

(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2006-513127**(P2006-513127A)**(43) 公表日 **平成18年4月20日(2006.4.20)**

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/80 (2006.01)	C O 4 B 35/80	G
	C O 4 B 35/80	A
	C O 4 B 35/80	K

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2005-507660 (P2005-507660) (86) (22) 出願日 平成15年12月16日 (2003.12.16) (85) 翻訳文提出日 平成17年7月7日 (2005.7.7) (86) 国際出願番号 PCT/US2003/040177 (87) 国際公開番号 W02005/014504 (87) 国際公開日 平成17年2月17日 (2005.2.17) (31) 優先権主張番号 60/438,662 (32) 優先日 平成15年1月8日 (2003.1.8) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次 (74) 代理人 100102990 弁理士 小林 良博 <div style="text-align: right;">最終頁に続く</div>
--	--

(54) 【発明の名称】 セラミック繊維複合材およびその製造方法

(57) 【要約】

セラミック繊維複合材は、ナノクレーおよびセラミック前駆体材料またはセラミック材料の少なくとも一方から形成された少なくとも部分的にセラミックのバインダーによって互いに結合されたセラミック繊維を含む。本発明は、セラミック繊維複合材を形成する方法およびセラミック繊維複合材を含むバーナーにも関連する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

65%未満の気孔率を有するセラミック繊維複合材の製造方法であって、
セラミック繊維を含む成分からグリーン基材を形成する工程、
水と、ナノクレーと、セラミック前駆体材料またはセラミック材料の少なくとも一方とを含む第1の含浸用分散液を前記グリーン基材に含浸させて、含浸基材を提供する工程、
前記含浸基材を乾燥させて、乾燥された基材を提供する工程、
前記乾燥された基材を仮焼して、仮焼された基材を形成する工程、および
前記仮焼された基材を焼成して、少なくとも部分的にセラミックのバインダーによって互いに結合されたセラミック繊維を含むセラミック繊維複合材を形成する工程、
を含む方法。

10

【請求項 2】

前記グリーン基材はセラミック繊維および有機バインダー材を含む成分から形成される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記少なくとも部分的にセラミックのバインダーは化学的に安定化された - クリストバライトを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記化学的に安定化された - クリストバライトはカルシウムを含む、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記乾燥された基材、仮焼された基材または焼成された基材の少なくとも1つにセラミック前駆体材料またはセラミック材料の少なくとも一方を含む第2の分散液を含浸する工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記第2の分散液は触媒またはナノクレーの少なくとも一方を更に含む、請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

前記乾燥させた基材を穿孔する工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

前記セラミック繊維複合材を穿孔する工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記セラミック粒子は、アルミニウム、ジルコニウムまたは珪素の少なくとも1種の酸化物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

前記第1の含浸用分散液は界面活性剤を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

前記界面活性剤はイオン性である、請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

前記第1の含浸用分散液は粘度調整剤を更に含む、請求項1に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記セラミック繊維複合材の気孔率は60%未満である、請求項1に記載の方法。

【請求項 14】

前記セラミック繊維複合材の気孔率は40%未満である、請求項1に記載の方法。

【請求項 15】

前記セラミック繊維複合材の気孔率は20%未満である、請求項1に記載の方法。

【請求項 16】

前記グリーン基材を成形することまたは造形することの少なくとも一方を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 17】

50

前記第 1 の含浸用分散液は金属酸化物または金属酸化物前駆体の少なくとも一方を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記少なくとも 1 種の金属酸化物または金属酸化物前駆体はコロイド状である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記第 1 の含浸用分散液は炭化珪素を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

前記第 1 の含浸用分散液は、コロイド状ベーマイト、コロイド状ジルコニアまたはコロイド状シリカの少なくとも 1 種を更に含む、請求項 19 に記載の方法。

10

【請求項 21】

少なくとも部分的にセラミックのバインダーによって互いに結合されたセラミック繊維を含むセラミック繊維複合材であって、前記少なくとも部分的にセラミックのバインダーが化学的に安定化された - クリスタライトを含み、前記セラミック繊維複合材の気孔率が 65% 未満である複合材。

【請求項 22】

前記化学的に安定化された - クリスタライトはカルシウムを含む、請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材。

【請求項 23】

前記セラミック繊維は 3 ミリメートル ~ 50 ミリメートルの範囲内の平均長さを有する、請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材。

20

【請求項 24】

前記セラミック繊維の体積はセラミックバインダーおよびセラミック繊維の合計体積の 20% ~ 25% の範囲内である、請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材。

【請求項 25】

前記セラミック繊維複合材を貫いて延びる貫通孔を更に含む、請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材。

【請求項 26】

前記貫通孔は前記セラミック繊維複合材の表面積の 20% 未満を構成する、請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材。

30

【請求項 27】

前記貫通孔はスリットまたは円形穴の少なくとも一方を含む、請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材。

【請求項 28】

前記セラミック繊維複合材は実質的に平面的である、請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材。

【請求項 29】

前記セラミック繊維複合材は非平面的である、請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材。

【請求項 30】

前記セラミック繊維複合材は、円錐、シート、シリンダーおよびシンプルからなる群から選択された形状を有する、請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材。

40

【請求項 31】

請求項 21 に記載のセラミック繊維複合材を含むバーナー。

【請求項 32】

前記化学的に安定化された - クリスタライトはカルシウムを含む、請求項 31 に記載のバーナー。

【請求項 33】

前記セラミック繊維複合材を貫いて延びる貫通孔を更に含む、請求項 31 に記載のバーナー。

50

【請求項 3 4】

前記貫通孔は前記セラミック繊維複合材の 2 0 体積 % 未満を構成する、請求項 3 3 に記載のバーナー。

【請求項 3 5】

前記バーナーは輻射バーナーである、請求項 3 1 に記載のバーナー。

【請求項 3 6】

前記バーナーは青炎バーナーである、請求項 3 1 に記載のバーナー。

【請求項 3 7】

前記セラミック繊維複合材は、円錐、シート、シリンダーおよびシンプルからなる群から選択された形状を有する、請求項 3 1 に記載のバーナー。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はセラミック繊維複合材に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

セラミック材料は、例えば、耐高温性を必要とする用途を含む多くの用途のために有用である。しかし、多くのセラミック材料は比較的高い熱質量を有する、および / または熱衝撃に弱い。

【0 0 0 3】

20

ガスバーナーは、典型的には高温（例えば燃焼温度）で動作し、従って、こうした温度に耐えることができる材料から組み立てられる。セラミックなどの無機材料は、無機材料の耐高温性および耐燃焼性のゆえに少なくとも過去においてこうしたバーナー中で用いられてきた。

【0 0 0 4】

幾つかのバーナー設計（例えば、放射バーナーまたは青炎バーナー）において、ガスの燃焼は、セラミック材料のボディ内またはボディ付近で起きる。典型的には、こうしたバーナーを点火すると、セラミック材料の温度はバーナーの動作温度まで急速に上昇する。セラミック材料のボディ内に存在する熱膨張係数（すなわち C T E）のばらつきは、典型的には、温度が上がるにつれてセラミック材料内の応力の蓄積につながる。十分に大きければ、この応力は、無機マトリックスの破損および結果としてのバーナー破損を引き起こしうる。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

ガスバーナー製造に対する現在のアプローチは、セラミックおよび / または金属バーナー板および / またはラジエータの使用を含む。しかし、こうしたバーナーは、例えば、バーナーの非効率を引き起こしうる高い圧力降下または高い熱質量、好ましくない放出物（例えば NO_x 放出物）および / または脆弱性（例えば、機械的弱さまたは熱衝撃弱さ）などの欠点を有する場合がある。従って、ガスバーナー中で使用できる材料が必要とされ続けている。

40

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

一態様において、本発明は、6 5 % 未満（例えば、6 0、5 5、5 0、4 5、4 0、3 5、3 0、2 5、2 0 未満、または 1 5 % 未満でさえも）の（以下で決定されるような）気孔率を有するセラミック繊維複合材を製造する方法であって、

