として有用でありうることは理解されるはずである。

【0017】

発見されたように、本発明の態様による細孔形成剤の組合せは有利には、単一成分細孔形成剤を用いる先行技術のバッチ混合物と比べて、チタン酸アルミニウム形成未焼成体中の細孔形成剤のより急速な焼尽を促進する。より詳しくは、細孔形成剤の特定のタイプおよび好ましい量の組合せは高温ディーゼル粒状フィルター適用のために必要とされた比較的高いレベルの多孔度（例えば、40%を超える）を提供することができるだけでなく、チタン酸アルミニウム物品についてさらにかなり短い焼成サイクル（例えば、180時間未満、160時間未満、またはさらに120時間未満、およびいくつかの実施形態において100時間未満、またはさらに80時間未満）をももたらすことができるが発見された。好ましい実施形態において、黒鉛を焼尽するために必要とされた時間は、細孔形成剤として黒鉛だけを含有する製品と比べて25%、またはさらに50%以上低減される。さらに、細孔形成剤の組合せを含有するこのようなチタン酸アルミニウム組成物は得られたセラミック製品が焼成時に亀裂を生じる傾向全体を低減することができる。特に、多数の、異なった細孔形成剤の使用によって、例えば、図6に示されるように、焼成サイクルの間の時間において発熱反応を分離する。特に、これらの発熱反応は、焼成サイクルの2つの異なった時間において生じる。例えば、図6は、第1の細孔形成剤の焼尽に対応した第1の発熱ピーク60、および第2の細孔形成剤の焼尽に対応した第2の発熱ピーク70を示す。これらのピーク60、70は2つの異なった細孔形成剤を含有する実際の試料で測定され、ここに記載された焼成計画によって焼成される。示されたように、デルタT(ΔT)は、焼成サイクル中の様々な温度(°C)において、予備焼成セラミック部分と細孔形成剤の組合せを含有する未加工部分との間の温度差を表す。従って、本発明は、間隔をあけたピークを生じ、それによって細孔形成剤として100%の黒鉛を用いる先行技術の試料と比べたときにどんな特定温度においても全デルタT(ΔT)を低減することができるが理解されるはずである。したがって、これは、焼成計画をこの領域にわたって加速することができ、焼成時間を短くすることができる。

【0018】

細孔形成剤の組合せに加えて、チタン酸アルミニウムバッチ形成バッチは好ましくは、無機バッチ材料の供給源を含有する。無機バッチ材料の好ましい供給源は、少なくともアルミナおよびチタニアの供給源、最も好ましくはアルミナ、チタニア、およびシリカの供給源を含む。アルミナまたはチタニア供給源のどんな適した形を使用してもよい。最も好ましくは、供給源は、酸化物基準で重量%で表されたとき、40~65%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、25~40%のTiO<sub>2</sub>、および3~12%のSiO<sub>2</sub>からなる材料組成を有する。また、材料組成は好ましくは、アルカリ土類金属酸化物を有していてもよい。好ましいアルカリ土類金属酸化物はSrO、CaO、およびBaOからなる群から選択される。最も好

10

20

30

40

50

ましくは、組成は、SrOとCaOとの組合せを有する。さらに、材料組成はまた、好ましくは、イットリウム、ランタン、またはランタニド系列の構成要素などの希土類金属およびそれらの組合せを有してもよい。最も好ましくは酸化ランタン(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を使用する。

【0019】

バッヂ混合物および未焼成体中で利用される細孔形成剤の組合せは好ましくは、炭素(例えば、黒鉛、活性炭素、石油コークス、カーボンブラック等)、澱粉(例えば、トウモロコシ、大麦、豆、馬鈴薯、米、タピオカ、エンドウ、サゴヤシ、小麦、カンナ等)、およびポリマー(例えば、ポリブチレン、ポリメチルベンテン、ポリエチレン(好ましくはビーズ)、ポリプロピレン(好ましくはビーズ)、ポリスチレン、ポリアミド(ナイロン)、エポキシ、ABS、アクリル樹脂、ポリエステル(PET)等)からなる群から選択された以下の有機細孔形成剤材料の2つ以上を含有する。好ましいポリマーは低い密度を有し、すなわち、好ましくは0.97グラム/cc未満、最も好ましくは0.93グラム/cc未満の密度を有する。

10

【0020】

2つまたはさらに3つの異なった細孔形成剤の組合せなど、これらの細孔形成剤の様々な組合せを本発明によって使用することができる。例えば、ポリマーと黒鉛との組合せ、または澱粉と黒鉛との組合せ、もしくはポリマーと澱粉との組合せを用いてもよい。しかしながら、最も好ましい組合せは、約35~60ミクロンの間の中央粒度を有する第1の細孔形成剤(好ましくは澱粉、例えば馬鈴薯澱粉)と約20~40ミクロンの間の中央粒度を有する第2の細孔形成剤(好ましくは炭素、例えば黒鉛)との組合せを含む。しかしながら、有用であるために、細孔形成材料の組合せは好ましくは、未焼成体からのそれらの焼尽のために、温度および/または時間において分離される発熱反応ピークを示すのがよく、それによってピークデルタT(ΔT)を低下させるのがよいことは理解されるはずである。

20

【0021】

本発明のさらに別の実施形態によって、細孔形成剤の組合せは好ましくは、バッヂ混合物中の無機物の全重量の100%に基づいて過剰添加(super additions)、付加的な重量パーセントとして、第1の細孔形成剤を約5%以上~約25%未満、および第2の細孔形成剤を約5%以上~約25%未満で含有する。最も好ましくは、細孔形成剤の組合せは、第1の細孔形成剤を約5~15%、および第2の細孔形成剤を約5~15%で含む。より好ましくはさらに、細孔形成剤の組合せは、澱粉(好ましくは馬鈴薯澱粉)約5~15%を有する第1の細孔形成剤、および炭素(好ましくは黒鉛)約5~15%を有する第2の細孔形成剤を含有する。この組合せは、すぐれた性質を示し、非常に低い焼成サイクル時間、すなわち、180時間未満、160時間未満、またはさらに120時間未満を示した。例示的な実施形態は、100時間未満、またはさらに80時間未満で焼成された。

30

【0022】

さらに、好ましい澱粉は馬鈴薯澱粉であるが、例えば、より小さい粒度を有する澱粉を用いてもよいことは理解されるはずである。1つの好ましい実施形態において、逐次的に最初に焼尽される第1の細孔形成剤は、逐次的に第2に焼尽される第2の細孔形成剤と比べて中央粒度が比較的大きい。これは、亀裂を生じずに、第2の細孔形成剤を焼尽させるための時間を低下させることができる。特に、本発明の細孔形成剤の組合せを利用するこことによって、180時間未満、より好ましくは160時間未満、より好ましくはさらに120時間未満の全焼成サイクル時間を可能にしながらチタン酸アルミニウム主要相を有するセラミック物品を製造することができる。いくつかの実施形態において、完全焼成サイクルを100時間未満、またはさらに80時間未満、またはさらに70時間未満で行うことができる(例えば図8および9を参照のこと)。

