

(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2009-517327

(P2009-517327A)

(43) 公表日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(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 35/195</b> (2006.01)	C04B 35/195	304Z 4G019
<b>B01J 35/04</b> (2006.01)	C04B 35/16	A 4G030
<b>B01J 35/10</b> (2006.01)	B01J 35/04	301P 4G169
<b>B01J 37/04</b> (2006.01)	B01J 35/04	301K

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-543323 (P2008-543323)	(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11月16日 (2006.11.16)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(85) 翻訳文提出日	平成20年7月28日 (2008.7.28)	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/044683	(72) 発明者	ビール, ダグラス エム アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 70ペインテッド ポスト オーヴァー ブルック ロード 39
(87) 國際公開番号	W02007/064497		
(87) 國際公開日	平成19年6月7日 (2007.6.7)		
(31) 優先権主張番号	11/291,687		
(32) 優先日	平成17年11月30日 (2005.11.30)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

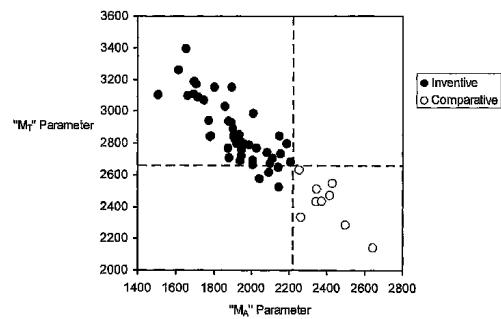
(54) 【発明の名称】強度が改善された多孔質コーニングライトセラミックハニカム物品およびその製造方法

## (57) 【要約】

機械的強度および耐熱衝撃性が増加した多孔質コーニングライトセラミックハニカム物品が開示されている。この多孔質コーニングライトセラミックハニカム物品は、 $M_A < 2220$ 、または $M_T > 2660$ 、ここで、

$$M_A = 3645(I_A) - 106(CTE) + 19(d_{90}) + 17(\text{気孔率\%}),$$

$M_T = 4711(I_T) + 116(CTE) - 26(d_{90}) - 28(\text{気孔率\%})$ 、および少なくとも1つの方向において $9 \times 10^{-7}$ /以下の25から800のCTE、を有する。その製造方法も開示されており、ここで、無機原料混合物は、タルク、アルミナ形成源、シリカ形成源、および0~18質量%のカオリンまたはか焼カオリンを含有する無機原料であって、7 μm未満のメジアン粒径を有する細粒カオリン源は8質量%以下しか含まれず、焼成された多孔質コーニングライトセラミックハニカム物品は、5.4%未満の気孔率を有する。あるいは、細粒カオリン源を8質量%より多く使用する場合には、2.0/時以下の1200から1300までの遅い上昇速度が用いられる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品であって、

$M_A < 2220$ 、または

$M_T > 2660$ 、

ここで、

$M_A = 3645(I_A) - 106(CTE) + 19(d_{90}) + 17(\text{気孔率\%})$ 、

$M_T = 4711(I_T) + 116(CTE) - 26(d_{90}) - 28(\text{気孔率\%})$ 、および

$9 \times 10^{-7} / (25 \sim 800)$  の CTE、

を含むことを特徴とする多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。 10

## 【請求項 2】

少なくとも 40 % かつ 54 % 未満の気孔率 % をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

## 【請求項 3】

$d_{50}$  13 μm のメジアン細孔径  $d_{50}$  をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

## 【請求項 4】

10 μm  $d_{50}$  25 μm のメジアン細孔径  $d_{50}$  をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

## 【請求項 5】

少なくとも 1 つの方向で CTE  $8 \times 10^{-7} / (25 \sim 800)$  をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。 20

## 【請求項 6】

少なくとも 1 つの方向で CTE  $5 \times 10^{-7} / (25 \sim 800)$  をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

## 【請求項 7】

$M_A < 2000$ 、または

$M_T > 2900$ 、

をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。 30

## 【請求項 8】

$M_A < 1800$ 、または

$M_T > 3000$ 、

をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

## 【請求項 9】

気孔率 % 52 %、

$d_{90}$  29 μm、

$I_A$  0.33、

少なくとも 1 つの方向で CTE  $8 \times 10^{-7} / (25 \sim 800)$  、および 40

$d_{50}$  10 μm、

をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

## 【請求項 10】

ハニカムウォールフロー式微粒子フィルタであることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

## 【請求項 11】

$M_A < 2220$ 、および

$M_T > 2660$ 、

をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム

50

物品。

**【請求項 1 2】**

200 / 20 セルの構成で  $1.3 \times 10^6$  psi (約 8964 MPa) 未満の 25 での弾性率 E をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 1 3】**

$E_R < 1.20$ 、  
を含み、ここで、 $E_R$ は、25 での弾性率 E に対する 1000 での弾性率 E' の比であることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 1 4】**

少なくとも 44 % かつ 53 % 以下の気孔率 %、  
 $10 \mu m \quad d_{50} \quad 20 \mu m$ 、  
 $d_{90} \quad 33 \mu m$ 、  
 $(d_{50} - d_{10}) / d_{50} \quad 0.55$ 、および  
 少なくとも 1 つの方向で CTE  $8 \times 10^{-7}$  / (25 ~ 800)、  
をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 1 5】**

少なくとも 1 つの方向で CTE  $6 \times 10^{-7}$  / 、  
をさらに含むことを特徴とする請求項 1 4 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 1 6】**

少なくとも 46 % かつ 53 % 以下の気孔率 %、  
 $12 \mu m \quad d_{50} \quad 19 \mu m$ 、  
 $d_{90} \quad 30 \mu m$ 、  
 $(d_{50} - d_{10}) / d_{50} \quad 0.50$ 、および  
 少なくとも 1 つの方向で CTE  $8 \times 10^{-7}$  / (25 ~ 800)、  
をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 1 7】**

$(d_{50} - d_{10}) / d_{50} \quad 0.40$ 、  
をさらに含むことを特徴とする請求項 1 6 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 1 8】**

$I_T > 0.86$ 、  
をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 1 9】**

$I_A < 0.40$ 、  
をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 2 0】**

$d_{90} \quad 30 \mu m$ 、  
をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 2 1】**

熱衝撃パラメータ TSP 550 、  
をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項 2 2】**

10

20

30

40

50

0.073%以上の約25%でのMOR/Eの比、  
をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム  
物品。

**【請求項23】**

$d_f < 0.40$ 、

をさらに含み、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ であることを特徴とする請求項1記  
載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項24】**

$d_f < 0.36$ 、

をさらに含み、ここで、 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ であることを特徴とする請求項23  
記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品。 10

**【請求項25】**

少なくとも48%かつ54%未満の気孔率%、  
をさらに含むことを特徴とする請求項23記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカ  
ム物品。

**【請求項26】**

$M_A < 2000$ 、および

$M_T > 2800$ 、

をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の多孔質コーディエライトセラミックハニカム  
物品。 20

**【請求項27】**

$34.4 (I_A) - 8.7$ と定義される量よりも大きい、軸方向での25から800  
の平均CTE( $10^{-7}/\text{°C}$ )をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の多孔質コーデ  
ィエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項28】**

$40.0 - 40.6 (I_T)$ と定義される量よりも大きい、軸方向での25から800  
の平均CTE( $10^{-7}/\text{°C}$ )をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の多孔質コーデ  
ィエライトセラミックハニカム物品。

**【請求項29】**

多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品を製造する方法であって、

タルク、アルミナ形成源、シリカ形成源、および0~18質量%のカオリンまたはか焼  
カオリンを含有する無機原料であって、 $7 \mu\text{m}$ 未満のメジアン粒径を有する細粒カオリン  
源は8質量%以下しか含まれず、該細粒カオリン源が8質量%より多く含まれる場合は、  
焼成中に遅い上昇速度が用いられる無機原料を、加工助剤および随意的な細孔形成剤と混  
合して、可塑化混合物を形成する工程、

前記可塑化混合物をハニカム構造に形成する工程、および

前記ハニカム構造を焼成して、54%未満の気孔率を有する多孔質コーディエライトセラ  
ミックハニカム物品を形成する工程であって、8質量%より多く細粒カオリン源が用いら  
れる場合には、前記遅い上昇速度が、20%/時以下の1200から1300までの平  
均加熱速度を含む工程、

を有してなる方法。 40

**【請求項30】**

前記タルクが38~42質量%で存在し、

前記アルミナ形成源が、34~38質量%で存在し、少なくとも5μmの質量平均メジ  
アン粒径を有し、

前記シリカ形成源が、10~24質量%で存在し、少なくとも10μmのメジアン粒径  
を有する、

ことを特徴とする請求項29記載の方法。

**【請求項31】**

7μm未満のメジアン粒径を有する前記細粒カオリン源が4質量%以下しか含まれない

10

20

30

40

50

ことを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 2】

7  $\mu\text{m}$  未満のメジアン粒径を有する前記細粒カオリン源が 2 質量 % 以下しか含まれないことを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 3】

前記無機原料にカオリンが含まれないことを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 4】

前記シリカ形成源が少なくとも 20  $\mu\text{m}$  のメジアン粒径を有することを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 5】

前記アルミナ形成源が少なくとも 6  $\mu\text{m}$  の質量平均メジアン粒径を有することを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 6】

前記アルミナ形成源が、一部には、前記無機原料の 10 質量 % 以下を占める 1  $\mu\text{m}$  未満のメジアン粒径を有する高分散性粉末を含むことを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 7】

前記タルクが、0 . 6 と 1 . 0 の間の XRD タルクモルホロジー指數を含むことを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 8】

前記タルクが、少なくとも 0 . 8 5 の XRD タルクモルホロジー指數を含むことを特徴とする請求項 3 7 記載の方法。

【請求項 3 9】

前記多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品が少なくとも 1 つの方向で CTE  $8 \times 10^{-7} / (25 \sim 800)$  を有することを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 4 0】

CTE が少なくとも 1 つの方向で  $5 \times 10^{-7} / (25 \sim 800)$  以下であることを特徴とする請求項 3 9 記載の方法。

【請求項 4 1】

前記多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品が、

$M_A < 2000$ 、または

$M_T > 2900$ 、

をさらに含むことを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 4 2】

前記多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品が、 $d_{90} = 33 \mu\text{m}$  を含むことを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 4 3】

前記アルミナ形成源が、コランダム、遷移アルミナ、ガンマアルミナ、ローアルミナ、ベーマイト、ダイアスボア、およびギブサイトからなる群より選択されることを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品およびその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、強度と耐熱衝撃性が改善されたコーディエライトハニカム物品に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンと比較して、排出物質が少なく、燃料の経済性が増しているが、ディーゼル排気物質により環境に危険がもたらされるかもしれない。トラック、バス、電気式ディーゼル機関車およびディーゼル発電機などのディーゼル装置

10

20

30

40

50

からの粒子状排出物質を規制するために、ディーゼル微粒子フィルタが現在配置されている。詳しくは、ディーゼル微粒子フィルタは、その構造内に煤粒子を物理的に捕捉することによって、粒子状排出物質を規制する。ディーゼル微粒子フィルタはウォールフロー式モノリスとして構成されることが好ましく、これにより、排気ガスがその多孔質セラミック壁を通して流れ、その間に、排気ガス中に存在する微粒子が壁の上流側に収集される。一旦所定の条件が満たされたら、フィルタは再生サイクルによって浄化される。その間中、排気ガスの温度は、微粒子煤を着火し燃やし尽くすのに十分に高い。この再生サイクルにより、ディーゼル微粒子フィルタの背圧が、新しいフィルタの背圧近くまで減少する。壁の表面または壁の多孔質内部は、フィルタの再生に必要な温度を低下させるため、また排気ガス中の炭化水素と一酸化炭素を無害な水蒸気と二酸化炭素に転化するために、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、鉄 (Fe)、ストロンチウム (Sr) またはセリウム (Ce) などの希土類元素を含有する触媒ウォッシュコート (wash coat) を含有してもよい。

10

#### 【0003】

高温部材の製造に好ましい材料の一つは、しばしば低レベルの鉄または他の不純物を含有する、ケイ酸マグネシウムアルミニウムのコーディエライト ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) である。コーディエライトは、コストが比較的安いために、ディーゼル微粒子フィルタや、触媒コンバータ、NO<sub>x</sub>吸着基体、触媒基体、およびハニカム物品などの他の高温物品の製造にとって望ましい材料である。コーディエライト材料は一般に、タルク、アルミナ、水酸化アルミニウム、カオリンおよびシリカを含む原料バッチを混合することにより製造される。次いで、バッチは結合剤 (メチルセルロースなどの) および滑剤 (ステアリン酸ナトリウムなどの) とブレンドされて、可塑性混合物が形成される。次いで、この可塑性混合物が未焼成体に形成され、焼結される。コーニング社に譲渡された特許文献1には、コーディエライトハニカム構造を形成する一方法が開示されている。

20

#### 【0004】

コーディエライトDPFの再生中、コア領域の加熱により、例えば、コアが800から1000である一方で、外皮に近い周辺は400から500にあるように、フィルタの半径に亘り大きな温度勾配が生じる。400から1000に亘るコーディエライトの正の熱膨張係数CTEのために、フィルタのコアは、フィルタの外皮よりも、軸方向に膨張する。その結果、コアが圧縮状態にあり、外皮が張力下にあるように、外皮とコアとの間に歪みが生じてしまう。応力が十分に大きい場合、外皮が破損して、軸方向に垂直なフィルタ周囲の一部または全てを囲む1つ以上の亀裂が形成されるかもしれない。同様に、フィルタの長手方向に沿った軸方向の温度勾配により、フィルタの内部よりも低い温度を有するフィルタの面 (入口端または出口端) が生じるかもしれない。そのような場合、その面は張力下にあり、面に亀裂が生じるかもしれない。そのような破損は、いずれのタイプであっても、フィルタの機械的健全性、または濾過効率を損なうであろう。したがって、そのような亀裂の形成に対して良好な耐性を有するコーディエライトフィルタ物品が非常に望まれている。

30

#### 【0005】

熱応力は、多量の煤が蓄積する前にフィルタをより頻繁に再生し、それにより、最高内部温度と温度勾配の両方を減少させることによって、減少させることができる。しかしながら、フィルタに進入する排気ガスの温度を上昇させ、それゆえ再生を開始するためにエネルギーが供給される頻度を増加させると、燃料の経済性が低下してしまう。それゆえ、再生サイクルをそれほど頻繁に行わないように、フィルタの本質的な熱応力抵抗を増加させることが非常に望ましいであろう。

40

#### 【特許文献1】米国特許第6864198号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

それゆえ、より高い耐熱衝撃性と共に、より大きい機械的耐久性のための増加した強度

50

を有するコーディエライトハニカム物品が非常に望まれている。しかしながら、強度と耐熱衝撃性におけるそのような増加は、例えば、クリーンな状態の圧力降下、および濾過効率などの他の重要な性質を犠牲にして生じることはできない。したがって、熱サイクルへの曝露に関する耐久性と強度が改善されたコーディエライト物品が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、所定の気孔率パーセント、細孔径分布、および熱膨張率について、機械的強度と耐熱衝撃性が増加した、改善された多孔質セラミックコーディエライトハニカム物品を提供する。本発明の多孔質セラミックコーディエライトハニカム物品およびその製造方法の実施の形態がここに開示されている。