セラミック繊維および必要に応じて有機バインダーを含む成分からグリーン基材（green substrate）を形成する工程、

水と、ナノクレート、セラミック前駆体材料またはセラミック材料の少なくとも一方を含む第 1 の含浸用分散液を前記グリーン基材に含浸させて、含浸基材を提供する工程、

50

前記含浸基材を乾燥させて、乾燥された基材を提供する工程、

前記乾燥された基材を仮焼して、仮焼された基材（実施形態によっては、紙状のもの）を形成する工程、および

前記仮焼された基材を焼成して、少なくとも部分的にセラミックのバインダーによって互いに結合されたセラミック繊維を含むセラミック繊維複合材を形成する工程、を含む方法を提供する。

【0007】

もう1つの態様において、本発明は、少なくとも部分的にセラミックのバインダーによって互いに結合されたセラミック繊維を含むセラミック繊維複合材であって、前記少なくとも部分的にセラミックのバインダーが（以下で記載されるような）化学的に安定化された - クリスタライトを含み、前記セラミック繊維複合材の気孔率が65%未満（例えば、60、55、50、45、40、35、30、25、20未満、または15%未満でさえも）である複合材を提供する。こうしたセラミック繊維複合材は、例えば、輻射バーナーおよび青炎バーナーなどのバーナーの製造において用いてもよい。

【0008】

本発明の幾つかの実施形態によるセラミック繊維複合材は機械的に安定（すなわち、自立性、硬い）であり、比較的低い熱質量（例えば金属に比べて）を有し、耐熱衝撃性で耐熱サイクル性である。こうしたセラミック繊維複合材は、良好な熱耐久性、高い効率、高い熱出力または低い NO_x 放出物の1つ以上を有するガスバーナーの製造におけるコンポーネントとして有用である。

【0009】

本明細書で用いられる時、

「ナノクレー」は、非常に微細な粒子状のクレーを意味し、ここで、クレー粒子の平均一次寸法（すなわち平均最大寸法）は100ナノメートル未満（例えば50ナノメートル未満）である。

「乾燥」は、第1の含浸用分散液によって導入された溶媒（水を含む）の90重量%を上回る除去を意味する。

「仮焼」は、少なくとも、存在しうる一切のセラミック前駆体材料の金属酸化物への変換を伴って乾燥させた基材中に存在した残りの一切の揮発分（すべての有機材料および水を含む）を除去する温度に加熱することを意味する。

「焼成」は、少なくとも、化学結合が仮焼された基材の接触セラミック粒子間で生じて典型的には増加した強度および密度をもたらす温度に加熱することを意味する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

グリーン基材は、有機バインダー材によって必要に応じて互いに結合されていてもよいセラミック繊維を含む。

【0011】

本発明を実施する際に用いられるセラミック繊維は連続であっても、またはとびとびの長さを有して（例えばチョップドファイバ）もよく、例えば個々の繊維（例えば、ストレート、けん縮繊維またはローピング）、ヤーン、または布地（例えば、織布、編地または不織布）の形態をとってもよい。典型的には、セラミック繊維は、ほとんど脆化せずに100時間を上回る時間にわたる700の温度への加熱、および/または少なくとも短時間（例えば1分）の1200への加熱に耐えるのに十分に耐熱性である。セラミック繊維は、ガラス相および/または結晶相を含んでもよく、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物またはそれらの組み合わせを含む材料を用いて形成してもよい。例えば、セラミック繊維は、例えば、アルミナ、アルミナ-シリカ、アルミナ-ボリア-シリカ、シリカ、ジルコニア、ジルコニア-シリカ、チタニア、チタニア-シリカ、希土類酸化物またはそれらの組み合わせ等の金属酸化物から形成された繊維を主として含むものまたはそのような繊維から完全に成るものであってもよい。

【0012】

10

20

30

40

50

典型的には、セラミック繊維は、1マイクロメートル～25マイクロメートルの範囲内の直径（例えば、5マイクロメートル～8マイクロメートル）を有する。但し、より大きいまたはより小さい直径を有する繊維も有用な場合がある。チョップドファイバである場合、セラミック繊維は、典型的には3ミリメートル～50ミリメートルの範囲内の平均長さを有する。但し、より長いまたはより短い繊維も有用な場合がある。異なる長さ、直径および/または組成のセラミック繊維をブレンドしてもよい。典型的には、グリーン基材中でより長い繊維（例えば5センチメートル（cm）以上）を使用すると、グリーン基材の高い物理的一体性をもたらす。

【0013】

具体的な市販されているセラミック繊維としては、ガラス繊維、非酸化物繊維（例えば、炭化珪素、オキシ炭化珪素、オキシ炭化珪素チタニウム）、ならびに「ネクステル（NEXTEL）」（例えば、「ネクステル（NEXTEL）312」、「ネクステル（NEXTEL）440」、「ネクステル（NEXTEL）550」、「ネクステル（NEXTEL）610」、「ネクステル（NEXTEL）650」および「ネクステル（NEXTEL）720」という商品名でスリーエム・カンパニー（3M Company）（ミネソタ州セントポール（Saint Paul, Minnesota））によって販売されている繊維、「ベルコテクス（BELCO TEX）」という商品名でベルケム・ファイバー・マテリアルズ（Belchem Fiber Materials GmbH）（ドイツ国フライベルク（Freiburg, Germany））によって販売されている繊維および「レフラシル（REFRASIL）」という商品名でヒトコ・カーボン・コンポジット（Hitco Carbon Composites, Inc.）（カリフォルニア州ガーデナ（Gardena, California））によって販売されている繊維が挙げられる。

【0014】

必要に応じて、有機繊維をグリーン基材中に含めてもよい。好適な有機繊維としては、例えば、アクリル、セルロース（例えば、長い長さのノーザンソフトウッド繊維および合成セルロース）、ポリエステル、ポリオレフィン、ナイロン、ポリイミドおよびそれらの組み合わせから形成された繊維を挙げることが可能である。有機繊維はフィブリル化されていてもよい。

【0015】

必要に応じて、セラミック繊維は、第1の含浸用分散液による含浸の前に有機バインダーによって互いに結合させてもよい。この有機バインダーは、グリーン基材の乾燥後にセラミック繊維に接着できるいかなる有機材料であってもよい（すなわち、有機バインダーは繊維上に少なくとも多少の残留物を残さなければならない）。このバインダーは、例えば、有機ポリマー（例えば、アクリルポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマーおよびポリ酢酸ビニル）または重合性樹脂（例えば、フェノール樹脂、熱可塑性ラテックスまたは熱硬化性ラテックス）、熱可塑性繊維またはそれらの組み合わせを含んで成ることができる。当該バインダーは、好適な溶媒（例えば、水、有機溶媒）に溶解するか、または懸濁してもよい。有機バインダーは、ある程度の熱可塑性の性質をグリーン基材に付与することができる。この性質は例えばグリーン基材を熱成形しようとする場合に望ましい。典型的には、有機バインダーを適用後、グリーン基材を少なくとも部分的に乾燥させ、および/または硬化させて、第1の含浸用分散液による含浸の前に水および他の揮発性化合物を除去する。

【0016】

典型的には、有機バインダーはグリーン基材に柔軟性および取扱強度を付与する。有機バインダーを用いる場合、有機バインダーは、グリーン基材の全重量を基準にして例えば1重量%～10重量%の範囲内の量でグリーン基材および/または乾燥させた基材に導入される。但し、有機バインダーの他の量も用いてよい。

【0017】

10

20

30

40

50

グリーン基材は、例えば、ガラスバブル、セルロースチップ、有機バブルおよび/またはバブル凝集物などのロフティング剤も含んでよい。

【0018】

グリーン基材は、ウェットレイドプロセスおよびエアレイドプロセス等の種々の技術によって形成できる。1つの具体的な方法において、グリーン基材は、従来のウェットレイド製紙プロセスおよび装置を用いて製造してもよい。例えば、液体ビヒクル（例えば、水性溶媒または有機溶媒）中のセラミック繊維、任意の有機バインダーおよび他の成分のスラリーは、溶液ミキサーまたはブレンダーを用いて調製してもよい。凝集剤（例えば、ポリアニオン錯体、アニオンポリマーまたはカチオンポリマー、アンモニウムアルミニウムスルフェートまたは他の金属塩）をスラリーに添加して、任意の有機バインダーを凝集させてもよく、セラミック繊維への有機バインダーの結合を引き起こしてもよい。スラリーを微細スクリーンまたはフェルト上に湿式堆積され、液体ビヒクルは除去され（例えば、プレスによって、または減圧下で）、絡み合った繊維と有機バインダーとのシートを残す。プレストペーパーは第1の含浸用分散液による含浸の前に必要ならば更に乾燥させてもよい。あるいは、例えば、上述したスラリーを成形するか、または真空成形してもよい。