40

【0023】

細孔形成剤の組合せはまた、3つ以上の異なったタイプの細孔形成剤を含有してもよい

50

こともまた、理解されるはずである。例えば、いくつかの実施形態は、第3の細孔形成剤を好ましくは同様に約5%以上および約25%未満の量において含有してもよい。細孔形成剤の上述のパーセンテージは全て、無機バッチ材料の重量の100%に基づいて過剰添加として計算される。

【0024】

本発明の別の態様によって、チタン酸アルミニウムバッチ混合物中で細孔形成剤の組合せを利用することによって、ここに記載された混合物は（未焼成体に形成され焼成されたとき）チタン酸アルミニウムの一次結晶相を特徴とする焼結セラミック物品をもたらし、同様に望ましい物理的性質を示すことが見出された。

【0025】

特に、このように製造されたセラミック物品の物理的性質には、（水銀ポロシメトリーによって測定されたとき）好ましくは40%より大きく、より好ましくは45%～65%の高い多孔度と、好ましくは10μmより大きく、より好ましくは10～20μmの間の物品の中央細孔サイズ（MPS）との組合せが挙げられる。さらに、また、このようなセラミック物品は好ましくは、試料の軸方向（押出方向）に沿ってRT～800の間で測定されたとき約15×10<sup>-7</sup>/未満、およびより好ましくは、RT～800の間で測定されたとき10×10<sup>-7</sup>/未満の熱膨張率（CTE）を示す。さらに、セラミック体は、破壊係数（MOR）によって測定されたとき100psi超、より好ましくは150psi超の比較的高い強度を特徴とするのが好ましい。本発明は、亀裂のないハニカムチタン酸アルミニウムセラミック物品を製造するために特に有用であり、図1および2を参照して示され、記載されたような、粒状物質を排気流から濾過するために有用なチタン酸アルミニウム含有セラミック粒状フィルターを製造するためにさらに特に有用である。

【0026】

ここに記載された本発明のバッチ混合物について、アルミナの適した供給源は、他の原材料の存在しない場合に十分に高い温度に加熱された時に実質的に高純度の酸化アルミニウムを生じる粉末である。このような適したアルミナ供給源には、アルファアルミナ、遷移アルミナ、例えばガンマアルミナまたはローアルミナ、アルミナ水和物、ギブサイト、コランダム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、ベーマイト（AlO(OH)）、疑似ベーマイト、水酸化アルミニウム（Al(OH)<sub>3</sub>）、オキシ水酸化アルミニウム等、およびそれらの混合物などがある。アルミナの供給源の中央粒径は35ミクロン未満であるのが好ましい。

【0027】

適したチタニア供給源はルチル、アナターゼ、または非晶質チタニアである。チタニア供給源の中央粒度は、構造物中の急速に成長する核によって未反応酸化物の閉じ込めを避けるために重要である。したがって、中央粒度は20マイクロメートル未満であるのが好ましい。

【0028】

適したシリカ供給源には、溶融シリカまたはゾル-ゲルシリカ、シリコーン樹脂、低アルミナの実質的にアルカリを含有しないゼオライト、ケイソウシリカ（diatomaceous silica）、カオリンなどの非結晶性シリカ、および石英またはクリストバライトなどの結晶性シリカなどがある。さらに、シリカ形成供給源は、加熱した時に遊離シリカを形成する化合物、例えば、ケイ酸またはケイ素有機金属化合物を含むことができる。シリカ供給源の中央粒度は30マイクロメートル未満であるのが好ましい。

【0029】

ストロンチウムが好ましいアルカリ土類金属酸化物として使用される場合、適したストロンチウム供給源は、炭酸ストロンチウムであり、好ましくは20マイクロメートル未満の中央粒度を有する。バリウムが使用される場合、適した好ましいバリウム供給源は、炭酸バリウム、硫酸バリウム、または過酸化バリウムであり、20マイクロメートル未満の好ましい中央粒度を有する。カルシウムが用いられる場合、カルシウム供給源は、炭酸カルシウムまたはアルミニン酸カルシウムのどちらであってもよく、好ましくは20マイクロ

10

20

30

40

50

メートル未満の中央粒度を有する。

【0030】

希土類が使用される場合、希土類酸化物の適した供給源は、酸化ランタン(  $\text{La}_2\text{O}_3$  )、酸化イットリウム(  $\text{Y}_2\text{O}_3$  )、ランタニド系列のいずれかの酸化物、またはそれらの組合せである。

【0031】

前述の無機バッチ原材料は好ましくは、無機原材料の十分な混合を行うために十分な混合工程において粉末化材料として配合される。細孔形成剤の組合せをこの混合物に同時に、または他のバッチ成分と共にもしくは無機材料が十分に混合された後に添加してもよい。とにかく、細孔形成剤の組合せを無機バッチ材料と十分に混合して無機材料と細孔形成剤の組合せとの均質な、好ましくは粉末化混合物を形成する。

10

【0032】

また、有機結合剤系をバッチ無機材料および細孔形成剤の組合せに添加して二次成形用および一次成形用の両方である押出可能な混合物を形成するのを助ける。本発明において使用するために好ましい多成分有機結合剤系は好ましくはセルロース含有成分の結合剤、界面活性剤成分、および溶剤を含有する。セルロース含有成分は、例えば、メチルセルロース、メチルセルロース誘導体、およびそれらの組合せからなる群から選択された有機セルロースエーテル結合剤成分であってもよい。界面活性剤成分は好ましくはオレイン酸またはタル油である。最後に、溶剤は水であってもよく、最も好ましくはイオン化水であってもよい。しかしながら、この結合剤系は好ましいが、どんな適した有機結合剤系を本発明での使用に用いてもよいことは理解されるはずである。以下の量、無機材料 100 重量部、オレイン酸またはタル油約 0.2 ~ 2.0 重量部、メチルセルロースまたはヒドロキシプロピルメチルセルロース結合剤約 2.5 ~ 6.0 重量部、および水約 10 ~ 30 重量部を含む結合剤系を利用してすぐれた結果が得られた。

20

【0033】

結合剤系の個々の成分をいずれかの適した公知の方法で無機粉末材料と細孔形成剤の組合せとの塊と混合して、無機粉末材料、細孔形成剤の組合せ、および結合剤系の十分な均質な混合物を調製する。このチタン酸アルミニウム形成バッチ混合物は、例えば、好ましくは押出によってセラミック未焼成体に形成されうる。例えば、結合剤系の全ての成分を予め互いに混合してもよく、次に、混合物を、細孔形成剤の組合せと予め混合された粉末化無機材料に添加する。この場合、結合剤系の全部を一度に添加してもよく、または結合剤系の分けられた部分を順次に適した間隔で添加してもよい。あるいは、結合剤系の成分を順次にセラミックバッチ材料に添加してもよく、または結合剤系の 2 つ以上の成分の各々の予め調製された混合物をセラミック粉末材料および細孔形成剤の組合せに添加してもよい。例えば、乾燥成分を最初に、無機バッチ材料および細孔形成剤の組合せの混合物に添加し、その後に、液体成分を添加してもよい。さらに、結合剤系を最初にセラミック粉末材料の一部と混合してもよい。この場合、次にセラミック粉末の残りの部分を、調製された混合物に添加する。いずれの場合にも、結合剤系を、予め決められた部分の無機バッチ粉末および細孔形成剤の組合せと均一に混合して均質なバッチ混合物を形成することが好ましい。結合剤系、セラミック無機材料、および細孔形成剤の組合せの均一な混合はどんな公知の混練方法によって行われてもよい。

