

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5897242号
(P5897242)

(45) 発行日 平成28年3月30日 (2016. 3. 30)

(24) 登録日 平成28年3月11日 (2016. 3. 11)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 39/20 (2006. 01)

B O 1 D 46/00 (2006. 01)

B O 1 D 53/92 (2006. 01)

B O 1 J 35/04 (2006. 01)

B O 1 J 35/10 (2006. 01)

B O 1 D 39/20 Z A B D

B O 1 D 46/00 3 O 2

B O 1 D 53/92 1 O O

B O 1 J 35/04 3 O 1 E

B O 1 J 35/04 3 O 1 P

請求項の数 10 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-537171 (P2009-537171)
 (86) (22) 出願日 平成19年11月13日 (2007. 11. 13)
 (65) 公表番号 特表2010-509066 (P2010-509066A)
 (43) 公表日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/023736
 (87) 国際公開番号 W02008/060504
 (87) 国際公開日 平成20年5月22日 (2008. 5. 22)
 審査請求日 平成22年11月15日 (2010. 11. 15)
 審判番号 不服2014-15348 (P2014-15348/J1)
 審判請求日 平成26年8月5日 (2014. 8. 5)
 (31) 優先権主張番号 11/599, 966
 (32) 優先日 平成18年11月15日 (2006. 11. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 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 プ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 チェン, ポン
 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 コンホクト
 ン ロード 3573

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミックハニカム体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

焼結相組成物を含む多孔質セラミックハニカム体であって、
 メジアン細孔径 (d50) が、10 マイクロメートル以上であり、
 細孔径分布 d 因子の値が、0.8 未満であり、
 全気孔率の5%未満が1.0 マイクロメートル未満の細孔径を有する細孔からなるもの
 であり、

ウォッシュコートおよび触媒コーティングが施されていることを特徴とする多孔質セラ
 ミックハニカム体。

ただし、

細孔径分布 d 因子の値は、式 (A) : d 因子 = (メジアン細孔径 (d50) - メジアン細
 孔径 (d10)) / メジアン細孔径 (d50)、によって算出されるものとする

【請求項 2】

前記メジアン細孔径が10 マイクロメートルから30 マイクロメートルの範囲にあるこ
 とを特徴とする請求項 1 記載の多孔質セラミックハニカム体。

【請求項 3】

前記全気孔率の5%未満が、0.1 マイクロメートルから1.0 マイクロメートル未満
 の範囲にある細孔径を有する細孔からなることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質セラミ
 ックハニカム体。

【請求項 4】

前記全気孔率の3%未満が、1.0マイクロメートル未満の細孔径を有する細孔からなることを特徴とする請求項1記載の多孔質セラミックハニカム体。

【請求項5】

前記細孔径分布d因子が0.1から0.8の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の多孔質セラミックハニカム体。

【請求項6】

前記メジアン細孔径(d50)が、15マイクロメートルから25マイクロメートルの範囲にあり、

前記細孔径分布d因子の値が、0.15から0.50の範囲にあり、

全気孔率の5%未満が0.3マイクロメートルから1.0マイクロメートル未満の範囲にある細孔径を有する細孔からなるものであることを特徴とする請求項1記載の多孔質セラミックハニカム体。

10

【請求項7】

前記焼結相組成物が、酸化物の質量基準で、49から53質量パーセントのSiO₂、33から38質量パーセントのAl₂O₃、および12から16質量パーセントのMgOから実質的になるコージェライトを含むことを特徴とする請求項1記載の多孔質セラミックハニカム体。

【請求項8】

前記焼結相組成物がチタン酸アルミニウム組成物を含むことを特徴とする請求項1記載の多孔質セラミックハニカム体。

20

【請求項9】

前記ハニカム体が、多孔質セラミック壁により境界が形成された複数の通路を含むウォールフロー型フィルタであり、選択された通路の各々が、前記通路の壁に封止された栓を含むことを特徴とする請求項1記載の多孔質セラミックハニカム体。

【請求項10】

前記ハニカム体が、ディーゼル排ガス濾過に使用するディーゼル微粒子フィルタであることを特徴とする請求項9記載の多孔質セラミックハニカム体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、セラミック物品に関し、より詳しくは、排ガス後処理用途、特にディーゼル排ガス濾過に使用するのに適した性質を有するセラミック物品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、効率、耐久性および経済面のために、ディーゼルエンジンに多大な関心が寄せられている。しかしながら、ディーゼル排気物質は、環境と人間への有害な影響のために、米国および欧州の両方において綿密に調査されてきた。それゆえ、より厳しい環境規制により、ディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンと同じ基準に維持する必要がある。したがって、ディーゼルエンジンの製造業者および放出物質規制団体は、より速く、より清浄なディーゼルエンジンであって、消費者の負担する費用を最小にしつつ、全ての動作条件下で最も厳しい要件を満たすディーゼルエンジンを実現するように働き続けている。

40

【0003】

ディーゼル放出物質を減少させる最大の課題の1つは、ディーゼル排気流中に存在するディーゼル粒状物質のレベルを制御することである。1998年に、カリフォルニア大気資源委員会により、ディーゼル微粒子は毒性空気汚染物質であると公表された。移動型発生源および静止型発生源の両方から生成されるディーゼル微粒子汚染物質の濃度および粒径を規制する法案が可決された。

【0004】

ディーゼル粒状物質は主に炭素煤からなる。ディーゼル排気物質から炭素煤を除去する方法の1つは、ディーゼルトラップに通すことである。最も広く用いられているディーゼ

50

ルトラップは、フィルタ本体の多孔質壁上に煤を捉えることによって、ディーゼル排ガスを濾過するディーゼル微粒子フィルタである。ディーゼル微粒子フィルタは、排気流を著しく妨げずに煤をほぼ完全に濾過するように設計されている。しかしながら、煤の層が、ディーゼル微粒子フィルタの入口通路の表面上に収集するにつれて、煤層の透過率が低くなり、エンジンに対するフィルタの背圧が徐々に上昇して、エンジンの動作が厳しくなってくる。フィルタ内の煤があるレベルまで一旦蓄積すると、煤を燃焼させることによりそのフィルタを再生し、それによって、背圧を低レベルに復元しなければならない。通常、再生は、ゆっくりと燃焼が開始され、数分間続き、その間中、フィルタ内の温度が約400～600 から約800～1000 の最高値まで上昇するエンジン管理の制御条件下で行われる。

10

【0005】

20年以上にも亘り、ディーゼルエンジンの排ガスからの炭質煤微粒子の除去に、多孔質のウォールフロー型セラミックフィルタが利用されてきた。理想的には、多孔質セラミック製ディーゼル微粒子フィルタ(DPF)は、低いCTE(耐熱衝撃性のため)、低い圧力降下(エンジン効率、および燃料の経済性のため)、高い濾過効率(排気流からほとんどの粒子を除去するため)、高強度(取扱い、キャニング、および使用中の振動に耐えるため)、および低コストを併せ持つべきである。この目的を達成するために、流速分布および背圧に影響する主要特性は、(i)基体の微小構造、(ii)触媒コーティング、(iii)煤付着、(iv)フィルタの構成、および(v)上流の排気ガス流量および分布である。所定のフィルタの構成および上流の流速分布および煤の物理的性質に関して、基体の微小構造、触媒コーティング分布および煤付着(壁中深く、および煤ケーキ)により、フィルタに生じる背圧が決まる。

20

【0006】

DPF基体の従来の微小構造設計は主に、基体の平均気孔率()およびメジアン細孔径(d_{50})に焦点を当ててきた。実際は、同じ気孔率および同じメジアン細孔径(d_{50})を有する2つのフィルタは、異なる細孔径分布(PSD)および/または異なる細孔モルホロジーのために、同じ煤付着量および同じ流量でさえも、異なる背圧を有するであろう。細孔径分布および細孔モルホロジーはまた多孔質媒体の浸透性にも寄与し、その結果、同じ気孔率および同じメジアン細孔径でさえも、異なるフィルタ背圧が生じ得る。