10

【0008】

本発明は、減少した量の微小亀裂を含むと同時に、ハニカム壁の面内に整列された負のCTEの結晶「c軸」を有するコーディエライト結晶の体積分画を増加させつつ、ハニカム壁の面内に整列された正のCTEの結晶「a軸およびb軸」を有するコーディエライト結晶の体積分画を減少させることが有益である。それゆえ、ハニカム物品の強度は、微小亀裂がより少ないために増加し、低いCTEは、壁の面に平行な「c軸」を有するコーディエライト結晶配向が増加するために維持されることが望ましい。

【0009】

それゆえ、本発明は、高い熱衝撃パラメータTSPを維持しながら増加した強度を提供するために、気孔率、細孔径分布、熱膨張係数、および物品の壁内の結晶配向の特有の組合せを提供する。特に、本出願の発明者等は、多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品が、その気孔率、細孔径分布、CTE、および壁内の結晶配向が以下の関係式：

$$M_A < 2220,$$

または

$$M_T > 2660, \text{ここで、}$$

$$M_A = 3645(I_A) - 106(CTE) + 19(d_{90}) + 17(\text{気孔率\%}) \quad (\text{式1})$$

および

$$M_T = 4711(I_T) + 116(CTE) - 26(d_{90}) - 28(\text{気孔率\%}) \quad (\text{式2})$$

ここで、25から800の平均CTEは、少なくとも1つの方向で $9 \times 10^{-7}/$ 以下である。

20

30

を満たすときに、改善された強度および高い熱衝撃パラメータTSPを有することを発見した。

【0010】

上の式1および2において、CTEは、ハニカム物品のチャンネルの長手方向に対して平行な試験片について膨張計測により測定した $10^{-7}/$ の単位の25から800の平均熱膨張係数である。それゆえ、 $8.0 \times 10^{-7}/$ のCTEは、式1および式2の両方ににおいて「8.0」として入力される。気孔率%は、水銀ポロシメトリーにより測定した物品の壁内の気孔率の体積百分率であり、原則的に、0からほぼ100までに及ぶことができ（しかし、典型的には、約80%までしかある）、無次元である。それゆえ、45%の気孔率%は、式1および式2の両方ににおいて「45」と入力される。 $d_{90}$ という用語は、水銀ポロシメトリーにより測定され、細孔の90%（体積）がより小さな直径（累積水銀圧入体積が全水銀圧入体積の10%と等しい細孔径と等しい）を有する、 $\mu m$ で表した細孔径である。例えば、 $30 \mu m$ と等しい $d_{90}$ の値は、式1および式2の両方ににおいて「30」と入力される。 $I_A$ は軸XRD I比（ハニカムの軸断面で測定されたI比）であり、 $I_T$ は横XRD I比（横の焼成されたままの壁表面で測定されたI比）である。 $I$ 比は関係式：

$$I(110) / [I(110) + I(002)] \quad (\text{式3})$$

により定義され、ここで、 $I(110)$ および $I(002)$ は、XRDピークの六方晶インデキシング(hexagonal indexing)に基づいて、コーディエライト結晶格子における(110)面および(002)面からのXRD反射光のピーク高さである。 $I$ 比は、軸断面（チャンネルの

40

50

長手方向に対して垂直)または横表面(ハニカム壁の焼成されたままの表面)いずれかのカッパK 照射線を用いてX線回折法により測定される。IAおよびITの値は、0.0から1.0まで及び得、無次元である。

#### 【0011】

本発明の好ましい実施の形態によれば、多孔質ハニカム物品は、少なくとも40%であるが54%未満の気孔率、およびd<sub>50</sub> 10 μm、より好ましくはd<sub>50</sub> 13 μmのメジアン細孔径を有する。メジアン細孔径d<sub>50</sub>は、累積水銀圧入体積が総水銀圧入体積の50%と等しくなる細孔径である。本発明の追加の実施の形態によれば、MA<2000またはMT>2900、またはさらにはMA<1800またはMT>3000であり、ある実施の形態において、MA<2000またはMT>2800である。

10

#### 【0012】

その上、本発明のハニカム物品は、少なくとも550 の熱衝撃パラメータTSPを示してもよく、ここで、TSPは、以下の関係式:

$$TSP = MOR(25) / \{ [E(25)][CTE'(500-900)] \} \quad (\text{式4})$$

により定義され、ここで、MORは、チャンネルの長手方向に対して平行(以後、「軸方向」と称する)に切断された1インチ×0.5インチ×5インチ(2.54 cm × 1.27 cm × 12.65 cm)の棒材について4点荷重法により室温(25)で測定した破断係数であり、Eは、2.54 cm × 1.27 cm × 12.65 cmの棒材について音波共鳴技法により室温(25)で軸方向で測定した、ヤング率としても知られている弾性率であり、CTE'は、2.54 cm × 1.27 cm × 12.65 cmの棒材について膨張計測により500から900への加熱中に軸方向に測定した平均熱膨張係数である。  
8.0 × 10<sup>-7</sup>/ のCTE'は、式4において「8.0 × 10<sup>-7</sup>/」として入力され、1.2 × 10<sup>6</sup> psi (8274 MPa)の弾性率は式4において「1.2 × 10<sup>6</sup> psi」と入力され、1000 psi (6.90 MPa)のMORは式4において「1000」と入力される。

20

#### 【0013】

本発明の別の態様によれば、コーディエライトハニカム物品を製造する方法が記載される。この方法は、タルク、酸化アルミニウム形成源、シリカ形成源、および0~18質量%のカオリンまたはか焼カオリンの無機原料バッチ混合物の調製を含むことが好ましく、ここで、8質量%未満の細粒カオリン源が用いられる、または細粒カオリンの含有量が8質量%より多い場合には、1200から1300 の加熱速度が20 / 時以下である。言い換えれば、細粒カオリンの質量%が大きいことは、1200から1300 の温度範囲内での加熱速度が十分に低い限り、許容され、それでもまだ所望の最終的な性質が達成されるであろう。この無機原料バッチ混合物は、ドクターブレード法、噴霧法、テープキャスト法、カレンダ加工、塗装法または押出法を含む任意の公知の技法により、ハニカム物品に形成しても、またはハニカム物品上に他の様式で用いてもよい。この原料混合物は、ハニカムセラミック物品上のコーティング、栓または外皮に用いてもよく、ハニカム物品を形成するために押し出されてもよい。完成したハニカム物品は、高率でコーディエライトを有するセラミックを形成するのに十分な温度で十分な時間に亘り焼成することによって調製されることが好ましい。

30

#### 【0014】

本発明のハニカム物品は、有用であり、ディーゼル微粒子フィルタ、触媒コンバータ、NOx吸着体、触媒基体、または高温流体のためのフローフィルタ体などの高温ハニカム物品として、または他の高温用途において、最良に体現される。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

本発明は、改善された材料強度および低いCTEを有する改良多孔質セラミックコーディエライト物品である。ここに用いたように、CTEは、別記しない限り、チャンネルの長手方向(軸方向)に対して平行な膨張計測により測定した平均熱膨張係数(25から80)を称するものとする。ここに本出願の発明者等により発見されたように、物品にお

50

ける微小亀裂の減少は主に、強度の増加の原因であり、一方で、コーディエライト結晶の整列は主に、低いC T E を達成することの原因である。両方とも同時に達成される。

#### 【0016】

特に、本発明のコーディエライトハニカム物品は、コーディエライト結晶のc軸のハニカム物品の壁面との増加した整合を示すことが都合よい。コーディエライト結晶のc軸は負のC T E を有し、c軸を整合させることにより、本発明は、コーディエライト物品の壁面に対して平行な任意の方向において低いC T E を提供する。原料混合物からカオリン、特に任意の細粒カオリンを排除するまたは減少させることにより、コーディエライト結晶のc軸の、ハニカムの壁面との整合の度合いが増加し、完成（焼成）物品の軸C T E （すなわち、ハニカムの軸方向におけるC T E ）が改善される（減少する）ことが分かった。原料混合物から細粒カオリンを排除するまたは減少させることにより、焼成物品における微小亀裂の量が減少することも分かった。微小亀裂が減少すると、焼成物品のC T E が増加する傾向にあるが、破断係数および弾性率も増加する。

10

#### 【0017】

コーディエライトハニカム物品の強度は、通気式触媒コンバータまたはウォールフロー式ディーゼル微粒子フィルタなどの、著しい振動が生じる用途に用いられる場合、耐熱衝撃性並びに長期の機械的耐久性（機械的破損に対する耐性）にとって重要である。ハニカム物品の壁の固有強度は、本体中の気孔率の量により、また最大の細孔のサイズと体積百分率により、並びに微小亀裂の程度により制限される。

20

#### 【0018】

ある測定可能な微小構造的性質の値が特定の範囲内に入るときに、ハニカム本体の強度が、熱膨張係数を犠牲にせずに向上し、耐熱衝撃性が維持されるかまたは増加さえすることが分かった。このことは、ハニカム物品が微粒子フィルタとして用いられる場合に特に重要である。何故ならば、40%より大きい気孔率が、フィルタを横切る圧力降下を低くするのに望ましく、高い気孔率は本体の強度を減少させる傾向にあるからである。それゆえ、気孔率は54%未満であることが好ましい。様々なメジアン細孔径が有用であるが、最適なメジアン細孔径 $d_{50}$ は $10\text{ }\mu\text{m}$   $d_{50} > 25\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、これにより、圧力降下と微粒子濾過との間で釣り合いがとれる。約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満のメジアン細孔径では、微粒子を含んだガスを壁に押し通すのに必要な圧力が増加し、内燃機関の動作を妨げるであろう。約 $25\text{ }\mu\text{m}$ より大きいメジアン細孔径では、微粒子がフィルタを通過し、濾過効率が減少するかもしれない。

30

#### 【0019】

図1は、「 $M_T$ 」パラメータの値に対してプロットされた、約200セル/平方インチ（約31セル/ $\text{cm}^2$ ）および約0.020インチ（約0.508mm）厚の壁「200/20」を有するチャンネルに対して平行に切断されたハニカム物品の棒材に関する、psiで表された破断係数（M O R）の値のプロットを示している。「 $M_T$ 」パラメータは、先の式2に記載されたように、本発明にしたがって、C T E、横I比（ $I_T$ ）、気孔率%、および $d_{90}$ 細孔径から計算される。本発明のハニカムセラミック物品は、2660より大きいことが好ましい、計算された「 $M_T$ 」パラメータを有し、850psi（約5.86MPa）より大きい、200/20コーディエライトハニカム物品のM O R が得られる（）。比較例は、2660未満の計算された「 $M_T$ 」パラメータ値を有し、一般に、850psi（約5.86MPa）より小さい、200/20ハニカムのM O R 値を有する（）。

40

#### 【0020】

図2は、「 $M_A$ 」パラメータの値に対してプロットされた、約200セル/平方インチ（約31セル/ $\text{cm}^2$ ）および約0.020インチ（約0.508mm）厚の壁を有するチャンネルに対して平行に切断されたハニカム物品の棒材に関する、psiで表された破断係数（M O R）の値のプロットを示している。「 $M_A$ 」パラメータは、先の式1に記載されたように、C T E、軸I比（ $I_A$ ）、気孔率%、および $d_{90}$ 細孔径から計算される。本発明の物品は、2220より小さいことが好ましい、計算された「 $M_A$ 」パラメータを

50

有し、850 psi (約5.86 MPa) より大きいことが好ましい、200/20 コージエライトハニカム物品のMORが得られる( )。比較例は、2220より大きい計算された「 $M_A$ 」パラメータ値を有し、一般に、850 psi (約5.86 MPa) より小さい、200/20 ハニカムのMOR値を有する( )。

#### 【0021】

図3は、同じ物品の横I比( $I_T$ )に対してプロットされた、33 μm未満の $d_{90}$ および54%未満の気孔率を有する本発明と比較例のコージエライトハニカムの軸方向に沿った $10^{-7}/$ の単位の25から800の平均CTEを示す。本発明の物品( )は、2660より大きい「 $M_T$ 」値および好ましくは850 psi (約5.86 MPa) より大きい200/20軸試験片のMORを有し、一方で、比較例( )は、2660より小さい「 $M_T$ 」値および一般に850 psi (約5.86 MPa) より小さい200/20軸試験片のMORを有する。2つの群を分離する斜線は、式 $CTE = 40.0 - 40.6(I_T)$ により与えられる。所定のCTEに関して、本発明の実施例は、壁面にc軸を有する結晶配向(高い $I_T$ )が高いことが認識されよう。高度の配向(高い $I_T$ )だけでCTEを低下させる効果があるであろう。CTEは、結晶配向と微小亀裂の両方の影響を受けるので、本発明の物品が同じCTEを有するが、比較例の物品より高度の配向を有する場合、本発明の物品は、配向が良好であるために、そうしなければ生じるであろうCTEの減少を相殺する微小亀裂の量がより少ない。それゆえ、所定の横I比( $I_T$ )に関して、CTEが高いと、微小亀裂が少なくなる。同様に、所定のCTEに関して、横I比( $I_T$ )が高いと、微小亀裂が少なくなる。強度の大きい物品が製造されるという点で、微小亀裂が少ないことが望ましい。  
10

#### 【0022】

図4は、同じ物品の軸I比( $I_A$ )に対してプロットされた、33 μm未満の $d_{90}$ および54%未満の気孔率を有する本発明と比較例のコージエライトハニカムの軸方向に沿った $10^{-7}/$ の単位の25から800の平均CTEを示す。本発明の物品( )は、2220より小さい「 $M_A$ 」値および好ましくは850 psi (約5.86 MPa) より大きい200/20軸試験片のMORを有し、一方で、比較例( )は、2220より大きい「 $M_A$ 」値および一般に850 psi (約5.86 MPa) より小さい200/20軸試験片のMORを有する。2つの群を分離する斜線は、式 $CTE = 34.4(I_A) - 8.7$ により与えられる。本発明の実施例は、所定のCTEで、比較例のものよりも、壁面にc軸を有する高度の結晶配向を有し、低い $I_A$ となる。所定の軸I $_A$ に関して、CTEが高いと、微小亀裂が少なくなる。所定のCTEに関して、軸I比が低いと、微小亀裂が少なくなり、それゆえ、強度が高くなる。  
20

#### 【0023】

図5は、本発明の実施例7(実線の曲線)および比較例C3(点線の曲線)について、増加する温度( )の関数としての、音波鏡面技法により測定された、200/20試験片からのチャンネルの長手方向に対して平行に切断された棒材のpsiで表された弾性率Eを示している。弾性率Eが25から1000まで増加する程度は、セラミック物品における微小亀裂の量に比例する。弾性率Eの温度による増加が小さいことにより、実施例7は、比較例よりも程度の低い微小亀裂を有することが示される。したがって、実施例は強度が高い。  
30

#### 【0024】

図6は、細粒カオリンを含まずに製造された本発明の実施例( )および16%の細粒カオリン( )により製造された比較例に関する。25~800の $10^{-7}/$ で表された平均CTEに対する、で表された計算された熱衝撃パラメータTSPのプロットである。熱衝撃パラメータ(TSP)は式4に定義されている。TSPは、熱サイクルから生じる温度勾配による損傷(亀裂形成)に抵抗する物品の能力の尺度である。高いTSPが有益である。このプロットは、所定のCTEで、細粒カオリン源が含まれないと、熱衝撃パラメータTSPが上昇することを示している。それゆえ、少量の細粒カオリンを有するそのような本発明の実施例により、所定のCTEで高いTSPを有するハニカム物品が得  
40