30

【0034】

次に、得られた剛性の均一な、均質な、および押出可能なバッチ混合物をさらに可塑化および造形し、あるいは他の方法で未焼成体に形成する。このような造形または成形は、どんな公知の通常のセラミック成形方法、例えば押出、射出成形、スリップキャスチング、遠心キャスチング、圧力キャスチング、プレス成形等によって行われてもよい。触媒担体としてまたは粒状フィルターとして使用するために適した薄壁ハニカム基材の作製のために、スロット押出ダイを通しての押出が最も好ましい。例えば、米国特許第 6,696,132 号明細書には、「Honeycomb With Varying Size and Die For Manufacturing」が記載されている。

40

50

## 【0035】

次に、可塑化された押出可能なバッチ混合物からこのように形成された調製（好ましくは押出された）チタン酸アルミニウムセラミック形成未焼成体を、焼成前に乾燥させるのが好ましい。乾燥は、どんな通常の乾燥方法によって達成されてもよい。例えば、熱空気、電磁エネルギー乾燥（例えば、RFまたはマイクロ波）、真空乾燥、凍結乾燥などの乾燥方法、または組合せを用いてもよい。その後に、乾燥された未焼成体を好適には、焼成されたセラミック体を生じるために十分な時間、十分な最高温度に加熱することによって（以下により詳細に説明するように）焼成する。チタン酸アルミニウムは、上に記載された本発明のバッチ混合物から製造された未焼成体を焼成する結果として形成された一次結晶相である。

10

## 【0036】

焼成条件は、バッチの特定の組成、未焼成体のサイズ、および装置の性質などの作業条件に応じて変えられてもよい。しかしながら、未焼成体のための炉温度（）対焼成経過時間（時間）を示す好ましい焼成条件計画を図3、および7～9に示す。特に、これらの計画40、40a～40jは、ここに記載された細孔形成剤、好ましくは細孔形成剤の組合せを焼尽するために望ましい、およびここに記載されたバッチ混合物を利用する時にチタン酸アルミニウム相を製造するために望ましい段階を示す。特に、未焼成体は、好ましくは、1550未満の上限および1350より高い下限、およびいくつかの実施形態において1460未満の上限および1420より高い下限を有する温度範囲において最高温度（サイクルの最高温度）まで炉内で加熱され、好ましくは4時間超にわたり、より好ましくは4～30時間、およびより好ましくはさらに6～20時間、この温度範囲に保持されるのが好ましい。焼成する間に、主セラミック結晶相がセラミック物品に形成されるが、それは上に記載されたバッチについてはチタン酸アルミニウムからなる。

20

## 【0037】

図3および7にさらに示されるように、焼成サイクルの間、炉温度は、予め決められた時間および温度焼成計画40、40a～40dによって上昇される。特に、未焼成体を焼成する好ましい方法は、チタン酸アルミニウム形成無機バッチ材料と、少なくとも1つの細孔形成剤および最も好ましくはここに記載された細孔形成剤の組合せとを含有する未焼成体を提供する工程と、次に、焼成計画40または40a～40dによって未焼成体を焼成する工程とを含む。

30

## 【0038】

焼成計画は図3を参照して説明され、好ましくは、以下に詳述するように、4つの加熱段階42、43、46および50、好ましくはその後に、冷却段階55を有する。この説明は、図7に示されたそれらの焼成計画にも同様に当てはまるが、明快にするために数字を省く。方法を実施するために用いられた炉は好ましくは、約1500のピーク焼成温度および入力が21%未満のO<sub>2</sub>に制御される酸素制御環境の可能な通常の酸素制御炉である。ここに記載された本発明の焼成サイクルは単一または多数のどちらかの細孔形成剤を有する未焼成体を自然に焼成するために適用可能であることは理解されるはずである。

## 【0039】

本発明の第1の態様によって、炉温度を14/時間より大きい第1の平均上昇速度（点線42aによって示される）において第1の加熱段階42において増加させて第1の細孔形成剤を焼尽させる。より狭く、第1の平均上昇速度は14～50/時間であってもよい。第1の段階42において非常にゆっくりとなると長い焼成サイクル時間をもたらす場合があるが、他方、非常に速くなると亀裂を生じた製品をもたらす場合がある。平均上昇速度（ARR）が測定され、ここで以下のように定義される。

40

## 【0040】

$$ARR = (T_b - T_e) / (t_b - t_e)$$

上式中、

T<sub>b</sub>は加熱サイクルのその段階の始まりの初期炉温度であり、

50

T<sub>e</sub>は加熱サイクルのその段階の終了時の炉温度であり、

$t_b$  は加熱サイクルのその段階の開始時の時間であり、  
 $t_e$  は加熱サイクルのその段階の終了時の時間である。

【0041】

第1の段階42に関連して、段階の始まりの温度  $T_b$  は室温(25)であるが、加熱段階の終了時の温度  $T_e$  は第2の加熱段階43の下端45Lの温度において測定される。第1の段階の始まりの時間  $t_b$  はゼロ時間であるが、第1の段階42の終了時の時間  $t_e$  は、第2の加熱段階43の下端45Lの温度が達せられる時間である。

【0042】

次に、炉温度は好ましくは、500より高い下方領域温度45Lおよび900未満の上方領域温度45Uを有する、より好ましくは600より高く800未満の保持温度範囲内の第1の保持温度領域45内の第2の加熱段階43内に保持される。炉を120時間未満、より好ましくは100時間未満、より好ましくはさらに60時間未満、最も好ましくは40時間未満の保持時間44( $t_b - t_e$ )にわたりこの第1の保持温度領域45内に保持して、第2の細孔形成剤を実質的に焼尽させる。1つの好ましい実施形態において、保持時間は、第2の細孔形成剤を実質的に焼尽させるために20時間未満である。最も好ましくは、保持時間は10~100時間であり、より好ましくはさらに、10~60時間、最も好ましくは10~40時間である。第2の加熱段階43内で、炉温度は好ましくは実質的に一定に保持される。しかしながら、温度が保持時間44の間、第1の保持温度領域45内のままであることを条件に、炉温度はまた、同様に、領域内でわずかに増加するように制御されてもよいことは理解されるはずである(図7の40dを参照のこと)。

10

20

30

40

50

【0043】

第2の加熱段階43の終了時に、細孔形成剤の組合せがそれから実質的に焼尽された未焼成体は、第3の加熱段階46を実施される。この段階46内で、炉温度は、30/時間より大きく80/時間未満、30~60/時間、またはさらに40~60/時間の上に定義された第2の平均上昇速度(ARR)において急速に増加される。また、第3の段階46において非常にゆっくりと上昇することによって、焼成時間を長くする場合があるが、非常に速く上昇することによって、製品に亀裂を生じる場合がある。(点線46aによって示される)第3の加熱段階46のARRを、温度が上限45Uを超える時間  $t_b$  から炉温度が第4の加熱段階50の下限52Lの温度に等しい時間  $t_e$  まで測定する。

