



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0017974
 (43) 공개일자 2010년02월16일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl. <i>C04B 38/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7027477 (분할) (22) 출원일자 2002년07월03일 심사청구일자 2009년12월30일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2004-7000155 원출원일자 2004년01월06일 심사청구일자 2007년07월03일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2009년12월30일 (86) 국제출원번호 PCT/US2002/021333 (87) 국제공개번호 WO 2003/004438 국제공개일자 2003년01월16일</p> <p>(30) 우선권주장 60/303,563 2001년07월06일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박 스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자 우드, 토마스, 이. 미국 55082 미네소타주 스틸워터 아이론우드 애비 뉴 노쓰 11019</p> <p>탠, 종슈 미국 55109 미네소타주 세인트 폴 윈도우 드라이 브 849</p> <p>(74) 대리인 김영, 장수길</p> |
|--|--|

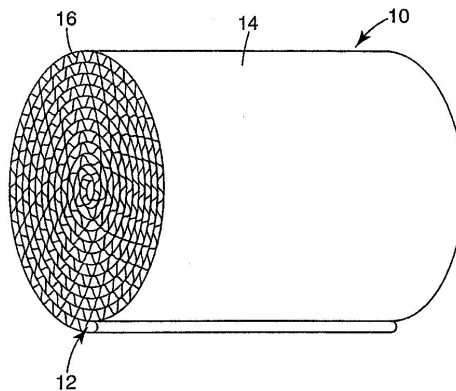
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 배기 시스템용 무기 섬유 기관 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 연소 장치의 배기 시스템용 섬유-기재지 기관을 강성화하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법에서, 그린 세라믹 섬유-기재지 기관은 함침용 분산액으로 함침된다. 이어서, 함침된 기관은 건조, 소성 및 연소되어, 연소 장치의 배기 시스템용으로 적합한 강성화된 기관을 형성한다. 상기 강성화 공정은 1회 이상 수행되고, 바람직하게는 2회 이상 수행된다. 그린 기관은 1개 이상의 굴곡 시트와 적층된 또다른 시트로 복수개의 관형 채널을 형성하는 그린 세라믹 섬유-기재지의 2개 이상의 시트를 포함한다. 강성화된 기관은 세라믹 섬유-기재지 형태의 내화성 세라믹 섬유 및 세라믹 입자의 응집체를 포함한다. 세라믹 입자 응집체는 내화성 세라믹 섬유를 따른 공간상 위치에서 및 내화성 세라믹 섬유의 교차점에서 상기 내화성 세라믹 섬유와 결합하여 내화성 세라믹 섬유가 이들의 원래의 유연성을 종이에서도 대체로 유지하도록 결합되고 배치된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

열분해된 몬모틸로나이트 점토를 포함하는, 실온에서 안정한 화학적으로 안정화된 β-크리스토탈라이트.

청구항 2

제1항에 따른 화학적으로 안정화된 β-크리스토탈라이트를 포함하는 세라믹 바디(body).

청구항 3

몬모틸로나이트 점토를 열분해하여 이를 화학적으로 안정화된 β-크리스토탈라이트로 전환시키고,

화학적으로 안정화된 β-크리스토탈라이트를 실온으로 냉각시키는 것

을 포함하며, 상기 화학적으로 안정화된 β-크리스토탈라이트가 실온에서 안정한 것인, 제1항에 따른 화학적으로 안정화된 β-크리스토탈라이트의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 몬모틸로나이트 점토를 900℃ 내지 1450℃의 온도에서 열분해시키는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 배기 시스템용 무기 섬유 기관, 특히 월-플로우형 (wall-flow) 기관 및(또는) 유통형 (flow-through) 기관을 비롯한 상기 배기 시스템 기관, 보다 구체적으로는 배기 시스템으로부터의 방출물을 여과, 재생 및(또는) 감소시키는데 유용한 상기 기관 및, 보다 더 구체적으로는 내연 기관의 배기 시스템용 기관에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 기관을 포함하는 장치 및 상기 기관의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 내연 기관 (예를 들어, 자동차 엔진, 발전기 등), 발전소, 소각로 및 기타 이러한 연소 장치는 전형적으로 연소 과정에서의 생성물을 배출하는 배기 시스템을 포함한다. 상기 배기 시스템은 전형적으로 유통형 촉매화 기관 및(또는) 월-플로우형 필터 기관의 일부 형태를 포함한다. 상기 연소 생성물은 불연소 및(또는) 부분 연소된 부산물, 예를 들어 매연 (soot) 입자, 일산화탄소, NO_x 등을 포함할 수 있다. 배기 시스템은 전형적으로 상기 연소 부산물이 대기 중으로 방출되는 것을 제한하도록 고안된다.

[0003] 미립자 매연 연소 부산물은 인간 및 환경 건강에 해롭다고 밝혀진바 있다. 결과적으로, 이러한 매연 입자의 배기에 특별한 관심이 집중되었다. 이와 관련한 대응으로, 점점 엄격한 정부 규율이 내연 기관, 특히 디젤 엔진과 같은 공급원으로부터의 배기 배출물을 제한하고 감소시키기 위해 공포되어 왔고 공포되고 있다. 따라서, 상기 연소 부산물 및, 특히 여과 미립자가 부가된 배기 가스의 방출을 추가로 제한하고 감소시킬 수 있는 보다 효율적인 배기 시스템을 개발하는 데 추가로 집중하고 있다.

[0004] 다수의 연소 장치 (예를 들어, 디젤 엔진)는 목적하지 않은 기체성 (예를 들어, 일산화탄소) 연소 부산물 및 미립자 (예를 들어, 매연) 연소 부산물 모두를 생성한다. 상기 엔진의 배기 시스템은 일반적으로 상기 두가지 유형의 연소 부산물의 배기를 제한하기 위한 촉매 성분 및 필터 성분으로 고안된다. 촉매 컨버터는 전형적으로 세라믹 단일체식 구조를 갖는 유통형 촉매화 기관을 포함한다. 종래 유통형 촉매화 기관은 일반적으로 배기 가스 (예를 들어, 일산화탄소 내지 이산화탄소)의 연소를 추가 진행하는데 효과적이지만, 그러나, 이들은 또한 상대적으로 비용이 많이 들고 연소 배기 미립자에는 효과적이지 않다. 배기 가스로부터 미립자 여과용의 다양한 월-플로우형 기관을 상업적으로 구입할 수 있다. 상기 필터 기관은, 예를 들어 미국 특허 번호 제4,276,071호에 개시된 바와 같은 다공성 세라믹 단일체를 포함한다. 상기 압출성형된 기관은 다공성 물질, 예를 들어 근정석 또는 탄화규소로부터 제조된다. 이들 압출성형된 세라믹 필터는 내구성있고 효과적일 수 있으나, 이들은 또한 상대적으로 비용이 많이 든다. 경제적인 세라믹 섬유-기재 미립자 필터는 또한 상기 목적을 위하여 현재까

지 제조되고 있으나, 이 필터는 상업적 성공을 달성하기 위해 필요한 특성 (예를 들어, 내구성 및 유효성)을 나타내지는 않는다. 예를 들어, 미국 특허 번호 제3,112,184호, 동 제3,899,555호, 동 제4,608,361호, 동 제4,652,286호, 동 제4,718,926호, 동 제5,194,078호 및 동 제5,322,537호를 참조한다. 상기의 종래 세라믹 섬유-기재 필터가 상업적 성공을 달성하는데 실패한 것은 이들의 의도된 작동 환경에서 내구성이 부족하기 때문으로 생각된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 따라서, 월-플로우형 기관, 유통형 기관 또는 두가지 유형 모두로서 사용될 수 있는, 상대적으로 경제적이고 내구성있는 배기 시스템용 섬유-기재 기관이 필요하다. 본 발명은 이러한 필요를 만족시킨다.

과제 해결수단

[0006] 본 발명의 한 측면에서, 연소 장치 (예를 들어, 디젤 엔진)의 배기 시스템용으로 적합한 섬유-기재지를 강성화시키는 방법을 제공한다. 이 방법에서, 그린 세라믹 섬유-기재지는 제1 함침용 분산액으로 함침된다. 함침지를 이어서 건조시키고 소성시키고 연소시켜 강성화지를 형성한다. 이 강성화 공정은 1회 이상, 바람직하게는 2회 이상 수행된다. 그린 세라믹 섬유-기재지는 내화성 세라믹 섬유 및 유기 물질을 포함한다. 유기 물질은 1종 이상의 유기 결합제를 포함하고, 임의로 바람직하게는 유기 섬유를 함유할 수 있다. 유기 물질은 적어도 부분적으로 강도 및 유연성을 갖는 그린지를 제공하는데, 그린지는 조정되고 그린 기관으로 형성될 필요가 있다. 상기 방법에 따라 가공된 그린지는, 예를 들어 월-플로우형 또는 유통형 기관 중 1종 이상으로 유용하도록 고안된 그린 기관의 형태일 수 있다.