られ、それにより、使用中に熱サイクルを経たときに、良好な亀裂形成抵抗が提供される。図6に示された曲線は、式  $TSP = 7.3 \times 10^3 / [CTE(25 \sim 800) + 7.23]$  に対応し、ここで、 $CTE(25 \sim 800)$  は  $10^{-7}/^\circ C$  の単位である。本発明のハニカム物品の実施例は、 $TSP$  値  $7.3 \times 10^3 / [CTE(25 \sim 800) + 7.23]$  を示すことが好ましい。

#### 【0025】

図7は、本発明による、ハニカム構造から形成されたハニカムウォールフロー式微粒子フィルタ100の概略図である。ハニカムフィルタ物品100は、入口端102、出口端104、および入口端102と出口端104との間に平行に延在する複数のチャンネル108, 110を有する本体101からなる。栓112の交互のパターンが、排気ガスがチャンネル108, 110の多孔質壁106を流通するように、入口端102および出口端104に配列されている。ハニカムフィルタ物品100は、任意のセル密度、一般に100~300セル/平方インチ( $15.5 \sim 46.5\text{セル}/cm^2$ )、および任意の壁厚、一般に0.01から0.03インチ( $254 \sim 762\mu m$ )から形成されていてよい。本出願の目的に関して、ハニカムという用語は、略ハニカム構造を有する材料を含むことが意図されているが、六角形には厳密には制限されず、例えば、三角形、正方形、矩形、円形、それらの組合せ、または任意の他の適切なチャンネル形状を用いてもよい。

10

#### 【0026】

図8は、8%以下の細粒カオリンにより製造された、または約16%の細粒カオリンにより製造されかつ1200から1300まで20/時以下の加熱速度で焼成された本発明の実施例、および少なくとも16%の細粒カオリンにより製造され、1200から1300までまで20/時より高い加熱速度で焼成されたか、または細粒カオリンを含まずに製造されたが、過剰の粗い細孔径または高い気孔率を有する比較例に関する、 $M_A$ パラメータに対する $M_T$ パラメータのプロットである。

20

#### 【0027】

図9は、本発明の実施例および比較例に関する、非セルラ状棒材のMOR(psi)に対するほぼ200/20のセルラ状試験片のMOR(psi)のプロットである。強度の両方の尺度は、従来技術に対して改善されているのが分かる。高いMOR強度は有益である。何故ならば、それは、缶詰(canning)強度、一般疲労強度および様々な振動環境への曝露による亀裂形成に対する抵抗に役立つからである。

30

#### 【0028】

図1~6および8~9に表された本発明の多孔質コーナーライトセラミックハニカム物品は、式1による $M_A < 2220$ 、または式2による $M_T > 2660$ を含み、また少なくとも1つの方向において $9 \times 10^{-6}/^\circ C$ 以下の25から800の平均CTEも示す。そのような物品は、高い耐熱衝撃性を維持しながら、改善された強度を有し、特に、ハニカムディーゼル微粒子フィルタとして使用するのに都合よい。本発明のある実施の形態によれば、コーナーライトハニカム物品は、少なくとも40%であるが、54%未満の気孔率%、 $10\mu m$ のメジアン細孔径 $d_{50}$ 、および $9 \times 10^{-7}/^\circ C$ 以下の平均CTE(25から800)を示すことが好ましく、以下の2つの関係の内の少なくとも1つを満たす:式1による $M_A < 2220$ 、または式2による $M_T > 2660$ 。本発明の他の実施の形態によれば、メジアン細孔径は、低い圧力降下のために少なくとも $13\mu m$ である。ハニカム物品が $M_A < 2220$ および $M_T > 2660$ の両方を示すことが好ましく、ある実施の形態において、 $M_A < 2000$ および $M_T > 2800$ の両方を示す。これらの実施の形態のあるものは、 $M_A < 2000$ または $M_T > 2900$ を示す。他の好ましい実施の形態は、 $M_A < 1800$ または $M_T > 3000$ を示す。

40

#### 【0029】

$M_A < 2220$ または $M_T > 2660$ の値は、図1および2に示される200/20ハニカム物品について、 $MOR > 850\text{ psi}$ (約 $5.86\text{ MPa}$ )に相当する。 $M_A < 2220$ または $M_T > 2660$ を満たす本体が、同じセル構成について、 $M_A < 2220$ または $M_T > 2660$ を満たさない物品よりも、任意のセル構成について高いMORを有するこ

50

とが認識される。それゆえ、本発明は、セル構成により制限されず、セル形状、セル密度、または壁厚のかかわらず、 $M_A < 2220$  または  $M_T > 2660$  を満たす全てのコーディエライト物品に関する。

#### 【0030】

好ましい実施の形態において、本発明は、 $10^{-7}/$  の単位で 25 から 800 の軸方向における平均熱膨張係数 CTE が、[34.4 ( $I_A$ ) - 8.7] として定義される量よりも大きいが、25 ~ 800 の CTE がまだ  $9 \times 10^{-7}/$  以下である、高強度のコーディエライトハニカム物品である。

#### 【0031】

さらに、好ましい実施の形態において、本発明は、 $10^{-7}/$  の単位で 25 から 800 の軸方向における平均熱膨張係数 CTE が、[40.0 - 40.6 ( $I_T$ )] として定義される量よりも大きいが、まだ  $9 \times 10^{-7}/$  以下である、高強度のコーディエライトハニカム物品である。軸と横の I 比 ( $I_A$  および  $I_T$ ) に関する CTE へのこの制限により、高い熱衝撃パラメータ TSP を維持しながら、比較的低い程度の微小亀裂、および改善された MOR が確実になる。本発明の他の実施の形態によれば、CTE は  $8 \times 10^{-7}/$  以下であり、CTE が  $5 \times 10^{-7}/$  以下であることがより好ましい。 $I_A$  が 0.40 未満であることが好ましく、0.35 以下がより好ましい、または  $I_T$  が 0.86 より大きいことが好ましく、少なくとも 0.90 がより好ましい。

#### 【0032】

本発明の物品は、低いクリーン圧力降下のためには、 $10 \mu m$  以上であることが好ましく、高い濾過効率のためには、 $25 \mu m$  以下であることが好ましいメジアン細孔径  $d_{50}$ 、すなわち、 $10 \mu m \leq d_{50} \leq 25 \mu m$  を有する。 $d_{50}$  の値は、 $12 \mu m \leq d_{50} \leq 22 \mu m$  がより好ましく、 $14 \mu m \leq d_{50} \leq 20 \mu m$  が最も好ましい。ハニカム物品の  $d_{90}$  細孔径は、大きな細孔の体積分画を減少させることにより低くされることが好ましく、ここで、高い強度のためには、 $d_{90} \geq 40 \mu m$  であり、より好ましくは  $d_{90} \geq 33 \mu m$  であり、さらにより好ましくは  $d_{90} \geq 30 \mu m$  であり、ある実施の形態においては  $d_{90} \geq 25 \mu m$  である。細孔分布は、いわゆる「d 因子」 $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$  の値により示されるように狭いことも好ましく、これは、低い煤付着(soot-loaded)圧力降下のためには  $d_f \leq 0.60$  であることが好ましく、 $d_f \leq 0.50$  がより好ましくは、 $d_f \leq 0.40$  がさらにより好ましく、 $d_f \leq 0.36$  がさらにより好ましい。これにより、低い全体の煤付着圧力降下が提供される。 $d_f \leq 0.40$  が特に好ましく、気孔率 % が 48 % 以上かつ 54 % 未満が特に好ましい。

#### 【0033】

さらに、ハニカムが、1.20 未満、より好ましくは 1.10 未満の、25 での弾性率 E に対する 1000 での弾性率 E' の比  $E_R$ 、すなわち、 $E' (1000) / E (25)$  を示すことが好ましい。何故ならば、この比は低い程度の微小亀裂も示すからである。200 / 20 セル構成のハニカムが、 $1.3 \times 10^6 \text{ psi}$  ( $8964 \text{ MPa}$ ) 未満の 25 での弾性率を示すことが好ましく、 $1.2 \times 10^6 \text{ psi}$  ( $8274 \text{ MPa}$ ) 未満がより好ましい。上記弾性率 (E, E') は音波共鳴により測定される。

#### 【0034】

他の好ましい実施の形態は、約 25 での MOR / E 比 (歪み対破損比) が少なくとも 0.073 %、より好ましくは少なくとも 0.080 %、さらにより好ましくは少なくとも 0.090 % であるコーディエライトハニカム物品を含む。これにより、熱サイクルを経る間に高い亀裂形成抵抗を有する物品が得られる。

#### 【0035】

本発明の物品が、関係式  $TSP > 7.3 \times 10^3 / [CTE (25 \sim 800) + 7.23]$  を満たし、 $CTE (25 \sim 800)$  が  $10^{-7}/$  の単位である、式 4 に定義された熱衝撃パラメータ TSP を有することも好ましい。TSP 550 が好ましく、TSP 700 がより好ましく、ある実施の形態において、 $TSP > 800$  である。

#### 【0036】

10

20

30

40

50

本発明のある特別な実施の形態において、コーディエライトハニカム物品は、本体の嵩密度が $0.60$ から $0.70\text{ g/cm}^3$ であるときに、 $850\text{ psi}$ (約 $5.86\text{ MPa}$ )より大きい軸MORを有する。これらの嵩密度は、たとえば、約 $45\sim52\%$ の間の気孔率、約 $200\text{ セル/平方インチ}$ (約 $31\text{ セル/cm}^3$ )のセル密度、および約 $0.020\text{ インチ}$ (約 $0.508\text{ mm}$ )の壁厚を有する物品により示される。

#### 【0037】

本発明の他の好ましい実施の形態によれば、例えば、 $M_A < 1800$ または $M_T > 3000$ を示す(表2~9参照)ハニカム物品により、優れた耐熱衝撃性および強度が提供される。さらに、ある実施の形態は、ことのほか良好な強度および耐熱衝撃性を有する物品を体現する性質の組合せを示す。例えば、本発明のそのような実施の形態(表2~9参照)は、気孔率% $52\%$ 、 $d_{90} 29\mu\text{m}$ 、 $I_A 0.33$ 、少なくとも1つの方向における $\text{CTE } 8 \times 10^{-7}/(25\sim800)$ 、および $d_{50} 10\mu\text{m}$ の組合せを含む。

10

#### 【0038】

さらに、あるハニカムの実施の形態(表2~9参照)は、少なくとも $44\%$ かつ $53\%$ 以下の気孔率%、 $10\mu\text{m}$  $d_{50} 20\mu\text{m}$ 、 $d_{90} 33\mu\text{m}$ 、 $(d_{50}-d_{10})/d_{50} 0.55$ 、および少なくとも1つの方向における $\text{CTE } 8 \times 10^{-7}/(25\sim800)$ (またはさらには $\text{CTE } 6 \times 10^{-7}/$ )などの、微粒子フィルタにおいて望ましい他の性質の組合せを示す。そのようなフィルタ物品は、低いクリーン背圧と煤付着背圧、並びに優れた強度と耐熱衝撃性を示す。

20

#### 【0039】

本発明の多孔質コーディエライトセラミックハニカム物品の他の実施の形態(表2~9参照)は、少なくとも $46\%$ かつ $53\%$ 以下の気孔率%、 $12\mu\text{m}$  $d_{50} 19\mu\text{m}$ 、 $d_{90} 30\mu\text{m}$ 、 $(d_{50}-d_{10})/d_{50} 0.50$ 、および少なくとも1つの方向における $\text{CTE } 8 \times 10^{-7}/(25\sim800)$ を含む。そのような実施の形態は、良好なクリーンな煤付着圧力降下、並びに良好な強度と耐熱衝撃性を示す。これらの実施の形態のあるものは、非常に低いd因子を示し、ここで、 $(d_{50}-d_{10})/d_{50} 0.40$ (表2~9参照)であり、それゆえ、非常に低いクリーンな圧力降下を提供する。

20

#### 【0040】

本発明は、 $9 \times 10^{-7}/$ 以下のCTEおよび $M_A < 2220$ または $M_T > 2660$ (好ましくは、 $M_A < 2220$ および $M_T > 2660$ )を有する高強度のコーディエライト含有ハニカム物品を製造する方法、およびそのためのバッチも提供する。この方法は、無機原料を加工助剤および随意的な細孔形成剤と混合して、可塑化バッチ混合物を形成し、可塑化バッチ混合物をハニカム構造に形成し、次いで、ハニカム構造を焼成して、本発明のさらなる実施の形態によるハニカム物品を形成する各工程を有してなる。本発明の実施の形態によれば、 $54\%$ 未満の気孔率を有する焼成ハニカム物品を製造するために、限られた量の細孔形成剤しか用いられない。気孔率を制限すると、強度が高くなる。

30

#### 【0041】

前記無機原料は、タルク(好ましくは板状タルク)、アルミナ形成源、シリカ形成源、および $0\sim18\%$ のカオリンまたはか焼カオリンを含有する。最も重要なことには、無機原料混合物がわずかしかまたはまったく細粒カオリン源(ここでは、 $7\mu\text{m}$ 未満のメジアン粒径を有するものとして定義される)を含まないことが好ましい。細粒カオリン源が存在する場合、バッチ無機材料の8質量%未満の量で存在することが好ましく、4質量%以下がより好ましく、2質量%以下がさらにより好ましい。ある実施の形態において、バッチには、細粒カオリンが全く含まれない。バッチが8%より多く細粒カオリン源を含有する場合、 $1200$ および $1300$ の間の平均加熱速度は、 $20/$ 時以下であり、好ましくは $10/$ 時以下であり、アルミナ形成源の重量平均メジアン粒径は $5\mu\text{m}$ 以上である。 $2$ つの温度間の平均加熱速度は、炉の温度がそれら $2$ つの温度の間にある最中の時間で割った $2$ つの温度の差として定義される。ある実施の形態において、バッチには、どのようなカオリンまたはか焼カオリンも完全に含まれない。ここで全ての粒径は、Mode 1 FRA 9200またはModel S3000 Microtrac粒子分析器(マ

40

50

イクロトラック社(Microtrac Inc.)の製品)などの、粒径分析器を用いて、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の粉末の懸濁液についてレーザ回折によって測定した粒子体積分布に基づく。それゆえ、メジアン粒径は、累積体積に基づいて、粒子の50%がより小さな直径のものであり、50%は大きな直径のものである粒径である。

#### 【0042】

アルミナ形成源は、約34から38質量%の量で存在することが好ましい。アルミナ形成源の質量平均のメジアン粒径は少なくとも5μmであることが好ましく、ある実施の形態において、少なくとも6μmである。アルミナ形成源の質量平均のメジアン粒径は、

#### 【数1】

$$d_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-形成源}) = \frac{(W_{Al-1})(d_{50,Al-1}) + (W_{Al-2})(d_{50,Al-2}) + \dots + (W_{Al-n})(d_{50,Al-n})}{(W_{Al-1}) + (W_{Al-2}) + \dots + (W_{Al-n})}$$