【0044】

第4の加熱段階50において、炉の温度は好ましくは、1350より高い下限温度52Lおよび1550未満の上限温度52Uを有する、より好ましくは1420より高く1460未満の第2の保持温度領域52内に保持される。炉温度は、少なくとも4時間、より好ましくは4~20時間、およびより好ましくはさらに6~15時間、および最も好ましくは7~13時間の保持時間51にわたり、限度52L、52Uの間に保持される。保持時間51は、炉温度が最初に下限52Lに達する時間から炉温度が第4の加熱段階50の終わりにふたたび下限52Lに達する時間まで測定される。また、この保持内、温度は少なくとも4時間、保持温度範囲内にある限り、増加、減少、または実質的に一定のままあってもよい。

【0045】

第4の加熱段階50が終了してチタン酸アルミニウムの主相がセラミック物品に形成された後、炉温度は好ましくは、冷却段階55においてセラミック物品の冷却を実施するために低下される。ここに定義されたように、冷却は、最高温度の最終保持の後に続き、好ましくは第4の加熱段階50の下限52Lから始まる第1の冷却段階54において行われ、100/時間より大きい、より好ましくは120/時間より大きい平均冷却速度において1000未満の温度まで冷却する。最も好ましくは、冷却速度は下限52L~1000の間で100~160/時間である。平均冷却速度は前に記載されたように測定され、そこで開始温度  $T_b$  は下限52Lの温度であり、最終温度  $T_e$  は1000であり、開始時間  $t_b$  は下限52Lが保持時間51の終わりに達せられる時間であり、最終時

間  $t_e$  は 1000 が冷却段階 55 の間に達せられる時間である。1000 未満の炉温度を達成した後、炉温度は、必要ならば、室温に達するまで第 2 の冷却段階 56 において同じかまたはより遅い速度で、例えば、100 / 時間未満で下降されてもよい。実際に、冷却速度は負数である。しかしながら、明快にするために、それは、負の加熱速度ではなく、正の冷却速度として表わされる。

【0046】

特に、広い適用可能性を有する本発明の態様によって、最高温度においての第 2 の保持から、すなわち、第 4 の加熱段階 50 から 100 / 時間より大きい冷却速度において急速冷却することによって、予め形成されたチタン酸アルミニウム相の分解をかなり低減することが発見された。したがって、チタン酸アルミニウムのより高いパーセンテージがセラミック物品内に保持される。チタン酸アルミニウムは 1400 ~ 1000 において不安定であり、従って、最高温度に保持する間にチタン酸アルミニウム相が形成されると、その不安定な温度範囲においてできる限り少ない時間をつかうことが望ましいことが本願発明者によって確認された。有利には、より低い CTE は、特にこのような冷却が 1000 未満まで行われる時にこの温度領域にわたる速い冷却によって達成することができる。さらに、チタン酸アルミニウム相の分解は 1000 の温度未満で動力学的に制限されることが発見された。従って、必要ならば、その温度未満で、より遅い冷却が行われてもよい。

10

【0047】

前に示されたように、ここに記載されたバッチ混合物の主な有用性は、触媒担体として有用な高強度チタン酸アルミニウム含有ハニカム物品および／またはディーゼル粒状フィルター（同様に触媒を含有してもよい）を作製するための有用性である。図 3 の加熱サイクルの様々な段階の加熱速度を図 4 に示す。見ることができるように、加熱速度は第 1 の段階 42 において正であり、第 2 の段階 43 においてゼロまたはゼロ付近であり、第 3 の段階 46 において正であり、第 4 の段階 50 においてゼロ付近であり、冷却段階 55 において負（冷却）である。

20

【0048】

好ましい実施形態において、入力酸素レベルもまた、焼成サイクルの間に制御される。酸素率の制御を用いて細孔形成剤の組合せの焼尽率をさらに制御することができる。例えば、入力酸素レベルは、第 1 の加熱段階 42 の間に 10 % 未満（好ましくは約 6 %）の初期低レベルに保持されてもよく、次に好ましくは、第 1 の保持 43 の間、約 15 % 未満（公称で好ましくは約 10 %）の第 2 のレベルに増加されてもよく、次にさらに好ましくは、残りの段階 46、50、54、56 の間、約 30 % 未満（公称で好ましい約 20 %）の第 3 のレベルまで増加されてもよい。従って、酸素率は、発熱ピーク条件の制御を助けるために焼成サイクルの間、増加されるのが好ましいことは理解されるはずである。

30

【0049】

有利には、本発明のバッチ混合物および本発明の焼成計画を利用することによって、バッチ混合物中に単一成分細孔形成剤を用いる時よりもずっと短い時間でセラミック物品の焼成を行うことができる。唯一の細孔形成剤がポリエチレンビーズである、65 番の比較例、および唯一の細孔形成剤が 30 % の黒鉛である、75 番の実施例を参照のこと。各場合において、比較例の焼成時間は 180 時間を超えている。本発明は、180 時間未満、より好ましくは 160 時間未満、より好ましくはさらに 120 時間未満の焼成時間を可能にする。いくつかの実施形態において、焼成時間は 100 時間未満（40c を参照）、またはさらに 80 時間未満（40d ~ j を参照）である。

40

【0050】

本発明の別の広い態様において、さらに別の例示的な焼成サイクルは、図 8 および 9 を参照して説明される。特に、これらの速い焼成サイクルは、図 9 に対して詳細に説明される。しかしながら、この説明は図 8 の実施形態に等しく適用され、それらの全てが、チタン酸アルミニウムセラミック物品などのセラミック物品を焼成するための有用な焼成サイクルであることは理解されるはずである。しかしながら、このような焼成サイクルは、キ

50

ン青石含有セラミック物品など、他のセラミック物品も焼成するために有用である場合があることは理解されるはずである。したがって、本発明のさらに別の実施形態によるこのような焼成サイクルは、第1の加熱段階42において炉温度を室温( RT ) ~ 500 の間で14 / 時間より大きい第1の平均上昇速度( 点線42aによって示される )において増加させて第1の細孔形成剤を実質的に焼尽させるかまたは少なくともそれを炭素に転化する工程を含む。最も好ましくは、第1の平均上昇速度は、14 / 時間 ~ 50 / 時間の間である。特定の実施形態によって、約300 ~ 500 の間の領域の上昇速度は約10 / 時間より大きく、または25 / 時間より大きく、またはさらに50 / 時間より大きく、いくつかの実施形態において約75 / 時間より大きい( 40h を参照 )。平均上昇速度( ARR )は上に定義されたように測定される。

10

## 【 0051 】

次に、炉温度は好ましくは、500 より高い下方領域温度45L および 900 未満の上方領域温度45U を有する、より好ましくは600 より高く800 未満の保持温度範囲内の第1の保持温度領域45 内の第2の加熱段階43 内に保持される。炉は、第2の細孔形成剤を実質的に焼尽させるために、40時間未満、またはさらに30時間未満、またはさらに20時間未満の保持時間44 の間、この第1の保持温度領域45 内に保持される。1つの好ましい実施形態において、保持時間は、第2の細孔形成剤を焼尽させるために、15時間未満である。細孔形成剤の塊のいくつかの小部分( 例えば、< 10 % )を900 より高い温度で除去することができる。これらの実施形態によって、保持時間は10 ~ 40 時間、またはさらに最低10 ~ 30 時間である。第2の加熱段階43 内で、炉温度は実質的に一定に保持されるかまたは例えば、10 / 時間より大きい、またはさらに15 / 時間より大きい平均上昇速度において領域内でわずかに増加するように制御されてもよい。いくつかの実施形態において、上昇速度は、600 ~ 800 の間で約20 / 時間以上である。