[0007] 제1 함침용 분산액은 무기 결합제 물질 및 침투제를 포함한다. 무기 결합제 물질은 세라믹 성분을 포함한다. 세라믹 성분은 세라믹 전구체 물질, 세라믹 물질 또는 그의 조합을 포함한다. 침투제는 유기 분자 또는 중합체를 포함한다. 침투제는 함침용 분산액과 그린 기관 표면 (즉, 섬유와 결합제 물질에 의해 형성된 표면) 사이의 계면 에너지를 충분히 감소시켜, 함침용 분산액 중에서 세라믹 성분의 상당한 응집 또는 입자 분리 (예를 들어, 상 분리) 없이 함침용 분산액이 그린지를 적시고 그린지로 흡수되도록 한다. 함침지를 건조시킨 후, 건조지를 소성시키고 소성지를 연소시켜, 유기 물질을 적어도 부분적으로 연소시키고 함침용 분산액의 세라믹 성분의 적어도 일부분을 서로 및 종이의 내화성 세라믹 섬유와 결합시킨다. 세라믹 성분이 서로 결합한 것 및 세라믹 성분이 내화성 세라믹 섬유에 결합한 것은 섬유를 서로 결합시키고 연소 장치의 배기 시스템용으로 적합한 강성화지를 형성하게 한다. 종이와 기관의 형태인 경우, 생성된 강성화된 기관은 연소 장치의 배기 시스템용으로 적합하다.

[0008] 연소 후에, 내화성 세라믹 섬유는 바람직하게는 내화성 세라믹 섬유를 따라 이격된 위치에서 및 내화성 세라믹 섬유의 교차점에서 내화성 세라믹 섬유와 서로 결합한 연소된 세라믹 성분의 불연속 코팅을 갖는데 (예를 들어, 응집체), 여기서 세라믹 섬유는 종이에서도 이들의 원래 유연성을 대체로 유지한다. 상기 종이에 존재하는 섬유 교차점의 결합 정도는 강성화 공정을 조절함에 따라 다양해질 수 있고, 특정 종이 또는 지 기관의 요구에 따라 내화성 세라믹 섬유가 이들의 원래 유연성을 유지하는데 필요한 정도에 의존할만 할 것이다. 따라서, 연소된 세라믹 성분 코팅의 어느 정도의 연속성은 허용가능 할 수 있다.

[0009] 유기 물질은 초기 연소 (즉, 제1 강성화 공정) 동안 한번에 전부보다 2개 이상의 연소 단계 (즉, 2개 이상의 강성화 공정)에서 연소 제거될 수 있다. 그러나, 유기 물질이 초기 연소동안 실질적으로 또는 완전히 연소 제거되는 것이 바람직하다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "실질적으로 연소된"은 유기 물질 거의 전부가 불타거나 연소된 것을 의미한다. 건조, 소성 및 연소는 동일한 열원 (예를 들어, 오븐, 로 등)에 의해 모두 수행될 수 있다. 건조, 소성 및 연소는 또한 1회의 가열 사이클 뿐 아니라 다중 가열 사이클을 이용하여 달성될 수 있다. 상이한 온도에서 상기 각 단계를 수행하는 것이 바람직하다 (예를 들어, 저온에서 건조시키고, 중간 온도에서 소성시키고, 고온에서 연소시킴).

[0010] 적어도 부분, 및 바람직하게는 대부분 또는 전부의 함침용 분산액의 세라믹 성분이 적어도 부분, 및 바람직하게는 대부분 또는 전부의 내화성 세라믹 섬유의 전하와 반대의 전하를 가짐으로써, 반대로 하전된 세라믹 성분과 내화성 세라믹 섬유가 서로 인력을 갖도록 하는 것이 바람직하다. 이러한 전하의 상이성은 내화성 세라믹 섬유 상으로 세라믹 성분 (예를 들어, 나노-점토 입자)의 흡수를 촉진할 수 있다. 이 인력은 함침용 분산액의 pH를 조정함으로써 달성될 수 있다. 함침용 분산액은 추가로 내화성 세라믹 섬유 또는 세라믹 성분의 전하와 동일한

전하 (예를 들어, 표면 전하)를 갖는 보강 입자를 포함할 수 있다. 상기 보강 입자의 전하는 또한 목적하는 바에 따라 다른 전하로 변환시킬 수 있다. 함침용 분산액이 상이한 유형의 함침 입자를 포함하고, 1종 이상의 상이한 유형의 함침 입자의 전하를 변환시켜, 다르게는 서로 인력을 갖지 않았을 함침 입자 간의 인력을 달성하는 것이 또한 바람직할 수 있다.

[0011] 바람직하게는, 유기 물질이 예를 들어 라텍스 (latex)와 같은 유기 결합제 물질을 포함하는 경우, 응고제가 그린지 중에 (예를 들어, 그린지 제조용 슬러리 중에 포함됨으로써) 포함될 수 있다. 응고제는 적어도 유기 결합제 물질을 응고시키고 적어도 유기 결합제 물질을 적어도 세라믹 섬유 및, 바람직하게는 종이 중에 존재할 수 있는 유기 섬유에 부착시킨다.

[0012] 그린지 또는 강성화지, 또는 지 기관의 함침 동안, 함침용 분산액 성분의 분리를 함침동안 피하거나 적어도 최소화하기 위해, 적어도 종이 내로 및 종이를 통해 함침용 분산액이 위킹 (wick)되는 속도만큼 빠른 속도로 종이 또는 지 기관의 표면을 함침용 분산액에 노출 (예를 들어, 침지, 분무 등)시키는 것이 바람직할 수 있다. 함침 동안, 종이 또는 지 기관의 표면이 함침용 분산액에 노출되는 속도가 종이 내로 및 종이를 통해 함침용 분산액이 위킹되는 속도보다 빠른 것이 바람직할 수 있다.

[0013] 일반적으로, 강성화지 또는 지 기관은 상기 기재된 강성화 공정을 반복함으로써 추가 강성화될 수 있다. 상기 추가 강성화 공정에서, 추가 연소는 적어도 부분, 및 바람직하게는 대부분 또는 전부의 추가 함침용 분산액의 세라믹 성분을 서로 및 종이의 세라믹 섬유와 결합시킨다. 추가 연소는 또한 이전 함침용 분산액의 존재하는 미반응 세라믹 성분을 서로 및 종이의 세라믹 섬유에 결합시킬 수 있다. 따라서, 추가 세라믹 성분 및 이전의 미반응 세라믹 성분은 상기와 같이 반응하여 내화성 세라믹 섬유를 서로 추가 결합시키고, 또한 추가 강성화지 또는 지 기관을 형성할 수 있다. 종이 또는 지 기관 내의 유기 결합제 물질이 실질적으로 연소 제거된 후에, 상당한 양의 침투제를 포함하지 않은 함침용 분산액을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0014] 본 발명의 방법은 또한 종이 슬러리로부터 종이를 제조하기 위한 제지 방법을 포함할 수 있다. 종이 슬러리는 내화성 세라믹 섬유 및 유기 결합제 물질을 포함할 수 있다. 슬러리는 또한 금속 탄화물 입자 (예를 들어, 탄화규소), 임의의 입자 형태의 세라믹 전구체 및 응고제를 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 금속 탄화물 입자는 건조, 소성 및 연소 후에 마이크로파 수용체 종이를 제조하기에 충분한 양으로 존재한다. 임의의 세라믹 전구체 입자는 연소된 후에 고온 세라믹을 형성할 것이고, 응고제는 유기 결합제 물질을 슬러리 중 세라믹 섬유, 금속 탄화물 입자 및 세라믹 전구체 상에 응고시킬 것이고, 유기 결합제 물질은 종이에 유연성 및 취급 강도를 부여할 것이다. 바람직하게는, 종이 슬러리가 예를 들어 1종 이상의 콜로이드성 점토와 같은 세라믹 성분을 포함한 무기 결합제 물질을 추가로 포함할 수 있다. 또한, 종이 슬러리 중에 사용된 세라믹 성분이 금속 산화물, 금속 산화물 전구체 및 이들의 콜로이드를 포함하는 것이 또한 바람직할 수 있다.

[0015] 본 발명의 또다른 측면에서, 그린 세라믹 섬유-기재지 또는 지 기관, 또는 다른 삼차원 중합체 강화된 그린 세라믹 섬유 바디 (body)는 강성화된 후에 연소 장치의 배기 시스템 (예를 들어, 디젤 엔진)용으로 적합하도록 제공된다. 그린지 기관 또는 또는 바디는 그린 기관에 형성된 그린 세라믹 섬유-기재지의 2개 이상의 시트를 포함하는데, 하나 이상의 시트는 평면 표면을 갖고, 굴곡 시트인 또다른 하나 이상의 시트는 각 굴곡선에 정점이 있는 복수의 굴곡선을 갖는다. 한 시트는 평면 시트 또는 또다른 굴곡 시트일 수 있다. 그린지의 각 시트는 내화성 세라믹 섬유, 1종 이상의 유기 결합제와 임의의 유기 섬유를 포함한 유기 물질을 포함한다. 그린 기관을 제조하는데 사용된 그린지의 하나 이상 또는 각 시트가 또한 건조, 소성 및 연소 후에 마이크로파 수용체 종이를 제조하기에 충분한 양의 금속 탄화물 입자 (예를 들어, 탄화규소)를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 무기 접착제를 배열하여 굴곡 시트의 각 굴곡선 정점을 평면 표면 또는 한 시트의 굴곡선에 결합시킴으로써 2개 시트를 함께 적층시키고 복수개의 관형 채널을 형성하도록 한다. 무기 접착제는 임의의 유기 접착제 성분과 함께, 고점도, 높은 고형 현탁액의 무기 접착제 성분을 포함할 수 있다. 상기 무기 접착제 성분에는 내화성 세라믹 입자 (예를 들어, 알루미나, 근청석, 멀라이트 (mullite), 알루미노-실리케이트 등), 세라믹 전구체 (예를 들어, 나노-점토, 뽕석, 염기성 금속염, 금속 히드록시드, 금속 옥시히드록시드 등) 및 그의 조합이 포함된다.