【0007】

DPFの背圧への細孔径分布および細孔モルホロジーの定量的影響は、従来技術においてはまだよく理解されていない。比較的高い煤付着量($>5\text{ g/L}$)でさえ低い背圧を与えるDPFに通じ得る様式での細孔径分布全体の制御に関する教示は、従来技術においては得られない。特に、基体の細孔径分布、細孔モルホロジーおよび多孔質媒質の浸透性の中で、定量的関係は得られていない。従来技術におけるフィルタ設計のほとんどは、フィルタの構造の最適化(セル密度、ウェブ厚などの)、および平均気孔率およびメジアン細孔径(d_{50})などの基体微小構造の最適化に焦点を当てていた。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、セラミック物品に関し、より詳しくは、排ガス後処理用途、特にディーゼル排ガス濾過に使用するのに適した性質を有するセラミック物品に関する。ある態様において、本発明は、多孔質基体の全細孔径分布、細孔モルホロジー、および多孔質媒体の浸透性のうちで定量的関係の理解を与えることを追求する。この目的を達成するために、ある態様において、本発明は概して、最適化されたサブミクロンの細孔微小構造を有する多孔質セラミック体を提供する。

40

【0009】

したがって、ある態様において、本発明は、焼結相組成物を含む多孔質セラミックハニカム体であって、10マイクロメートル以上のメジアン細孔径(d_{50})により定義される全気孔率(%P)、 d 因子 $= (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ である、0.8未満の細孔径分布 d 因

50

子値、および全気孔率の5%未満が1.0マイクロメートル未満の細孔径を有する細孔からなることを特徴とするサブミクロンの細孔分画を有するセラミック体を提供する。

【0010】

別の態様において、本発明は、多孔質セラミック壁により境界が形成された複数の通路を含むウォールフロー型フィルタの形態にある多孔質セラミックハニカム体であって、触媒を含むコーティングが多孔質セラミック壁の少なくともいくつかの上に配置されているハニカム体を含む。

【0011】

さらに別の態様において、本発明は、ここに記載された多孔質セラミック物品を製造する方法を提供する。

10

【0012】

本発明の追加の態様は、一部は、詳細な説明、以下に続く図面および特許請求の範囲に述べられており、一部は、詳細な説明から導かれるか、または本発明を実施することにより分かるであろう。先の一般的な説明および以下の詳細な説明は、単に説明と例示であり、開示された本発明を制限するものではない。

【0013】

本明細書に包含され、その一部を構成する添付の図面は、本発明の特定の態様を例示しており、前記説明と一緒に、制限を意図せずに、本発明の原理を説明する働きをする。

【図面の簡単な説明】

20

【0014】

【図1】本発明のある態様によるウォールフロー型ディーゼル微粒子フィルタの例示のCFDシミュレーションされた三次元単位通路を示す図

【図2】全細孔分布、直列の流路、および並列の流路を示す、抵抗網状構造の概略図

【図3】本発明による例示の触媒または未触媒ディーゼル微粒子フィルタに関する、CFDモデル予測背圧および実験で測定した背圧を比較したグラフ

【図4】本発明による例示の触媒または未触媒ディーゼル微粒子フィルタに関する、CFDモデル予測背圧および実験で測定した背圧を比較したグラフ

【図5】本発明による例示の触媒または未触媒ディーゼル微粒子フィルタに関する、CFDモデル予測背圧および実験で測定した背圧を比較したグラフ

30

【図6】本発明による例示の触媒または未触媒ディーゼル微粒子フィルタに関する、CFDモデル予測背圧および実験で測定した背圧を比較したグラフ

【図7】総細孔体積において0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、5.0%および10.0%のサブミクロンの細孔体積を有するいくつかの例示のDPFに関する、ウォッシュコートにより生じた細孔径分布を示すグラフ

【図8】本発明のある態様によるサブミクロンの細孔の体積百分率を増加させることの、その結果生じた背圧への影響を示すグラフ

【図9】本発明のある態様によるサブミクロンの細孔の体積百分率を増加させることの、その結果生じた背圧への影響を示すグラフ

【図10】基体の微小構造のd因子の、その結果得られたフィルタの背圧への影響のCFDモデル予測を示すグラフ

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明を、特定の詳細および例示の実施例を参照して、以下にさらに説明する。本発明は、ここに例証の目的で開示された特定の物品、デバイス、および/または方法に制限されるものではないことが理解されよう。

【0016】

先に手短かに述べたように、本発明は、フィルタの長手方向に沿って低い圧力降下と合わせて、高い熱耐久性および高い濾過効率を必要とするセラミックフィルタ用途に有用な改良されたセラミック物品を提供する。詳しくは、本発明は、特に、多孔質セラミックハニ

50

カム体の、水銀圧入法により測定された、サブミクロンの細孔径分布制御のための、セラミック基体微小構造設計に関する発明基準を提供する。これらのセラミックハニカム体は、ある態様において、施栓された多孔質セラミックウォールフロー型ディーゼル微粒子フィルタ(DPF)として使用するのによく適しており、比較的高レベルの煤付着、および/またはウォッシュコート/触媒コーティングが存在していても、比較的低い背圧の利点を示すことができる。

【0017】

当業者には理解されるように、ウォッシュコートおよび触媒コーティングによりしばしば、比較されたウォッシュコートおよび触媒の量および使用されるコーティング方法に応じて、気孔率、細孔径分布および細孔モルホロジーが変化する。最も典型的なコーティング方法では、特に、毛管圧力が比較的高い場合、基体の小さな細孔に向かってコーティング溶液を強制的に移動させる毛管圧力のためにサブミクロンの細孔から、多くの小さな細孔を形成するように試みている。その結果形成されたウォッシュコートおよび触媒コーティングは、小さな細孔を完全に封鎖するか、またはコーティング後にサブミクロンの細孔をさらに小さくし得る。したがって、所定の流量および煤付着量について、それらの小さな細孔は、特に、フィルタ多孔質体の浸透性がフィルタの総背圧に必須となり得る煤付着条件下で、フィルタの背圧の上昇に著しく寄与し得る。

【0018】

したがって、どの特定の理論にも制限するものではなく、細孔の接続性の変化が、何故、煤付着触媒フィルタの背圧がしばしば、ウォッシュコートまたは触媒コーティングプロセスの前後に存在する細孔モルホロジーの程度に依存し、ウォッシュコートおよび/または触媒コーティングプロセスの結果として形成されるサブミクロンの細孔の量に依存する、様々な百分率だけ増加するかの理由であると考えられる。

【0019】

これによれば、本発明は、セラミック体の全気孔率の5%以下が1マイクロメートル未満の細孔径を有するサブミクロンの細孔により提供されることが好ましい、制御されたサブミクロンの気孔率と組み合わせられた、比較的狭い細孔径分布により特徴付けられる細孔微小構造を有する焼成セラミック体を提供しようと努める。そのような微小構造により、結果として生じる望ましくない背圧の増加を最小にして、フィルタに施すべきウォッシュコートの付着量のレベルを高くできることが分かった。

【0020】

ある態様において、本発明のセラミック物品は、比較的高レベルの全気孔率を備える。例えば、本発明のセラミック物品は、30%より大きい全気孔率%Pを備えることができる。

【0021】

本発明のセラミック体は、比較的微細なおよび/または比較的大きい細孔径の最小化された百分率により証拠付けられる比較的狭い細孔径分布も備えることができる。この目的を達成するために、相対的な細孔径分布は、ここに用いるように、100で割った、水銀圧入法により測定された、気孔率の体積パーセントである細孔分画により表すことができる。例えば、数量 d_{50} は、細孔体積に基づくメジアン細孔径であり、マイクロメートルで測定される。それゆえ、 d_{50} は、セラミックの開放気孔率の50%が水銀により入り込まれる細孔径である。数量 d_{90} は、細孔体積の90%が、その直径が d_{90} の値よりも小さい細孔からなる細孔径である。それゆえ、 d_{90} は、セラミックの開放気孔率の10体積%が水銀により入り込まれる細孔径に等しい。さらにまた、数量 d_{10} は、細孔体積の10%が、その直径が d_{10} の値よりも小さい細孔からなる細孔径である。それゆえ、 d_{10} は、セラミックの開放気孔率の90体積%が水銀により入り込まれる細孔径と等しい。細孔分画 d_{10} は、ある態様において、1マイクロメートル未満であり得る。細孔分画 d_{90} は、別の態様において、50マイクロメートルより大きくあり得る。

【0022】

本発明のセラミック物品中に存在する細孔のメジアン細孔径(d_{50})は、ある態様にお

10

20

30

40

50

いて、 $10\text{ }\mu\text{m}$ より大きく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ より大きく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きく、またはさらには $25\text{ }\mu\text{m}$ より大きくても差し支えない。別の態様において、メジアン細孔径は $10\text{ }\mu\text{m}$ から $30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり得る。さらに別の態様において、メジアン細孔径は $15\text{ }\mu\text{m}$ から $25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり得る。