20

## 【 0052 】

第2の加熱段階43 の終了時に、細孔形成剤の組合せがそれから実質的に焼尽された未焼成体は、第3の加熱段階46 を実施される。この段階46 内で、炉温度は、約30 / 時間以上、またはさらに約40 / 時間以上の上に定義された第2の平均上昇速度( ARR )において、第2の段階43 に比べて、より急速に増加される。例示的な実施形態によって、第2の平均上昇速度は約40 / 時間以上で約60 / 時間以下、またはさらに約40 / 時間以上および50 / 時間以下である。( 点線46aによって示される ) 第3の加熱段階46 のARR は、温度が上限45U を超える時間から炉温度が第4の加熱段階50 の下限52L の温度に等しい時間まで測定される。

30

## 【 0053 】

第4の加熱段階50において、炉の温度は好ましくは、チタン酸アルミニウム相などの所望のセラミック相を形成するために十分な時間にわたり、1350 より高い下限温度52L および1550 未満の上限温度52U を有する第2の保持温度領域52 内に保持される。特定の例示的な実施形態によって、炉温度は1400 より高く1460 未満に保持される。炉温度は、少なくとも10時間の保持時間51 にわたり、限度52L 、52U の間に保持されるのが好ましい場合がある。適切なセラミック相の形成および短い焼成サイクルを確実にするために、保持は12 ~ 20 時間であってもよい。保持時間51 は、炉温度が最初に下限52L に達する時間から炉温度が第4の加熱段階50 の終わりにふたたび下限52L に達する時間まで測定される。また、この保持内で、温度は、相形成のための所望の時間にわたり保持温度範囲内にある限り、増加、減少、または実質的に一定のままであってもよい。また、これらのサイクルは、単一細孔形成剤だけを含有するバッチから形成された未焼成体物品を焼成するために用いられてもよい。

40

## 【 0054 】

加熱段階の間、炉内の酸素濃度は好ましくは、焼成サイクルの初期段階において比較的低くなるように制御される。この方法は好ましくは、炉内の酸素濃度を15 % 超まで80 時間未満で増加させる工程を含む。いくつかの実施形態において、酸素濃度入力は、40

50

時間未満で 15 % より大きく、またはさらに、30 時間未満で 15 % より大きくなるように制御される（図 10 を参照）。酸素は、第 1 の段階 42 において、より低いレベルに保持されてもよく、次に第 2 の段階 43 および第 3 の段階 46 内で増加され、第 4 の段階において一定に保持されるかまたは低減される。

#### 【0055】

第 4 の加熱段階 50 が終了して好ましくはチタン酸アルミニウムの主相がセラミック物品に形成された後、炉温度は好ましくは、冷却段階 55 においてセラミック物品の冷却を実施するために低下される。ここに定義されたように、冷却は、最高温度の最終保持の後に続き、100 / 時間より大きく、120 / 時間より大きく、またはさらに 140 / 時間より大きい平均冷却速度において 1000 未満の温度まで冷却する。最も好ましくは、冷却速度は下限 52 L ~ 1000 の間で 100 ~ 160 / 時間である。平均冷却速度は前に記載されたように測定される。1000 未満の炉温度を達成した後、炉温度は、必要ならば、室温に達するまで上に記載された同じ速度かまたはより遅い速度で、例えば、100 / 時間未満で下降されてもよい。実際に、冷却速度は負数である。しかしながら、明快にするために、それは、負の加熱速度ではなく、正の冷却速度として表わされる。

10

#### 【0056】

本発明の原理の態様をさらに示すために、本発明を利用して形成されたセラミック物品の多数の実施例が記載される。しかしながら、実施例は例示目的のためにだけ示され、本発明はそれらに限定されないが、本発明の範囲から逸脱することなく本発明において様々な改良及び変更ができるることは理解されるはずである。

20

#### 【実施例】

#### 【0057】

##### 実施例 1

その一次結晶相としてチタン酸アルミニウムを有するセラミック物品の形成のために適した無機粉末バッチ混合物は、実施例 A ~ H として表 I I に記載される。実施例の組成 A ~ H の各々は、表 I I に記載された明示された無機混合物の無機成分を配合し一緒にドライブレンドすることによって調製された。これらの混合物に表 I に明示された細孔形成剤の組合せの量を添加した。さらに、表 I I に記載された有機結合剤系を各々に添加し、この中間混合物をその後、溶剤として脱イオン水とさらに混合して可塑化セラミックバッチ混合物を形成した。以下の表 I および I I に示された結合剤系成分および細孔形成剤の組合せは、全無機物の 100 % に基づいて重量 % で記載される。

30

#### 【0058】

表 I I は、実施例に利用された実際の原材料、各々のために用いられた結合剤系、および最終セラミック物品の好ましい材料組成中の成分の酸化物の重量を記載する。様々な可塑化混合物の各々は、300 セル / in<sup>2</sup> (46.5 セル / cm<sup>2</sup>) および厚さ 12 ミル (0.305 mm) のセル壁を有するハニカム物品を形成するために適した条件下で、押出ダイを通して押出された。

40

#### 【0059】

バッチ混合組成物の各々から形成された（押出された）セラミックハニカム未焼成体を十分に乾燥させて、存在する可能性のある一切の水または液体相を除去した。その後、それらに焼成サイクルを実施して（上を参照のこと）有機結合剤系、細孔形成剤の組合せを除去し、ハニカムを焼結してセラミック物品を形成した。具体的に、各タイプの基材の未焼成体を、一次チタン酸アルミニウム結晶相を有するセラミック体を形成するために適した上に記載された好ましい焼成条件によって焼成した。

#### 【0060】

以下の表 I はさらに、これらの本発明のバッチ混合物および未焼成体から製造されたセラミック物品の選択された性質を記載する。製造されたセラミック体の各々に含まれる性質には、4 点負荷によって測定された、300 / 12 セラミック製品の psi 単位の破壊係数 (M O R) 強度、膨張計測によって測定された時の R T ~ 800 の温度範囲におい

50

てのセラミック製品の熱膨張率(CTE)( $\times 10^{-7}/\text{°C}$ )、%単位の容積パーセント開放多孔度、およびHgポロシメトリーによって測定された時の $\mu\text{m}$ 単位の中央細孔サイズ(MPS)がある。