10

【0019】

グリーン基材を形成するための1つの具体的なエアレイド方法において、セラミック繊維は、「ランド・ウェバー（RANDO WEBBER）」という商品名でランド・マシン・コーポレーション（Rando Machine Corporation）（ニューヨーク州マケドン（Macedon, New York））によって販売されている機械などの従来のウェブ形成機械を用いて不織マットに形成される。典型的には、不織マットは、技術上周知されている方法を用いてニードルタッキングおよび/または水流交絡によって更に絡み合わされる。但し、これは必須事項ではない。

20

【0020】

グリーン基材中のセラミック繊維は無秩序に配列しても、または互いに対して少なくとも部分的に配向してもよい。

【0021】

それから、グリーン基材に第1の含浸用分散液を含浸させる。グリーン基材の具体的な含浸方法としては、噴霧、飽和被覆およびロール被覆が挙げられる。典型的には、第1の含浸用分散液をグリーン基材に適用する（例えば、グリーン基材に均質に含浸させる）。但し、場合によって、第1の含浸用分散液が例えばグリーン基材の一部のみに不均質に適用される（例えば、模様の形態で被着される）ことが望ましい場合がある。

30

【0022】

含浸プロセスは、例えば、雰囲気圧でまたは加圧あるいは減圧により行って、第1の含浸用分散液の浸透を加速するとともにグリーン基材からすべての同伴ガスを除去してもよい。減圧の任意の利用は、基材を第1の含浸用分散液に浸すか、あるいは第1の含浸用分散液に別な方式でさらされる間またはその後に行ってもよい。

【0023】

必要に応じて、グリーン基材に第1の含浸用分散液を含浸させるのを促進するために、浸透剤を第1の含浸用分散液中に含めてもよい。浸透剤は、例えば、第1の含浸用分散液によるグリーン基材の有機バインダー含有ボディの濡れを高める多様な有機分子のいずれであってもよい。浸透剤は、典型的には、第1の含浸用分散液の表面張力を減少させることによって、そして第1の含浸用分散液と基材ボディとの間の界面における表面エネルギーを減少させることによって有機バインダー含有グリーン基材ボディの濡れを促進する。浸透剤は、典型的には、浸透剤が含浸中に浸透剤として有効であることを可能にする量で存在するために第1の含浸用分散液に十分に可溶性である。浸透剤および第1の含浸用分散液の成分は適合性（すなわち、著しい凝集も粒子の分離も引き起こさない）であるのがよい。

40

【0024】

有用な浸透剤の例としては、アルコール、有機アミン、界面活性剤ならびに水溶性ポリ

50

マーおよび巨大高分子が挙げられる。

【0025】

水性含浸用分散液中で浸透剤として用いるのに好適なアルコールの具体例としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、t-ブチルアルコール、ブチルアルコール、プロピルアルコール、s-ブチルアルコールおよび水中で少なくとも中程度の溶解度を有する他のアルコールなどのアルコールが挙げられる。

【0026】

使用することのできる好適な有機アミンの具体例としては、2個の炭素より長さが長い炭素鎖を含む少なくとも1個の有機部分を結合させた第四級有機アミンの硝酸塩およびハロゲン化物塩が挙げられる。

【0027】

好適な界面活性剤の具体例としては、非イオン界面活性剤（例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレンステアレート）およびアニオン界面活性剤（例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）が挙げられる。市販されている界面活性剤には、非イオン界面活性剤、例えば、「スパン（SPAN）」、「ツイーン（TWEEN）」および「ミルジ（MYRJ）」という商品名でユニケマ（Uniquema）（ニュージャージー州ブリッジウォーター（Bridge Water, NJ））によって販売されている非イオン界面活性剤ならびに「プルロニック（PLURONIC）」および「テトロニック（TETRONIC）」という商品名でバスケ・コーポレーション（BASF Corporation）（ニュージャージー州マウントオリブ（Mount Olive, New Jersey））によって販売されている非イオン界面活性剤、ならびにアニオン界面活性剤、例えば、「ポリステップ（POLYSTEP）」という商品名でステパン・カンパニー（Stepan Company）（イリノイ州ウィネットカ（Winnetka, Illinois））によって販売されているアニオン界面活性剤および「アリパル（ALIPAL）」という商品名でローディア（Rhodia, Inc.）（ニュージャージー州克蘭ベリー（Cranbury, New Jersey））によって販売されているアニオン界面活性剤が挙げられる。

【0028】

例えば、ヒドロキシル基、カルボキシレート基、エチレンオキシド連結またはプロピレンオキシド連結、アミド官能基、スルホネート基、ホスフェート基、アミノ官能基、ピロールなどの水溶性環式基を有するものなどの水溶性ポリマーおよび水溶液高分子も浸透剤として有用な場合がある。浸透剤の濃度は、典型的には、含浸用分散液の性質および選択された浸透剤に応じて異なる。

【0029】

第1の含浸用分散液は、液体ビヒクル中のナノクレーおよびセラミック前駆体材料またはセラミック材料の少なくとも一方の分散液を含む。液体ビヒクルは、例えば、水性溶媒（例えば水）または有機溶媒であってもよい。

【0030】

ナノクレー粒子は、例えば、小板またはフレークの形を取ってもよい。ナノクレーの具体例としては、ベントナイトクレー、例えば高いモンモリロナイト含有率を有するベントナイトクレーが挙げられる。モンモリロナイトクレーは、微細粒度および分散性に加えて、典型的には、例えば、モンモリロナイトクレー中のナトリウムおよびカリウムなどのカチオンの含有率を下げるためにカチオン交換される能力を有する。

【0031】

850 以上でのカルシウムモンモリロナイトの熱分解（例えば焼成）により、典型的には、耐久性セラミック繊維複合材の形成をもたらす材料特性を示す化学的に安定化されたβ-クリストバライトが形成される。化学的に安定化されたβ-クリストバライトは、その材料特性（例えば、低い熱膨張係数および高い耐熱衝撃性）の付加された利点も有する。高い温度安定性とあいまった低い熱膨張係数によって、化学的に安定化されたβ-ク

10

20

30

40

50

リストバライトは、1450 未満の温度が生じる用途のための最善の耐熱性材料の 1 つとなる。

【0032】

化学的に安定化された - クリストバライトは、 SiO_2 (すなわちシリカ) の一つの高温多形である - クリストバライトと基本的に同じ結晶構造を有する。化学的に安定化された - クリストバライトは、燃焼プロセスにおいてカルシウムモンモリロナイトの脱水後に形成される。化学的に安定化された - クリストバライトは - クリストバライト結晶構造を有する一方で、化学的に安定化された - クリストバライトの化学組成は純シリカの化学組成ではない。純シリカは酸性酸化物である一方で、化学的に安定化された - クリストバライトは化学的性質において長石質鉱物により近く、塩基性酸化物として機能する。

10

【0033】

- クリストバライトは、シリカ四面体が隅を共有したダイヤモンド様格子で配列されているシリカの一つの高温低圧多形である。 - クリストバライトは立方晶対称を有する一方で、 - クリストバライトは正方晶である。純シリカの場合、完全に膨張した高温ベータ構造は、265 で冷却すると崩壊アルファ構造に、可逆的に転移可能な変態をする。これには 3.2% の体積減少を伴う。この変態は、クリストバライトを含むセラミック材料の物理的特性に対して有害であることが多い。化学的に安定化されたクリストバライトまたはドーブクリストバライトのベータ - アルファ転移の温度は変わりやすく、ドーピングのレベルおよびドーピングカチオンの性質に応じて異なる。 - クリストバライトを室温以上で安定化させるために、且つそれによって耐熱性用途において用いられるべきセラミック材料中の結晶質成分としてクリストバライトを望ましくするために、構造は、典型的には、例えば結晶構造に不均一に分散されたスタッフィングカチオン (すなわち化学的に安定化されたもの) の十分なレベルでドーブされる。カルシウムモンモリロナイトは、室温未満に - クリストバライトを安定化させるために必要な必須カチオン (例えば、カルシウム、ナトリウムおよびアルミニウム) を含む。従って、ナノクレー結合剤としてカルシウムモンモリロナイトを用いることにより、化学的に安定化された - クリストバライトを含む高度に耐熱性で耐久性のセラミック繊維複合材を調製することが可能である。