#### 【0043】

と定義され、ここで、Wは、原料混合物中の各アルミナ形成源の質量百分率であり、 $d_{50}$ は、各アルミナ形成源のメジアン粒径であり、Al-1, Al-2, …, Al-nは、混合物中に用いられる各アルミナ形成源を表す。アルミナ形成源は、加熱の際に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を形成できる化合物であり、例えば、コランダム、ガンマアルミナやローハルミナなどの遷移アルミナ、ベーマイト、ダイアスボア、およびギブサイトを含む。ある好ましい実施の形態において、アルミナ形成源は、一部には、1μm未満、好ましくは0.5μm未満、より好ましくは0.2μm未満のメジアン粒径を有する、ベーマイトなどの高分散性粉末を含み、これは、無機原料の10質量%以下を占める。

#### 【0044】

シリカ形成源としては、以下に限られないが、石英、クリストバライト、隠微晶質シリカ、溶融シリカなどの非結晶質シリカ、および珪藻土シリカ、並びにそれらの組合せが挙げられる。石英または隠微晶質シリカが最も好ましい。シリカ形成源は、10および24質量%の間の量で存在することが好ましく、少なくとも10μmのメジアン粒径を有することが好ましく、少なくとも20μmがより好ましい。シリカ形成源が35μm未満のメジアン粒径を有することが最も好ましい。

#### 【0045】

好ましいタルクは、約15μmより大きい、好ましくは約20μmより大きいメジアン粒径を有するが、35μm未満のメジアン粒径を有することが好ましい。タルク源またはシリカ形成源のメジアン粒径は少なくとも7μmである。タルクは、全無機材料の38および42質量%の間の量で提供されることが好ましい。タルクは、例えば、0.6および1.0のあいだのXRDタルクモルホロジー指数(morphology index)を有することが好ましい。タルクのモルホロジー指数は少なくとも0.85であることがより好ましい。XRDタルクモルホロジー指数の値は、0.0から1.0までに及び得るが、タルク粒子のアスペクト比、または板状特性に比例する。極めて板状のモルホロジーを有するタルクは、高いモルホロジー指数を有する。タルクモルホロジー指数は、米国特許第5258150号明細書に記載されたように、X線回折サンプルホールダ内に、タルクの配向性をサンプルホールダの面内で最大にするように充填されたタルク粉末についてX線回折法により測定される。XRDタルクモルホロジー指数Mは、関係式：

$$M = I(004) / [I(004) + I(020)]$$

により定義され、ここで、I(004)およびI(020)は、Cu K 照射線により測定される(004)および(020)反射光のX線強度である。

#### 【0046】

前記原料混合物はさらに、成形助剤を含有し、必要に応じて、細孔形成剤を含有してもよい。成形助剤としては、水などのビヒクル、メチルセルロース材料などの結合剤、およびステアリン酸ナトリウムなどの滑剤が挙げられる。細孔形成剤は、もし提供されれば、焼成されたハニカム物品の気孔率が少なくとも40%でありかつ54%未満であることを

10

20

30

40

50

確実にするのに十分な量でしか提供されない。無機原料の約 20 質量 % 未満の量の細孔形成剤が、このレベルの気孔率を満たすのに要求される。好ましい細孔形成剤としては、グラファイト、バレイショデンプン、およびポリエチレンビーズが挙げられる。

#### 【0047】

次いで、乾燥成分を水などのビヒクルと混合し、好ましくは、例えば、ステンレス鋼製マラーまたは二腕式ミキサまたはスクリュー型ミキサ内で練って、押出可能な可塑性バッヂ混合物を形成する。次いで、可塑性バッヂ混合物を、例えば、米国特許第 5 2 0 5 9 9 1 号明細書に記載されたように、好ましくは押し出しにより、未焼成体に形成する。押し出しの際に、セルラハニカム未焼成体がログ長さに切断される。必要に応じて、ハニカム未焼成体を、適切な従来の RF またはマイクロ波乾燥装置内で乾燥させ、次いで、適切な最終部品の長さに切断する。

10

#### 【0048】

ハニカム物品は適切な炉内で焼成される。この物品は、4 から 40 時間に亘り約 1 3 9 0 から 1 4 4 0 の最高保持温度で焼成されて、少なくとも 9 2 % のコーディエライトを含むことが好ましいコーディエライトの主結晶層を有する焼成体を形成することが好ましい。物品が 1 2 ~ 3 5 時間に亘り 1 4 1 5 および 1 4 3 5 の間での焼成により形成されることがより好ましい。

#### 【0049】

原料の組合せが 8 質量 % 未満の細粒カオリン源を含有する場合、タルク源のメジアン粒径は 1 0  $\mu\text{m}$  より大きく、シリカ源のメジアン粒径は 8  $\mu\text{m}$  より小さく、1 3 0 0 から 1 3 9 0 までの加熱速度は 2 0 / 時以上であるべきであり、タルク源のメジアン粒径が 1 0  $\mu\text{m}$  未満である場合、1 3 0 0 から 1 3 9 0 までの加熱速度は 4 0 / 時以上であるべきである。

20

#### 【0050】

しかしながら、原料の組合せが 8 質量 % を超えて細粒カオリン源を含有する場合、1 2 0 0 から 1 3 0 0 までの平均加熱速度は、2 0 / 時以下、より好ましくは 1 5 / 時以下、最も好ましくは 1 0 / 時以下であるべきである。タルク源のメジアン粒径が 1 0  $\mu\text{m}$  より大きく、シリカ源のメジアン粒径が 8  $\mu\text{m}$  より小さい場合、1 3 0 0 から 1 3 9 0 までの加熱速度は 2 0 / 時以上であるべきであり、タルク源のメジアン粒径が 1 0  $\mu\text{m}$  未満である場合、1 3 0 0 から 1 3 9 0 までの加熱速度は 4 0 / 時以上であるべきである。

30

#### 【実施例】

#### 【0051】

本発明の実施例に用いられる原料が表 1 に列記されており、これには、上述した microtrac 粒子分析器を用いてレーザ回折により測定された原料粉末のメジアン粒径が与えられている。約 2 0 0 セル / 平方インチ（約 3 1 セル /  $\text{cm}^3$ ）および約 0 . 0 2 0 インチ（約 0 . 5 0 8 mm）の壁を有する 2 インチ（約 5 . 0 8 cm）および 5 . 6 6 インチ（約 1 4 . 4 cm）の直径の押出物の実施例と比較例が、表 2 から 1 8 に提示されている。実施例と比較例の全では、4 % から 6 % のメチルセルロース結合剤、および 0 . 5 から 1 % のステアリン酸ナトリウム滑剤で製造された。各表において、バッヂ混合物は、水や結合剤などの液体の加工助剤は関係なく、質量パーセントの固体として記載されている。

40

#### 【0052】

焼成されたハニカム体のいくつかは、一端で施栓されたチャンネルが他端で開いており、それによって、ウォールフロー式フィルタが形成されるように市松模様で交互のチャンネルの端部で施栓された。フィルタ体を横切る圧力降下は以下のようにして測定した。各フィルタにセラミック繊維マットを巻き付け、そのフィルタを円筒状金属ホルダ内にしっかりと入れ込んだ。ホルダとフィルタを各端部で金属パイプに取り付け、そのパイプを通して、気流を通過させた。フィルタを横切る圧力降下、すなわち、入口面と出口面との間の圧力差を、ガスの流量の関数として測定した。全ての 2 インチ（約 5 . 0 8 cm）の直

50

径のサンプルについて、1.9から26.25標準状態での立方フィート毎分 (scfm) (約0.051から0.709 m<sup>3</sup>/分) の流量を用い、5.66インチ (約14.4 cm) の直径のフィルタについて、15から210scfm (0.405から5.67 m<sup>3</sup>/分) の流量を用いた。直径2インチ (約5.08 cm) のフィルタを通る26.25 scfm (0.709 m<sup>3</sup>/分) の流量は、同じ長さの直径5.66インチ (約14.4 cm) のフィルタを通る210scfm (5.67 m<sup>3</sup>/分) の流量とほぼ同じガス空間速度のものであり、6インチ (約15.24 cm) 長のフィルタについては、144,000/時と等しい。これらのサンプルに関する圧力降下は、炭素粒子をフィルタ中に導入する前に、「クリーンな」圧力降下と称され、これらのクリーンな圧力降下は、流量の増加と共に増加する。5.66 × 6インチ (14.4 × 15.24 cm) のフィルタを通る210scfm (5.67 m<sup>3</sup>/分) で測定されたクリーンな圧力降下は、ガス空間速度がほぼ等しいので、2 × 6インチ (5.08 × 15.24 cm) のフィルタをトリル26.25scfm (0.709 m<sup>3</sup>/分) で測定されたクリーンな圧力降下と直接比較することができる。10

#### 【0053】

クリーンな圧力降下を測定した後、サンプルを第2の装置に移し、そこで、それらを金属パイプに取り付け、そのパイプを通して気流を通過させた。次いで、超微細炭素煤をある期間に亘りこの気流中に吸引し、それによって、入口チャンネルの壁を炭素粒子の層で被覆することによって、フィルタに炭素を部分的に付着させた。次いで、サンプルを第1の装置に戻し、その圧力降下を流量の関数として再度測定した。このプロセスを、炭素煤の付着を増加させながら様々なレベルについて繰り返した。このように、圧力降下は、フィルタ内に含まれた炭素煤の質量および流量の関数として測定した。ほとんどの場合、炭素煤の付着レベルは、フィルタ体積のリットル当たり、約0.5から5グラムに及んだ。炭素煤は、2インチ (5.08 cm) の直径のフィルタよりも5.66インチ (14.4 cm) の直径のフィルタのほうが少ない流量で付着したので、煤付着圧力降下は、同じ直径を有するフィルタの中でだけ比較すべきである。20

#### 【0054】

上述した試験法の条件は、ディーゼルエンジンの排気ガス路に配置された場合にフィルタが経験するであろう環境と類似している、フィルタの壁に蓄積する炭素煤および流動ガスの環境におけるフィルタの挙動の相対的比較を提供することを意味する。エンジン性能の低下を最小にするために、所定の質量每体積の炭素煤が付着したフィルタの圧力降下ができるだけ低いことが望ましい。30

#### 【0055】

表2および3は、本発明の物品に用いられた組成物の様々な実施例を与える。実施例の全ての破断係数 (MOR) 値は、セルラ棒材 (1インチ × 1/2インチ × 5インチ長 (2.54 cm × 1.27 cm × 1.52 cm長) ; 200セル/平方インチ (約31セル/cm<sup>2</sup>)、0.020インチ (0.504 mm) の壁厚) について測定して、850psi (約5.86 MPa) より大きい。実施例1～12は、カオリンを実質的に含まない。CTE、MOR、25°での弾性率 (E)、1000°での弾性率 (E')、気孔率%、細孔径d<sub>1</sub>、d<sub>5</sub>、d<sub>10</sub>、メジアン細孔径 (d<sub>50</sub>)、d<sub>90</sub>、d<sub>95</sub>、およびd<sub>99</sub>、焼成体中のムライト%とスピネル%、および軸と横のI比 (I<sub>A</sub>、I<sub>T</sub>) の値が記載されている。さらに、CTE、気孔率%、d<sub>90</sub>細孔径、および軸と横のI比 (I<sub>A</sub>、I<sub>T</sub>) の値により、26.60より大きいM<sub>T</sub>値、および22.20未満のM<sub>A</sub>値が得られる。これらの結果が、図1, 2および8に比較例と共に示されている。40

#### 【0056】

また、CTE - [40.0 - 40.6 (I<sub>T</sub>)] および CTE - [34.4 (I<sub>A</sub>) - 8.7] に関する値がゼロより大きく、微小亀裂の程度が低いことを示している。これらの結果が、図3および4に比較例と共に示されている。図5に示すように、実施例の弾性率 E は、温度により非常にわずかしか増加せず、よって、比 E' (1000) / E (25) が 1.20 未満であることが好ましい。低い比 E' (1000) / E (25) は50

、物品における微小亀裂の程度が低いことを示す。低い程度の微小亀裂は、本発明のハニカム物品における強度が高いことと同じである。

#### 【0057】

実施例5および7～9は、0.073%より大きい、より好ましくは0.077%と0.111%の間の高い(MOR/E)により例示されるような高い歪み対破損を示す。加熱の際の500～900の平均CTE'、と組み合わされると、これらの歪み対破損は、550以上の、より好ましくは563と808の間の計算された熱衝撃パラメータTSPを生じる。これらのTSP値および比較例のTSP値が、図6において、25から800までの平均CTEに対してプロットされている。TSPは、他の望ましい性質を維持しながら、できるだけ高いことが望ましい。何故ならば、それは、再生サイクルなどの使用中に遭遇する大きな温度差に耐えるハニカム物品の能力の指標であるからである。10

#### 【0058】

表4、8および9は、カオリン(具体的にはカオリンAおよびB)を含有する本発明のハニカム物品の実施例を提供する。表4の実施例13～17は、本発明の性質が16%ほど多い粗粒カオリン(カオリンA)により得られることを示す。表4の実施例18および表8の実施例39から42は、本発明の物品が、6%または8%の細粒カオリン源により達成されることを示す。表9の実施例43から48は、本発明の性質が、16%までの細粒カオリン源(カオリンB)により得られるが、それは、1200から1300までの平均加熱速度が20/時以下のときだけであることを示す。CTE-[40.0-40.6(I<sub>T</sub>)]およびCTE-[34.4(I<sub>A</sub>)-8.7]の値も、これらの本発明のカオリン含有実施例について全て正であり、低い程度の微小亀裂、それゆえ、200/20セルラ試験片について、850psi(約5.86MPa)より大きい高度の強度を示す。20

#### 【0059】

表10から15は、表に記載された実施例についての細孔径分布の追加の詳細を提供する。これらの値は、各実施例に得られた水銀ポロシメトリー測定から導かれる。cm<sup>3</sup>/gの単位の総水銀圧入体積と等しい総細孔体積TPV、並びに1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90および100μmよりも微細な直径を有する細孔からなる総細孔体積の百分率が含まれている。所定の細孔径よりも大きいTPVの百分率は、100から表の値を引くことにより計算される。任意の2つの制限細孔径の間にあるTPVの百分率は、表のそれら2つの細孔径に関するパーセント値の間の差をとることにより計算される。30

#### 【0060】

表16および17は、7μm未満のメジアン粒径を有する細粒カオリンが約16%原料混合物中に存在し、1200から1300までの平均加熱速度が20/時より大きい場合、200/20セルラ試験片のMORが850psi(約5.86MPa)未満であり、M<sub>A</sub>およびM<sub>T</sub>値が本発明の範囲外にあることを示す。これは、バッチ中の細粒カオリンの使用を最小にすることの重要性または1200と1300の間の遅い平均加熱速度(20/時未満)を維持することの重要性を示す。これは、1.35から1.39に及ぶE'(1000)/E(25)の高いE比、およびCTE-[40.0-40.6(I<sub>T</sub>)]およびCTE-[34.4(I<sub>A</sub>)-8.7]の負の値に見られるような、20/時より速い1200～1300の加熱速度および8%より多い細粒カオリンにより製造されたバッチに関連する過剰な微小亀裂の結果である。比較例C4に関する弾性率対温度の曲線が図5に示されている。温度による弾性率の急な増加は、7μm未満のメジアン粒径を有する16%のカオリンおよび20/時より大きい1200～1300の加熱速度により製造された比較の物体における高度の微小亀裂によるものである。16%の細粒カオリンにより製造された比較サンプルは、カオリンを含まずに製造されたものよりも低い歪み対破損MOR/E、すなわち、低い0.073%も有している。これにより、図6に示すように、熱衝撃パラメータの値が低くなる。40