【0023】

本発明のセラミック物品の比較的狭い細孔径分布は、ある態様において、さらに細孔分画として数量が定められる、メジアン細孔径 d_{50} よりも微細な細孔径の分布幅により証拠付けられる。ここに用いたように、メジアン細孔径 d_{50} よりも微細な細孔径の分布幅は、数量 $(d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ を表す「 d 因子」値により表される。この目的を達成するために、本発明のセラミック構造体は、ある態様において、 0.80 未満、 0.50 未満、またはさらには 0.20 未満の d 因子を備える。さらに別の態様において、本発明のセラミック構造体は、 0.10 から 0.80 の範囲、またはさらには 0.15 から 0.50 の範囲にある d 因子を備えることができる。

10

【0024】

上述した細孔微小構造の特徴に加え、本発明のセラミック体はさらに、総細孔体積の 5% 以下が 1 マイクロメートル未満の直径を有する細孔からなる、制御されたサブミクロンの細孔構造を備える。例えば、ある態様において、全気孔率の 5% 以下が、 0.1 マイクロメートルから 1.0 マイクロメートル未満の範囲、またはさらには 0.3 マイクロメートルから 1.0 マイクロメートル未満の範囲の直径を有する細孔によるものである。

【0025】

20

より好ましい態様において、全気孔率の 3% 以下が、 0.1 マイクロメートルから 1.0 マイクロメートル未満の範囲、またはさらには 0.3 マイクロメートルから 1.0 マイクロメートル未満の範囲の直径を有する細孔によるものである。さらにまた、別の好ましい態様において、全気孔率の 1% 以下が、 0.1 マイクロメートルから 1.0 マイクロメートル未満の範囲、またはさらには 0.3 マイクロメートルから 1.0 マイクロメートル未満の範囲の直径を有する細孔によるものである。さらに別の態様において、全気孔率の 0.5% 以下が、 0.1 マイクロメートルから 1.0 マイクロメートル未満の範囲、またはさらには 0.3 マイクロメートルから 1.0 マイクロメートル未満の範囲の直径を有する細孔によるものである。

【0026】

30

本発明のセラミック体は、特定の用途に適した任意の形状または幾何構造を有していて差し支えない。本発明のセラミック体が特に適している、ディーゼル微粒子フィルタなどの高温濾過用途において、このセラミック体が、ハニカムモノリスの構造などのマルチセルラ構造を有することが好ましい。

【0027】

例示のハニカム構造体は、入口端と出口端または入口面と出口面、および入口端から出口端まで延在する多数のセルを有し、このセルは多孔質壁を有する。このハニカム構造体はさらに、 70 セル/平方インチ(10.9 セル/ cm^2)から 400 セル/平方インチ(62 セル/ cm^2)のセル密度を有し得る。ある態様において、セルの一部は、入口端または出口端で、ここに引用する米国特許第 4329162 号明細書に記載されているような、ハニカム構造体のものと同じまたは同様の組成を有するペーストで施栓することができる。この施栓はセルの端部のみに行われ、それは典型的に約 5 から 20 mm の深さであるが、これは様々であって差し支えない。入口端の前記セルに対応しない出口端のセルの一部が施栓されている。したがって、各セルは一端でのみ施栓されている。好ましい配列は、市松模様におけるように、所定の面で1つおきのセルが施栓されたものである。

40

【0028】

この施栓構成により、排気流と基体の多孔質壁との間の接触をより緊密にすることができる。排気流は、入口端で開いたセルを通して基体に流入し、次いで、多孔質セル壁を通り抜け、出口端で開いたセルを通して基体から流出する。ここに記載されたタイプのフィルタは、「ウォールフロー型」フィルタとして知られている。何故ならば、交互の通路施

50

栓により形成された流路によって、処理されている排気流が、フィルタから流出する前に、多孔質セラミックセル壁を通り抜ける必要が生じるからである。

【 0 0 2 9 】

従来技術のセラミックフィルタと比較して、圧力降下が低いセラミックディーゼル微粒子フィルタが本発明により得られる。フィルタの前後の圧力降下は、ディーゼル微粒子フィルタの壁上の炭質煤の蓄積の関数である。蓄積する煤の量が増加するにつれて、排気ガスのフィルタの壁および炭素煤層を通る流れ抵抗が次第に増加する。この流れ抵抗は、フィルタの長手方向に測定できる圧力降下として明らかにされ、エンジンに対する背圧を増加させることになる。

【 0 0 3 0 】

所定の煤付着量（グラム／リットルで表される）での圧力降下の増加は、フィルタの幾何構造、セラミック壁の浸透性、および蓄積した煤層の浸透性に依存する。圧力降下に影響する幾何学的因子としては、フィルタの長さ、直径、フィルタの端部での栓の深さ、単位面積当たりのセルの数、および壁の厚さが挙げられる。煤付着の前の清浄なセラミック壁の浸透性は、気孔率、細孔径分布、および細孔の接続性により制御される。

【 0 0 3 1 】

さらに、煤付着の初期段階の最中に、ある程度の煤が、セラミック壁の表面にある細孔中に進入する。これにより、壁の浸透性が、煤の堆積前の清浄な壁の浸透性と比較して減少する。この浸透性の減少により、フィルタを通る圧力降下が増加する。煤付着のこれらの初期段階の最中は、所定の煤付着量での圧力降下が増加する程度は、フィルタ壁の細孔中にある煤の浸透性に依存する。セラミック壁の細孔内の煤の浸透性は、転じて、煤粒子が細孔内にどれほど密に充填されているかに依存する。より密に充填された煤粒子により、細孔内の煤を通るガスの浸透性が低くなり、それゆえ、煤が入っている壁を通る浸透性が低くなる。壁内の煤の充填密度、およびそれゆえ、煤を収容している壁の浸透性は、その壁を備えたセラミックの気孔率、細孔径分布および細孔の接続性によっても影響を受ける。それゆえ、気孔率、細孔径分布および細孔の接続性は、清浄なフィルタと煤の付着したフィルタの圧力降下に影響を与え、これは転じて、ディーゼルエンジン効率および燃料の経済性に影響を及ぼす。

【 0 0 3 2 】

さらに、細孔径分布、特に、フィルタの多孔質体のサブミクロンの細孔分布を制御することにより、触媒コーティング分布（選択的コーティング）を制御し、触媒の利用率を改善することができる。そうしなければ、小さな細孔中の活性触媒は、煤粒子が少なく、そこを通る排ガス流が少なくなるので、触媒の利用率が非常に限られてしまう。受動的DPF再生について、煤粒子と活性触媒との相互作用が、高い再生効率に影響を与え得る。触媒の利用率および熱分布を改善するために、より多くの触媒が、多くの煤微粒子（媒体、およびより大きな細孔中におけるような）と遭遇し、わずかの触媒しか少量の煤粒子（小さい細孔中におけるような）と相互作用しないことが望ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明はまた、ここに記載された細孔微小構造を有するセラミック体を製造する方法も提供する。本発明の方法は概して、無機セラミック形成バッチ成分、随意的な細孔形成剤、液体ビヒクル、および結合剤を含む可塑化セラミック前駆体バッチ組成物を最初に提供し；この可塑化セラミック前駆体バッチ組成物から所望の形状を有する未焼成体を成形し、成形された未焼成体を、この未焼成体を多孔質セラミック物品に転化するのに効果的な条件下で焼成する、各工程を有してなる。

【 0 0 3 4 】

無機バッチ成分は、焼成の際に、主要な焼結相組成を提供できる無機成分の任意の組合せであって差し支えない。ある態様において、無機バッチ成分は、酸化マグネシウム源、アルミナ形成源、およびシリカ源から選択できる。さらにまた、バッチ成分は、焼成の際に、コージエライト、ムライト、スピネル、チタン酸アルミニウム、またはその混合物からなるセラミック物品を生成するように選択できる。例えば、制限するものではなく、あ

10

20

30

40

50

る態様において、無機バッチ成分は、酸化物の質量パーセント基準で特徴付けて、約 4 9 から約 5 3 質量 % の SiO_2 、約 3 3 から約 3 8 質量パーセントの Al_2O_3 、および約 1 2 から約 1 6 質量パーセントの MgO から実質的になるコージェライト組成物を提供するように選択できる。この目的を達成するために、例示の無機コージェライト前駆体粉末バッチ組成物は、約 3 3 から約 4 1 質量パーセントの酸化アルミニウム源、約 4 6 から約 5 3 質量パーセントのシリカ源、および約 1 1 から約 1 7 質量パーセントの酸化マグネシウム源を含むことが好ましい。コージェライトを形成するのに適した例示の非限定的無機バッチ成分混合物としては、米国特許第 3 8 8 5 9 7 7 号、米国再発行特許第 3 8 8 8 8 号、米国特許第 6 3 6 8 9 9 2 号、同第 6 3 1 9 8 7 0 号、同第 6 2 4 4 3 7 号、同第 6 2 1 0 6 2 6 号、同第 5 1 8 3 6 0 8 号、同第 5 2 5 8 1 5 0 号、同第 6 4 3 2 8 5 6 号、同第 6 7 7 3 6 5 7 号、同第 6 8 6 4 1 9 8 号、および米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 2 9 7 0 7 号、同第 2 0 0 4 / 0 2 6 1 3 8 4 号の各明細書に開示されているものが挙げられる。