20

【0034】

必要ならば、モンモリロナイトクレーはガラス前駆体材料と組み合わせて、強化され熱衝撃安定性である化学的に安定化された - クリストバライトガラスを作ってもよい。種々の周知された技術を用いて、カルシウムモンモリロナイトは、例えば、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Sr^{2+} 、 K^+ および NH_4^+ などの他のカチオンとイオン交換して、焼成後に、異なる組成を有する様々な化学的に安定化された - クリストバライトをもたらしてもよい。

30

【0035】

モンモリロナイトナノクレーは、例えば「ベントライト (BENTOLITE)」(例えば「ベントライト (BENTOLITE) SSP」という商品名でサザン・クレー・プロダクツ (Southern Clay Products, Inc.) (テキサス州ゴンザレス (Gonzales, Texas)) から市販されている。

40

【0036】

セラミック前駆体材料は、焼成すると高温セラミック (例えば耐熱性セラミック) を形成する材料であり、それらの材料としては、金属水酸化物 (例えば、アルミニウム三水和物)、金属オキシ水酸化物 (例えば、ペーサイト (オキシ水酸化アルミニウム)、オキシ水酸化鉄)、金属塩および金属塩溶液 (例えば、塩基性アルミニウム塩溶液および塩基性ジルコニウム塩溶液などの塩基性金属塩溶液を含むシリケート、遷移金属塩、希土類金属塩、アルミニウム塩の溶液)、カルボキシレートなどの金属錯体溶液 (例えば、シュウ酸カルシウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸銅、希土類シュウ酸塩)、ホスフェート、アルコキシド、アルコラート、アミン錯体および水酸化物が挙げられる。

50

【 0 0 3 7 】

第 1 の含浸用分散液中に用いることのできるセラミック粒子としては、金属酸化物（シリカ、アルファアルミナ、中間アルミナ、ベーマイト、堇青石、ムライト、酸化鉄、ジルコニア、セリア、マグネシア、希土類酸化物）、アルミネート（例えば、バリウムアルミネート、カルシウムアルミネート）、アルミノシリケート、炭化物（例えば、炭化珪素）、オキシ炭化物（例えばオキシ炭化珪素）、窒化物（例えば、窒化珪素、窒化チタン、窒化硼素）、オキシ窒化物、硼化物（例えば硼化チタン）およびホスフェート（例えば、燐酸ジルコニウム、希土類燐酸塩）ならびにそれらの組み合わせの粉末が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

典型的には、セラミック前駆体材料および／またはセラミック粒子は、全部合わせたグリーン基材および第 1 の含浸用分散液中のセラミック繊維、セラミック前駆体材料およびセラミック粒子の総重量を基準にして 3 0 % または 4 0 %（例えば 3 0 % 以下）にも至る少なくとも 5 %（例えば、少なくとも 1 0 %、少なくとも 2 0 %）の量でグリーン基材に添加してもよい。但し、他の量も有用な場合がある。

【 0 0 3 9 】

ナノクレー、セラミック前駆体材料および／またはセラミック粒子は第 1 の含浸用分散液中でコロイド状（例えば、コロイドシリカ、コロイドナノクレー、コロイドベーマイト）で存在してもよい。

【 0 0 4 0 】

アルミナおよびジルコニアなどのカチオン粒子を第 1 の含浸用分散液に導入するために、カチオンからアニオンに粒子表面の電荷を変換することが望ましい場合がある。このようにすると、ナノクレー粒子は、グリーン基材中のセラミック繊維と酸化物粒子の両方と自由に相互作用（すなわち、化学的に結合する、静電的に引き付けるまたはその両方）することが可能である。通常はカチオンの粒子をアニオン粒子に変換する方法には、（ 1 ）例えば、ポリカルボン酸官能性ポリマーおよびそれらの塩、ポリスルホン化官能性ポリマーおよびそれらの塩、ポリホスフェート官能性ポリマーおよびそれらの塩およびポリメタクリル酸およびそれらの塩などのポリアニオン材料で酸化物粒子を処理し、ポリアニオン材料が酸化物粒子の表面上に吸着されるようにし、それによって酸化物粒子を負に帯電させる、（ 2 ）酒石酸塩またはクエン酸塩などの多価アニオン塩または錯体で酸化物粒子を処理し、アニオン塩または錯体がカチオン粒子の表面上に吸収されるようにし、それによって酸化物粒子を負に帯電させる、（ 3 ）それ自体負に帯電している酸化物コロイドまたは被膜で酸化物粒子を被覆するような技術が挙げられる。この後者の方法の例は、珪酸ナトリウムまたはもう 1 種の加水分解可能な金属錯体で酸化物粒子を処理して、酸化物粒子の表面上に珪酸塩の酸化物被膜を加水分解によって沈着させることを経由して形成されたシリカ被覆酸化物粒子の形成である。

【 0 0 4 1 】

第 1 の含浸用分散液は、粘度調整剤（例えば、チキソトロープ、増粘剤）などの 1 種以上の添加剤を任意に更にも含む。例証的な粘度調整剤には、水溶性ポリマーおよびラテックスが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

グリーン基材に第 1 の含浸用分散液を含浸させた後、グリーン基材を乾燥させて、乾燥された基材を提供する。場合によって、含浸直後に、含浸されたグリーン基材を乾燥させることが望ましい場合がある。乾燥させる方法は周知されており、それらの方法には、例えば、オーブン、高周波加熱、対流加熱および赤外線加熱が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

乾燥させた基材を仮焼して、仮焼された基材を形成する。仮焼および焼成のための方法は周知されており、それらの方法としては、例えば、高周波炉、ボックス炉、チューブ炉、トンネルキルンおよび／またはベルトキルン内での加熱が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

典型的には、仮焼は 3 5 0 ～ 6 0 0 の範囲内の温度で 5 分間～ 1 2 時間の時間にわ

10

20

30

40

50

たり、乾燥させた基材を加熱することにより典型的に行われる。但し、他の時間および温度も有用な場合がある。

【0045】

必要に応じて、1種以上のさらなる含浸用分散液（第1の含浸用分散液と同じであってもよい、または第1の含浸用分散液とは異なってもよい）は、乾燥させた基材、仮焼された基材または焼成させた基材の少なくとも1つに含浸させてもよい。こうしたさらなる分散液（例えば、第2の分散液）は、典型的には、セラミック前駆体材料またはセラミック材料の少なくとも一方を含み、必要に応じて、例えば触媒またはナノクレーを更に含んでもよい。

【0046】

仮焼された基材を焼成して、本発明によるセラミック繊維複合材を形成させる。焼成は800 ~ 1300 の範囲内の温度で5分間 ~ 12時間の時間にわたり、乾燥させた基材を加熱することにより典型的に行われる。但し、他の時間および温度を用いてもよい。セラミック繊維を含む、得られたセラミック繊維複合材は、少なくとも部分的にセラミックの結合剤によって互いに結合される。有機成分の量および/またはグリーン基材の密度を制御することにより、セラミック繊維複合材の気孔率を制御することが可能である。

【0047】

本発明による実施形態によっては、仮焼および焼成は単一プロセス工程で行ってもよい。

【0048】

本発明によるセラミック繊維複合材は、65%未満（例えば、60未満、55未満、50未満、45未満、40未満、35未満、30未満、25未満、20未満または15%未満でさえ）の気孔率（一切の貫通孔を除く）を有し、セラミック繊維複合材の全体積を基準にして10%を上回る（例えば、15を上回る、20を上回る、25を上回る、30を上回る、35を上回る、40を上回る、45を上回る、50を上回る、55を上回る、60%を上回りさえする）気孔率を有することが可能である。セラミック繊維複合材の気孔率は、例えば、セラミック繊維布地、または空き組織を有するマットを用いることにより、または無秩序方式で、規則的方式でまたは周期的方式で基材中に複数のオリフィスを有する前駆体基材（例えば、グリーン基材、乾燥させた基材または仮焼された基材）を形成することにより作ってもよい。