#### 【0061】

表18は、原料混合物中に細粒カオリンを含まないが、その $M_A$ および $M_T$ の値が、d90 > 40 μmの過剰に大きな値（比較例C14からC16）のために、または54%より大きい高い気孔率（比較例C16からC19）のために、本発明の範囲外にある比較例を提供する。

【表1】

表1-原料

原料	レーザ回折による メジアン粒径 (μm)	XRDによる 指数
タルク A	28	0.94
タルク B	24	0.94
タルク C	15	0.65
タルク D	約 40	0.95
タルク E	約 30	0.95
タルク F	約 20	0.65
タルク G	5.0	0.88
タルク H	8.6	0.94
石英 A	25	---
石英 B	23	---
石英 C	4.1	---
石英 D	20	---
石英 E	100	---
溶融シリカ	46	---
アルミナ A	9.0	---
アルミナ B	6.6	---
アルミナ C	3.0	---
アルミナ D	0.6	---
ペーマット	分散性<0.2	---
Al(OH) <sub>3</sub> A	21	---
Al(OH) <sub>3</sub> B	13	---
Al(OH) <sub>3</sub> C	12	---
Al(OH) <sub>3</sub> D	5.0	---
カオリン A	11	---
カオリン B	3.9	---
グラファイト A	124	---
グラファイト B	35	---
グラファイト C	101	---
グラファイト D	39	---
グラファイト E	29	---
グラファイト F	49	---
パレインショーブン	49	---
ポリエチレンビーズ	14	---

10

20

30

40

【表2】

表2-実施例1~6

実施例番号	1	2	3	4	5	6
最高温度 (°C)	1425	1425	1425	1425	1430	1425
保持時間 (時)	15	15	15	15	30	15
加熱速度 1150~1200°C (°C/時)	25	25	25	25	20	25
加熱速度 1200~1300°C (°C/時)	25	25	25	25	50	25
加熱速度 1300~1360°C (°C/時)	25	25	25	25	50	25
加熱速度 1360~最高温度°C (°C/時)	6	6	6	5	50	5
原料						
タルクB	40.38	40.38	39.96	40.38	40.38	39.96
石英A	0	0	0	22.39	22.39	22.15
石英B	22.39	22.39	22.15	0	0	0
アルミナB	21.77	21.77	21.54	21.77	21.77	21.54
ペーマイト	5.05	5.05	0	5.05	5.05	0
Al(OH) <sub>3</sub> D	10.31	10.31	16.35	10.31	10.31	16.35
カオリナイトA	0	0	0	0	0	0
カオリナイトB	0	0	0	0	0	0
ケラフィアイトB	0	10.00	10.00	0	0	10.00
パレシヨンブン	0	0	0	0	10.00	0
性質						
CTE, 25~800°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	4.2	7.7	8.0	5.3	6.7	6.2
CTE, 500~900°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	11.8	14.7	15.1	12.1	14.0	13.1
破断係数、セルラ (psi)	1745	1620	1556	1113	1090	1047
破断係数、棒材 (psi)	3247	-	-	-	-	-
25°Cでの弾性率 (10 <sup>6</sup> psi)	-	-	-	-	0.98	-
1000°Cでの弾性率 (10 <sup>6</sup> psi)	-	-	-	-	-	-
E(1000°C)/E(25°C)	-	-	-	-	-	-
MOR/E (%)	-	-	-	-	0.111	-
熱衝撃パラメータ (°C)	-	-	-	-	808	-
気孔率%	45.5	51.1	51.5	45.8	53.1	50.8
d <sub>1</sub>	2.5	3.8	4.9	3.2	6.5	3.2
d <sub>5</sub>	4.5	6.0	7.9	4.7	10.1	5.0
d <sub>10</sub>	5.8	7.3	9.4	5.9	12.2	6.2
d <sub>50</sub>	12.0	13.6	15.3	11.6	19.5	11.7
d <sub>90</sub>	23.1	23.3	28.9	24.7	29.9	22.9
d <sub>95</sub>	39.0	38.1	56.0	40.2	44.5	38.9
d <sub>99</sub>	142	177	233	165	162	146
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.52	0.46	0.38	0.49	0.37	0.47
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>90</sub>	1.44	1.17	1.27	1.72	0.94	1.46
ムライ%	1.1	0.9	0.9	0	0.7	0.6
スピル%	2.0	1.9	2.8	2.9	2.0	2.9
軸 I 比、I <sub>A</sub>	0.32	0.32	0.32	0.33	0.39	0.31
横 I 比、I <sub>T</sub>	0.90	0.90	0.92	0.90	0.91	0.90
CTE-[34.4(I <sub>A</sub> ) - 8.7]	1.9	5.4	5.7	2.6	1.9	4.2
CTE-[40.0 - 40.6(I <sub>T</sub> )]	0.7	4.2	5.4	1.8	3.6	2.7
M <sub>A</sub>	1933	1661	1743	1889	2187	1772
M <sub>T</sub>	2853	3097	3069	2930	2795	2940
フィルタの直径 (インチ)	2.0	2.0	2.0	5.66	5.66	5.66
クリーン圧力降下 (kPa)	3.0	3.2	2.1	2.4	2.0	2.2
5g/l 煤での圧力降下 (kPa)	8.9	7.9	5.5	8.9	7.0	7.3
セル密度 (セル/ 平方インチ)	199	199	204	196	191	192
壁厚 (10 <sup>-3</sup> インチ)	20.8	21.0	19.5	19.9	20.0	20.0

10

20

30

40

【表3】

表3-実施例7~12

実施例番号	7	8	9	10	11	12
最高温度 (°C)	1425	1430	1430	1425	1425	1430
保持時間 (時)	15	30	30	15	15	10
加熱速度 1150-1200°C (°C/時)	25	75	75	25	25	20
加熱速度 1200-1300°C (°C/時)	25	75	75	25	25	50
加熱速度 1300-1360°C (°C/時)	25	75	75	25	25	50
加熱速度 1360- 最高温度°C (°C/時)	6	6	6	6	6	50
原料						
珪藻A	0	40.38	0	40.38	40.38	0
珪藻B	39.96	0	40.38	0	0	40.38
石英A	0	22.39	17.39	22.39	22.39	17.39
石英B	22.15	0	0	0	0	0
石英C	0	0	5.00	0	0	5.00
アルミニウム	21.54	21.77	21.77	21.77	21.77	21.77
ペーマイト	0	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05
Al(OH) <sub>3</sub> D	16.35	10.31	10.31	10.31	10.31	10.31
カオリナイトA	0	0	0	0	0	0
カオリナイトB	0	0	0	0	0	0
ケラファイトB	10.00	0	0	0	0	0
ポリエチレンビーズ	0	5.00	0	5.00	0	0
パレシヨンブラン	0	0	10.00	0	0	10.00
性質						
CTE, 25-800°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	7.0	4.5	7.6	7.9	6.1	7.3
CTE, 500-900°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	14.4	11.6	15.4	14.5	13.6	14.5
破断係数、セラ (psi)	1046	974	904	892	880	879
25°Cでの弾性率 (10 <sup>6</sup> psi)	1.19	1.26	1.09	-	-	-
1000°Cでの弾性率 (10 <sup>6</sup> psi)	1.22	-	-	-	-	-
E(1000°C)/E(25°C)	1.03	-	-	-	-	-
MOR/E (%)	0.088	0.077	0.083	-	-	-
熱衝撃パラメータ (°C)	624	678	563	-	-	-
気孔率%	51.0	44.7	47.9	47.0	45.1	50.9
d <sub>1</sub>	8.0	3.6	7.0	7.2	7.5	7.9
d <sub>5</sub>	10.0	6.0	8.8	9.0	9.9	10.8
d <sub>10</sub>	11.4	7.2	10.0	10.4	11.6	12.8
d <sub>50</sub>	17.8	13.1	14.9	17.2	19.0	20.6
d <sub>90</sub>	29.7	28.4	22.5	32.8	37.7	31.5
d <sub>95</sub>	48.1	46.4	37.8	48.7	59.0	47.1
d <sub>99</sub>	170	144	181	116	170	150
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.36	0.45	0.33	0.39	0.39	0.38
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	1.03	1.52	0.88	1.40	1.55	0.95
ムライト%	-	0	1.1	1.0	1.4	1.0
スピル%	-	3.2	3.7	2.7	3.5	1.9
軸I比、l <sub>A</sub>	-	0.38	0.40	0.39	0.35	0.40
横I比、l <sub>T</sub>	-	0.88	0.89	0.90	0.90	0.90
CTE-[34.4(l <sub>A</sub> )-8.7]	-	0.1	2.5	3.1	2.8	2.2
CTE-[40.0-40.6(l <sub>T</sub> )]	-	0.2	3.7	4.4	2.6	3.8
M <sub>A</sub>	-	2207	1894	2010	2112	2147
M <sub>T</sub>	-	2678	3149	2984	2705	2843
フィルタの直径 (インチ)	5.66	-	5.66	-	5.66	5.66
クリーン圧力降下 (kPa)	2.1	-	2.2	-	2.0	1.9
5g/l 煤での圧力降下 (kPa)	6.3	-	7.6	-	9.7	6.2
セル密度 (セル/ 平方インチ)	175	-	200	-	196	189
壁厚 (10 <sup>-3</sup> インチ)	20.0	-	19.3	-	19.7	19.7

10

20

30

40

【表4】

表4-実施例13~18

実施例番号	13	14	15	16	17	18
最高温度 (°C)	1425	1425	1425	1425	1425	1425
保持時間 (時)	15	15	15	15	15	15
加熱速度 1150~1200°C (°C/時)	25	25	25	100	25	25
加熱速度 1200~1300°C (°C/時)	25	25	25	100	25	25
加熱速度 1300~1360°C (°C/時)	25	25	25	100	25	25
加熱速度 1360~最高温度°C (°C/時)	6	6	6	100	6	6
原料						
シリカB	39.01	39.01	41.30	41.30	40.10	41.16
シリカC	0	0	0	0	0	0
石英A	18.09	18.09	19.15	19.15	12.32	0
石英B	0	0	0	0	0	16.40
石英C	0	0	0	0	0	0
アルミナA	12.19	0	0	0	8.67	0
アルミナB	0	12.19	24.03	24.03	0	18.17
アルマイト	7.06	7.06	7.47	7.47	7.39	0
Al(OH) <sub>3</sub> A	0	0	0	0	15.76	0
Al(OH) <sub>3</sub> B	0	0	0	0	0	16.18
Al(OH) <sub>3</sub> D	16.06	16.06	0	0	0	0
オルソA	7.59	7.59	8.04	8.04	15.76	0
オルソB	0	0	0	0	0	8.09
性質						
CTE, 25~800°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	4.5	4.1	4.9	7.4	5.0	8.5
CTE, 500~900°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	11.5	11.3	12.3	-	12.3	15.8
破断係数、セラ (psi)	1303	1147	1161	1938	942	1179
破断係数、棒材 (psi)	2440	-	2475	-	2365	2521
気孔率%	46.3	44.7	44.3	43.6	44.8	46.4
d <sub>f</sub>	2.9	2.5	2.1	3.6	1.4	1.4
d <sub>s</sub>	4.8	4.1	4.2	5.9	6.2	4.6
d <sub>10</sub>	6.2	5.4	5.7	8.0	7.8	6.4
d <sub>50</sub>	12.9	10.9	12.3	15.8	15.5	13.5
d <sub>90</sub>	26.0	22.2	25.3	29.0	30.3	25.4
d <sub>95</sub>	49.4	45.2	49.6	48.0	51.8	45.4
d <sub>99</sub>	203	199	245	191	178	187
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.52	0.51	0.54	0.50	0.50	0.53
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	1.53	1.54	1.59	1.33	1.46	1.41
ムライト%	1.7	0.8	1.2	1.7	0	1.4
スピネル%	2.5	5.0	2.2	2.0	3.2	2.3
軸I比、l <sub>A</sub>	0.31	0.31	0.36	0.37	0.37	0.42
横I比、l <sub>T</sub>	0.90	0.91	0.87	0.88	0.89	0.82
CTE-[34.4(l <sub>A</sub> )-8.7]	2.5	2.1	1.2	3.1	1.0	2.8
CTE-[40.0-40.6(l <sub>T</sub> )]	1.0	1.0	0.2	3.4	1.1	1.8
M <sub>A</sub>	1935	1876	2027	1856	2154	1901
M <sub>T</sub>	2788	2935	2768	3031	2733	2890
フィルムの直径 (インチ)	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0
クリーン圧力降下 (kPa)	3.2	3.6	3.1	-	3.0	2.7
5g/l 煤での圧力降下 (kPa)	10.4	11.1	10.4	-	10.2	8.5
セル密度 (セル/ 平方インチ)	205	206	196	-	203	197
壁厚 (10 <sup>-3</sup> インチ)	20.6	20.6	20.9	-	20.7	21.8

10

20

30

40

【表5】

表5-実施例19~25

実施例番号	19	20	21	22	23	24	25
最高温度 (°C)	1425	1425	1425	1425	1425	1425	1425
保持時間 (時)	30	15	30	15	30	30	22.5
加熱速度 1160-1200°C (°C/時)	100	6	6	100	6	100	25
加熱速度 1200-1300°C (°C/時)	100	6	6	100	6	100	25
加熱速度 1300-1360°C (°C/時)	6	100	6	6	100	100	25
加熱速度 1360-1425°C (°C/時)	6	100	6	6	100	100	25
原料							
タルB	39.96	39.96	39.96	39.96	39.96	39.96	39.96
石英B	22.15	22.15	22.15	22.15	22.15	22.15	22.15
アルミB	21.54	21.54	21.54	21.54	21.54	21.54	21.54
Al(OH) <sub>3</sub> D	16.35	16.35	16.35	16.35	16.35	16.35	16.35
カオリA	0	0	0	0	0	0	0
カオリB	0	0	0	0	0	0	0
ケラフイトB	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
性質							
CTE, 25-800°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	4.7	8.2	5.4	5.7	7.5	7.1	6.1
CTE, 500-900°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	-
破断係数、セラ (psi)	-	-	-	-	-	-	-
破断係数、棒材 (psi)	-	-	-	-	-	-	-
気孔率%	46.8	49.2	48.8	46.4	50.5	48.8	50.8
d <sub>1</sub>	6.1	5.2	4.2	6.6	4.0	4.7	6.5
d <sub>5</sub>	7.7	6.9	6.2	8.5	7.2	13.2	8.7
d <sub>10</sub>	9.1	8.2	7.6	9.6	9.1	15.5	10.1
d <sub>50</sub>	15.4	15.6	14.9	14.9	18.6	22.5	17.5
d <sub>90</sub>	26.5	29.2	29.7	27.7	36.2	39.8	36.6
d <sub>95</sub>	40.4	49.8	50.2	48.1	54.2	69.5	64.5
d <sub>99</sub>	167	187	177	156	143	206	239
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.41	0.47	0.49	0.36	0.51	0.31	0.43
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	1.13	1.35	1.48	1.21	1.46	1.08	1.51
ムライ% <sup>2</sup>	0.6	0.7	0	0.7	0.9	0	0.6
スピル%	3.4	4.2	1.6	4.1	2.4	3.7	2.4
軸I比、l <sub>A</sub>	0.33	0.27	0.30	0.35	0.31	0.36	0.31
横I比、l <sub>T</sub>	0.88	0.91	0.92	0.88	0.89	0.87	0.90
CTE-[34.4(l <sub>A</sub> )-8.7]	2.0	7.6	3.8	2.4	5.5	3.4	4.1
CTE-[40.0-40.6(l <sub>T</sub> )]	0.4	5.1	2.8	1.4	3.6	2.4	2.6
M <sub>A</sub>	2004	1507	1914	1986	1881	2144	2041
M <sub>T</sub>	2691	3100	2824	2789	2708	2523	2575
フィルムの直径(インチ)	2	2	2	2	2	2	2
クリーン圧力降下(kPa)	3.1	-	-	-	-	-	-
5g/l 煤での圧力降下(kPa)	8.5	7.1	8.8	8.7	7.5	7.0	7.5
セル密度(セル/平方インチ)	202	196	196	208	203	196	205
壁厚(10 <sup>-3</sup> インチ)	19.7	21.0	20.0	20.9	20.1	19.4	20.7