[0016] 바람직하게는, 그린 기관 또는 바디를 형성하는 세라믹 섬유지를 적어도 무기 결합제 물질 및 침투제 (기관을 형성하는 종이와 충분히 고농도의 유기 결합제 물질을 함유하는 경우)를 포함하는 함침용 분산액으로 함침시킨다. 무기 결합제 물질은 세라믹 성분을 포함한다. 그린 기관 내의 함침용 분산액은 적어도 부분적으로 건조된다. 세라믹 성분은 하나 이상의 세라믹 물질 및 세라믹 전구체를 포함한다. 함침용 분산액의 세라믹 성분은 바람직하게는 1종 이상의 콜로이드성 나노-점토 및 임의로는 탄화규소를 포함한다. 세라믹 성분이 1종 이상의 뽕석, 콜로이드성 지르코니아 및 콜로이드성 실리카를 추가로 포함하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 세라믹

성분은 건조, 소성 및 연소 후에 기관의 투과성 및 기관의 균질성을 허용되지 않을 정도로 낮추지는 않는 양으로 존재한다. 세라믹 섬유가 반대 전하를 갖는 경우 (예를 들어, 세라믹 섬유가 양이온성이고, 나노-점토가 음이온성인 경우), 세라믹 섬유 상으로 나노-점토의 흡수를 촉진시키는 전하 (예를 들어, 반대 성질)를 갖는 1종 이상의 나노-점토 물질이 세라믹 성분에 포함되는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 함침용 분산액의 세라믹 성분이 평균 입경이 약 4 마이크로미터 미만인 세라믹 미립자 (예를 들어, 세라믹 입자, 세라믹 전구체 입자 등)를 평균 입경이 약 10 마이크로미터 미만인 세라믹 미립자 약 80 중량% 이상 및 평균 입경이 약 20 마이크로미터 미만인 세라믹 미립자 약 95 중량% 이상과 함께 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 평균 입경이 약 5 마이크로미터 이하인 세라믹 입자가 또한 바람직할 수 있다. 평균 입경이 약 6 마이크로미터 이하인 세라믹 입자가 또한 바람직할 수 있다.

[0017] 침투제는 함침용 분산액과 그린 기관 표면 (즉, 적어도 섬유와 결합체에 의해 형성된 표면) 사이의 계면 에너지를 충분히 감소시켜, 함침용 분산액 중에서 세라믹 성분의 상당한 응집 또는 입자 분리 (예를 들어, 상 분리) 없이 (즉, 흡수된 함침용 분산액 중의 세라믹 성분이 상당히 균질하게) 함침용 분산액이 그린지를 적시고 그린지에 흡수되도록 하는 유기 분자 또는 중합체를 포함한다. 침투제는 함침용 분산액 중에 충분히 가용성이어서, 함침동안 침투제로서 효과적일 수 있는 양으로 존재한다. (1) 함침용 분산액의 표면 장력 감소 및 (2) 함침용 분산액과 그린 기관 종이 사이 계면에서의 표면 에너지 감소 중 하나 이상에 의하여, 함침용 분산액에 의해 그린 기관의 습윤을 증진시키는 유기 분자 또는 중합체를 포함한 침투제가 바람직하다.

[0018] 본 발명의 추가 측면에서, 강성화된 세라믹 섬유-기재지 또는 지 기관은 연소 장치의 배기 시스템 (예를 들어, 디젤 엔진)용으로 적합하게 제공된다. 강성화된 기관은 내화성 세라믹 섬유 및 세라믹 입자의 응집체를 포함한 세라믹 섬유-기재지를 포함한다. 세라믹 입자 응집체는, 예를 들어 내화성 세라믹 섬유를 따라 이격된 위치에서 및 내화성 세라믹 섬유의 교차점에서 상기 내화성 세라믹 섬유와 결합하고 상기 내화성 섬유들을 서로 결합시켜, 내화성 세라믹 섬유가 종이에서도 이들의 원래 유연성을 대체로 유지하도록 한다. 세라믹 입자는 콜로이드성 나노-점토, 탄화규소, 뱀석, 콜로이드성 지르코니아, 콜로이드성 실리카, 알파-알루미나, 전이 알루미나, 세리아 (ceria), 세리아 지르코니아 혼합물, 알루미늄 티타네이트, 근청석, 멀라이트, 기타 알루미늄-실리케이트 및 그의 조합으로부터 유래된 입자를 포함할 수 있다. 이 강성화지 기관은 탑재 물질 또는 매트 및 하우스징과 함께 사용될 수 있다. 기관은 하우스징에 배열되고, 탑재 물질은 기관과 하우스징 사이에 위치하여 기관 조립체를 형성한다. 강성화지 기관은 필터 부재, 촉매 지지체 또는 두 가지 모두일 수 있다. 강성화지 기관은 바람직하게는 내연 기관 배기 시스템용으로 적합하다.

[0019] 강성화지 또는 지 기관은 바람직하게는 종이 또는 지 기관에 트래핑된 탄소, 종이, 지 기관 또는 두가지 모두의 노출된 표면 상의 잔류 탄소의 연소를 촉진하도록 마이크로파 가열하여 재생할 수 있다. 부분적으로라도 이 재생산성을 달성하기 위해, 기관에 포함된 적어도 일부의 세라믹 섬유는 산화 촉매 물질(들)로 적어도 부분적으로 코팅되거나 산화 촉매 물질(들)을 적어도 부분적으로 함유할 수 있다. 상기 섬유는 전형적으로 제지 방법동안 도입된다. 재생산성을 달성하기 위해, 세라믹 입자가 금속 탄화물 입자 (예를 들어, 탄화규소)를 강성화지가 마이크로파를 수용하도록 제조하기에 충분한 양으로 포함하는 것이 또한 바람직하다. 배기 가스 여과에 유용한 예시적인 강성화지 또는 지 기관에서, 내화성 세라믹 섬유는 세라믹 섬유를 함유하는 알루미늄을 포함하며, 세라믹 입자는 탄화규소 입자를 포함한다. 바람직하게는, 이 예시적인 종이 또는 지 기관은 또한, 규소를 포함한 산화물 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0020] 입경이 약 10 마이크로미터 미만인 세라믹 입자 약 80 중량% 이상 및 입경이 약 20 마이크로미터 미만인 세라믹 입자 약 95 중량% 이상과 함께, 강성화지 중 세라믹 입자의 평균 입경이 약 4 마이크로미터 미만인 것이 바람직할 수 있다. 평균 입경이 약 5 마이크로미터 이하인 세라믹 입자가 또한 바람직할 수 있다. 평균 입경이 약 6 마이크로미터 이하인 세라믹 입자가 또한 바람직할 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 강성화지 또는 지 기관 내의 내화성 세라믹 섬유는 다소 배향된다 (즉, 이들의 배향이 완전히 랜덤하지는 않음). 또한, 강성화지 내의 약 60% 초과 내화성 세라믹 섬유는 약 35° 이내에서 종이 면과 평행하게 정렬되는 것이 바람직할 수 있다. 추가로, 공극이 종이 면과 평행으로 접근 배열되면서, 렌즈형 또는 평면형 공극이 형성되거나 다르게는 종이 내에 존재하는 것이 바람직하다. 상기 렌즈형 또는 평면형 공극은 전형적으로 길이 약 50 내지 약 300 마이크로미터 및 높이 약 10 내지 약 50 마이크로미터의 장축을 갖는다. 바람직하게는, 세라믹 입자가 강성화지 기관 전체에 접촉 상을 형성하지 않을 수 있다 (즉, 입자들은 전형적으로 비접촉 상을 형성함). 전형적으로, 세라믹 입자는 또한 강성화지 내의 세라믹 섬유 상에 연속 코팅을 형성하지 않는다 (즉, 입자들은 전형적으로 불연속 코팅을 형성함).

[0022] 강성화지 기관은 월-플로우형 기관 또는 유통형 기관일 수 있다. 강성화지 및 강성화지 기관은 70% 초과와 다공도 및 약 80% 내지 95% 다공도도 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 포로시메트리 (porosymetry)로 측정된 바와 같은 약 10 내지 약 15 마이크로미터의 중앙 흐름 공극 직경과 함께, 강성화지 또는 지 기관은 다공도 약 80% 내지 약 95%를 나타낸다. 바람직하게는, 강성화지 또는 지 기관이 5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 2 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 1 중량% 미만의 낮은 유리 함량 (전형적으로 유리 입자)을 가질 수 있다. 또한 바람직하게는, 강성화지 기관이 2 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 낮은 알칼리 금속 함량을 가질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0023] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "그린 (green)"은 소성 또는 연소되지 않은, 즉 상당량 또는 전부의 유기 물질을 연소 제거하기에 충분한 온도에 노출되지 않은, 유기 물질 및 무기 섬유를 포함한 물품 또는 복합물을 나타낸다. 이러한 물품 또는 복합물의 예에는 본 발명의 세라믹 섬유-기재지 기관 및 기관 제조용 종이 포함된다.