【0049】

本明細書で用いられる「気孔率」(%)は、気孔体積をセラミック繊維複合材の全体積（すなわち、気孔体積とセラミック繊維複合材の固相の体積の和）で割って、100倍することにより所定のセラミック繊維複合材について22で決定される。

【0050】

セラミック繊維複合材の気孔体積は、セラミック繊維複合材の乾燥サンプルを秤量し、サンプルを水で飽和させ、飽和したセラミック繊維複合材を秤量することにより決定することが可能である。気孔体積は、水の密度で除した飽和したセラミック繊維複合材中の水の重量に等しい。

【0051】

セラミック繊維複合材の固相の体積は、セラミック繊維複合材（乾燥状態）を秤量し、その後、一定量の水に浸漬し、浸漬しつつ秤量するアルキメデス法によって決定することが可能である。サンプルの乾燥重量と浸漬重量との間の差は、サンプルによって押しのけられる水の重量に等しい。押しのけられた水の重量は、押しのけられた水の重量を水の密度で除すことにより（固相の体積に等しい）押しのけられた水の体積に換算される。

【0052】

規則的形状の材料の特殊な場合、サンプルの幾何学的計算は固相の体積を決定するために用いてもよい。最初に、セラミック繊維複合材の寸法を測定し（例えばマークロメータを用いて）、材料の体積は幾何学的形態のための適切な式（例えば、直角プリズムの場合、体積は幅×長さ×高さに等しい）を適用することにより計算する。固相の体積は、セ

10

20

30

40

50

ラミック繊維複合材 - 気孔体積（上で決定されたもの）の計算体積に等しい。

【0053】

典型的には、セラミック繊維の体積は、少なくとも部分的にセラミックの結合剤およびセラミック繊維の全体積の少なくとも10%（例えば、少なくとも15、20または少なくとも25%でさえも）から50%に至る（例えば、25、30、35、40または45%に至る）範囲内である。但し、より高い%およびより低い%も有用な場合がある。

【0054】

セラミック繊維複合材（例えば、バーナーパッドとして用いるための）は、薄く（例えば、厚さ1ミリメートル未満）または厚く（例えば、厚さ0.5センチメートルを上回る）してもよい。但し、他の厚さも有用な場合がある。厚さは、例えば、グリーン基材の厚さを変えることにより制御してもよい。薄いセラミック繊維複合材はグリーン基材として密でプレスされた不織マットまたは紙を用いることにより達成してもよいのに対して、より厚いセラミック繊維複合材は、例えば、より厚い、任意にロフトされたか、またはニードルタックされた不織グリーン基材を用いることにより調製してもよい。

10

【0055】

本発明によるセラミック繊維複合材の少なくとも部分的にセラミックのバインダーは、セラミック繊維複合材全体を通して少なくとも実質的に均一に分布していても、またはより高い濃度およびより低い濃度の領域を有してもよい。

【0056】

本発明によるセラミック繊維複合材は、燃焼装置排ガス中の他の汚染物（例えば NO_x ）の削減を助ける多くの異なる種類の触媒を担持するために用いてもよい。本発明によるセラミック繊維複合材に触媒作用を及ぼす1つの方法は、基材製造プロセスにおいて1つ以上の点で触媒前駆体、触媒材料またはそれらの組み合わせを導入することである。こうした触媒成分は、初期グリーン基材形成プロセスにおいて、1つ以上の含浸工程において、またはそれらの組み合わせにおいて導入してもよい。具体的な触媒材料には、白金、パラジウム、ロジウム、鉄、ニッケル、銀、ルテニウム、銅、金などの金属およびこれらの金属の組み合わせおよび合金ならびにこれらの金属の化合物、および酸化鉄、酸化銅、アルカリ土類酸化物などの金属酸化物、およびアルカリ土類アルミネート、希土類酸化物、希土類アルミネート、酸化セリウム、酸化バナジウム、酸化マグネシウム、酸化コバルト、第一列遷移金属 - 希土類酸化物化合物および混合物、ペロブスカイトおよびペロブスカイト関連結晶構造を有する酸化物、金属ホスフェートおよびホスフェート - 酸化物混合物、ならびに NO_x 削減触媒（例えば、アルミナ、セリアまたはアルミナ - セリア上に担持されたロジウム）を含む材料が挙げられる。触媒は、触媒材料の粒子または担体粒子上の触媒材料として存在してもよい。ここで、粒子はセラミック繊維複合材の表面上に吸着される。

20

30

【0057】

本発明による一実施形態において、触媒金属または金属化合物は金属塩溶液としてグリーン基材に被着させてもよい。その後、金属塩は、例えば活性金属形態に化学的に変換（例えば化学的に還元）または活性金属形態に熱的に分解させ、セラミック繊維およびセラミック成分材料上に吸着させてもよい。触媒金属または金属化合物を、コロイド分散液として形成しても、またはコロイドキャリア上に吸着してもよく、その後、浸漬または他の含浸技術によってセラミック繊維およびセラミック成分材料に適用することができる。触媒金属または金属成分は従来の気相堆積技術によっても適用することができる。

40

【0058】

本発明によるセラミック繊維複合材は、いかなる形状（例えば、実質的に平面または非平面、円錐、シリンダーまたはシンプル）を有してもよく、その選択は、典型的には意図した用途に応じて異なる。セラミック繊維複合材を造形する例証的な方法には、例えば、造形されたセラミック繊維複合材を与えるために上述した種々のプロセスを通して維持される形にグリーン基材を成形し、エンボスし、切断することが挙げられる。

【0059】

50

別法として、または更に、本発明によるセラミック繊維複合材は、例えば、レーザ、ダイおよび/またはハイドロジェットによって穿孔してもよい。貫通孔はスリット(例えば長い開口)または円形穴の少なくとも一方を含んでもよく、セラミック繊維複合材の表面積の40%未満(例えば、35、30、25、20未満、または15%未満でさえも)を構成してもよい。穿孔は、グリーン基材、乾燥させた基材、仮焼された基材および/またはセラミック繊維複合材の1つ以上の上で行ってもよい。

【0060】

本発明によるセラミック繊維複合材は、例えば種々のバーナーの製造において用いてもよい。こうした用途において、セラミック繊維複合材中に貫通孔を配列し、セラミック繊維複合材が取り付けられるいずれかのハウジングとの接触点から貫通孔が離れて(例えば、少なくとも1または2センチメートル)配置されるようにすることが望ましい場合がある。これは、バーナーの動作中にハウジングの加熱を減少させるのを助けることが可能である。

10

【0061】

幾つかの実施形態において、本発明によるセラミック繊維複合材は、輻射バーナーまたは青炎バーナー中のバーナー板として用いてもよい。図1を参照すると、バーナー100はガス入口開口110を有するハウジング112を含む。本発明によるセラミック繊維複合材を含むとともに必要に応じて内部に穴160a、160b(それぞれ図1aおよび図1bで示している)を有するバーナー板113(それぞれ113aおよび113bとして図1aおよび1bで示している)はハウジング112に接触して、ガスがバーナー板113周りで逃げるのを防ぐシールを形成する。動作中、前混合されたガス状燃料-空気混合物120は、ガス入口開口110を通してバーナー100に導入される。ガス流量を調節することにより、燃焼をバーナー板113内部で安定化させてもよく、バーナー板113は次に熱くなり、熱エネルギー115を放射する。典型的には、バーナー板113はガス状燃料-空気混合物120に十分に透過性(例えば、十分に多孔質である、および/または穿孔されている)であり、使用中に望ましくないほど高い背圧を創り出さないのがよい。バーナー板113を横切る圧力降下を増加させることにより、バーナー板113の外面上で(例えば、可視青炎による)燃焼を起こさせることが典型的に可能である。こうした条件下で動作するバーナーは青炎バーナーと一般に呼ばれる。

20

【0062】

バーナーに使用するのに好適な本発明による穿孔された多孔質セラミック繊維複合材の具体例を図1a(放射バーナー)および1b(青炎バーナー)に示す。

30

【0063】

多孔質放射バーナーの設計および動作に関する更なる詳細は、例えば、米国特許第4,977,111号明細書(トング(Tong)ら)、同第5,077,089号明細書(オットー(Otto))、同第5,993,192号明細書(シュミット(Schmidt)ら)および同第6,190,162B1号明細書(スミス(Smith)ら)に記載されている。