10

20

30

40

【表6】

表6-実施例26~30

実施例番号	26	27	28	29	30
最高温度 (°C)	1425	1425	1425	1425	1425
保持時間 (時)	30	22.5	22.5	30	22.5
加熱速度 1160-1200°C (°C/時)	6	47	25	100	25
加熱速度 1200-1300°C (°C/時)	6	47	25	100	25
加熱速度 1300-1360°C (°C/時)	100	47	25	6	25
加熱速度 1360-1425°C (°C/時)	100	47	25	6	25
原料					
アルB	39.96	39.96	39.96	39.96	39.96
石英B	22.15	22.15	22.15	22.15	22.15
アルミB	21.54	21.54	21.54	21.54	21.54
Al(OH) <sub>3</sub> B	0	0	0	16.35	16.35
Al(OH) <sub>3</sub> D	16.35	16.35	16.35	0	0
ガリンA	0	0	0	0	0
ガリンB	0	0	0	0	0
性質					
CTE, 25-800°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	6.1	7.4	3.8	6.1	7.5
CTE, 500-900°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-
破断係数、セルラ (psi)	-	-	-	-	-
破断係数、棒材 (psi)	-	-	-	-	-
気孔率%	46.3	42.8	45.3	42.5	45.1
d <sub>1</sub>	2.5	4.0	2.7	3.8	3.2
d <sub>5</sub>	4.1	7.1	4.5	5.1	5.3
d <sub>10</sub>	5.9	8.6	5.7	6.4	6.7
d <sub>50</sub>	13.8	14.8	12.5	11.2	12.5
d <sub>90</sub>	27.2	28.3	28.8	19.8	25.4
d <sub>95</sub>	46.4	47.3	79.3	34.6	49.4
d <sub>99</sub>	205	170	278	162	198
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.57	0.42	0.55	0.43	0.46
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	1.54	1.33	1.84	1.20	1.50
ムラ什%	0	0.7	0.9	6.3	4.7
ズレ補%	2.3	4.1	2.8	2.3	1.8
軸 I 比、I <sub>A</sub>	0.29	0.31	0.30	0.37	0.34
横 I 比、I <sub>T</sub>	0.93	0.92	0.90	0.88	0.90
CTE-[34.4(I <sub>A</sub> )-8.7]	4.8	5.4	2.2	2.1	4.5
CTE-[40.0-40.6(I <sub>T</sub> )]	3.9	4.8	0.3	1.8	4.0
M <sub>A</sub>	1713	1612	2007	1800	1694
M <sub>T</sub>	3087	3257	2665	3150	3186
フィルタの直径 (インチ)	2	2	2	2	2
クリーン圧力降下 (kPa)	-	2.8	-	3.4	2.9
5g/l 煤での圧力降下 (kPa)	9.0	9.2	9.4	10.4	8.5
セル密度 (セル/ 平方インチ)	198	197	200	198	198
壁厚 (10 <sup>-3</sup> インチ)	19.5	20.4	20.4	20.7	20.3

10

20

30

40

【表7】

表7-実施例31~38

実施例番号	31	32	33	34	35	36	37	38
最高温度 (°C)	1425	1425	1425	1425	1425	1425	1425	1425
保持時間 (時)	15	30	30	22.5	22.5	30	22.5	22.5
加熱速度 1160~1200°C (°C/時)	6	6	100	47	25	100	47	47
加熱速度 1200~1300°C (°C/時)	6	6	100	47	25	100	47	47
加熱速度 1300~1360°C (°C/時)	100	100	100	47	25	100	47	47
加熱速度 1360~1425°C (°C/時)	100	100	100	47	25	100	47	47
原料								
タルクB	41.69	41.69	41.69	41.69	41.69	0	0	0
タルクH	0	0	0	0	0	41.69	41.69	39.96
石英 A	0	0	0	0	0	20.43	20.43	0
石英 C	20.43	20.43	20.43	20.43	20.43	0	0	22.15
アルミナB	21.88	21.88	21.88	21.88	21.88	21.88	21.88	21.54
Al(OH) <sub>3</sub> B	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.35
カオリンA	0	0	0	0	0	0	0	0
カオリンB	0	0	0	0	0	0	0	0
ケラフィットB	0	0	0	0	0	0	0	5.00
性質								
CTE, 25~800°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	6.5	6.7	6.9	6.6	5.1	8.4	7.2	8.7
CTE, 500~900°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	-	-
破断係数、セルラ(psi)	-	-	-	-	-	-	-	-
破断係数、棒材 (psi)	-	-	-	-	-	-	-	-
気孔率%	48.5	49.2	46.9	48.4	46.6	42.2	44.3	49.5
d <sub>1</sub>	1.7	1.5	4.7	1.7	2.1	5.2	3.5	3.0
d <sub>5</sub>	3.0	2.8	7.4	3.3	3.6	7.3	4.9	5.0
d <sub>10</sub>	4.4	4.4	9.8	4.9	4.8	8.5	6.3	6.3
d <sub>50</sub>	10.3	10.8	17.1	11.8	10.6	13.6	11.2	10.6
d <sub>90</sub>	23.2	21.7	32.5	24.9	22.9	27.8	24.4	14.4
d <sub>95</sub>	50.6	42.0	64.1	59.3	51.9	55.5	46.0	23.4
d <sub>99</sub>	244	219	217	251	252	190	227	238
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.58	0.59	0.43	0.59	0.54	0.37	0.44	0.40
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	1.82	1.61	1.33	1.69	1.70	1.42	1.61	0.76
ムライト%	0	0	0	0	0	0	0	0.7
スピネル%	4.0	4.4	5.2	4.9	4.4	5.7	5	3.5
軸 I 比、I <sub>A</sub>	0.33	0.34	0.40	0.37	0.35	0.37	0.34	0.40
横 I 比、I <sub>T</sub>	0.86	0.85	0.85	0.84	0.87	0.87	0.88	0.88
CTE - [34.4(I <sub>A</sub> ) - 8.7]	3.8	3.7	1.8	2.6	1.8	4.4	4.2	3.6
CTE - [40.0 - 40.6(I <sub>T</sub> )]	1.4	1.2	1.4	0.7	0.4	3.7	2.9	4.4
M <sub>A</sub>	1780	1778	2141	1946	1962	1704	1692	1651
M <sub>T</sub>	2844	2840	2647	2719	2791	3169	3107	3394
フィルタの直径 (インチ)	2	2	2	2	2	-	-	2
クリーン圧力降下 (kPa)	-	-	-	2.7	-	-	-	3.2
5g/l 煤での圧力降下 (kPa)	8.3	7.9	7.4	8.0	8.0	-	-	7.4
セル密度 (セル/ 平方インチ)	193	196	196	200	199	-	-	207
壁厚 (10 <sup>-3</sup> インチ)	21.0	20.2	19.6	20.3	20.9	-	-	20.2

10

20

30

40

【表8】

表8-実施例39~42

実施例番号	39	40	41	42
最高温度 (°C)	1425	1425	1425	1425
保持時間 (時)	15	15	30	30
加熱速度 1160~1200°C (°C/時)	6	100	6	100
加熱速度 1200~1300°C (°C/時)	6	100	6	100
加熱速度 1300~1360°C (°C/時)	100	6	100	100
加熱速度 1360~1425°C (°C/時)	100	6	100	100
平均加熱速度 1160~1425 (°C/時)	11	12	11	100
原料				
タルクB	41.31	41.31	41.31	41.31
石英A	17.46	17.46	17.46	17.46
アルミナB	19.23	19.23	19.23	19.23
Al(OH) <sub>3</sub> B	16.00	16.00	16.00	16.00
カオリソA	0	0	0	0
カオリソB	6.00	6.00	6.00	6.00
ケラフィットB	5.00	5.00	5.00	5.00
性質				
CTE, 25~800°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	7.8	5.6	4.7	7.9
CTE, 500~900°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	-	-	-	-
破断係数、セル (psi)	-	-	-	-
破断係数、棒材 (psi)	-	-	-	-
気孔率%	49.2	44.5	46.9	49.1
d <sub>1</sub>	2.8	3.2	2.9	4.3
d <sub>5</sub>	5.0	4.6	5.7	7.1
d <sub>10</sub>	7.0	5.6	7.6	9.4
d <sub>50</sub>	16.5	10.4	16.8	16.8
d <sub>90</sub>	34.9	23.5	31.1	31.2
d <sub>95</sub>	58.7	45.4	48.6	57.1
d <sub>99</sub>	225	182	151	200
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.58	0.46	0.55	0.44
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	1.69	1.72	1.40	1.30
ムライト%	0	0	0	0
スピネル%	3.8	4.6	3.9	5.6
軸I比、I <sub>A</sub>	0.33	0.36	0.33	0.37
横I比、I <sub>T</sub>	0.88	0.85	0.89	0.84
CTE - [34.4(I <sub>A</sub> ) - 8.7]	5.1	1.9	2.0	3.9
CTE - [40.0 - 40.6(I <sub>T</sub> )]	3.5	0.1	0.8	2.0
M <sub>A</sub>	1875	1921	2093	1939
M <sub>T</sub>	2767	2797	2616	2688
フィルタの直径 (インチ)	2	2	2	2
クリーン圧力降下 (kPa)	-	-	-	-
5g/l 煤での圧力降下 (kPa)	8.0	9.0	7.9	7.6
セル密度 (セル/ 平方インチ)	197	206	196	197
壁厚 (10 <sup>-3</sup> インチ)	20.9	20.5	19.7	19.6

10

20

30

40

【表9】

表9－実施例43～48

実施例番号	43	44	45	46	47	48
最高温度 (°C)	1425	1425	1425	1425	1425	1425
保持時間 (時)	15	30	15	30	30	15
加熱速度 1160-1200°C (°C/時)	6	6	6	6	6	6
加熱速度 1200-1300°C (°C/時)	6	6	6	6	6	6
加熱速度 1300-1360°C (°C/時)	100	100	100	6	100	6
加熱速度 1360-1425°C (°C/時)	100	100	100	6	100	6
平均加熱速度 1160-1425 (°C/時)	11	11	11	6	11	6
<b>原料</b>						
タルクB	40.70	40.70	40.70	40.70	40.70	40.70
石英B	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50
アルミB	14.80	14.80	14.80	14.80	14.80	14.80
Al(OH) <sub>3</sub> B	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
ガリンA	0	0	0	0	0	0
ガリンB	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
ケラフィットF	0	0	18.00	18.00	18.00	18.00
<b>性質</b>						
CTE, 25-800°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	5.0	4.2	7.9	5.6	7.2	6.5
CTE, 500-900°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-
破断係数、セルラ(psi)	-	-	-	-	-	-
破断係数、棒材 (psi)	-	-	-	-	-	-
気孔率%	41.9	42.5	52.5	51.4	52.2	50.3
d <sub>1</sub>	1.3	1.3	2.0	1.1	2.0	1.8
d <sub>5</sub>	3.0	3.7	4.4	3.0	4.6	3.1
d <sub>10</sub>	4.8	5.5	6.3	4.3	6.4	4.2
d <sub>50</sub>	13.6	13.9	14.8	11.3	15.1	10.8
d <sub>90</sub>	27.2	26.3	26.7	21.9	29.1	20.0
d <sub>95</sub>	44.6	41.3	40.1	42.2	47.4	31.4
d <sub>99</sub>	164	158	118	202	169	114
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.65	0.60	0.58	0.62	0.58	0.61
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	1.65	1.50	1.38	1.56	1.51	1.46
ルート%	0	0	0	0	0	0.6
入射%	3.6	3.4	3.0	2.9	3.6	2.5
軸I比、l <sub>A</sub>	0.33	0.32	0.38	0.38	0.39	0.37
横I比、l <sub>T</sub>	0.88	0.89	0.85	0.87	0.86	0.87
CTE-[34.4(l <sub>A</sub> )-8.7]	0.7	0.3	2.4	0.9	2.1	1.8
CTE-[40.0-40.6(l <sub>T</sub> )]	2.3	1.9	3.5	1.2	2.5	2.5
M <sub>A</sub>	1903	1943	1947	2080	2098	1894
M <sub>T</sub>	2843	2806	2757	2741	2670	2925
フィルタの直径 (インチ)	2	2	2	2	2	2
クリーン圧力降下 (kPa)	-	-	-	-	-	-
5g/l 煤での圧力降下 (kPa)	11.5	11.0	8.5	9.2	6.6	8.5
セル密度 (セル/ 平方インチ)	204	196	207	211	206	209
壁厚 (10 <sup>-3</sup> インチ)	19.3	20.0	20.0	20.0	20.3	20.0

10

20

30

40

【表10】

表10－実施例1～9に関する細孔径分布データ

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
総細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.3445	0.4318	0.4160	0.3388	0.4243	0.4337	0.4182	0.3357	0.3792
%TPV ≤ 1 μm	0.3	0.4	0.2	0.3	0.1	0.3	0.0	0.2	0.2
%TPV ≤ 2 μm	0.6	0.5	0.3	0.4	0.2	0.4	0.1	0.4	0.3
%TPV ≤ 3 μm	1.7	0.6	0.5	0.8	0.3	0.8	0.1	0.7	0.3
%TPV ≤ 4 μm	3.8	1.2	0.7	2.7	0.5	2.3	0.1	1.3	0.3
%TPV ≤ 5 μm	6.7	2.7	1.0	5.9	0.6	4.9	0.1	2.5	0.3
%TPV ≤ 6 μm	10.6	5.1	1.7	10.5	0.8	8.9	0.1	4.8	0.3
%TPV ≤ 10 μm	34.3	24.9	12.4	37.4	4.7	35.0	4.9	26.4	10.1
%TPV ≤ 15 μm	72.5	61.9	46.9	72.2	21.2	74.4	29.3	64.1	50.8
%TPV ≤ 20 μm	87.0	86.3	80.3	85.5	53.7	87.3	67.7	82.1	85.8
%TPV ≤ 25 μm	91.1	91.2	87.6	90.2	82.5	91.2	85.2	87.8	91.8
%TPV ≤ 30 μm	93.4	93.2	90.6	92.6	90.1	93.1	90.2	90.7	93.6
%TPV ≤ 40 μm	95.2	95.3	92.8	95.0	94.2	95.2	93.9	94.1	95.3
%TPV ≤ 50 μm	96.3	96.2	94.2	95.9	95.6	96.1	95.2	95.4	96.0
%TPV ≤ 60 μm	97.4	96.9	95.5	96.7	96.6	96.9	96.2	96.5	96.7
%TPV ≤ 70 μm	97.8	97.3	96.1	97.1	97.0	97.4	96.8	97.1	97.1
%TPV ≤ 80 μm	98.1	97.6	96.5	97.5	97.5	97.7	97.3	97.6	97.4
%TPV ≤ 90 μm	98.3	97.8	96.9	97.7	97.8	98.0	97.6	98.0	97.7
%TPV ≤ 100 μm	98.5	98.0	97.2	98.0	98.1	98.2	97.8	98.2	97.9