10

【 0 0 3 5 】

あるいは、別の態様において、無機バッチ成分は、酸化物の質量パーセント基準で特徴付けて、約 2 7 から 3 0 質量パーセントの SiO_2 、および約 6 8 から 7 2 質量パーセントの Al_2O_3 から実質的になるムライト組成物を提供するように選択できる。例示の無機ムライト前駆体粉末バッチ組成物は、約 7 6 % のムライト耐火性凝集体、約 9 . 0 % の微細粘土、および約 1 5 % のアルファアルミナを含み得る。ムライトを形成するのに適した追加の例示の非限定的無機バッチ成分混合物としては、米国特許第 6 2 5 4 8 2 2 号および同第 6 2 3 8 6 1 8 号の各明細書に開示されたものが挙げられる。

20

【 0 0 3 6 】

さらにまた、無機バッチ成分は、酸化物の質量パーセント基準で特徴付けて、約 8 から約 1 5 質量パーセントの SiO_2 、約 4 5 から約 5 3 質量パーセントの Al_2O_3 、および約 2 7 から約 3 3 質量パーセントの TiO_2 から実質的になるチタン酸アルミニウム組成物を提供するように選択できる。例示の無機チタン酸アルミニウム前駆体粉末バッチ組成物は、約 1 0 % の石英、約 4 7 % のアルミナ、約 3 0 % のチタニア、および約 1 3 % の追加の無機添加物を含んで差し支えない。チタン酸アルミニウムを形成するのに適した例示の非限定的無機バッチ成分混合物としては、米国特許第 4 4 8 3 9 4 4 号、同第 4 8 5 5 2 6 5 号、同第 5 2 9 0 7 3 9 号、同第 6 6 2 0 7 5 1 号、同第 6 9 4 2 7 1 3 号、同第 6 8 4 9 1 8 1 号、米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 2 0 8 4 6 号、同第 2 0 0 4 / 0 0 9 2 3 8 1 号の各明細書、並びに国際公開第 2 0 0 6 / 0 1 5 2 4 0 号、同第 2 0 0 5 / 0 4 6 8 4 0 号、および同第 2 0 0 4 / 0 1 1 3 8 6 号の各パンフレットに開示されたものが挙げられる。

30

【 0 0 3 7 】

無機セラミックバッチ成分は、酸化物、水酸化物などの合成で生成された材料であっても差し支えない。あるいは、バッチ成分は、粘土、タルク、またはそれらの任意の組合せなどの天然に生成された材料であっても差し支えない。それゆえ、本発明は、粉末または原料の任意の特定のタイプに限られず、その自体、最終的なセラミック体に望ましい性質に依存して選択できることが理解されよう。

40

【 0 0 3 8 】

ある態様において、例示の非限定的酸化マグネシウム源はタルクを含み得る。さらに別の態様において、適切なタルクは、少なくとも約 $5\ \mu\text{m}$ 、少なくとも約 $8\ \mu\text{m}$ 、少なくとも約 $12\ \mu\text{m}$ 、またはさらには少なくとも約 $15\ \mu\text{m}$ の平均粒径を有するタルクを含み得る。さらに別の態様において、タルクは板状タルクであり得る。ここに用いたように、板状タルクは、小板粒子モルホロジー、すなわち、2 つの長い寸法および 1 つの短い寸法を有する粒子、または例えば、厚さよりずっと大きい長さを持つ小板を示すタルクを称する。ある態様において、タルクは、約 0 . 5 0、0 . 6 0、0 . 7 0、または 0 . 8 0 より大きい形態指数を有する。この目的を達成するために、米国特許第 5 1 4 1 6 8 6 号明細書に開示されたような形態指数は、タルクの板状度の尺度である。形態指数を測定す

50

る典型的な手法の１つは、サンプルホルダの面内で板状タルクの配向が最大化されるようにサンプルをホルダ内に配置することである。次いで、X線回折(XRD)パターンを、配向タルクについて決定できる。形態指数は半定量的に、以下の等式：

$$M = \frac{I_x}{I_x + 2I_y}$$

を用いて、タルクの板状特性をそのXRDピーク強度に関連付ける。ここで、 I_x はピークの強度であり、 I_y は反射の強度である。本発明に使用するのに適した市販の酸化マグネシウム源の例としては、限定するものではなく、両方ともカナダ国、オンタリオ州、オークヴィル所在のルゼナック社(Luzenac, Inc.)から販売されている、M i s t r o n 0 0 2 および / または F C O R T a l c、およびモンタナ州、ディロン所在のパレッツ・ミネラル社(Barrett's Minerals, Inc.)から販売されている 9 6 - 6 7 T a l c が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

例示のアルミナ形成源としては、酸化アルミニウムまたは十分に高温に加熱されたときに、実質的に 1 0 0 % の酸化アルミニウムを生成するアルミニウム含有化合物が挙げられる。アルミナ形成源の非限定的例としては、コランダムまたはアルファアルミナ、ガンマアルミナ、遷移アルミナ、ギブサイトおよびパイヤライトなどの水酸化アルミニウム、ペーマイト、ダイアスポア、アルミニウムイソプロポキシドなどが挙げられる。市販のアルミナ源としては、約 4 ~ 6 マイクロメートルの粒径、および約 0 . 5 ~ 1 m² / g の表面積を有する、A l c a n C - 7 0 0 シリーズなどの比較的粗いアルミナ、例えば、C - 7 1 4 および C - 7 0 1 (商標) が挙げられる。約 0 . 5 ~ 2 マイクロメートルの粒径、および約 8 ~ 1 1 m² / g の表面積を有する、アルコア社(Alcoa)から市販されている A 1 0 および A - 1 6 S G などの、比較的微細なアルミナを用いても差し支えない。さらに別の態様において、アルミナ源は、水和アルミナまたは水酸化アルミニウム、例えば、A C - 4 0 0 水和アルミナであってもよく、またはナイアコル・ナノ・テクノロジーズ社(Nyacol Nano Technologies, Inc.)から販売されている N y a c o l A l - 2 0 (商標) コロイドなどの、2 0 n m から 5 0 n m の範囲にある粒径を有するコロイドアルミナであってもよい。

【 0 0 4 0 】

所望であれば、アルミナ源は、分散性アルミナ形成源を含んでも差し支えない。ここに用いたように、分散性アルミナ形成源は、溶媒または液体媒質中に少なくとも実質的に分散性であり、溶媒または液体媒質中にコロイド懸濁液を提供するのに使用できるアルミナ形成源である。ある態様において、分散性アルミナ源は、少なくとも 2 0 m² / g の比表面積を有する、比較的高表面積のアルミナ源であって差し支えない。あるいは、分散性アルミナ源は、少なくとも 5 0 m² / g の比表面積を有しても差し支えない。例示の態様において、本発明の方法に使用するのに適した分散性アルミナ源は、ペーマイト、擬ペーマイト、およびアルミニウム-水和物と一般に称される、水酸化酸化アルファアルミニウム (A l O O H · x · H₂O) を含む。別の例示の態様において、分散性アルミナ源は、様々な量の化学結合水またはヒドロキシル官能基を含有し得るいわゆる遷移または活性化アルミナ (すなわち、水酸化酸化アルミニウムおよびカイ、イータ、ロー、イオタ、カップ、ガンマ、デルタ、およびシータアルミナ) を含み得る。本発明に使用できる市販の分散性アルミナ源の特別な例としては、限定するものではなく、テキサス州、ヒューストン所在のコンデア・ヴィスタ社(CONDEA Vista Company)から市販されている D i s p a l (商標) ペーマイト、およびアルマティス社(Almatis, Inc.)から市販されているアルファアルミナ A 1 0 0 0 が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

適切なシリカ源は、ある態様において、例えば、生カオリン、か焼カオリン、および / またはそれらの混合物などの、粘土または混合物を含んで差し支えない。例示の非限定的