【0064】

本発明によるセラミック繊維複合材の幾つかの実施形態は、バーナーのコンポーネントとして機能することに加えて、ガスおよび流体の濾過および/または断熱(例えば、自動車断熱またはエンジン断熱)の分野でも用途を見つけることが可能である。

40

【0065】

以下の非限定的な実施例を参照すると本発明はより完全に理解されるであろう。この実施例において、すべての部、百分率および比などは特に指示がない限り重量による。

【実施例】

【0066】

特に断わらない限り、実施例において使用したすべての試薬は、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー(Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin))などの一般化学品供給

50

業者から得たか、またはこうした供給業者から入手できるものであるか、あるいは既知の方法によって合成することができるものである。

【0067】

以下の用語および略語を以下の実施例において用いる。

【0068】

【表1】

NC1	「ベントライト (BENTOLITE) SSP」という商品名でサザン・クレイ・プロダクツ (Southern Clay Products) から得られるカルシウムモンモリロナイトナノクレイ
CPM1	「1200-W BLACK SiC」という商品名でエレクトロ・アブレーシブズ・コーポレーション (Electro Abrasives Corporation) (ニューヨーク州バッファロー (Buffalo, New York)) から得られる4マイクロメートルの平均粒度を有する炭化珪素粒子
CPM2	「800-W BLACK SiC」という商品名でエレクトロ・アブレーシブズ・コーポレーション (Electro Abrasives Corporation) (ニューヨーク州バッファロー (Buffalo, New York)) から得られる9マイクロメートルの平均粒度を有する炭化珪素粒子
LTX1	「ロープレックス (RHOPLEX) AC-261」という商品名でローム・アンド・ハース・カンパニー (Rohm and Haas Company) (ペンシルバニア州フィラデルフィア (Philadelphia, Pennsylvania)) から得られるアクリルポリマーラテックス
SURF1	「エアロゾル (AEROSOL) OT-S」という商品名でサイテック・インダストリーズ (Cytec Industries, Inc.) (ノースカロライナ州シャーロット (Charlotte, North Carolina)) から得られる石油留出物中のジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの約70重量%溶液

10

20

30

【0069】

以下の実施例で報告する気孔率は、特に断わらない限りアルキメデス法により決定した。

【0070】

セラミック繊維複合材を製造するための一般手順

「スリーエム・ネクステル (3M NEXTEL) 312」という商品名でスリーエム・カンパニー (3M Company) から得られ、150グラム/平方メートル (g/m^2) の坪量を有する1/2インチ (1.27 cm) 硼珪酸アルミニウム繊維から構成されたセラミック紙一枚 (6インチ×6インチ×1/8インチ (15.24 cm×15.24 cm×0.3175 cm)) に指示された含浸用分散液を適用した。米国特許第5,955,177号明細書 (サノッキ (Sanocki) ら) の「湿式堆積法II (Wet Lay Method II)」手順によりセラミック紙を調製した。セラミック紙を指示された含浸用分散液で飽和させ、対応する含浸セラミック紙を得た。

40

【0071】

含浸セラミック紙を強制空気炉 (「デスパッチVシリーズ (DESPATCH V SERIES)」という商品名でデスパッチ・インダストリーズ (Despatch Industries) (ミネソタ州ミネアポリス (Minneapolis, Minnesota)) から得られるもの) 内で穿孔スチール板上で調製直後に含浸セラミック紙を6

50

5 で30分にわたり乾燥させて、対応する乾燥させた被覆紙を得た。

【0072】

その後、2度/分で室温から250、250で1時間にわたり保持、450まで2度/分で傾斜、450で1時間にわたり保持、850まで2度/分で傾斜、850で1時間にわたり保持という温度分布により加熱しつつボックス・オープン(「ボックス・オープン(BOX OVEN)」という商品名でリンドバーグ/ブルー(Lindberg/Blue)M(ノースカロライナ州アシュビル(Ashville, North Carolina))から得られるもの)内で、乾燥させた被覆紙を焼成し、燃焼させた。室温に冷却後、対応するセラミック繊維複合材を得た。

【0073】

10

セラミック繊維複合材を穿孔するための一般手順

青炎方式と放射方式の両方でバーナー材料として評価する目的で異なる設計をもたらすために穴に関してはピンおよびスリットに関してはピンセットを用いて、指示されたセラミック繊維複合材を手で穿孔した。

【0074】

強度試験および剛性試験

「MTSシンテック(MTS SINTECH)10D」という商品名でMTSシステムズ・コーポレーション(MTS Systems Corporation)(ミネソタ州イーデンプレーリー(Eden Prairie, Minnesota))の一部門であるシンテック(SINTECH)から得られる材料試験器を用いてセラミック繊維複

20

【0075】

試験しようとするセラミック繊維複合材の2インチ×2インチ(5cm×5cm)の試験片を試験器に付属するリグ内で2.85cmの穴を各々が有する二枚の金属板の間に取り付けた。板付きリグを固定し、2.85mm直径の平坦・付刃ロッドを穴の中心で試験片に接触させるようにした。試験を1mm/分のクロスヘッド速度で行い、セラミック繊維複合材を貫いてロッドを打ち抜くのに要した力を容量25Nのロードセルを用いて記録した。ピークロードを荷重・排水量曲線における最大荷重として決定し、グラムで記録した。剛性を荷重・排水量曲線における初期上昇の直線部分の勾配として測定し、ニュートン/ミリメートル(N/mm)で記録した。

30

【0076】

熱亀裂試験

プロバントーチ(「TS2000」という商品名でバーンズオマティック(Bernzomatic)(ニューヨーク州メディナ(Medina, New York))から得られるもの)を用いて試験片に熱衝撃を与えることによりセラミック繊維複合材を試験した。試験しようとするセラミック繊維複合材の2インチ×2インチ(5cm×5cm)の試験片を室温でペーパクリップから吊り下げ、試験片の中心を1.3cmの距離で1分にわたりプロバントーチの炎にさらした。試験片の熱衝撃後の亀裂を目視で検査した。結果を亀裂ありまたは亀裂なしのいずれかとして記録した。

【0077】

40

バーナー評価試験

試験しようとするセラミック繊維複合材の試験片(6インチ×6インチ(15cm×15cm)の片)を「プレミックス・テスト・ファイア・ステーション(PREMIX TEST FIRE STATION)」という商品名でヒートコ(Heatco, Inc.) (ジョージア州アクワース(Acworth, Georgia))から得られる試験バーナーのバーナーハウジング内に取り付けた。バーナーを点火し、放射炎および青炎の方式で均一な炎保持をもたらす試みでガスおよび空気の流量を調節した。ガス/空気流量を調整することにより得ることができた最高安定炎状態および最小安定炎状態を確認することにより、「ターンダウン比」(すなわち、消炎せずにバーナーが動作する最大ガス/空気流量と最小ガス/空気流量との間の差)を決定した。

50

【0078】

含浸用分散液1の調製

大きなビーカーに3400gの脱イオン水を投入した。水をマグネチックスターラー(stir bar)で迅速に攪拌している間に、600gのNC1を添加し、混合物を3時間にわたり迅速に攪拌し、むらのない(大粒子のない)分散液(分散液A)をもたらした。小さいビーカー内で、40gの分散液Aをマグネチックスターラーで10分にわたり31.5gの脱イオン水と混合した。更に混合しつつ、21.5gのセラミック前駆体材料CPM1を添加し、その後、7.0gのLTX1を添加した。「オムニ5000ミキサー(OMNI 5000 MIXER)」という商品名でオムニ・インターナショナル(Omni International, Inc.) (バージニア州ワレントン(Warrenton, Virginia))から得られる高剪断ミキサーを用いて混合物をよくブレンドした。次に、2滴のSURF1を添加し、(泡の発生を最少にするために、より遅い攪拌速度で)3時間にわたり混合を続け、含浸用分散液1をもたらした。

10

【0079】

実施例1

セラミック繊維複合材を製造するための一般手順(General Procedure for Making a Ceramic Fiber Composite)(上)により2枚のセラミック紙(15cm×15cm)に含浸用分散液1を含浸し、乾燥させ、仮焼し、焼成させ、61.6%の多孔度を有するセラミック繊維複合材CFC1をもたらした。セラミック繊維複合材を穿孔するための一般手順(General Procedure for Perforating a Ceramic Fiber Composite)(上)により、得られたセラミック繊維複合材を異なる模様で穿孔し、セラミック繊維複合材CFC1aおよびCFC1bをもたらした。