[0024] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "유리 (glass)"는 일반적으로 고함량의 알칼리 금속 산화물을 갖는 금속 산화물 또는 금속 황화물 기재 물질을 나타내는데, 이들은 섬유-기재 기관 내의 인접한 세라믹 물질과 반응하여 과대한 그레인 (grain) 성장 및 상기 인접한 세라믹 물질의 취화 (embrittlement)를 일으키거나, 본 발명의 강성화 공정에서의 소성 또는 연소 단계동안 또는 배기 시스템에서 섬유-기재 기관을 사용하는 동안 용융된다. 상기 유리 물질에는 예를 들어 나트륨 및 칼륨 알루미늄-실리케이트, 알칼리 금속 보로-실리케이트, 알칼리 금속 아미노-보로-실리케이트 등의 넓은 군에 속하는 유리가 포함된다. 이 넓은 군에 속하는 상기 유리 중 일부는 상기 정의된 용어와 같은 유리가 아닐 수 있음을 주의해야 한다.

[0025] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "세라믹"은 유리 이외의 세라믹 물질을 나타낸다.

[0026] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "나노-점토"는 극미세관, 플레이크 또는 다른 입자 (여기서, 입자 중 하나 이상의 치수가 나노 범위임) 형태의 점토를 나타낸다. 하나 이상의 치수가 약 30 나노미터 미만, 바람직하게는 약 20 나노미터 미만인 나노-점토 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 나노-점토 입자의 1차 치수, 즉 가장 큰 치수는 약 50 나노미터 미만이다. 바람직하게는, 나노-점토 입자가 판 또는 플레이크 형태이다.

[0027] 본원에 사용되는 바와 같이, 세라믹 분산액 또는 졸은 액상 매질 중에 세라믹 입자 (예를 들어, 분말, 플레이크)가 가해지고 균일하게 분산된 액상 매질을 나타낸다.

[0028] 본원에 사용되는 바와 같이, 1차 분산액은 세라믹 성분 및 1종 이상의 침투제를 함유한 용액을 포함하는 분산액을 나타낸다. 1차 분산액은 적어도 제1 함침 용액에서 중합체 강화 그린 세라믹지 또는 종이 바디를 함침시키는데 사용된다.

[0029] 본원에 사용되는 바와 같이, 중형비는 물품의 길이 대 물품의 폭의 비를 나타낸다. 이와 관련하여, 길이 100 마이크로미터 및 폭 2 마이크로미터의 섬유는 중형비가 50으로 기재될 것이다.

[0030] 본원에 사용되는 바와 같이, 월-플로우형 섬유-기재지 기관은, 기관 (예를 들어, 미립자 필터)을 통과시키기 위해 배기 가스를 기관 벽을 통해 유동시키는 기관이다.

[0031] 본원에 사용되는 바와 같이, 유통형 섬유-기재지 기관은, 기관 (예를 들어, 촉매화 지지체)을 통과시키기 위해 배기 가스를 기관 벽 외부 표면에 접촉시키지만 벽을 통과시키지는 않는 기관이다.

[0032] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 다공성은 독립 기포 다공성에 대립하는 것으로서 연속 다공성을 나타낸다. 연속 다공성은 종이를 통하여 가스를 침투시키는 반면, 독립 기포 다공도는 그렇지 않으므로 종이에서 연속 다공성이 바람직하다.

[0033] 본 발명이 본 명세서에서 특이적 실시양태에 대해서 기재된다 하더라도, 본 발명의 정신에서 벗어나지 않는 한 다양하게 변형, 재배열 및 대체될 수 있음이 당업자들에게 용이하게 명백할 것이다. 본 발명의 범주는 따라서 본 명세서에 첨부되는 청구항 및 그의 등가물로만 제한된다.

[0034] 본 발명은 월-플로우형 (예를 들어, 여과형) 및(또는) 유통형 (예를 들어, 촉매화형) 용도에 사용될 수 있는 고강도 및 내구성있는 내화성 세라믹 섬유-기재지 기관을 제공한다. 본 발명의 섬유-기재지 기관은 전형적으로 하기 특징 중 하나 이상을 특징으로 한다: 저밀도, 고강도, 저후면압 (back pressure)(즉, 높은 퍼센트의 다공

도), 높은 트래핑 효율, 높은 열안정성 및 높은 화학물질 안정성. 여과 용도를 위하여, 본 발명의 섬유-기재지 기관은 70% 초과와 다공도 및 최대 약 80% 내지 95%의 다공도를 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 섬유-기재지 기관이, 예를 들어 약 5 중량 퍼센트 미만, 바람직하게는 약 2 중량 퍼센트 미만, 가장 바람직하게는 약 1 중량 퍼센트 미만의 저함량 유리 (전형적으로, 유리 입자)를 갖는다. 바람직하게는, 본 발명의 섬유-기재지 기관이, 예를 들어 약 2 중량% 미만, 바람직하게는 약 0.5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 0.25 중량% 미만의 저함량 알칼리 금속을 갖는다. 저함량 유리 및 저함량 알칼리 금속은 섬유-기재지 기관에 보다 양호한 화학물질 안정성 및 열안정성을 부여한다. 세라믹 섬유와 접촉한 유리의 열 사이클은 유리가 세라믹 섬유를 공격하게 하여, 세라믹 섬유의 강도를 손실하게 한다. 필터 부재 및(또는) 촉매 지지체로서 유용한 것 이외에, 본 발명은 또한 기관에 트래핑된 탄소 (예를 들어, 여과된 매연 입자) 또는 기관의 노출된 표면상의 잔류 탄소의 연소를 촉진하는데 사용되는, 예를 들어 마이크로파 가열 또는 직접 가열과 같은 재생산 기술과 상용될 수 있다.

[0035] 일반적으로, 본 발명에 따른 섬유-기재지 기관을 제조하는 방법의 한 실시양태는 "그린" 기관을 1회 이상 함침 용 분산액 또는 졸로 함침시킨 다음, 함침된 기관을 건조시키고 소성시키고 연소시켜 유기 결합제-함유 그린 세라믹 섬유-기재지 기관을 강성화하는 것을 포함한다. 건조, 소성 및 연소 단계는 단일 가열 사이클 또는 다중 가열 사이클을 사용하여 달성될 수 있다. 바람직한 경우, 일단 강성화된 기관으로 목적하는 강도를 얻는 데 필요한 만큼 상기 과정을 반복하여 생성된 강성화 섬유-기재지 기관을 더욱 강화시킬 수 있다.

[0036] 그린 세라믹 섬유-기재지 기관은 세라믹 섬유로부터 형성된다. 상기 종이는 종래의 제지 방법 및 기구를 사용하여 제조될 수 있다. 통상의 방법에서, 세라믹 섬유 및 다른 성분들의 수성 또는 용매 분산액을 용액 혼합기 또는 블렌더에서 제조한다. 다른 성분에는 무기 및(또는) 유기 결합제, 및 유기 섬유, 계면활성제, 점토, 소포제 및 다른 미립자 물질을 포함하는 임의의 물질이 포함된다. 혼합 동안 보통 섬유 파손이 발생하지만, 더 높은 인열 강도의 종이를 얻기 위해서는 과도한 섬유 파손은 피하는 것이 바람직하다. 이러한 측면에서, 종이 중 섬유의 총횡비가 약 50 이상 및 바람직하게는 약 100 이상인 것이 바람직하다. 섬유 파손의 정도, 및 그에 따른 섬유의 평균 총횡비는 혼합 시간 및 에너지, 섬유의 특성 (파쇄성 및 강도), 혼합 특징 (블레이드 형태, 크기, 속력) 및 펄프 혼합물의 점도에 따라서 변할 수 있다. 정확한 파라미터들은 실험적으로 측정되며, 이러한 방법은 제지 분야의 당업자에게 널리 공지되어 있다.

[0037] 한 실험 실시에서, 블렌더, 예컨대 웨어링(Waring) 블렌더 (미국 다이내믹스 코포레이션 (Dynamics Corporation), 미국 코네티컷주 뉴 하트포드 소재 (New Hartford, Connecticut))에 의해 펄프 슬러리를 30 내지 90초 동안 전단하여, 종이를 제조하기 전에 슬러리 중 세라믹 및 유기 섬유의 균일 혼합물을 제조한다. 유기 섬유 및 결합제, 예컨대 라텍스 결합제가 시트에 가요성 및 취급 강도를 부여하기 위해 포함되는 것이 바람직하다. 응고제를 슬러리에 첨가하여 유기 및(또는) 무기 결합제를 응고시키고, 유기 및(또는) 무기 결합제를 세라믹 및 유기 섬유에 부착시킨다. 응고 직후, 슬러리를 미세 스크린 또는 펄트상에 습한 상태로 방치한다. 예를 들어, 가압 또는 진공상태로 물 또는 용매를 제거하여 얇은 섬유 및 결합제의 시트가 남게 한다. 이어서 가압 종이를 예를 들어, 약 50 내지 150 °C의 오븐에서 건조시키고, 추가의 공정을 위해 중합체 강화 그린 세라믹지 시트를 롤로 감는다.