10

20

【表11】

表11－実施例10～18に関する細孔径分布データ

実施例番号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
総細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.3512	0.3127	0.4349	0.3427	0.3214	0.3252	0.3071	0.3219	0.3527
%TPV ≤ 1 μm	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.3	0.1	0.7	0.8
%TPV ≤ 2 μm	0.0	0.0	0.0	0.4	0.6	0.9	0.3	1.3	1.4
%TPV ≤ 3 μm	0.0	0.1	0.0	1.2	1.8	2.5	0.7	1.8	2.3
%TPV ≤ 4 μm	0.0	0.2	0.0	2.9	4.5	4.7	1.4	2.5	3.9
%TPV ≤ 5 μm	0.0	0.3	0.0	5.6	8.4	7.4	3.1	3.7	6.0
%TPV ≤ 6 μm	0.0	0.3	0.1	8.9	13.3	10.8	5.1	4.6	8.6
%TPV ≤ 10 μm	8.3	5.2	3.6	29.8	41.8	32.0	15.6	19.0	26.7
%TPV ≤ 15 μm	34.8	25.5	17.9	65.1	79.6	71.1	43.2	46.9	63.0
%TPV ≤ 20 μm	67.9	56.6	45.8	84.1	88.4	85.6	76.1	75.8	84.7
%TPV ≤ 25 μm	82.2	76.9	78.5	89.3	91.4	89.8	86.7	86.0	89.8
%TPV ≤ 30 μm	88.6	85.0	88.8	91.9	92.9	91.9	90.5	89.9	92.1
%TPV ≤ 40 μm	93.6	91.1	93.8	93.9	94.6	94.0	93.9	93.4	94.4
%TPV ≤ 50 μm	95.2	93.5	95.4	95.1	95.3	95.0	95.2	94.8	95.4
%TPV ≤ 60 μm	96.7	95.2	96.4	96.2	95.9	95.8	96.3	95.9	96.3
%TPV ≤ 70 μm	97.3	96.0	97.0	96.6	96.3	96.2	96.8	96.5	96.7
%TPV ≤ 80 μm	98.0	96.7	97.5	97.1	96.7	96.6	97.2	97.0	97.1
%TPV ≤ 90 μm	98.3	97.2	97.9	97.3	96.9	96.9	97.5	97.3	97.4
%TPV ≤ 100 μm	98.6	97.7	98.1	97.6	97.1	97.1	97.8	97.6	97.6

30

40

## 【表12】

表12－実施例19～27に関する細孔径分布データ

実施例番号	19	20	21	22	23	24	25	26	27
総細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.3652	0.3946	0.3596	0.3503	0.4068	0.3803	0.3972	0.3348	0.2951
%TPV ≤ 1 μm	0.0	0.0	0.2	0.0	0.2	0.2	0.0	0.1	0.2
%TPV ≤ 2 μm	0.1	0.1	0.3	0.0	0.4	0.4	0.1	0.4	0.5
%TPV ≤ 3 μm	0.1	0.2	0.5	0.1	0.6	0.6	0.2	2.2	0.7
%TPV ≤ 4 μm	0.5	0.3	0.9	0.2	1.0	0.8	0.3	4.7	1.0
%TPV ≤ 5 μm	2.0	0.8	2.2	0.3	1.8	1.1	0.6	7.3	1.7
%TPV ≤ 6 μm	4.1	2.2	4.3	0.5	2.8	1.3	0.7	10.4	2.8
%TPV ≤ 10 μm	23.9	17.8	21.8	12.1	13.0	2.3	9.8	26.9	16.5
%TPV ≤ 15 μm	67.2	45.9	50.7	50.9	33.2	8.5	35.2	59.7	51.2
%TPV ≤ 20 μm	87.4	75.8	76.6	80.1	56.7	31.6	63.5	82.5	79.7
%TPV ≤ 25 μm	91.4	86.7	86.5	88.1	75.1	67.4	79.8	88.6	87.6
%TPV ≤ 30 μm	93.2	90.5	90.2	91.0	84.8	82.5	86.2	91.4	90.8
%TPV ≤ 40 μm	95.0	93.6	93.5	93.9	91.8	90.1	91.3	94.2	93.9
%TPV ≤ 50 μm	95.9	95.0	95.0	95.2	94.4	92.7	93.4	95.4	95.3
%TPV ≤ 60 μm	96.6	96.0	96.0	96.3	95.9	94.2	94.7	96.2	96.3
%TPV ≤ 70 μm	97.0	96.5	96.5	96.8	96.6	95.0	95.4	96.6	96.8
%TPV ≤ 80 μm	97.4	97.0	97.0	97.4	97.3	95.8	96.0	97.1	97.3
%TPV ≤ 90 μm	97.6	97.3	97.4	97.7	97.7	96.3	96.5	97.4	97.6
%TPV ≤ 100 μm	97.9	97.6	97.7	98.0	98.1	96.7	96.9	97.6	97.9

10

20

30

40

## 【表13】

表13－実施例28～35に関する細孔径分布データ

実施例番号	28	29	30	31	32	33	34	35
総細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.3370	0.2862	0.3121	0.3617	0.3842	0.3625	0.3656	0.3458
%TPV ≤ 1 μm	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4	0.0	0.4	0.2
%TPV ≤ 2 μm	0.5	0.3	0.4	1.7	2.5	0.1	1.5	0.9
%TPV ≤ 3 μm	1.4	0.4	0.8	5.2	5.8	0.1	4.2	3.1
%TPV ≤ 4 μm	3.7	1.4	2.0	8.6	8.9	0.6	7.2	6.5
%TPV ≤ 5 μm	6.8	4.4	4.2	12.6	12.1	1.2	10.2	10.9
%TPV ≤ 6 μm	11.3	8.1	6.5	17.6	16.3	2.4	13.5	16.0
%TPV ≤ 10 μm	34.0	37.1	30.9	46.8	42.6	10.5	33.9	44.8
%TPV ≤ 15 μm	65.4	81.3	70.0	80.4	78.6	34.1	76.3	80.0
%TPV ≤ 20 μm	82.5	90.2	85.4	88.1	88.7	69.9	87.0	88.3
%TPV ≤ 25 μm	88.0	92.8	89.8	90.7	91.7	84.4	90.0	90.9
%TPV ≤ 30 μm	90.6	94.1	91.9	92.2	93.2	88.7	91.6	92.3
%TPV ≤ 40 μm	93.1	95.8	94.1	94.0	94.9	92.2	93.4	94.0
%TPV ≤ 50 μm	94.1	96.6	95.1	95.0	95.6	93.6	94.3	94.8
%TPV ≤ 60 μm	95.1	97.3	95.9	95.7	96.3	94.8	95.1	95.6
%TPV ≤ 70 μm	95.6	97.6	96.2	96.2	96.7	95.4	95.5	96.1
%TPV ≤ 80 μm	96.0	97.9	96.6	96.6	97.0	95.9	96.0	96.5
%TPV ≤ 90 μm	96.3	98.1	96.9	96.9	97.3	96.3	96.4	96.8
%TPV ≤ 100 μm	96.6	98.3	97.3	97.2	97.5	96.7	96.7	97.0

【表14】

表14—実施例36～42に関する細孔径分布データ

実施例番号	36	37	38	39	40	41	42
総細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.2962	0.3149	0.3998	0.3860	0.3225	0.3602	0.3712
%TPV ≤ 1 μm	0.3	0.0	0.2	0.1	0.1	0.3	0.2
%TPV ≤ 2 μm	0.4	0.1	0.3	0.4	0.2	0.7	0.3
%TPV ≤ 3 μm	0.5	0.5	1.0	1.3	0.7	1.0	0.5
%TPV ≤ 4 μm	0.6	2.1	2.7	3.0	2.7	2.0	0.9
%TPV ≤ 5 μm	0.9	5.5	5.1	5.0	6.6	3.7	1.7
%TPV ≤ 6 μm	1.3	8.5	8.5	7.4	12.4	5.7	3.1
%TPV ≤ 10 μm	18.4	38.4	41.2	20.2	45.9	17.9	11.8
%TPV ≤ 15 μm	64.0	79.2	91.4	42.5	80.5	40.3	35.7
%TPV ≤ 20 μm	84.2	87.8	94.5	66.4	87.9	68.8	73.9
%TPV ≤ 25 μm	88.6	90.2	95.1	80.7	90.8	84.1	85.7
%TPV ≤ 30 μm	90.9	91.6	95.5	87.0	92.5	89.3	89.5
%TPV ≤ 40 μm	93.3	94.4	96.3	91.9	94.5	93.5	92.8
%TPV ≤ 50 μm	94.4	95.4	96.6	93.9	95.4	95.2	94.1
%TPV ≤ 60 μm	95.4	96.3	96.9	95.2	96.2	96.3	95.3
%TPV ≤ 70 μm	95.9	96.7	97.1	95.8	96.7	96.9	95.9
%TPV ≤ 80 μm	96.4	97.1	97.2	96.4	97.1	97.5	96.4
%TPV ≤ 90 μm	96.7	97.3	97.4	96.8	97.4	97.9	96.7
%TPV ≤ 100 μm	97.0	97.4	97.5	97.2	97.6	98.2	97.1

10

20

【表15】

表15—実施例43～48に関する細孔径分布データ

実施例番号	43	44	45	46	47	48
総細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.2986	0.2857	0.4431	0.3967	0.4198	0.3876
%TPV ≤ 1 μm	0.6	0.7	0.3	0.9	0.3	0.2
%TPV ≤ 2 μm	2.2	1.7	1.0	2.2	1.0	1.4
%TPV ≤ 3 μm	5.0	3.3	2.4	4.9	2.0	4.6
%TPV ≤ 4 μm	7.6	5.7	4.3	8.9	3.8	9.1
%TPV ≤ 5 μm	10.5	8.3	6.5	13.6	5.9	14.2
%TPV ≤ 6 μm	13.4	11.6	9.2	18.6	8.9	19.2
%TPV ≤ 10 μm	29.7	27.2	23.8	40.7	22.9	43.9
%TPV ≤ 15 μm	59.6	58.3	51.3	77.3	49.4	79.4
%TPV ≤ 20 μm	81.5	82.0	79.7	88.4	78.0	90.1
%TPV ≤ 25 μm	88.4	89.0	88.6	91.7	86.9	93.2
%TPV ≤ 30 μm	91.6	91.9	91.9	93.2	90.5	94.7
%TPV ≤ 40 μm	94.5	94.8	95.0	94.8	93.8	96.4
%TPV ≤ 50 μm	95.6	96.0	96.3	95.6	95.3	97.1
%TPV ≤ 60 μm	96.7	97.1	97.2	96.2	96.3	97.8
%TPV ≤ 70 μm	97.2	97.5	97.7	96.6	96.9	98.1
%TPV ≤ 80 μm	97.6	97.9	98.2	97.0	97.4	98.4
%TPV ≤ 90 μm	97.9	98.3	98.5	97.3	97.7	98.6
%TPV ≤ 100 μm	98.1	98.6	98.7	97.6	98.0	98.8

30

40

【表16】

表16-比較例1~6

比較例番号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
最高温度 (°C)	1410	1425	1420	1400	1400	1400
保持時間 (時)	11	15	15	7	7	7
加熱速度 1150-1200°C (°C/時)	25	25	22	7	7	7
加熱速度 1200-1300°C (°C/時)	25	25	48	23	23	23
加熱速度 1300-1360°C (°C/時)	25	25	48	23	23	23
加熱速度 1360- 最高温度°C (°C/時)	5	6	48	23	23	23
原料						
タルクB	40.70	40.70	40.70	0	0	0
タルクD	0	0	0	39.90	0	0
タルクE	0	0	0	0	39.90	40.70
石英B	12.50	12.50	12.50	0	0	0
石英D	0	0	0	12.70	12.70	12.50
アルミニウムB	0	0	14.80	15.00	15.00	14.80
アルミニウムC	14.80	14.80	0	0	0	0
Al(OH) <sub>3</sub> B	0	0	16.00	0	0	0
Al(OH) <sub>3</sub> D	16.00	16.00	0	15.80	15.80	16.00
ガリウムA	0	0	0	0	0	0
ガリウムB	16.00	16.00	16.00	16.60	16.60	16.00
ケラフィットA	20.00	20.00	0	0	0	0
性質						
CTE, 25-800°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	4.6	3.2	4.4	3.3	0.9	1.2
CTE, 500-900°C (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	11.6	11.0	11.2	-	-	-
破断係数、セル (psi)	832	722	671	-	-	-
破断係数、棒材 (psi)	-	1669	-	-	-	-
25°Cでの弾性率 (10 <sup>6</sup> psi)	-	-	1.15	-	-	-
1000°Cでの弾性率 (10 <sup>6</sup> psi)	-	-	1.60	-	-	-
E(1000°C)/E(25°C)	-	-	1.39	-	-	-
MOR/E (%)	-	-	0.058	-	-	-
熱衝撃ハマーメータ (°C)	-	-	519	-	-	-
気孔率%	51.9	46.0	43.2	44.8	42.9	43.5
d <sub>10</sub>	3.3	6.7	5.4	3.1	4.2	3.7
d <sub>50</sub>	11.1	13.6	12.3	15.4	12.3	12.1
d <sub>90</sub>	21.1	27.2	27.2	39.3	35.8	29.6
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.70	0.51	0.56	0.80	0.66	0.69
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	1.60	1.51	1.77	2.35	2.57	2.14
ムラ付%	0.5	0	0	-	-	-
入ヒュミッド%	4.4	3.2	4.1	-	-	-
軸 I 比、I <sub>A</sub>	0.40	0.38	0.45	-	-	-
横 I 比、I <sub>T</sub>	0.87	0.86	0.84	0.88	0.90	0.90
CTE-[34.4(I <sub>A</sub> )-8.7]	-0.5	-1.2	-2.4	-	-	-
CTE-[40.0-40.6(I <sub>T</sub> )]	-0.1	-1.9	-1.5	-1.0	-2.6	-2.3
M <sub>A</sub>	2252	2344	2430	-	-	-
M <sub>T</sub>	2632	2428	2545	2252	2212	2392
フィルムの直径 (インチ)	2.0	-	-	-	-	-
クリーン圧力降下 (kPa)	3.87	-	-	-	-	-
5g/l 煤での圧力降下 (kPa)	12.11	-	-	-	-	-
セル密度 (セル/ 平方インチ)	213	-	-	-	-	-
壁厚 (10 <sup>-3</sup> インチ)	20.5	-	-	-	-	-