20

【0080】

図2に示した6インチ×6インチ正方形模様による貫通孔を有するテンプレートを用いてセラミック繊維複合材CFC1aを穿孔した。セラミック繊維複合材CFC1aの一部を図3に示している。

【0081】

図4に示した6インチ×6インチ正方形模様による貫通孔を有するテンプレートを用いてセラミック繊維複合材CFC1aを穿孔した。セラミック繊維複合材CFC1aの一部を図5に示している。

30

【0082】

セラミック繊維複合材CFC1aおよびCFC1bをバーナー評価試験により評価した。

【0083】

青炎方式において、セラミック繊維複合材CFC1aは逆火のない適切な炎保持を示したが、低いターndダウン比を有していた。

【0084】

青炎方式において、セラミック繊維複合材CFC1bは逆火のない非常に安定な炎保持を示し、高いターndダウン比を有していた。

40

【0085】

実施例2

実施例1でセラミック繊維複合材CFC1aのために記載されたようにセラミック繊維複合材を調製した。触媒をセラミック繊維複合材CFC1aの一部(ほぼ半分)に次の通り被着させた。

【0086】

セリア-ジルコニアセラミック酸化触媒を以下の方式で調製した。「CeO₂ACT」という商品名でナイアコル・コーポレーション(Nyacol Corporation)(マサチューセッツ州アシュランド(Ashland, Massachusetts))から得られる20重量%酢酸塩安定化水性コロイドセリア100gを22重量%水性

50

ジルコニアゾル（「ジルコニウムアセテート（ZIRCONIUM ACETATE）」という商品名でマグネシウム・エレクトロン（Magnesium Electron, Inc.）（ニュージャージー州フレミングトン（Flemington, New Jersey））から得られるもの）65.0gと100mLの脱イオン水の混合物に迅速に攪拌しつつ添加することにより混合ゾルを調製した。得られた混合ゾルを450mLの脱イオン水中の35mLの濃水酸化アンモニウムの溶液に迅速に攪拌しつつ滴下した。添加後に、得られたゲルを遠心分離（5000rpmで15分にわたり）によって分離し、乾燥させた。乾燥させたゲルを室温から800の最終温度にオープン内で4時間にわたりゆっくり加熱し、その後800の最終温度で、乾燥させたゲルを1時間より長くにわたって仮焼し焼成してセラミック酸化触媒を形成させた。焼成したセラミック酸化触媒を室温に冷却し、その後、乳鉢と乳棒を用いて砕いた。砕いたセラミック酸化触媒は、1リットルの脱イオン水および1mLの濃水酸化アンモニウムに加えて、米国ストーンウェア（US Stoneware）（オハイオ州イーストパレスチン（East palestine, Ohio））から得られる、約4600gの1.27cmジルコニア粉碎媒体が投入された2リットルゴム張りミルジャーを用いてボールミル粉碎した。粉碎を48時間にわたり続けて、均一でむらのないセリア-ジルコニア分散液を生じさせた。

10

【0087】

セリア-ジルコニア分散液の一部（30mL）を上で調製されたセラミック繊維複合材（CFC2）の表面上に滴下した。この被覆セラミック繊維複合材を95で1時間にわたりオープン内で乾燥させ、セリア-ジルコニア処理セラミック繊維複合材（CFC3）

20

【0088】

ヘキサクロロ白金（IV）酸の10重量%水溶液1mLを9mLの水で希釈することによりヘキサクロロ白金（IV）酸溶液を調製した。その後、セラミック繊維複合材の表面上にヘキサクロロ白金（IV）酸溶液を滴下することにより、この溶液でセリア-ジルコニア処理セラミック繊維複合材（CFC3）を処理して、均一に処理された表面を生じさせた。その後、この処理されたセラミック繊維複合材を400で1時間にわたり加熱し、触媒処理セラミック繊維複合材（CFC4）をもたらした。

【0089】

セラミック繊維複合材（CFC4）をバーナー評価試験に供し、（セラミック繊維複合材の非触媒部分に関して設定されたような）青炎方式で評価した。逆火の証拠はなく、炎保持は非常に安定であり、炎高さは均一であった。低燃焼強度と高燃焼強度との間の調整が優れていることが観察された。セラミック繊維複合材の触媒部分は放射方式で燃えた一方で、非触媒部分は青炎方式で燃えた。

30

【0090】

実施例3

31.5g量の脱イオン水を21.5g量の脱イオン水に代えたことを除き、含浸用分散液1の調製により含浸用分散液2を調製した。

【0091】

含浸用分散液1を含浸用分散液2（上）に代え、用いたセラミック紙を206g/m²の坪量を有する5cm×5cm×3.5cmシートに代えたことを除き、実施例1の手順を繰り返した。得られたセラミック繊維複合材（CFC5）の気孔率を次の通り決定した。安全剃刀の刃を用いて、試験しようとするセラミック繊維複合材の2.8cm×4.1cm部分および3.5cm×2.0cm部分を親サンプルから切り出した。「フォーラー・アンド・NSKマクシカル（FOWLER & NSK MAXI-CAL）」（イリノイ州デスプレインズのフレッドV・フォーラー（Fred V. Fowler Co., Inc.（Des plaines, Illinois）））という商品名で得られる電子デジタルキャリパを用いて各片の寸法を測定した。幾何学的方法を用いて片の多孔度を測定して、各試験片の体積を決定した。合わせた2試験片の平均気孔率は50.1%であることが判明した。

40

50

【 0 0 9 2 】

実施例 4 ~ 2 7 および比較例 A - E

実施例 4 ~ 2 7 および比較例 A - E のための含浸用分散液の調製

大きなビーカーに 3 4 0 0 g の脱イオン水を投入した。水をマグネチックスターラーで迅速に攪拌している間に、6 0 0 g の N C 1 を添加し、混合物を 3 時間にわたり迅速に混合し、むらのない（大粒子のない）分散液をもたらした。小さいビーカー内で、この分散液の一定量をマグネチックスターラーで 1 0 分にわたり（表 1（下）に示した量の）水と混合した。混合しつつ、炭化珪素の一定量を添加し、その後、一定量の L T X 1（表 1（下）に示した量）を添加した。よく混合した後、2 滴の S U R F 1 を添加し、3 時間にわたるが、S U R F 1 の添加後に泡の生成を避けるためによりゆっくり最終ゾルを混合して、含浸用分散液を得た。

10

【 0 0 9 3 】

更に混合しつつ、炭化珪素の一定量を添加し、その後、一定量の L T X 1（表 1（下）に示した量）を添加した。高剪断ミキサー「オムニ 5 0 0 0 ミキサー（O M N I 5 0 0 0 M I X E R）」という商品名でオムニ・インターナショナル（O m n i I n t e r n a t i o n a l , I n c .）から得られるもの）を用いて混合物をよくブレンドした。次に、2 滴の S U R F 1 を添加し、（泡の発生を最低限に抑えるために、より遅い攪拌速度で）3 時間にわたり混合を続け、含浸用分散液を得た。

【 0 0 9 4 】

得られた含浸用分散液を含浸用分散液 1 の代わりに使用した。セラミック紙の寸法が 2 インチ × 2 インチ × 1 / 8 インチ（5 c m × 5 c m × 0 . 1 4 c m）であったことを除き、実施例 1 の手順を繰り返した。