【表1】

表I-チタン酸アルミニウムバッヂ混合物の実施例

実施例 #	AT バッヂ	細孔形成剤 1	細孔形成剤2	細孔 形成剤3	多孔度 (%)	MPS ( $\mu\text{m}$ )	CTE ( $10^{-7}/\text{°C}$ ) @RT- 800°C	MOR (psi)
1	A	5% 黒鉛	5% PEビーズ	----	41.5	11.9	-0.2	----
2	A	5% 黒鉛	10% PEビーズ	----	48.8	13.7	2.0	----
3	A	10% 黒鉛	10% PEビーズ	----	50.2	14.1	3.4	----
4	A	20% 黒鉛	20% PEビーズ	----	61.1	18.5	9.8	----
5	E	10% 黒鉛	12.5% PEビーズ	----	54.6	16.0	5.1	----
6	B	10% 黒鉛	10% PEビーズ	----	50.9	15.2	2.6	184
7	A	10% 黒鉛	10% PPビーズ	----	50.1	15.7	2.7	192
8	A	10% 黒鉛	12.5% PPビーズ	----	51.8	12.8	6.8	224
9	B	12.5% 黒鉛	15% トウモロコシ澱粉	----	54.1	15.3	4.8	161
10	B	15% 黒鉛	15% トウモロコシ澱粉	----	53.6	15.5	4.6	155
11	A	10% 黒鉛	5% 馬鈴薯澱粉	----	46.2	14.7	0.9	265
12	A	10% 黒鉛	10% 馬鈴薯澱粉	----	54.3	18.1	3.1	166
13	A	10% 黒鉛	10% 馬鈴薯澱粉	----	51.8	17.3	2.7	215
14	C	10% 黒鉛	5% 馬鈴薯澱粉	----	44.2	14.6	2.3	285
15	C	10% 黒鉛	15% 馬鈴薯澱粉	----	55.3	18.7	3.3	179
16	D	15% 黒鉛	10% 馬鈴薯澱粉	----	51.2	18.1	2.1	194
17	A	20% 黒鉛	5% 馬鈴薯澱粉	----	47.0	14.9	2.2	231
18	C	20% 黒鉛	15% 馬鈴薯澱粉	----	55.4	19.8	5.3	183
19	D	10% 黒鉛	10% 馬鈴薯澱粉	----	48.8	18.2	1.8	221
20	D	15% 黒鉛	5% 馬鈴薯澱粉	----	53.0	18.5	3.3	165
21	D	15% 黒鉛	15% 馬鈴薯澱粉	----	54.0	12.9	3.2	153
22	D	20% 黒鉛	10% 馬鈴薯澱粉	----	55.0	18.6	3.2	165
23	A	15% 黒鉛	10% 馬鈴薯澱粉	----	53.0	17.2	1.9	181
24	C	15% 黒鉛	10% 馬鈴薯澱粉	----	53.2	18.0	3.4	198
25	A	20% 黒鉛	5% 馬鈴薯澱粉	----	49.2	12.7	4.1	249
26	A	15% 黒鉛	15% 馬鈴薯澱粉	----	54.8	19.2	4.1	137
27	A	12.5% 黒鉛	12.5% 馬鈴薯澱粉	----	54.0	18.4	3.1	169
28	A	12.5% 黒鉛	10% 馬鈴薯澱粉	----	51.4	17.3	2.6	208
29	A	10% 黒鉛	10% トウモロコシ澱粉	----	49.9	13.4	6.0	240
30	A	5% 黒鉛	20% 馬鈴薯澱粉	----	57.1	21.1	3.76	133
31	A	10% 黒鉛	12.5% カンナスター	----	51.5	19.4	1.9	180
32	A	10% 黒鉛	12.5% サゴスター	----	53.0	18.2	3.6	173
33	A	10% 黒鉛	12.5% 馬鈴薯澱粉	----	51.5	17.0	7.4	219
34	A	10% 黒鉛	10% 緑豆(green bean)澱粉	----	54.0	16.0	2.9	220
35	A	10% 黒鉛	8% 緑豆澱粉	----	52.3	14.5	3.1	248
36	A	10% 黒鉛	12.5% トウモロコシ澱粉	----	50.6	15.1	5.3	179
37	A	10% 黒鉛	15% トウモロコシ澱粉	----	50.1	15.2	6.4	173
38	A	8% 黒鉛	10% 馬鈴薯澱粉	----	53.2	17.0	2.7	194
39	A	10% 黒鉛	8% 馬鈴薯澱粉	----	52.2	16.3	1.4	210
40	A	10% 黒鉛	7% 馬鈴薯澱粉	----	51.2	16.7	2.5	223
41	A	8% 黒鉛	8% 馬鈴薯澱粉	----	50.4	17.1	1.7	224
42	A	5% 黒鉛	5% 馬鈴薯澱粉	5% トウモロコシ澱粉	51.5	15.1	2.0	235
43	A	10% 黒鉛	5% 馬鈴薯澱粉	5% トウモロコシ澱粉	51.8	16.2	2.3	168

10

20

30

40

50

## 【表2】

表 I I 一実施例のバッチ

実施例のバッチ	A	B	C	D	E
無機物					
アルミナ (A10)	46.57	42.21	46.57	46.57	49.67
アルミナ (CP5)	0.0	7.72	0.0	0.0	0.0
$\text{Al(OH)}_3$	3.71	0.0	3.71	3.71	0.0
チタニアTi-高純度	29.95	30.16	29.95	29.95	30.33
シリカ (セラシル (Cerasil) 300)	10.19	10.26	7.64	8.92	10.31
シリカ樹脂	0.0	0.0	8.49	4.25	0.0
$\text{SrCO}_3$	8.0	8.06	8.0	8.00	8.10
$\text{CaCO}_3$	1.38	1.39	1.38	1.38	1.39
$\text{La}_2\text{O}_3$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
有機結合剤系					
メチルセルロース	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
タル油	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
溶剤 (水)	15	17	12	21	15
酸化物の重量%					
$\text{Al}_2\text{O}_3$	51.12	51.13	51.11	51.11	51.19
$\text{TiO}_2$	31.33	31.33	31.34	31.33	31.29
$\text{SiO}_2$	10.65	10.64	10.65	10.66	10.62
$\text{SrO}$	5.87	5.87	5.87	5.87	5.87
$\text{CaO}$	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
$\text{La}_2\text{O}_3$	0.2	0.20	0.2	0.20	0.2
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

## 【0061】

上の表 I および I I は、本発明の態様によって製造されたチタン酸アルミニウムセラミックバッチ混合物およびセラミック物品のいくつかの実施例についての典型的なバッチ成分、有機結合剤系、細孔形成剤の組合せ、および様々な物理的性質を示す。本発明によるセラミック物品の各々は、焼成されたとき、主セラミック相、好ましくはチタン酸アルミニウムの相、最も好ましくはチタン酸アルミニウム相を少なくとも 50%、より好ましくは少なくとも 60% 含有する相を含む。

## 【0062】

上の実施例の各々は、酸化物の重量%基準で表わされるとき、40~65%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、25~40%の  $\text{TiO}_2$ 、および 3~12% の  $\text{SiO}_2$  の好ましい均質な材料組成を含有し、より好ましくはさらに、組成は、45~55%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、27~35%の  $\text{TiO}_2$ 、および 8~12% の  $\text{SiO}_2$  を含有する。さらに、また、組成は好ましくは、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ などのアルカリ土類金属酸化物または組合せ 2~10% を有する。

10

20

30

40

50

最も好ましい実施形態において、組成は、SrOとCaOとの組合せを有する。実施例から見ることができるように、組成は好ましくは、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの希土類酸化物の少量（好ましくは0.01～2%）を含有するか、またはランタニド系列の酸化物を場合により用いてよい。

【0063】

上に記載された各実施例はまた、ポロシメーターを用いることによって水銀圧入式ポロシメトリーによって測定されたとき、40%より大きく、より好ましくは40%より大きく65%未満の連続セル壁の多孔度を示す。しかしながら、多くの実施形態には、45%より大きく60%未満の多孔度、またはさらに50%より大きく、またはさらに50～60%、多くは50～55%の間が含まれる。