粘土としては、Hydrite MP (商標) などの、約 7 ~ 9 マイクロメートルの粒径、および約 5 ~ 7 m²/g を有する、非薄層カオリン生粘土；Hydrite PX (商標) および K-10 生粘土などの、約 2 ~ 5 マイクロメートルの粒径、および約 10 ~ 14 m²/g を有する、非薄層カオリン生粘土；KAOPAQUE-10 (商標) などの、約 1 ~ 3 マイクロメートルの粒径、および約 13 ~ 17 m²/g を有する、薄層カオリナイト；Glomax LL などの、約 1 ~ 3 マイクロメートルの粒径、および約 6 ~ 8 m²/g を有する、か焼粘土が挙げられる。上述した名称の材料の全ては、ジョージア州、ドライブランチ所在のドライ・ブランチ・カオリン社(Dry Branch Kaolin)から市販されている。

【0042】

10

さらに別の態様において、シリカ形成源は、所望であれば、溶融 SiO₂；コロイドシリカを含むシリカ原料；石英またはクリストパライトなどの結晶質シリカ、または実質的にアルカリを含まない低アルミナゼオライトをさらに含んでも差し支えない。この目的を達成するために、市販の石英シリカ形成源としては、制限するものではなく、オハイオ州、バイズビル所在のラグナ・クレイ社(Laguna Clay Co.)から市販されている、Cerasil 300、Unimim Silverbond 200、および Imasil A25 Silica が挙げられる。その上、さらに別の態様において、シリカ形成源は、例えば、ケイ酸またはケイ素有機金属化合物などの、加熱されたときに遊離シリカを形成する化合物を含んでも差し支えない。

【0043】

20

上述したように、可塑化セラミック前駆体バッチ組成物は、随意的な細孔形成剤をさらに含み得る。さらにまた、前駆体組成物は、所望であれば、特定の用途のために、焼成体における気孔率および細孔径分布を調整するために細孔形成剤を含有することができる。細孔形成剤は、所望の通常は高い気孔率および/または粗いメジアン粒径を得るために、未焼成体の乾燥または加熱中に、燃焼により気化するまたは蒸発する一時的材料である。適切な細孔形成剤としては、制限するものではなく、炭素；グラファイト；デンプン；木材、殻または木の実の粉末；ポリエチレンビーズなどのポリマー；ワックスなどが挙げられる。

【0044】

無機バッチ成分および細孔形成成分は、原料が物体に成形されたときにその原料に未焼成強度および可塑成形性を与える成形助剤およびビヒクルと緊密にブレンドすることができる。成形は、例えば、成型または押出しにより行ってよい。成形を押出しにより行う場合、最も一般的に、メチルセルローズ、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ、メチルセルローズ誘導体、および/またはそれらの任意の組合せなどのセルローズエーテル結合剤が結合剤として働き、ステアリン酸ナトリウムが滑剤として働く。成形助剤の相対的な量は、使用する原料の性質や量などの要因に応じて様々であり得る。例えば、成形助剤の典型的な量は、約 2 質量% から約 10 質量%、好ましくは約 3 質量% から約 6 質量% のメチルセルローズ、および約 0.5 質量% から約 1 質量%、好ましくは約 0.6 質量% のステアリン酸ナトリウムである。原料および成形助剤は一般に、乾燥形態で一緒に混合され、次いで、ビヒクルとしての水と混合される。水の量は、バッチ材料毎に様々であり得、したがって、押出適性について特定のバッチを予備テストすることによって決まる。

【0045】

単純なセルローズ結合剤系に加え、またはそれに代えて、セラミック前駆体バッチは反応性結合剤系を含んでもよく、その例が、「Reactive Binders For Porous Wall-Flow Filters」と題する、2006年3月30日に出願された、同時係属出願の、共に譲渡された米国特許出願第 11/394594 号明細書に開示されている。そのような結合剤は、バッチの 20 質量% までの比率で水性アルミナコロイド (20 質量% のアルミナ) 中に分散されたバッチの 0.1 ~ 1 質量% の典型的な濃度でイオネンポリマーなどの反応性線状ポリマーの組合せを含む。

【0046】

50

液体ビヒクル成分は、一部には、セラミックバッチ混合物中の他の成分との相溶性および取扱適性を最適化するために、使用する材料の種類に応じて様々であり得る。典型的に、液体ビヒクルの含有量は、通常、可塑化組成物の20質量%から50質量%までの範囲にある。ある態様において、液体ビヒクル成分は水を含んで差し支えない。別の態様において、セラミックバッチ組成物の成分の部分に応じて、例えば、メタノール、エタノール、またはそれらの混合物などの有機溶媒を液体ビヒクルとして使用できることが理解されるであろう。

【0047】

次いで、得られた堅く、均一で、押出可能な可塑化セラミック前駆体バッチ組成物を、例えば、押出し、射出成形、鋳込み成形、遠心鋳造、圧力鋳造、乾式プレスなどの任意の公知の従来のセラミック成形法により未焼成体に成形することができる。例示の態様において、押出しは、油圧式ラム押出プレス、または二段脱気一軸オーガー押出機、または吐出端にダイアセンブリが取り付けられた二軸ミキサを用いて行うことができる。後者において、適切なスクリュウ部材は、バッチ材料をダイに押し通すのに十分な圧力を発生させるために、材料および他の工程条件にしたがって選択される。

【0048】

本発明の方法およびその結果得られるセラミック構造体は、ある態様において、ディーゼル微粒子フィルタとして使用するのに特に適している。具体的に、本発明のセラミック体は、高いフィルタ熱容量、フィルタの入口面と出口面の間の低い圧力降下、低いC T E、および高い濾過効率を有するマルチセルハニカム構造体として特に適している。この目的を達成するために、ある態様において、可塑化セラミック前駆体バッチ組成物は、ハニカム構造に成形または他の様式で形成して差し支えない。本発明のハニカムセラミックフィルタは通常、排気ガス流入側の端面と排気ガス流出側の端面に開いた複数の貫通孔が、両端面で交互に封止されている構造体を有するが、ハニカムフィルタの形状は特に制限されていない。例えば、このフィルタは、円または楕円の形状の端面を有する円柱、三角形または正方形などの多角形の形状の端面を有するプリズム、これらの円柱やプリズムの側面が「くの字形」などのように曲げられている形状であってもよい。その上、貫通孔の形状は特に限定されない。例えば、その断面形状は、正方形または八角形などの多角形、円形、楕円形などであってもよい。

【0049】

本発明の方法によって製造されるセラミックハニカムのいくつかの例は一般に、235セル/cm²(約1500セル/平方インチ)から15セル/cm²(約100セル/平方インチ)の範囲のセル密度を備える。さらに、壁すなわち壁厚は、典型的に、約0.07から約0.6mm(約3から約25ミル)に及ぶ。しかしながら、セラミック体の特定の所望のサイズおよび形状は、用途による、例えば、自動車用途では、エンジンサイズおよび搭載に利用できる空間などによる。この目的を達成するために、本発明のセラミック物品は、ある態様において、薄壁ハニカムの調製に適しているが、請求項に記載された混合物は、厚壁構造体を使用しても差し支えない。例えば、約15から30セル/cm²(約100から約200セル/平方インチ)のセル密度および約0.30から7h0.64mm(約12から約25ミル)の壁厚を有するハニカム構造体が、ディーゼル微粒子フィルタ用途にうまく適している。

【0050】

次いで、上述したような所望のサイズおよび形状を有する成形未焼成体を乾燥させて、過剰な水分を除去して差し支えない。乾燥工程は、熱風、マイクロ波、蒸気、または誘電乾燥により行い、その後、周囲空気乾燥を行っても差し支えない。一度乾燥したら、その後、未焼成体を、以下に記載するような主結晶相セラミック組成物からなるセラミック物品に転化するのに効果的な条件下で焼成できる。

【0051】

未焼成体をセラミック物品に転化するのに効果的な焼成条件は、例えば、特定の組成、未焼成体のサイズ、および使用する設備の性質などの工程条件に応じて様々であり得る。

その目的のために、ある態様において、本発明によるセラミック物品を得るのに必要な最適焼成条件は、単なる決まり切った実験によって当業者により得られるであろう。それゆえ、本発明は、特定の焼成温度および時間に制限されない。しかしながら、ある態様において、主にムライトを形成するために可塑化混合物について、焼成温度は約 1 4 0 0 から約 1 6 0 0 に及び、焼成時間は約 1 時間から約 6 時間に及び得る。あるいは、主にコーゼライトを形成するための可塑化混合物について、焼成条件は、未焼成体を、例えば、1 4 2 5 の均熱温度を含む、約 1 3 5 0 から約 1 4 5 0、または約 1 4 0 0 から約 1 4 3 0 の均熱温度に加熱する工程を含む。