20

【 0 0 9 5 】

得られたセラミック繊維複合材を強度試験および剛性試験ならびに熱亀裂試験に対して評価した。結果を表 1（下）で報告している。

【 0 0 9 6 】

【表 2】

表 1

例	SiC のタイプ	SiC (g)	LTX1 (g)	NC1 (g)	脱イオン 水 (g)	ピーク 荷重 (g)	剛性 (N/mm)	多孔度 (%)
実施例 4	CPM2	5	4	78.4	12.6	529	11.7	60.0
実施例 5	CPM2	5	7	78.4	9.6	711	29.9	58.5
実施例 6	CPM2	5	10	78.4	6.6	840	28.2	57.0
比較例 A	CPM2	10	4	54.9	31.1	1198	45.0	68.0
実施例 7	CPM2	10	4	78.4	7.6	577	19.1	60.5
比較例 B	CPM2	10	7	54.9	28.1	1053	40.6	73.7
実施例 8	CPM2	10	7	78.4	4.6	732	30.4	50.0
比較例 C	CPM2	10	10	54.9	25.1	963	31.2	67.5
実施例 9	CPM2	10	10	78.4	1.6	413	6.3	54.4
実施例 10	CPM2	20	4	54.9	21.1	1957	46.0	62.8
実施例 11	CPM2	20	7	54.9	18.1	2003	39.2	60.5
実施例 12	CPM2	20	10	54.9	15.1	2129	43.8	63.0
実施例 13	CPM1	5	4	78.4	12.6	893	35.0	52.0
実施例 14	CPM1	5	7	78.4	9.6	828	37.6	49.5
実施例 15	CPM1	5	10	78.4	6.6	958	33.9	45.7
実施例 16	CPM1	10	4	54.9	31.1	1145	46.3	59.0
実施例 17	CPM1	10	4	78.4	7.6	904	32.5	47.2
実施例 18	CPM1	10	7	31.4	51.6	443	17.0	61.6
比較例 D	CPM1	10	10	31.4	48.6	437	16.8	76.4
実施例 19	CPM1	10	10	54.9	25.1	759	36.0	60.3
実施例 20	CPM1	10	10	78.4	1.6	773	28.4	46.9
実施例 21	CPM1	20	4	54.9	21.1	2339	53.4	58.6
比較例 E	CPM1	20	10	31.4	38.6	1614	43.7	69.7
実施例 22	CPM1	20	10	54.9	15.1	2223	48.4	52.8
実施例 23	CPM1	25	7	50	18	1480	28.2	51.5
実施例 24	CPM1	18	7	50	25	1266	32.1	62.4
実施例 25	CPM1	19.85	7	45	28.3	1266	35.7	58.4
実施例 26	CPM1	21.5	7	40	31.5	1331	41.8	61.6
実施例 27	CPM1	23.3	7	45	24.8	1560	34.4	59.2

【0097】

実施例 4 ~ 27 および比較例 A - E の各々の二重反復試験片の熱亀裂を試験した。

【0098】

熱亀裂試験において、実施例 18 および実施例 23 ~ 27 は亀裂を示さなかった。実施例 4、6、8、9、11、15 および 17 ならびに比較例 B はすべて 2 個の亀裂から外れ

10

20

30

40

50

る 1 つの試験片を有していた。残りの実施例および比較例は両方の試験片亀裂を有していた。試験片が割れた実施例がバーナー用途のために有用な場合があるか、または有用でない場合がある一方で、こうした実施例は他の用途（例えば、フィルタ、媒体、断熱材）において有用な場合がある。

【 0 0 9 9 】

実施例 3 3

セラミック繊維複合材 C F C 1 の 1 5 c m × 1 5 c m 片を実施例 1 の手順により調製した。この片の気孔率を次の通り測定した。安全剃刀の刃を用いてセラミック繊維複合材 C F C 1 の 9 個の 3 c m × 3 c m 部分を親サンプルから切り出した。「フォーラー・アンド・NSK マクシカル (F O W L E R & N S K M A X I - C A L) 」 (イリノイ州デスプレインズのフレッド V . フォーラー (F r e d V . F o w l e r C o . , I n c . (D e s p l a i n e s , I l l i n o i s))) という商品名で得られる電子デジタルキャリパを用いて各部分の寸法を測定した。幾何学的方法を用いて部分の気孔率を測定して、各部分の体積を決定した。合わせた 2 試験片の平均多孔度は 6 1 . 1 % であった。

【 0 1 0 0 】

本発明の種々の修正および変更は本発明の範囲および精神を逸脱せずに当業者に対して明らかになるであろう。本発明が本明細書で記載された例示的な実施形態に不当に限定されないことが理解されるべきである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 1 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態による具体的なバーナーの断面概略図である。

【 図 1 a 】 図 1 の 1 つの具体的な実施形態の詳細図である。

【 図 1 b 】 図 1 の 1 つの具体的な実施形態の詳細図である。

【 図 2 】 図 3 に示したセラミック繊維複合材を穿孔するために用いられるテンプレート模様である。

【 図 3 】 本発明による具体的なセラミック繊維複合材の顕微鏡写真である。

【 図 4 】 図 5 に示したセラミック繊維複合材を穿孔するために用いられるテンプレート模様である。

【 図 5 】 本発明による具体的なセラミック繊維複合材の顕微鏡写真である。

10

20

30

【 図 1 】

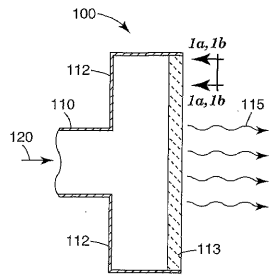


Fig. 1

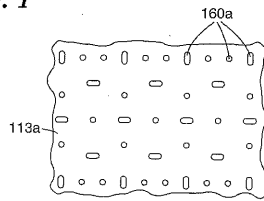


Fig. 1a

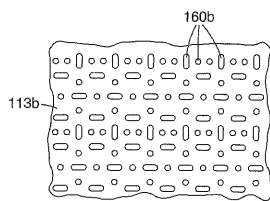


Fig. 1b

【 図 2 】

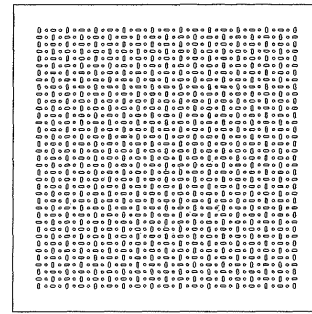


Fig. 2

【 図 3 】

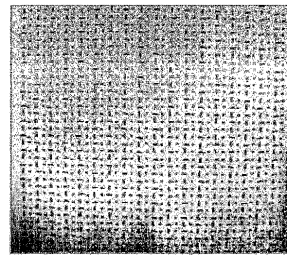


Fig. 3

【 図 4 】

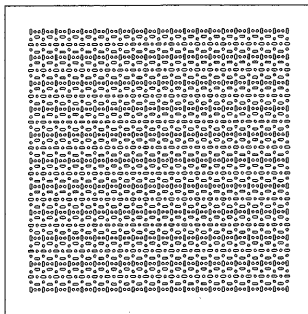


Fig. 4

【 図 5 】

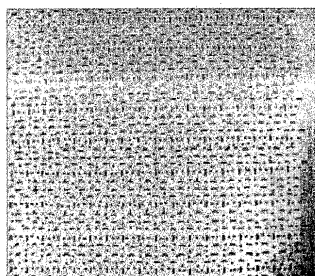


Fig. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/40177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B35/80 F23D14/00 C04B35/622		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C04B		
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, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199042 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1990-318399 XP002303468 & KR 8 904 288 B (KOREA ENERGY RESOUR) 30 October 1989 (1989-10-30) abstract	1,2,9, 16,20, 31-37
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0062, no. 28 (M-171), 13 November 1982 (1982-11-13) & JP 57 129307 A (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK), 11 August 1982 (1982-08-11) abstract ----- -/-	1,9,31
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 November 2004		Date of mailing of the international search report 12/11/2004
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 Vathilakis, S

Form: PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/40177

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 0 366 028 A (BROGGINI ARTURO) 2 May 1990 (1990-05-02) abstract; claim 1; examples 1-14 -----	1
A	MURTHY V S R ET AL: "Rheological behaviour of borosilicate composites with metallic and non-metallic dispersions" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 20, no. 11, October 2000 (2000-10), pages 1717-1728, XP004214275 ISSN: 0955-2219 page 1718, paragraph 2 - page 1719, paragraph 3.2 -----	21

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 03/40177

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 8904288	B	30-10-1989	KR 8904288 B1	30-10-1989
JP 57129307	A	11-08-1982	NONE	
EP 0366028	A	02-05-1990	DE 3836217 C1	18-01-1990
			AT 85595 T	15-02-1993
			DE 58903521 D1	25-03-1993
			EP 0366028 A2	02-05-1990

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ウッド, トーマス イー .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 シュッツ, スコット エム .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7