[0038] 중합체 강화 그린 세라믹지 시트의 중량은 바람직하게는 약 125 g/m² 내지 175 g/m² 범위이고, 두께는 약 0.75 mm 내지 약 1.1 mm 범위이다. 바람직하게는, 종이의 인장 강도는 또한 약 1500 kPa 이상이고, 연소 후에 다공도는 통상적으로 70%를 초과하고, 최대 약 80% 내지 약 95% 범위일 수 있으며, 평균 유동 공극 직경은 포로시메트리로 측정하여 약 10 내지 약 15 마이크로미터 범위이다.

[0039] 바람직하게는, 본 발명의 세라믹 섬유는 짧은 시간동안 1200 °C의 온도로 가열한 후에 실질적으로 성능에 변화 없이 유지되도록 내화성 물질로 만들어진다. 슬러리 중에 포함되는 세라믹 섬유의 양은 슬러리 중 고체의 약 50 중량% 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 70 중량% 내지 약 80 중량% 범위가 바람직할 수 있다. 세라믹 섬유의 직경은 약 1 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터 범위가 바람직할 수 있다. 직경은 약 2 마이크로미터 내지 약 8 마이크로미터 범위가 바람직하다. 세라믹 섬유의 길이는 다양할 수 있으나, 일반적으로는 직경에 대한 길이의 비가 약 100을 초과하는 것이 인열 강도가 높은 종이를 제조하기 위해서 바람직하다. 상이한 길이 및 직경의 세라믹 섬유, 및 조성물이 이롭게 블렌드되어 강도가 높고 균일한 종이를 또한 제조할 수 있다.

[0040] 적합한 세라믹 섬유는 내화성 물질, 예를 들어 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물 또는 이들의 조합을 사용하여 형성할 수 있다. 세라믹 섬유가 적어도, 바람직하게는 대부분 또는 완전하게, 알루미늄, 알루미늄-실리카, 알루미늄-보리아-실리카, 실리카, 지르코니아, 지르코니아-실리카, 티타니아, 티타니아-실리카, 희토류 산

화물 및 이들의 조합을 포함하는 금속 산화물로부터 형성된 섬유를 포함하는 것이 바람직하다. 세라믹 섬유의 적어도 일부 또는 전부가 산화 촉매 물질로 적어도 부분적으로 코팅되거나 산화 촉매 물질을 적어도 부분적으로 함유하는 슬러리 중에 포함되는 것이 바람직할 수도 있다. 또한, 섬유가 종이 형태로 된 후에 이러한 촉매 물질로 세라믹 섬유를 적어도 부분적으로 코팅하는 것이 바람직할 수 있다. 종이 중 세라믹 섬유는 또한 촉매 물질(들)을 포함할 수 있다. 이러한 촉매 물질에는 예를 들어, 세리아; 세리아-지르코니아; 제1 전이금속계 산화물; 페로브스카이트 (perovskites), 예컨대 티타네이트 및 희토류 코발트 또는 산화망간; 및 디젤 매연의 산화를 위한 활성 산화 촉매로 공지된 다른 물질이 포함될 수 있다.

[0041] 유기 물질, 예컨대, 유기 섬유는 바람직하게는 세라믹지 제조에 사용되는 슬러리 중에 포함된다. 적합한 유기 섬유에는 예를 들어, 아크릴, 레이온, 셀룰로스, 폴리에스테르, 나일론, 케블라(Kevlar; 등록상표) 및 이들의 조합으로부터 형성된 것들이 포함될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 셀룰로스 섬유 및(또는) 피브릴화 합성 유기 섬유는 슬러리 중 고체의 약 10 중량% 내지 약 15 중량% 범위의 합쳐진 총량으로 포함된다. 셀룰로스 섬유에는, 예를 들어 길이가 긴 북부 침엽수 섬유 또는 합성 셀룰로스 섬유가 포함된다. 피브릴화 유기 섬유에는 예를 들어, 피브릴화 케블라 (등록상표) 섬유 (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE) 및 피브릴화 폴리올레핀 섬유, 예컨대 피브렐(Fybrel)(Mitsui Chemicals America, Incorporated, Purchase, NY)이 포함된다. 셀룰로스 섬유는 수소 결합이 가능하며, 이러한 섬유의 첨가는 제지 기계상에서 형성시 그린지의 습윤 웹 강도를 향상시킬 수 있다. 피브릴화 섬유, 바람직하게는 직경이 세라믹 섬유와 유사한 섬유는 종이에 기계적 일체성을 추가로 제공한다. 피브릴화 섬유는 통상적으로 꼬인 구조를 갖는다. 피브릴화 섬유의 꼬인 구조는 피브릴화 섬유가 세라믹 섬유와 기계적으로 얽혀 절단 또는 인열에 대한 종이의 내성을 현저하게 증가시키는 것으로 생각된다. 피브릴화 섬유의 사용에서 얻어진 추가의 구조적 일체성은 섬유지의 일체성을 유지하면서 종이가 접히거나 주름잡히도록 할 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 케블라 (등록상표)의 내고온성은 고온에서 종이의 일체성이 유지되도록 할 수 있으며, 이는 추가의 무기 결합체의 경화를 가능하게 할 수 있다.

[0042] 그린 세라믹지는 유기 결합제를 포함하여 그린지에 가요성 및 취급 강도를 부여할 수 있다. 유기 결합제는 라텍스, 열가소성 섬유 또는 이들의 조합일 수 있다. 그러나, 라텍스 결합제 물질이 바람직하다. 바람직하게는, 열가소성 라텍스 결합제가 슬러리의 고체 함량의 약 2 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 양으로 세라믹 섬유 슬러리에 첨가된다. 적합한 유기 결합제에는 유리 전이 온도가 보통의 상온 초과, 예를 들어 약 20 °C인 중합체로 구성되는 것이 포함된다. 유기 결합제는 그린 세라믹 섬유지에 열가소성 정도의 특성을 부여한다. 이러한 열가소성은 그린지에 파손없이, 주름, 굴곡 및 굽힘을 편리하게 형성 (예를 들어, 열형성)하고, 형성후에는 물품의 형태를 유지하는 것이 바람직하다. 열가소성 유기 결합제 물질에는 아크릴, 스티렌-부타디엔, 부타디엔, 폴리비닐클로라이드, 아크릴로니트릴-부타디엔 및 폴리비닐아세테이트가 포함된다. 아크릴계 결합제 물질은 과량의 유해한 부산물을 생성시키지 않고 연소되는 능력에 있어서 바람직하다. 적합한 라텍스 물질은 공급자, 예컨대 비.에프. 굿리치 (B. F. Goodrich; 미국 오하이오주 클리블랜드 소재 (Cleveland, OH))로부터 하이카 (HYCAR) 상표명으로 시판된다.

[0043] 그린지는 그린 세라믹 섬유-기재지 기관으로 형성되기 전에 무기 결합제 물질, 예컨대 세라믹 전구체, 세라믹 입자 (예를 들어, 분말, 섬유 세그먼트, 플레이크, 등) 또는 둘다로 함침될 수 있다. 종이를 무기 결합제 물질 (예를 들어, 함침 졸)로 제조된 용액에 침지시키고(시키거나) 초음파 함침을 사용하여 무기 결합제 물질을 매립 시킴으로써 무기 결합제 물질을 종이에 첨가할 수 있다. 종이가 상기 용액에 침지되면, 이후에 종이를 건조시킨다. 상기 건조 방법은 용액 침지법 외에 또는 그 대신에 초음파 함침이 사용되는 경우에 부분적으로 또는 완전히 생략될 수 있다. 일단 무기 결합제 물질이 종이에 존재하면, 졸 함침지인 것과 같이 초음파로 함침된 종이를 추가 가공할 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 용액 침지법과 초음파 함침법의 조합이 사용될 수 있는 것으로 생각된다. 무기 결합제 물질을 그린지 전체에 도포하기 전에 및(또는) 후에, 이하에서 논의하는 바와 같은 이유로 인해 추가의 무기 결합제 물질이 그린지에 패턴으로 도포될 수 있다. 별법으로, 무기 결합제 물질을 그린지 전체에 도포하는 것 대신에 그린지에 패턴으로 도포하는 것도 바람직할 수 있다.