【 0 0 5 2 】

焼成時間は、約 2 0 から 2 5 0 時間に及んで差し支えなく、その間、最高均熱温度に到達し、約 5 時間から約 5 0 時間、または約 1 5 時間から約 3 0 時間の範囲の均熱時間に亘り保持して差し支えない。好ましい焼成スケジュールは、約 1 0 時間から約 3 5 時間に亘り約 1 4 0 5 および 1 4 3 5 の間の均熱時間で焼成する工程を含む。

【 0 0 5 3 】

サブミクロンの細孔の濃度は、無機バッチ成分、細孔形成剤、押出条件並びに焼成スケジュールに依存する。一般に、広い無機粒子分布および小さい平均粒径（粘土、タルク、シリカおよびアルミナなど）並びに広い有機細孔形成剤分布と小さい平均粒径により、サブミクロンの細孔が形成される。滑剤および水などの流体を少量しか使用せずに、高い押出圧で動作される押出プロセスでは、サブミクロンのより小さな細孔を生成できる。低い傾斜速度または低い均熱温度での焼成によっても、サブミクロンの細孔が生成される。

【 0 0 5 4 】

図 3 は、2 つの異なる条件で押し出された同一のバッチからの細孔分布プロファイルを示している。サンプル 2 よりも 3 % 水が少ない状態で押し出されたサンプル 1 は、サンプル 2 よりもサブミクロンの細孔が多い。その結果、サンプル 2 の圧力降下は、同じ 5 g / L の煤付着量で、サンプル 1 の圧力降下よりも 2 0 % 小さかった。

【 0 0 5 5 】

本発明の原理をさらに実証するために、本発明の純粋な具体例であることを意図した選択された実施例が以下に挙げられている。それらの実施例の選択されたものについて、本発明により製造されたセラミックフィルタに関する圧力降下などの流体流動特性に関連するテストデータおよびコンピュータモデル化データの両方が含まれている。背景として、ここに記載されたものなどのフロースルー型多孔質媒体システムは、流れ領域の幾何学形状および多孔質媒体の浸透性、流体特性、および流量が一度決定されたら、総合コンピュータ流体ダイナミクス（CFD）流動モデル化ソフトウェアにより効果的にモデル化することができる。DPF の多孔質セラミック壁を流通する煤微粒子を含有する排気流は、「フロースルー型多孔質媒体」の典型的システムである。

【 0 0 5 6 】

そのようなシステムをモデル化する重要な態様は、フィルタの多孔質フロースルー壁内の煤粒子の付着の蓄積（いわゆる、「深床(deep-bed)」濾過現象）のために、多孔質壁の浸透性の変化を説明する。フルーエント社(Fluent, Inc.)からの F L U E N T（登録商標）CFDなどの市販の CFD コンピュータコードにより、多孔質媒体の浸透性値をその多孔質構造体および「深床」濾過現象に正確に相関させる多孔質媒体浸透性サブモデルを用いて、多孔質媒体が含まれている場合でさえも、層流領域（ $Re < 2000$ ）の単相流 / 圧力分布を有効に予測できる。

【 0 0 5 7 】

図 1 は、従来のコンピュータ流体ダイナミクスソフトウェアを用いたシミュレーションに適した、入口通路（I）と出口通路（O）を備え、端部栓および多孔質基体壁を有する、本発明によるウォールフロー型ディーゼル微粒子フィルタの例示の三次元単位通路を示している。この完全な 3 D 通路幾何学形状は、コンピュータ流体ダイナミクスで実施でき、「F L U E N T」CFDソフトウェアにおいて利用できる多孔質媒体モデルによりモデル化できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

0.1 から 1 マイクロメートルまでサイズが変動するサブミクロンの細孔は、多孔質フィルタ壁へのウォッシュコート / 触媒の塗布、コーティングスラリーの粒径に依存する細孔径および / または特定のコーティング法に起因し得る。被覆フィルタシステムに関する多孔質媒体モデルの実施では、いくらかの以前に連結された細孔（いわゆる「並列名流路」を形成する）はウォッシュコートおよび / または触媒コーティングによりある程度または完全に封鎖され得るので、フィルタシステムにおける細孔の接続度または細孔モルホロジーは、比較的高い確率のいわゆる「直接の流路」に移行することを考慮する。そのような封鎖により、「並列の流路」の接続性の確率が減少する。

【 0 0 5 9 】

10

「抵抗網状構造」の概念が、CFD「フロースルー型多孔質媒体」流 / 圧力シミュレーションにおけるより広範囲の多孔質媒体浸透性サブモデル実施の根底にある。多孔質網状構造 PN、直列流路 FP - S、および並列流路 FP - P の略図を含む、抵抗網状構造概念の略図が図 2 に示されている。この概念に基づく浸透性サブモデルを用いると、フィルタシステムの全細孔径分布 (PSD) および細孔モルホロジーが考慮され、いわゆる「直列流路」および「並列流路」の確率が、フィルタシステム全体の細孔モルホロジーに依存して、設定される。

【 0 0 6 0 】

ここに報告した CFD シミュレーションされた実施例の目的のために、「並列流路」モルホロジーの確率が、細孔接続性係数 (C_f) を指数化するのに用いられる。ここに用いたように、50%（または比率で 0.50）の C_f 値は、細孔網状構造において、「並列流路」の確率は約 50% ($C_f = 0.5$) であり、「直列流路」の確率は約 50% ($1 - C_f = 0.5$) であることを意味している。サブミクロンの細孔は一般に「直列流路」において優勢であるが、1 マイクロメートル以上の細孔は一般に「並列流路」において優勢であることが示唆される。もちろん、細孔網状構造内の開いた細孔の個々のサイズの全ては、多孔質媒体の巨視的浸透性に寄与する。

20

【 0 0 6 1 】

ここに報告した CFD シミュレーションされた実施例の目的のために、各流路モルホロジーに関する抵抗（直列については R_s または並列については R_p ）は、以下の式を用いてモデル化される。ここで、変数 w_i は、材料の総細孔体積を構成する所定のサイズの細孔の体積百分率を表し、 R_i は、所定のサイズの細孔を原因とするガス流に対する抵抗である：

30

【 数 1 】

$$R_s = \sum w_i R_i \quad \text{式 1}$$

【 数 2 】

$$R_p = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{R_i}} \quad \text{式 2}$$

40

【 0 0 6 2 】

さらに、多孔質網状構造の全体の抵抗 R は、以下の式にしたがって流路モルホロジー並びに全細孔サイズの両方を考慮してモデル化される：

【 数 3 】

$$R = (1 - C_f) \sum w_i R_i + C_f \frac{1}{\sum \frac{w_i}{R_i}} \quad \text{式 3}$$

【 0 0 6 3 】

一方で、多孔質網状構造の浸透性は、以下の式にしたがってモデル化される：

50

【数 4】

$$\frac{1}{K} = (1 - C_f) \sum w_i \frac{1}{K_i} + C_f \frac{1}{\sum w_i K_i} \quad \text{式 4}$$

【0064】

上述した式において、清浄な（煤のない）フィルタについては $K_i = k_0 \cdot d_i^2$ であり、煤の付着したフィルタについては $K_i = f(\quad, d_i, n_i)$ であり、 C_f は上述した細孔接続性係数（網状構造の細孔モルホロジーに基づいて、0.0 から 1.0 までに及ぶ）であり、 n_i は細孔の数密度であり、 \quad は網状構造の気孔率を表し、 d_i は存在する細孔径の範囲内の所定の細孔径であり、 k_0 はエルガン (Ergun) の式から導かれた定数である。

10

【0065】

様々な気孔率および制御されたサブミクロンの細孔径分布の多数のコージエライトセラミックハニカム製ウォールフロー型フィルタを、押出し、乾燥、コージエライトへの焼成、およびウォールフロー型フィルタ構造を作製するための従来のハニカム施栓によって、マグネシウム、アルミナおよびシリカの供給源を含有する適切なバッチ混合物から調製する。次いで、実験フィルタの圧力降下特性と、予測（モデル化）された圧力降下特性との間で比較を行う。後者は、上述したようなコンピュータ流体ダイナミクスモデル化に基づくものである。それらのフィルタおよびその製造の代表的な実施例が、以下の表に記載されている。