10

【0064】

本発明の別の態様によって、製造されたチタン酸アルミニウムセラミック物品は、好ましくは10μmより大きい、またはさらに10～25μm、またはさらに12～20μm、およびいくつかの実施形態において15～19μmの間である中央細孔サイズを有するものが好ましい。

【0065】

さらに、本発明によるチタン酸アルミニウムセラミック物品は、RT～800の間で測定されたとき、15×10<sup>-7</sup>/未満、またはさらに10×10<sup>-7</sup>/未満、および多くは5×10<sup>-7</sup>/未満であるCTEを有するのが好ましい。いくつかの実施形態において、CTEは、RT～800の間で3×10<sup>-7</sup>/未満である。これらのCTE値は、軸方向に（2インチの長さに沿って-すなわち、押出の方向に沿って）2インチ×1/4インチ×1/4インチセル試料上で測定される。

20

【0066】

本発明によるバッチ混合物を用いて製造されたチタン酸アルミニウムセラミック物品は、好ましくは100psiより大きい、またはさらに150psiより大きい、最も好ましくは200psiより大きいMOR値を有することによって十分な強度を示す。表Iに記載されたMOR値は、300セル/in<sup>2</sup>（46.5セル/cm<sup>2</sup>）を有し、0.012インチ（0.305mm）の壁厚さを有し、5インチ（127mm）の長さ、1インチ（25.4mm）の幅、および1/2インチ（12.7mm）の高さを有する試料上で測定される。

30

【0067】

本発明の1つの好ましい態様によって、本発明のバッチ混合物を利用して製造されたチタン酸アルミニウムセラミック物品は好ましくは、50%より大きく60%未満の多孔度、好ましくは10μmより大きく15μm未満である中央細孔サイズ、RT～800の間で測定された時に10×10<sup>-7</sup>/未満であるCTE、および好ましくは150psiより大きいMOR値を有することによる十分な強度など、材料性質の組合せを示す。チタン酸アルミニウムセラミック物品の物理的性質のこの組合せは、ディーゼル粒状フィルター適用のために特に有用であることが本願発明者によって発見されている。

【0068】

本発明は、その特定の例示的および特定の実施形態に対して詳細に説明されたが、添付されたクレームにおいて定義されるように本発明の広い範囲から逸脱することなく多数の改良が可能であるので、かかる実施形態に限定されると考えられるべきでないことは理解されるはずである。

40

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】本発明の態様による粒状フィルターとして具体化されたチタン酸アルミニウムセラミック物品の前面等角図である。

【図2】図1の粒状フィルターの一部の拡大部分前面図である。

【図3】本発明の態様によって温度対時間を示す焼成計画のグラフプロットである。

【図4】本発明の態様によって温度の変化速度対時間を示す焼成計画のグラフプロットで

50

ある。

【図5】本発明のさらに別の態様によって酸素濃度対時間を示す焼成計画のグラフプロットである。

【図6】本発明を用いる時の発熱事象対時間を示すグラフプロットである。

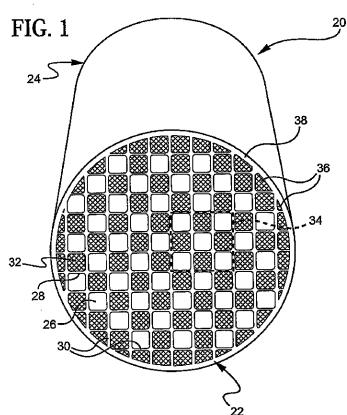
【図7】本発明による焼成計画の様々な代替の実施形態を示すグラフプロットである。

【図8】本発明による焼成計画のさらに別の代替の実施形態を示すグラフプロットである。

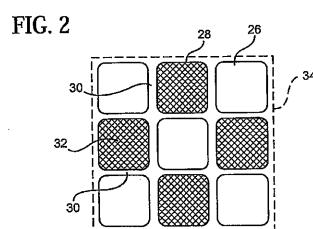
【図9】本発明による焼成計画のさらに別の代替の実施形態を示すグラフプロットである。