[0044] 함침법 대신에 또는 그 외에, 세라믹지에 추가의 강도를 제공하고(하거나) 종이의 공극 구조를 변화시키기 위해서 무기 결합제 물질, 예컨대 세라믹 전구체, 세라믹 입자 (예를 들어, 분말, 섬유 세그먼트, 플레이크 등) 또는 둘다가 종이 슬러리에 포함될 수 있다. 일반적으로, 세라믹 전구체는 연소 이후에 고온 세라믹을 형성할 물질이다. 적합한 세라믹 전구체에는 예를 들어, 금속 옥시히드록시드, 저용해성 금속 염 및 알칼리 금속 함량이 적은 저 용해성 금속 착물이 포함된다. 적합한 세라믹 입자에는 예를 들어, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 붕소화물 및 금속 탄화물의 분말이 포함된다. 적합할 수 있는 세라믹 전구체의 대표적인 예에는 범석 (알루미늄 옥시-히드록시드), 수화 점토, 알루미늄 삼수화물, 철 옥시-히드록시드, 및 옥살레이트 착물, 예컨대 칼슘

옥살레이트, 마그네슘 옥살레이트, 구리 옥살레이트 및 희토류 옥살레이트가 포함된다. 적합할 수 있는 세라믹 입자의 대표적인 예에는 알루미늄, 알루미늄-실리케이트, 탄화규소, 질화규소, 실리카, 질화티탄, 붕소화티탄, 질화붕소, 지르코니아, 세리아, 산화철, 마그네시아, 희토류 산화물 및 알루미늄이트, 바륨 알루미늄이트, 칼슘 알루미늄이트, 지르코늄 포스페이트, 및 희토류 포스페이트의 분말이 포함된다. 상기 특정 첨가제를 사용하여 생성된 세라믹 섬유-기재지 기관에 촉매적 활성 또는 마이크로파 수용성을 도입할 수 있다. 예를 들어, 금속 탄화물 (예를 들어, 탄화규소)을 사용하여 마이크로파 수용성을 도입할 수 있다. 또한, 예를 들어 세리아-지르코니아 합금 및 산화철을 사용하여 촉매적 활성을 도입할 수 있다. 과량의 상기 첨가제는 그린 세라믹 섬유지의 인장 강도 및 가요성을 감소시켜, 그린 세라믹지의 고속 권취 및 주름화를 어렵게 만든다. 또한, 과량의 상기 첨가제는 세라믹지의 다공성 및(또는) 평균 공극 크기를 감소시킴으로써, 강성화된 세라믹 섬유-기재지 기관의 여과능을 낮출 수 있다. 일반적으로, 상기 세라믹 전구체 및 세라믹 입자가 종이 슬러리 중 세라믹 고체의 약 30 중량% 이하, 가능하게는 약 40 중량% 이하의 양으로 첨가될 수 있는 것으로 생각된다.

[0045] 화학 약품을 첨가하여 유기 결합체의 응고를 유도하고, 슬러리 중의 섬유 및 입자에 유기 결합체를 부착시키는 것이 바람직할 수 있다. 라텍스 물질이 유기 결합체로 사용되는 경우, 화학 약품을 첨가하여 라텍스 결합체의 응고를 유도하고, 라텍스 물질을 슬러리 중 섬유 및 입자에 부착시키는 것이 바람직하다. 예를 들어, 라텍스 결합체인 암모늄 알루미늄 술페이트가 화학 응고제로 사용될 수 있다. 암모늄 알루미늄 술페이트는 슬러리의 pH를 낮추며, 음이온성 입자 현탁액을 불안정화시키는 다음이온성 금속 착물을 제공한다. 유용할 수 있는 다른 화학 응고제에는 다양이온성 착물, 음이온성 및 양이온성 중합체, 및 용액 중에서 다핵 양이온성 종을 형성하는 것으로 공지된 다른 금속 염 또는 착물이 포함된다.

[0046] 그린 세라믹지는 통상의 공정에 의해 그린 세라믹 섬유-기재지 기관, 또는 다른 3차원의 중합체 강화 그린 세라믹 섬유 바디에 형성될 수 있다. 상기 공정에는 예를 들어, 주름화, 물결화, 롤링, 적층화, 적재화 및 이들의 조합이 포함될 수 있다. 이전의 세라믹 섬유-기재 필터 기관 및 이들의 제조 방법에 관한 예는 미국 특허 제 3,112,184호, 동 제3,899,555호, 동 제4,608,361호, 동 제4,652,286호, 동 제4,718,926호, 동 제5,194,078호 및 동 제5,322,537호를 참조한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 중합체 강화 그린 세라믹 섬유지의 시트는 그린 세라믹지의 폭에 걸쳐, 주름잡혀 균일하게 배치된 평행한 굴곡 또는 굽힘을 갖는 굴곡지 시트를 형성한다. 상기 굴곡지 시트는 폭이 유사한 제2의 평면 중합체 강화 그린 세라믹 섬유지 시트로 적층되어 다수의 균일하게 배치된 관형 채널 또는 경로를 한정하는 채널화된 종이 적층물을 형성한다. 관형 채널은 굴곡지 시트의 교차 굴곡과 평면지 시트와의 교차에 의해 형성된다. 관형 채널은 채널화된 종이 적층물의 폭을 연장한다. 관형 채널은 삼각형, 반원형 또는 임의의 다른 바람직한 형태일 수 있다. 바람직한 관형 채널은 둥근 코너가 있는 정삼각형 횡단면을 갖는다. 이러한 형태가 기관의 노출 표면적 (즉, 관형 채널의 내부 표면적)을 최대로 하면서 채널화 종이 적층물에서 최대 결합을 가능하게 하는 것으로 생각된다.

[0047] 적층시, 무기 접착제 또는 혼합된 무기/유기 접착제가 굴곡의 정점 또는 마루, 또는 2개의 세라믹지 시트 사이의 다른 접촉부에 도포되어 평면 시트와 굴곡 시트의 결합 강도를 증가시킬 수 있다. 고점도의, 세라믹 입자 (예를 들어, 분말, 섬유 세그먼트, 플레이크 등)의 높은 고체 현탁액, 예를 들어, 알루미늄, 탄화규소 또는 유사 입자의 현탁액이 적합할 수 있다. 유기 접착제 성분, 예컨대 라텍스, 비닐 또는 전분 기재 접착제가 첨가되어 세라믹 입자 접착제의 접착성 및 접착 특성을 증가시킬 수 있다. 섬유-기재지 기관의 건조, 소성 및 연소 후에, 접착제의 무기 성분이 잔류하여 종이의 적층 시트가 서로 결합하도록 작용한다.

[0048] 그 다음 섬유-기재지 기관, 또는 다른 중합체 강화 그린 세라믹 섬유 바디를 제공하도록 채널화 종이 적층물이 3차원 물품으로 형성된다. 채널화 종이 적층물은 층상을 이루거나 적재되어 적층물에 평행하게 연장된 관형 채널을 갖는 구조물을 형성한다. 채널화 종이 적층물의 형성에서, 무기 접착제 또는 혼합된 무기/유기 접착제가 각 채널화 종이 적층물 채널의 정점 또는 마루, 또는 인접한 적층물 사이의 다른 접촉면에 도포되어 적층물 간의 결합 강도를 증가시킬 수 있다. 이러한 구조물의 전체 형태는 바람직한 임의의 3차원 형태 (예를 들어, 입방형, 각뿔형, 원뿔형 등)일 수 있다. 마찬가지로, 이러한 구조물의 횡단면도 임의의 바람직한 형태 (예를 들어, 사각형, 직사각형, 타원형, 사다리꼴, 원형 등)일 수 있다. 섬유-기재지 기관을 조립하는데 사용되는 종이 적층물 및 시트의 형태 및 배향은 목적하는 형태가 되도록 선택할 수 있다.

[0049] 도 1 및 3을 참고로 하여, 본 발명의 섬유-기재지 월-플로우형 (즉, 필터) 또는 유통형 기관 (10)의 바람직한 구조는 채널화 종이 적층물 (12)가 자체에서 또는 심축에서 감겨 어느 정도는 또는 실질적으로는 원형 또는 타원체 횡단면 및 일반적으로 횡단면에 수직인 길이 또는 세로 방향을 갖는 원통형 형태를 제공하는 것이다. 최종 그린 세라믹 섬유 바디 (10)은 교차 평면지 시트 (14) 및 굴곡지 시트 (16)을 갖는 나선형으로 감긴 부재가 바람직하다. 이러한 원형 또는 타원형 형태의 바디 (10)은 좀더 각진 형태 (예를 들어, 입방형 등)와

비교하여, 통상의 금속 하우징 또는 슬리브 (17)에서 적합한 탐재 물질 또는 매트 (18)을 사용하여 비교적 쉽게 제조 및 탐재될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 본 발명은 상기와 같이 제한하려는 것이 아니며, 좀더 각진 형태의 기관 바디를 포함할 수 있다. 그 다음, 생성된 필터 (19)는 기관 (10)을 사용하여 연소 장치, 예컨대 내연 기관 (예를 들어, 자동차 엔진, 발전기 등), 발전소, 소각로 등의 배기 시스템에 부착될 수 있다. 그런 채널화 종이 적층물 (12)의 권취 동안, 그런지 표면과의 접촉은 적층물 (12)의 인접한 권취물 사이의 결합을 어느 정도 형성할 수 있다. 바람직하게는, 권취 동안에 및 이후에 결합을 강화시키거나 적층물 (12)의 인접한 덮개 사이에 결합을 형성하기 위해서, 무기 또는 혼합된 유기/무기 접착제를 적층물 (12)의 평면측, 적층물 (12)의 굴곡면 또는 양면 모두에 도포한다.