【表 1】

20

表 1－コージエライト前駆体バッチ組成

バッチ成分	バッチの質量部	
	バッチ # 1	バッチ # 2
タルク	39.5	40
粗いアルミナ	12	21.5
粉末シリカ（石英）	13.5	22.2
水和アルミナ（水酸化アルミニウム）	16	16.4
生カオリン粘土	17.2	-
グラファイト細孔形成剤	-	10
デンプン細孔形成剤（バレイショ）	10	-
メチルセルロース結合剤	4	6
滑剤（金属ステアリン酸塩）	-	1
界面活性剤／滑剤（トリエタノールシン／トール油）	8	-
化学架橋剤	2.5	-
反応性結合剤（イソボリマー＋アルミナコロイド）	18	-

30

【0066】

上の表 1 に記載されたようなコージエライトセラミック前駆体バッチをハニカムに押し出し、乾燥させ、様々な公知の焼成処理のいずれを用いて焼成してもよい。その目的に適した焼成処理の例が、以下の表 2 に挙げられている。それらのスケジュールは、1410 ~ 1425 の範囲にあるピーク焼成温度および 7 ~ 20 / 時の範囲に入る報告された焼成サイクルに亘る平均加熱速度を含む焼成スケジュールを含む。2 つのスケジュールは、前駆体の固結および／または反応焼結を制御するための中間温度保持を含む。一般に、表 2 のスケジュール 2 により、より多くのサブミクロンの細孔が存在する多孔質セラミックが生成される。

40

【表 2】

表 2ーコーゼライトの焼成スケジュール

	スケジュール 1	スケジュール 2	スケジュール 3
平均加熱速度 1	12°C/時	14°C/時	20°C/時
温度 1	725°C	1020°C	650°C
保持時間 1	-	16 時間	30 時間
平均加熱速度 2	40°C/時	7°C/時	20°C/時
温度 2	1425°C	1410°C	1425°C
保持時間 2	8 時間	11 時間	15 時間

10

【 0 0 6 7 】

図 3、4、5 および 6 は、両方ともフィルタに亘る圧力降下の kPa で報告された、上述したような選択されたフィルタ設計の CFD モデル化により生成された背圧データの、同じフィルタ設計に関する実験データとの比較を示している。データは、多数のセラミック組成物について、並びにそのままの（未触媒）フィルタおよび触媒を担持しているウォッシュコート

20

【 0 0 6 8 】

各ケースにおいて報告されたデータは、モデル化されたフィルタと実験評価されたフィルタについての比較圧力降下の結果と共に、フィルタの各々に関して観察された細孔径の範囲に亘る体積に基づく可能性分布関数（ $p \cdot d \cdot f$ ）の別々のプロットを含む。比較圧力降下のデータは、5 グラム / L までの人工煤付着量および様々な流量から得られた測定背圧および予測背圧への細孔径分布を変更することの効果を示している。

【 0 0 6 9 】

図面をより詳しく参照すると、図 3 は、細孔径分布、気孔率および細孔モルホロジーが異なるが、共通する 2 インチ × 6 インチ（約 5 cm × 1.5 cm）の円柱状フィルタサンプル形状を有する 2 つのフィルタに関する背圧のモデル化結果と実験結果を示している。両方のフィルタは、フィルタ断面の平方インチ当たり 200 セルのセル密度および 0.021 インチ（約 0.5 mm）の壁厚を有する。サンプル 1（S1）および 2（S2）について、実験の清浄時 C（X）および煤付着時 S（X）の圧力降下と比較された、シミュレーションされた清浄時 C（X）および煤付着時 S（X）の圧力降下が記録されている。CFD モデルの有効性は、これらのデータから明らかに分かる。

30

【 0 0 7 0 】

図 4 は、5.66 インチ（約 14.15 cm）（直径）× 6 インチ（約 1.5 cm）（長さ）の形状であり、公知の気孔率および細孔径分布を備え、この場合、平方インチ当たり 200 セルのセル密度および 0.012 インチ（約 0.3 mm）の壁厚を有する、触媒（C）および未触媒（U）の円柱状微粒子フィルタサンプルの背圧のシミュレーションと実験に関する類似のモデル有効性結果を示している。ここでも、シミュレーション（S）および実験（X）の圧力降下の両方が報告されている。

40

【 0 0 7 1 】

図 5 は、図 4 において評価されたものと同様であるが、平方インチ当たり 200 セルのセル密度および 0.019 インチ（約 0.48 mm）の壁厚を有する、5.66 インチ（約 14.15 cm）× 6 インチ（約 1.5 cm）の DPF フィルタ形状を有する触媒および未触媒のフィルタに関する同様に示している。モデル化データと実験データの両方とも、サブミクロンの細孔の増加した体積百分率に関連する背圧の増加を示している。

50

【 0 0 7 2 】

図 6 は、平方インチ当たり 3 0 0 セルのセル密度および 0 . 0 1 7 インチ（約 0 . 4 3 mm）の壁厚を有する、5 . 6 6 インチ（約 1 4 . 1 5 c m）× 6 インチ（約 1 5 c m）の D P F フィルタサンプルに関するさらに別の C F D モデル化と実験の圧力降下の結果を示している。ここでも、測定とシミュレーションの背圧は、サブミクロンの細孔の体積百分率において観察された増加と共に増加している。

【 0 0 7 3 】

多孔質セラミックフィルタへの触媒層とウォッシュコート層の塗布により、多孔質セラミックの気孔率が一般に減少し、その減少量は、多孔質体の細孔中に堆積する触媒コーティングの量および使用される特定の塗布技法などの変動要因によることが知られている。ほとんどのコーティング配合物について、コーティング溶液は、コーティング溶液が基材材料と接触したときに生じる毛管力のために比較的小さな細孔を充填する傾向が強く、この充填により一般に、さらに小さな細孔径が形成される。したがって、メジアン細孔径 d_{50} は、より小さなサブミクロンの細孔（1 μ m 以下）が一般に形成されるので、ウォッシュコートおよび触媒のコーティングが施された後に減少することが多い。

【 0 0 7 4 】

この効果の実例が図 7 のデータにより与えられている。この図には、総細孔体積中に存在するサブミクロンの細孔体積が 0 . 5 %、1 . 0 %、2 . 0 %、3 . 0 %、5 . 0 % および 1 0 . 0 % の場合に関する数値で示された細孔径分布を報告している。これらの細孔径分布に関する体積に基づく可能性分布関数（ $p \cdot d \cdot f \cdot$ ）が、各場合に関する気孔率曲線の累積体積分画と共に示されている。これらの分布を生成するために用いられるフィルタモデルは、形状、平均粒径（ d_{50} ）およびバルク（パーセント）気孔率の全てが同じであったが、サブミクロンの細孔体積は、一連のモデルについて、0 . 5 % から 1 % まで段階的に変えられた。

【 0 0 7 5 】

当該技術分野においてよく知られているように、共通する多孔質セラミックフィルタの細孔体積は一般に、コーティングプロセスの結果としていくぶん減少する（典型的に 5 ~ 1 0 % だけ）。しかしながら、コーティング材料が主にセラミック内の小さな細孔に移動できる場合、コーティングプロセス中に形成されるサブミクロンの細孔の数は比較的高くなる。この理由のために、ウォッシュコートおよび触媒のコーティングを、構造体の小さな細孔にではなく、比較的大きな細孔に向けることがより望ましい。このようにして、従来の触媒コーティングの堆積後のサブミクロンの細孔の増加を制御できる。先に記載したようにサブミクロンの細孔の生成を制御することによって、多孔質セラミック体に得られる浸透性、およびその結果として、フィルタの背圧を、捕捉媒を比較的高レベルで担持したときでさえ、制御できる。

【 0 0 7 6 】

図 8 および 9 は、他の点では同等の形状、組成および気孔率のセラミックフィルタにおけるサブミクロンの細孔の体積百分率を増加させることの煤付着フィルタの背圧への影響を示している。図 8 は、各々、2 0 0 セル / 平方インチ（約 3 1 セル / $c m^2$ ）およびそれぞれ、0 . 0 1 2、0 . 0 1 4 および 0 . 0 1 9 インチ（約 0 . 3、0 . 3 5 および 0 . 4 8 mm）の壁厚を有する 3 つのセラミックフィルタ体の背圧モデル化からの C F D モデル化数値データを示している。これらデータは、5 グラム / フィルタ体積の L の人工煤付着量および 2 6 . 2 5 S C F M（標準立方フィート / 分）の排気ガス流量の場合に関するものである。図 9 は、3 0 0 セル / 平方インチ（約 4 6 セル / $c m^2$ ）およびそれぞれ、0 . 0 1 3、0 . 0 1 5 5 および 0 . 0 1 7 インチ（約 0 . 3 3、0 . 3 9 および 0 . 4 3 mm）の壁厚を有するセラミックフィルタに関する同じ煤付着量および排気ガス流量での同様のモデル化データを示している。従来の市販のフィルタ形状の多孔質セラミックフィルタに関する煤付着背圧へのサブミクロンの細孔の体積百分率を増加させることの明らかに不利な影響が、これらのデータから分かる。