【図10】本発明による例示的な焼成計画のための入力酸素濃度対時間を示すグラフプロットである。 10

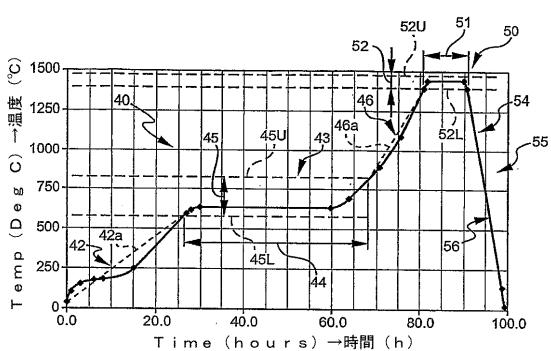
【図1】



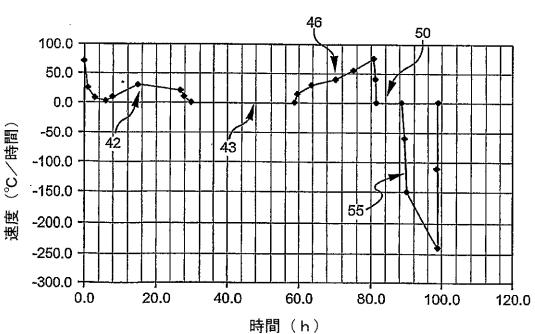
【図2】



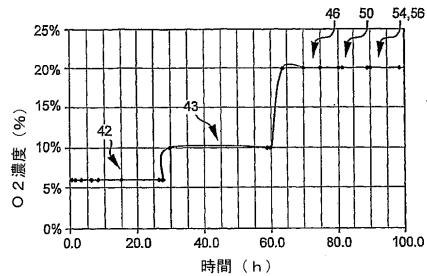
【図3】



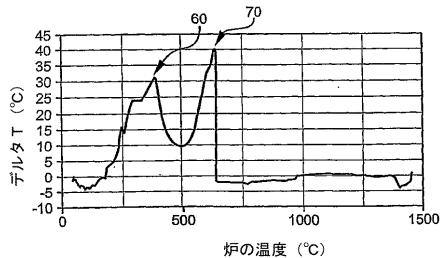
【図4】



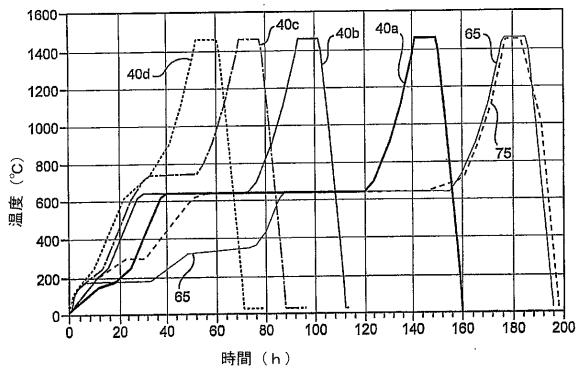
【 四 5 】



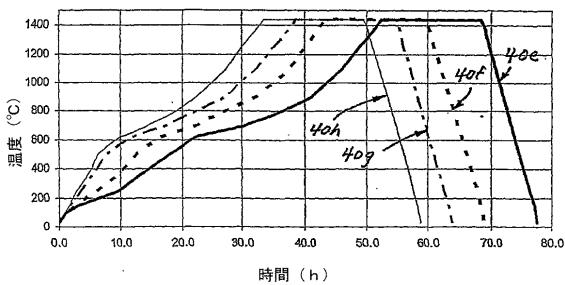
【 四 6 】



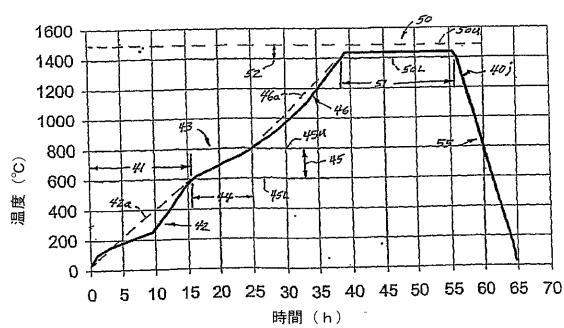
【 図 7 】



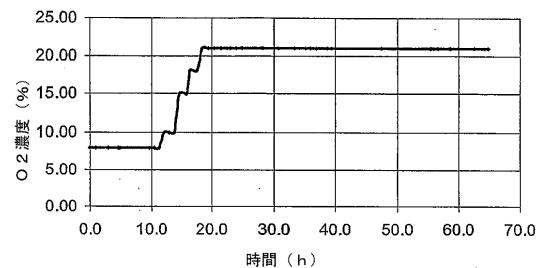
【図8】



【 9 】



【 図 1 0 】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/021264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C04B35/478 C04B35/64 C04B38/06

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, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 327 188 A (ENDO ET AL) 27 April 1982 (1982-04-27) column 5, line 26 - line 30; examples 1,3,5,ref.3	1-5,9-16
X	US 6 620 751 B1 (OGUNWUMI STEVEN B) 16 September 2003 (2003-09-16) examples; table 1	1-5, 9-16,24
X	US 5 846 276 A (NAGAI ET AL) 8 December 1998 (1998-12-08) examples; tables	1-5,9-16
X	US 2003/054154 A1 (CHEN HANCUN ET AL) 20 March 2003 (2003-03-20) paragraph [0006] paragraph [0026] - paragraph [0030]	1,11,12
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the International filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"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  
"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  
"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  
"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

15 November 2006

28/11/2006

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/US2006/021264

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 298 112 A1 (NGK INSULATORS LTD [JP]) 2 April 2003 (2003-04-02) the whole document	1-3,5-12
E	EP 1 698 388 A (NGK INSULATORS, LTD) 6 September 2006 (2006-09-06) paragraph [0092]; claims 1,14,15	1,11,12
X	EP 1 514 857 A (FUKUDA TSUTOMU [JP]; FUKUDA MASAHIRO [JP]; FUKUDA MASAAKI [JP]) 16 March 2005 (2005-03-16) the whole document, but in particular paragraph 0031 and examples 1 & 2	24,29, 32,33
A	US 5 137 789 A (KAUSHAL TONY S [US]) 11 August 1992 (1992-08-11) example 1, in particular col. 4, 1.13-29	24
A	US 5 153 153 A (FREUDENBERG BERNHARD [DE] ET AL) 6 October 1992 (1992-10-06) the whole document	24
A	US 2003/015829 A1 (FUKUDA TSUTOMU [JP] ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) example 2	29

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2006/021264

## Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 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 III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 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/US2006/021264

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

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

## 1. claims: 1-23

an aluminium titanate batch mixture comprising two different pore formers (cl. 1), an aluminium titanate green body comprising two different pore formers (cl. 11), a method of manufacturing an aluminium titanate containing ceramic article involving two different pore formers (cl.12) a method of firing a green body, which leads to an article comprising aluminium titanate as a predominant phase, involving two pore formers (cl. 20)

## 2. claims: 24-28

a method of firing an aluminium titanate green body comprising a pore former, involving cooling at a rate of greater than 100°C/hr to below 1000°C.

## 3. claims: 29-52

A method of firing a green body, whereby the green body comprises a pore former. The rate of cooling is not defined

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2006/021264

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4327188	A	27-04-1982		CA 1138404 A1 JP 1431459 C JP 56089844 A JP 62040061 B		28-12-1982 24-03-1988 21-07-1981 26-08-1987
US 6620751	B1	16-09-2003		AU 2003220183 A1 CN 1642872 A EP 1483221 A1 JP 2005519834 T WO 03078352 A1 ZA 200406908 A		29-09-2003 20-07-2005 08-12-2004 07-07-2005 25-09-2003 24-06-2005
US 5846276	A	08-12-1998		DE 19626375 A1 GB 2302826 A		09-01-1997 05-02-1997
US 2003054154	A1	20-03-2003		NONE		
EP 1298112	A1	02-04-2003		AU 6782801 A CN 1447781 A WO 0202479 A1 JP 2003040687 A US 2003166450 A1		14-01-2002 08-10-2003 10-01-2002 13-02-2003 04-09-2003
EP 1698388	A	06-09-2006		WO 2005063360 A1 KR 20050116381 A US 2006192324 A1		14-07-2005 12-12-2005 31-08-2006
EP 1514857	A	16-03-2005		CA 2482679 A1 CN 1649805 A WO 03091183 A1 JP 3489030 B1 JP 2004026508 A US 2005181929 A1		06-11-2003 03-08-2005 06-11-2003 19-01-2004 29-01-2004 18-08-2005
US 5137789	A	11-08-1992		WO 9209388 A1		11-06-1992
US 5153153	A	06-10-1992		EP 0463437 A1 JP 4228471 A		02-01-1992 18-08-1992
US 2003015829	A1	23-01-2003		CA 2396857 A1 EP 1338581 A1 WO 0238519 A1 JP 3600933 B2 JP 2002145659 A TW 237011 B		16-05-2002 27-08-2003 16-05-2002 15-12-2004 22-05-2002 01-08-2005

## 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,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,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,L,R,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 プラッディー,マイケル ディー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト ウッドセッジ ドライヴ  
158

(72)発明者 デネカ,トーマス ジェイ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト チャットフィールド ブ  
レイス イースト 15

(72)発明者 オグンウミ,スティーヴン ビー  
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

(72)発明者 シャスタック,ポール ジェイ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14905 エルミラ パーカー ロード 1744

(72)発明者 テネット,デイヴィッド エル  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14821 キャンプベル クローソン ドライヴ 4748

(72)発明者 テペシュ,パトリック ディー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング ワトーガ アヴェニュー 179

(72)発明者 ワン,ジエングオ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14845 ホースヘッズ ベルウッド ドライヴ 455

(72)発明者 ウォーレン,クリストファー ジェイ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14892 ウェイヴァリー ドライ ブルック ロード 4  
95

F ターム(参考) 3G090 AA02  
4D048 AA14 AB01 BA03Y BA06Y BA07Y BB02 BB17 CD05  
4G031 AA04 AA05 AA09 AA11 AA29 AA30 BA23 BA27 CA09 GA02  
GA04