[0050] 섬유-기재지 기관 (10) 또는 다른 중합체 강화 그런 세라믹 섬유 바디의 구조물에서 사용되는 임의의 접착제는, 소성 및 연소에 의해 유기 성분이 제거된 후에 세라믹 섬유지의 인접한 표면 사이에서 접착제로서 계속 작용하는 무기 성분을 갖는 것이 바람직하다. 무기 성분은 콜로이드성 알루미늄 또는 다른 내화성 세라믹 물질의 고점도의 높은 고체 현탁액이 바람직하다. 또한, 접착제는 유기 접착 성분, 예컨대 라텍스, 비닐 또는 전분 중합체를 포함할 수도 있다. 유기 접착제 성분이 채널화 종이 적층물 (12)에서 및 세라믹 섬유 바디 (10)의 최종 구조물에서 세라믹 섬유지의 인접한 표면의 표면 점착성 및 접착성을 증가시키는데 이롭게 사용될 수 있다.

[0051] 도 2 및 3을 참고로 하여, 본 발명에 따른 월-플로우형 섬유-기재지 기관 (10)의 한 실시양태에서, 월-플로우형 기관 (10)에서 인접한 관형 채널 (26)의 교차 말단 (24)가 플러그 (27)로 각각 둘러싸여 배기 기체가 예를 들어 여과 작업 동안 종이 벽을 통해 유동되도록 한다. 따라서, 각 채널 (26)은 개방 말단 및 폐쇄 말단 (24)를 갖는다. 상기 채널 (26)의 각 말단 (24)는 채널화 종이 적층물 (12)의 권취 전에 또는 권취 동안에 가장 쉽게 폐쇄되어 그런 기관 (10)을 형성할 수 있다. 플러그는 압출하거나 다르게는 플러그 전구체 물질을 그런 적층물 (12)의 가장자리를 따라 채널 (26)에 도포하고, 코팅하거나 다르게는 플러그 전구체 물질을 그런 적층물 (12)의 반대편 가장자리를 따라 도포하여, 적층물 (12)의 반대편 가장자리에 인접한 영역에서의 개방 굴곡을 채움으로써 달성될 수 있다. 도포된 플러그 전구체 물질의 깊이 또는 폭 (즉, 플러그의 깊이)는 생성된 플러그 (27)이 배기 가스가 최종 기관 (10)의 종이 벽을 통해 유동하면서 발생하는 후면압을 견딜 수 있기에 충분해야 한다. 플러그 (27)의 최소로 허용가능한 깊이는 예를 들어 선택된 플러그 물질의 강도 및 특정 용도동안 축적되는 후면압과 같은 인자들에 따라 달라질 것이다. 일반적으로, 플러그 (27)의 깊이는 약 0.5 cm 이상 내지 약 3 cm 미만이 바람직할 수 있다.

[0052] 적합한 플러그 전구체 물질은 세라믹 물질 및 유기 중합체를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 플러그 전구체 조성물은 세라믹 물질, 세라믹 전구체 물질 및 유기 중합체를 포함할 수 있다. 유기 중합체는 그런 플러그가 그런 섬유-기재지 기관으로 가공될 수 있도록 플러그 전구체 물질의 그런 세라믹지로의 접착을 돕고, 그런 플러그의 강도를 증가시킨다. 유용한 유기 중합체에는 유기 라텍스 물질, 유기 중합체 용액, 고체 유기 입자, 유기 섬유 및 중합성 유기 분자 또는 이들의 조합이 포함될 수 있다. 세라믹 물질 및 세라믹 전구체 물질은 예를 들어, 입자 (예를 들어, 분말, 섬유 세그먼트, 플레이크 등), 염, 염 용액, 콜로이드 및 이들의 조합을 포함하는 임의의 적합한 형태일 수 있다. 적합한 세라믹 물질은 금속 산화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 인산염 및 금속 옥시-질화물을 포함할 수 있다. 적합한 세라믹 전구체 물질은 금속 히드록시드, 금속 옥시-히드록시드, 금속 염, 금속 착물, 금속 염 용액 및 금속 착물 용액을 포함할 수 있다. 디젤 매연 산화용 촉매로서 활성인 산화물 물질, 예컨대 산화세륨, 및 전이 금속을 포함하는 세라믹 물질이 또한 플러그 조성물에 포함될 수 있다. 세라믹 섬유가 플러그 물질에 포함되어 플러그 강화를 제공할 수 있다. 플러그 물질이 열 공정 (예를 들어, 연소) 동안 수축되어 무기 결합제 물질로 함침된 세라믹 섬유지의 수축 (열 공정동안 발생함)과 일치하거나 근접하도록 선택된 플러그 물질이 바람직하다. 이러한 방식으로, 플러그 물질은 상기 공정동안 및 최종 사용에서 인접한 세라믹 섬유지로 단단히 밀봉된 채로 유지될 수 있다.

[0053] 일반적으로, 플러그 전구체 물질의 세라믹 함량이 높은 것, 예를 들어 플러그 전구체 물질 중 총 세라믹 고체의 약 20 중량%를 초과하는 것이 바람직할 수 있다. 도포된 플러그 전구체 물질의 점도는 그런 플러그 전구체 물질이 그런 채널화 종이 적층물에 용이하게 도포 (예를 들어, 압출 및 코팅)되도록 충분히 낮으나, 적층물에 도포된 후에 플러그 물질의 과량의 적하 또는 늘어짐을 피하기에 충분히 높은 것도 바람직할 수 있다. 진단-약화 점도를 나타내는 플러그 전구체 물질이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 이러한 진단-약화 점도 작용은 플러그 전구체 물질내에 티소트로픽성 분산액을 포함시켜서 달성될 수 있다. 이러한 유형의 작용을 얻기위한 다른 기술이 또한 액체 페인트 분야에서 발견될 수 있다.

[0054] 무기 결합제 물질이 그런 세라믹 입자 풍부 종이 (44)에 강화 및 강도를 가하는 패턴 (42) 형태로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 무기 결합제 물질은 본원에서 종이의 함침에 적합한 것으로 기재한 임의의 세라

믹 물질을 포함할 수 있고, 바람직한 경우 침투체를 또한 포함할 수 있다. 패턴이 연속적이거나 적어도 반연속적인 것이 바람직하다. 강화 패턴 (42)가 종이 (44)의 총 표면적, 1개 이상의 선택면 또는 둘다 (즉, 1개 이상의 선택면에서 고농도의 패턴)에 걸쳐 형성될 수 있다. 이러한 선택면에는 예를 들어, 주름진 종이 평면 시트지와 접촉하는 영역 전부 또는 일부가 포함될 수 있다. 기관의 종이층 사이의 결합이 너무 약해서 예를 들어 엔진 배기에 의해 발생하는 압력을 견딜 수 없는 경우에는, 세라믹 섬유-기재지 기관의 구획이 기관의 나머지 부분에 텔레스코핑되고 (telescope) 이로부터 세로로 연장 (즉, 이탈 (push-out))될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 강화 패턴 (42)는 예를 들어, 끼워지거나 이탈되기 쉬운 종이층 사이의 영역에만 적용될 수 있다.

[0055] 강화 패턴 (42)는 (i) 정사각형, 직사각형, 다이아몬드형 (도 11a 참조) 또는 원형 구멍 (도 11b 참조)을 갖는 크로스-해치, (ii) 공간이 떨어진 수평선, 수직선 또는 대각선 (도 11c 참조), 또는 (iii) 임의의 다른 바람직한 패턴일 수 있다. 도 11c의 선은 예를 들어 인접한 말단에서 서로 연결되어 연속선을 형성하는 것이 바람직하다. 종이가 여과 목적으로 사용되는 경우, 여과를 목적으로 이러한 패턴을 사용함으로써 크로스-해치내에 위치한 종이의 면적에서 고도의 다공도를 갖는 충분한 종이 면적이 유지되면서 종이의 강도 및 내구성을 더욱 크게 할 수 있는 것으로 생각된다. 여과 또는 비여과 용도에 있어서, 이러한 패턴을 사용하는 것이 또한 충분한 강도 및 내구성을 갖는 종이의 제조에 필요한 무기 결합체 물질의 양을 최소화할 수 있는 것으로 생각된다. 패턴은 임의의 적합한 방법을 사용하여 적용될 수 있다. 스크린, 석판술 또는 플렉소그래피 프рин팅과 같은 프린팅 작업 또는 그라비아 코팅이 사용될 수 있는 것으로 생각된다. 적용된 후에, 패턴을 건조시키고 무기 결합체 물질을 배치하기에 충분한 온도이나 그린지에서 유기 결합체가 완전하게 또는 실질적으로 분해되지 않는 온도로 가열한다. 패턴은 종이에 적용된 후에 및 종이 물로 감긴 후에 즉시 건조될 수 있다. 패턴이 건조 및 가열될 때 패턴화 그린지가 뻗뻗해질 수 있는 것으로 생각된다. 따라서, 종이를 건조 및 가열하여 무기 결합체 물질을 고정화하기 전에 먼저 패턴화 그린지의 시트를 기관에 주름화하고 롤링하는 것이 필요할 수 있다. 그린지를 횡단하는 (즉, 주름에 평행하거나 시트의 세로축에 수직인) 평행선의 패턴을 사용하여, 시트를 기관에 주름화 및 롤링하기 전에 패턴화 종이 시트를 건조 및 가열하여 무기 결합체 물질을 고정할 수 있는 것으로 생각된다.