【 0 0 7 7 】

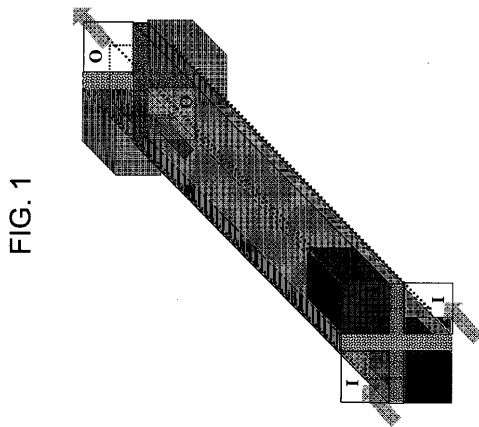
図10は、フィルタの背圧への基体のd因子の影響を予測するモデル化された圧力降下データを示している。200セル/平方インチ（約31セル/cm²）および0.014インチ（約0.35mm）の壁厚を有する、CFDシミュレーションされた5.66インチ（約14.15cm）×6インチ（約15cm）のフィルタ構造体が、5グラム/Lのシミュレーションされた煤付着量および210SCFMの排気ガス流量の下でモデル化されている。データが示唆するように、モデル化された背圧は、d因子値の増加と共に増加し、その理由のために、低いd因子並びに低いサブミクロンの細孔の両方とも含むフィルタは、未被覆と触媒コーティングが設けられた両方の場合で、濾過効率および減少した煤付着時の圧力降下の最良の組合せを与える。

【0078】

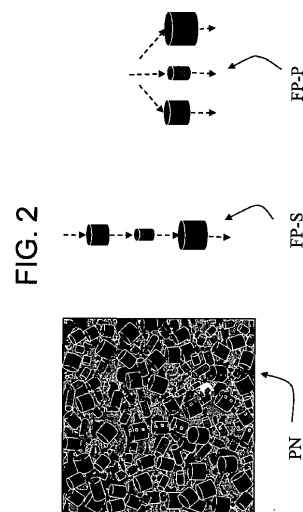
10

上述した記載は、本発明の様々な特定の詳細の実施の形態を表しているが、そのような実施の形態は単なる例示であり、記載された実施の形態の様々な改変が、添付の特許請求の範囲内で実施できることが認識されよう。

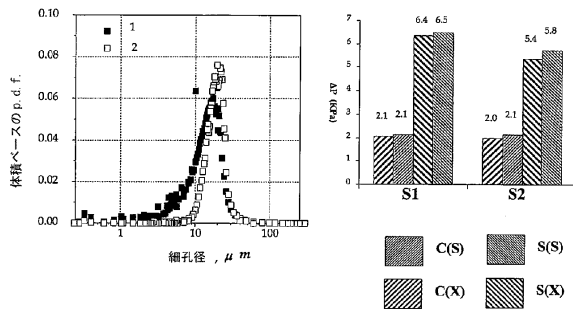
【図1】



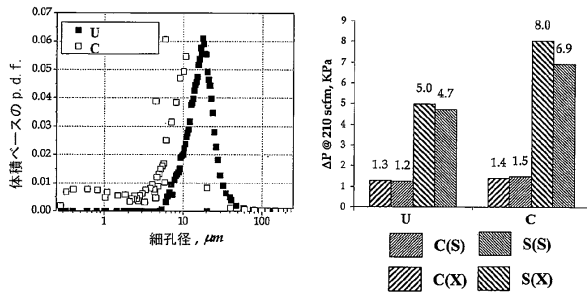
【図2】



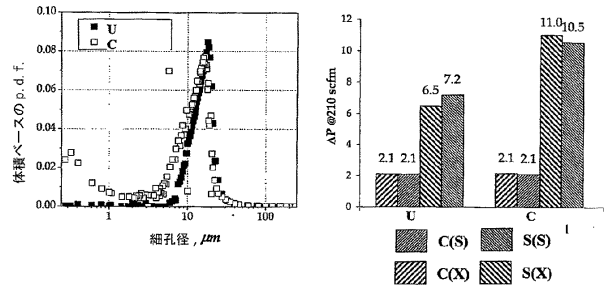
【図 3】



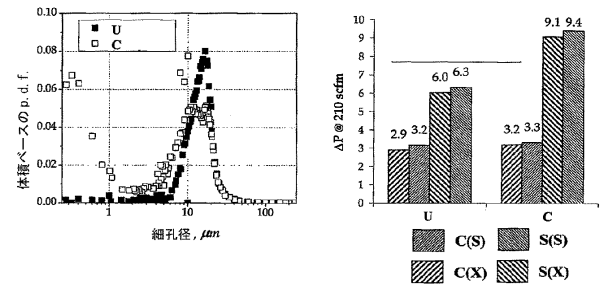
【図 4】



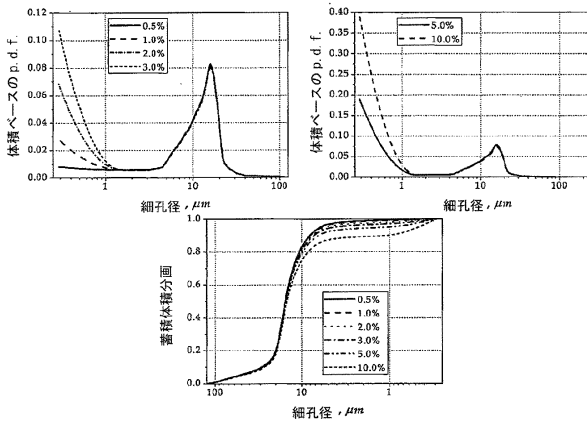
【図 5】



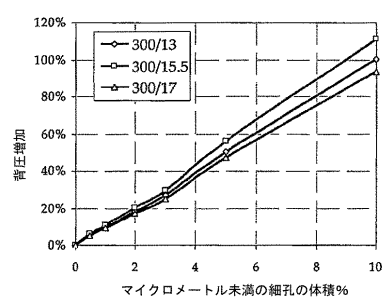
【図 6】



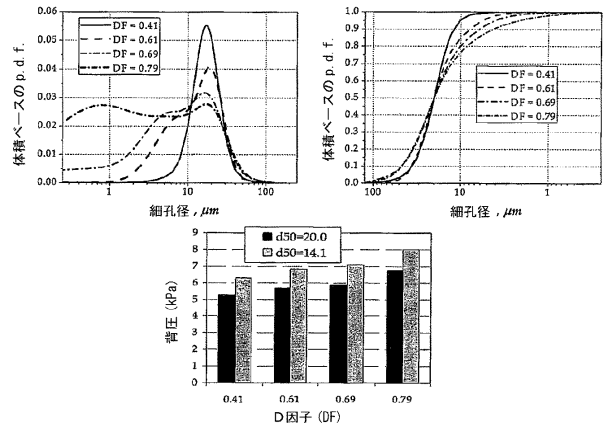
【図 7】



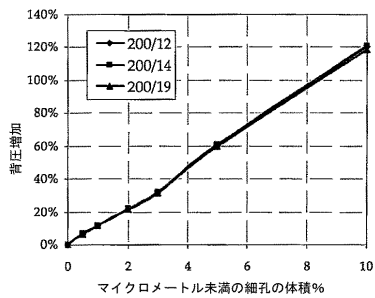
【図 9】



【図 10】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 4 B	38/00	(2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 F
F 0 1 N	3/022	(2006.01)	C 0 4 B	38/00	3 0 3 Z
			F 0 1 N	3/022	B

(72)発明者 ジアン, イー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ アンブローズ ドライヴ 1

(72)発明者 ワン, ジエングオ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ ベルウッド ドライヴ 4 5 5

(72)発明者 シエ, ユイミン
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ ターンベリー ドライヴ 5

合議体

審判長 大橋 賢一

審判官 中澤 登

審判官 後藤 政博

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 5 / 0 0 5 7 9 4 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 1 5 2 4 0 (W O , A 1)
 特表 2 0 0 7 - 5 2 5 6 1 2 (J P , A)
 特表 2 0 0 8 - 5 0 8 1 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

B01D39/00-41/04

B01D53/34-53/73, 53/74-53/85, 53/92, 53/96

B01J21/00-38/74

C04B38/00-38/10

B01D46/00-46/54

F01N 3/02