10

20

30

40

【表17】

表17－比較例7～13

比較例番号	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
最高温度 (°C)	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1405
保持時間 (時)	7	7	7	7	7	7	11
加熱速度 1150-1200°C (°C/時)	7	7	7	7	7	7	25
加熱速度 1200-1300°C (°C/時)	23	23	23	23	23	23	25
加熱速度 1300-1360°C (°C/時)	23	23	23	23	23	23	25
加熱速度 1360- 最高温度°C (°C/時)	23	23	23	23	23	23	5
原料							
シリカB	39.90	40.70	40.70	40.70	0	0	40.70
シリカF	0	0	0	0	39.90	39.90	0
石英B	0	0	0	0	0	0	12.50
石英C	0	0	0	0	0	12.70	0
石英D	12.70	6.30	6.30	6.30	12.70	0	0
石英E	0	6.30	6.30	6.30	0	0	0
アルミナB	15.00	0	0	0	15.00	15.00	0
アルミナC	0	0	0	0	0	0	14.80
アルミナD	0	14.80	14.80	14.80	0	0	0
Al(OH) <sub>3</sub> D	15.80	16.00	16.00	16.00	15.80	15.80	16.00
カオリナA	0	0	0	0	0	0	0
カオリナB	16.60	16.00	16.00	16.00	16.60	16.60	16.00
ケラフィットC	0	0	0	0	15.00	15.00	0
ケラフィットD	10.00	0	10.00	10.00	0	0	0
ケラフィットE	0	0	0	0	0	0	20.00
セルロース	0	0	2.00	10.00	0	0	0
性質							
CTE, 25-800°C ( $10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	3.4	1.4	2.8	1.5	6.1	6.2	3.5
気孔率%	51.5	46.6	45.7	49.8	50.0	48.4	49.5
$d_{10}$	4.1	3.7	4.7	5.2	4.1	2.3	5.1
$d_{50}$	10.9	11.7	13.1	12.4	15.0	11.0	11.9
$d_{90}$	22.4	57.4	63.9	60.2	33.0	29.9	35.7
$(d_{50}-d_{10})/d_{50}$	0.62	0.68	0.64	0.58	0.73	0.80	0.57
$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	1.68	4.59	4.52	4.44	1.93	2.51	2.57
ムライ%	-	-	-	-	-	-	-
入ヒュミ%	-	-	-	-	-	-	-
軸 I 比、 $I_A$	-	-	-	-	-	-	0.37
横 I 比、 $I_T$	0.88	0.89	0.90	0.88	0.84	0.81	0.89
CTE - [34.4( $I_A$ ) - 8.7]	-	-	-	-	-	-	-0.5
CTE - [40.0 - 40.6( $I_T$ )]	-0.9	-2.5	-0.7	-2.8	0.2	-0.9	-0.4
$M_A$	-	-	-	-	-	-	2497
$M_T$	2516	1558	1624	1360	2407	2403	2285

10

20

30

## 【表 18】

表 18 - 比較例 14 ~ 19

比較例番号	C14	C15	C16	C17	C18	C19
最高温度 (°C)	1425	1425	1415	1415	1415	1405
保持時間 (時)	25	25	25	25	25	11
加熱速度 1150~1200°C (°C/時)	50	50	25	25	25	25
加熱速度 1200~1300°C (°C/時)	50	50	25	25	25	25
加熱速度 1300~1360°C (°C/時)	50	50	25	25	25	25
加熱速度 1360~最高温度°C (°C/時)	50	50	6	6	6	5
原料						
珪砂B	39.76	39.76	0	0	0	39.86
珪砂G	0	0	39.96	39.96	39.96	0
石英B	22.04	22.04	22.15	0	22.15	22.09
石英C	0	0	0	22.15	0	0
アルミナB	20.50	20.50	21.54	21.54	21.54	19.05
ペーマイト	0	0	0	0	0	4.99
Al(OH) <sub>3</sub> C	0	17.70	0	0	0	0
Al(OH) <sub>3</sub> D	17.70	0	16.35	16.35	16.35	14.01
ガリンA	0	0	0	0	0	0
ガリンB	0	0	0	0	0	0
グラファイトA	0	0	40.00	0	0	0
グラファイトB	0	0	0	0	0	30.00
グラファイトE	0	0	0	0	40.00	0
パレシヨンフン	0	0	0	25.00	0	0
性質						
CTE, 25~800°C ( $10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	5.8	6.9	6.2	6.4	5.9	5.2
気孔率%	52.4	52.1	62.0	56.4	61.3	54.5
d <sub>10</sub>	9.0	11.7	5.9	8.9	7.4	5.0
d <sub>50</sub>	19.2	22.5	19.3	15.7	13.8	11.0
d <sub>90</sub>	43.0	50.7	41.6	37.7	26.8	30.4
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	0.53	0.48	0.69	0.43	0.47	0.55
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>	1.77	1.73	1.86	1.83	1.41	2.31
ムライト%	-	-	-	-	-	-
スピル%	-	-	-	-	-	-
軸 I 比、I <sub>A</sub>	-	-	0.40	0.39	0.39	0.39
横 I 比、I <sub>T</sub>	0.91	0.88	0.90	0.91	0.90	0.88
CTE - [34.4(Axial I-ratio) - 8.7]	-	-	1.1	1.7	1.2	0.5
CTE - [40.0 ~ 40.6(Transverse I-ratio)]	2.7	2.6	2.7	3.3	2.4	0.9
M <sub>A</sub>	-	-	2646	2418	2347	2374
M <sub>T</sub>	2374	2169	2141	2471	2512	2432

## 【0062】

本発明を、一般的と、特定の実施の形態に関して、先に記載してきた。本発明は、好ましい実施の形態であると考えられるものに述べられているが、当業者に公知の様々な変更例が、一般的な開示内で選択できる。本発明は、添付された特許請求の範囲の列挙を除いて、他の点では制限されない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0063】

【図1】本発明による式2を用いて計算した「M<sub>T</sub>」パラメータに対してMOR値(p<sub>s</sub><sub>i</sub>)をプロットしたグラフ

【図2】本発明による式1を用いて計算した「M<sub>A</sub>」パラメータに対してMOR値をプロットしたグラフ

【図3】本発明による横I比のI<sub>T</sub>に対してCTE( $10^{-7} / \text{ }^{\circ}\text{C}$ )をプロットしたグラフ

【図4】本発明による軸I比のI<sub>A</sub>に対してCTE( $10^{-7} / \text{ }^{\circ}\text{C}$ )をプロットしたグラフ

10

20

30

40

50

【図5】本発明の実施例7と比較例C3に関する増加する温度の関数としてのpsiで表された弾性率(E)を示すグラフ

【図6】本発明の実施の形態による細粒カオリンを含まずに製造された実施例および16%の細粒カオリンを含む比較例に関するCTE( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )に対して計算された熱衝撃パラメータTSP( )をプロットしたグラフ

【図7】本発明の例示の実施の形態によるハニカムウォールフロー式微粒子フィルタ物品の斜視図

【図8】本発明の実施の形態による「 $M_A$ 」パラメータに対して「 $M_T$ 」パラメータをプロットしたグラフ

【図9】本発明の実施の形態による非セルラ状棒材のMORに対するセルラ状棒材のMORをプロットしたグラフ

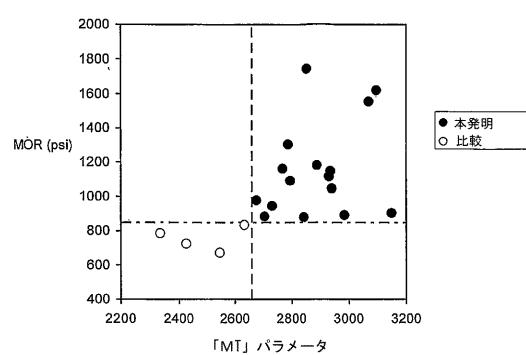
10

【符号の説明】

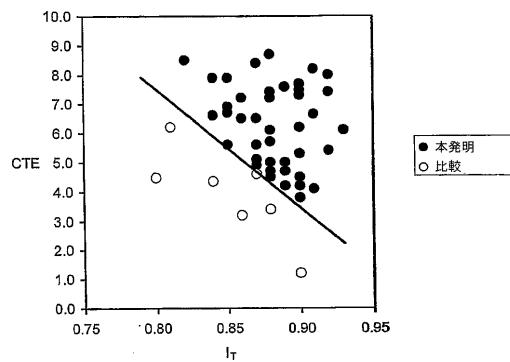
【0064】

- 100 ハニカムフィルタ物品
- 102 入口端
- 104 出口端
- 108, 110 チャンネル
- 112 栓

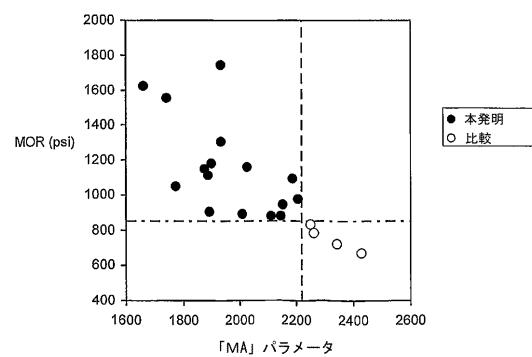
【図1】



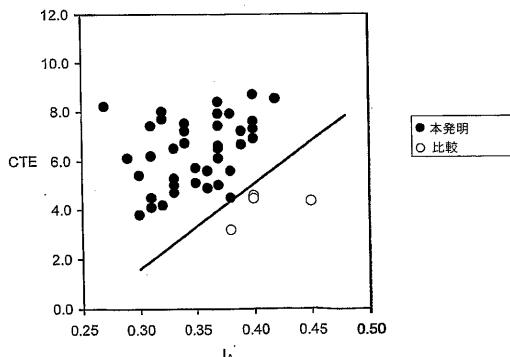
【図3】



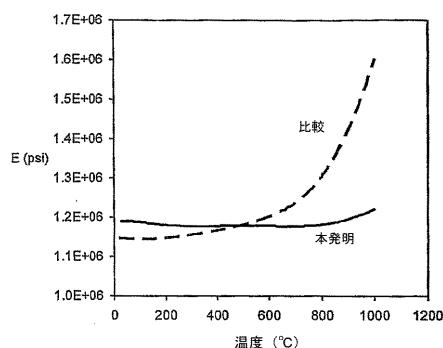
【図2】



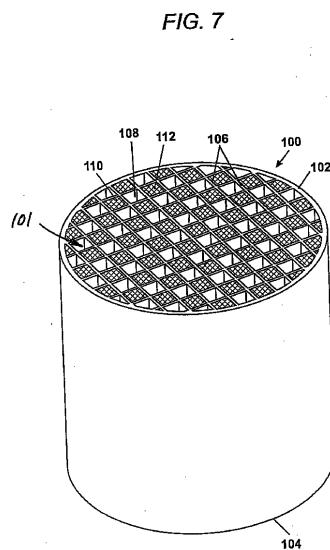
【図4】



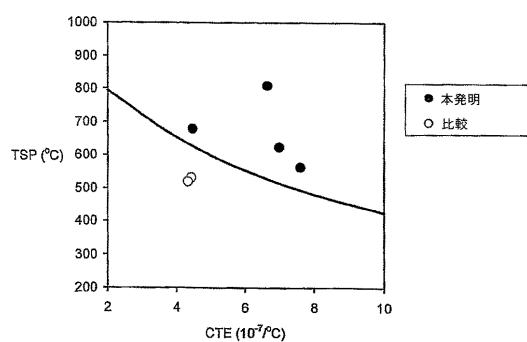
【図5】



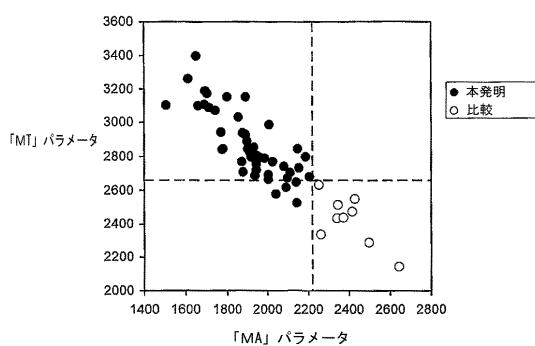
【図7】



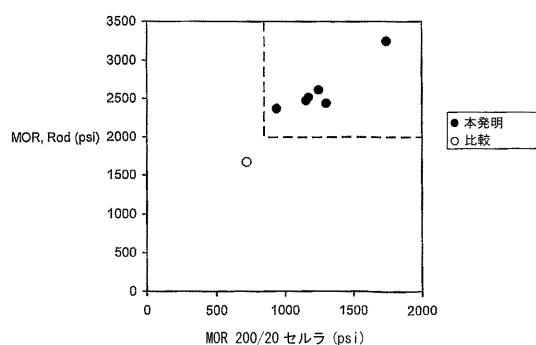
【図6】



【図8】



【図9】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/044683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01D46/24 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 B01D

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, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/43629 A (CORNING INC [US]) 2 September 1999 (1999-09-02) Page 2, line 15 to page 3, line 11; Page 8, lines 4-19 (Examples 1-3); Claim 1 -----	29
A	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; DAS RATHINDRA NATH ET AL: "Evaluation of thermal shock resistance of cordierite honeycombs" XP002425008 Database accession no. E2002236972934 abstract & BULL MATER SCI; BULLETIN OF MATERIALS SCIENCE APRIL 2002, vol. 25, no. 2, April 2002 (2002-04), pages 127-132, ----- -/-	1

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.
- \*&\* 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 March 2007	29/03/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018	Authorized officer  VATHILAKIS, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2006/044683
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 214 437 B1 (BEALL DOUGLAS M [US] ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10) Claims 1,4,7; Abstract; Tables I and III	1,29
A	US 2004/029707 A1 (BEALL DOUGLAS M [US] ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12) the whole document	1-43

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2006/044683

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 9943629	A 02-09-1999	CN 1287546 A	EP 1060149 A1	JP 2002504476 T	14-03-2001 20-12-2000 12-02-2002
US 6214437	B1 10-04-2001	NONE			
US 2004029707	A1 12-02-2004	NONE			

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 01 J 37/08 (2006.01)	B 01 J 35/10	3 01 F
B 01 D 39/20 (2006.01)	B 01 J 35/04	3 01 F
	B 01 J 37/04	
	B 01 J 37/08	
	B 01 J 35/04	3 01 M
	B 01 J 35/04	C
	B 01 D 39/20	D

(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,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,L A,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,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 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 トンプソン, デイヴィッド ジェイ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14879 サヴォナ メイプル ストリート 38

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

4G019 FA01 FA12 GA01 GA02

4G030 AA07 AA36 AA37 BA34 CA10 GA27 HA05 HA08

4G169 AA01 AA08 AA09 BA01C BA02C BA10C BA13A DA06 EA18 EB12X

EB14X EC17X EC22X ED03 ED10 FA01 FB04 FB30 FC02 FC03

FC07 FC08