[0056] 패턴화 그린지의 주름화 및 평면 시트가 서로 결합된 경우, 시트 사이의 결합의 특정 표면적율은 시트의 겹쳐진 강화 패턴으로부터 형성된다. 이러한 겹침 강화 패턴사이, 또는 심지어 패턴화 및 비패턴화 영역사이의 결합이 종이 시트의 겹쳐진 비패턴화 영역 사이의 결합보다 더 강력할 수 있는 것으로 여겨지는데, 이는 패턴화 영역의 섬유가 서로 더욱 단단하게 유지되거나 결합되기 때문이다.

[0057] 예를 들어, 마이크로파 수용체 물질 (예를 들어, 탄화규소 및 자성 물질, 예컨대 바륨 페라이트, 희토류 함유 자성 물질, 및 자철광) 및(또는) 전기 유도성 물질 (예를 들어, 탄화규소, 순수한 및 합금 금속성 물질)을 포함하거나 또는 이들로 이루어지고, 생성된 패턴이 기관에서 가열 또는 재생 부재로서 유용한 패턴을 제조하는 것이 바람직할 수 있다.

[0058] 그린 섬유-기재지 기관이 본 발명에 따른 함침용 분산액을 통해 세라믹 성분을 포함하는 무기 결합체 물질로 함침된 것이 바람직하다. 이러한 무기 결합체 물질이 부재하는 경우, 그린 섬유-기재지 기관의 소성 및 연소는 배기 시스템 용도로 사용할 수 없는 비교적 약하고 깨지기 쉬운 세라믹 섬유-기재지 기관을 형성할 것이다. 또한, 기관의 강도는 제지 공정에서 1종 이상의 무기 결합체 물질, 예컨대 콜로이드성 점토, 콜로이드성 나노-점토, 뱀석, 콜로이드성 지르코니아 및 콜로이드성 실리카를 슬러리에 도입함으로써 향상될 수 있다. 그러나, 이러한 접근법을 단독으로 사용하는 데는 제한이 따른다. 일반적으로, 고강도는 과량의 무기 결합체 물질을 그린 세라믹 섬유지에 도입한 후에만 이러한 기술을 이용하여 얻을 수 있다. 월-플로우형 섬유-기재지 기관에 있어서, 이러한 과량의 무기 결합체 물질은 기관 벽의 투과도를 허용되지 않을 정도로 낮추고 (즉, 월-플로우형 기관 후면압을 허용되지 않을 정도로 증가시킴) 생성된 세라믹 섬유-기재지 기관의 균질성을 허용되지 않을 정도로 낮출 수 있다.

[0059] 선행 기술의 결점 (즉, 저강도, 및 낮은 기계적, 화학적 및 열적 내구성)은 본 발명의 강성화 공정에 의해 극복될 수 있다. 본 발명에 따른 강성화 공정 중 하나는 그린 섬유-기재지 기관을 세라믹 성분, 및 바람직하게는 1종 이상의 침투체를 함유하는 제1 분산액으로 함침시키는 것을 포함한다. 상당량의 유기 결합체 물질을 함유하는 그린 섬유-기재지 기관을 함침시키는 경우에는 침투체가 필요한 것으로 나타났다. 제1 분산액의 세라믹 성분은 세라믹 전구체 물질, 세라믹 물질 또는 이들의 혼합물이다. 침투체는 함침용 분산액과 그린 섬유-기재지 기관 표면 (즉, 적어도 섬유와 유기 결합체에 의해 형성된 표면) 사이의 계면 에너지를 충분히 감소시켜, 함침용 분산액 중에서 세라믹 성분의 상당한 응집 또는 입자 분리 (예를 들어, 상분리) 없이 (즉, 흡수된 함침용 분산액 중 세라믹 성분의 실질적인 균질성을 가짐), 함침용 분산액이 그린 기관을 적시고 종이 형성 그린 기관으

로 흡수되도록 하는 유기 분자 또는 중합체를 포함한다. 예를 들어, 침투제가 음이온성 계면활성제인 경우, 침투제가 적어도 유기 결합체 상에 흡착되어 유기 결합체의 표면을 음이온성이 되도록 하고, 그에 따라 함침용 분산액과의 계면 에너지를 감소시키는 것으로 생각된다.

[0060] 본 발명에 따른 강성화 공정 중 하나에서, 바람직하게는 모든 기관을 담그기에 충분한 양의 제1 분산액에 기관을 가라앉혀 그린 섬유-기재지 기관을 1차 줄과 충분히 접촉시킨다. 또한, 그린 기관에 흡수되도록 제1 분산액을 분무, 방사 또는 다른게는 접촉시키는 것이 가능할 수도 있다. 상기 함침 단계동안, 본 발명의 제1 분산액은 그린 섬유-기재지 기관의 공극을 침투하여, 세라믹 성분을 기관의 중합체 강성화 그린 세라믹 섬유 바다로 운반한다. 그 다음, 생성된 분산액 함침 그린 기관을 건조, 소성 및 연소시켜 먼저 강성화 기관을 제조한다. 건조, 소성 및 연소 후에, 함침된 세라믹 성분의 대부분 또는 거의 모두 (즉, 최대 약 90% 이상)가 공극에 잔류하고, 세라믹 섬유에 화학적으로 결합하여 상기 초기 강성화 기관에 강도를 부여한다. 기관의 함침, 건조, 소성 및 연소 단계가 강성화 공정을 의미한다.

[0061] 강성화 공정은 섬유-기재지 기관의 바다에 세라믹 성분 물질을 순차적으로 침착시키기 위해서 반복될 수 있다. 상기 방법에서, 섬유-기재지 기관이 특정 기관 용도 (예를 들어, 디젤 엔진 배기 시스템을 위한 배기 필터 또는 촉매 컨버터) 또는 다른게는 바람직한 용도를 위해 필요한 정도로 강화될 수 있다. 본 발명의 섬유-기재지 기관의 바람직한 강성화 정도는 유리 및(또는) 큰 무기 결합체 입자를 함유하는 함침용 분산액으로 얻을 수 있으나, 본 발명은 유리 또는 큰 무기 결합체 입자의 사용없이 바람직한 강성화 정도를 달성할 수 있다 (바람직함).

[0062] 각 강성화 공정은 세라믹 섬유 사이 및 세라믹 섬유층 사이에 결합을 생성하여 좀더 단단하고 내구성있는 섬유-기재지 기관을 제공한다. 초기 강성화 공정후에 사용되는 제2 함침용 분산액에 침투제를 사용하는 것이 불필요한 것으로 밝혀졌다. 초기 연소후에, 그린 기관 중 유기 결합체를 연소 제거하여, 다음 분산액이 기관을 더 용이하게 함침시키도록 한다. 일반적으로, 강성화 공정을 반복함에 따라, 섬유-기재지 기관은 좀더 강성화되고 다공성이 덜해진다. 섬유-기재지 기관은 기관이 강성화 공정에 노출되는 횟수를 제한함으로써 비교적 높은 다공도를 유지하면서 비교적 높은 강도 및 내구성을 달성할 수 있다. 어떤 점에 있어서, 예컨대 기관의 다공도가 매우 낮게 떨어져 함침용 분산액이 더 이상 기관의 종이 벽을 투과할 수 없는 경우, 강성화 공정에 대한 추가의 노출이 충분하게 이로운 효과를 갖지 않을 것이다. 유통형 기관에 있어서, 기관의 다공도가 낮거나 다공도가 없는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 초기 강성화 공정 후에 사용되는 함침용 분산액은 추가의 침투 특성을 갖는 분산액의 필요에 따라서 침투제를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.

[0063] 분산액에 의한 섬유-기재지 기관의 함침은 바람직하게는 전체 섬유-기재지 기관이 균질하게 함침되도록 수행된다. 함침용 분산액 성분의 물리적 분리가 섬유-기재지 기관에서 분산액의 함침동안 일어날 수 있는 것으로 밝혀졌다. 상기 물리적 분리는 섬유-기재지 기관의 표면을 적어도 함침용 분산액이 기관의 바다로 및 바다를 통해 위킹하는 속도만큼 빠르게 함침용 분산액에 노출시켜서 (즉, 예를 들어, 침지, 분무 등에 의해 접촉시킴) 피하거나 적어도 최소화할 수 있다. 이는 기관 표면의 이전 처리 여부와 무관하다. 상기 물리적 분리를 피하거나 적어도 최소화하기 위해서, 기관 표면의 함침용 분산액으로의 노출 속도가 함침용 분산액이 기관의 바다로 및 바다를 통해 위킹하는 속도보다 더 빠른 것이 바람직하다. 섬유-기재지 기관의 바다가 공기의 트랩핑없이 초 당 약 0.25 cm의 침지 깊이보다 더 큰 속도로 함침용 분산액에 침지되는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 적어도 상기 속도에서, 노출 속도는 통상적으로 위킹 속도만큼 빠르거나 더 빠른 채로 유지되는 것으로 밝혀졌다. 또한, 함침용 분산액에 침투제를 사용하는 것은 섬유-기재지 기관의 균질 함침을 가속화할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한, 공기의 트랩핑없이 함침용 분산액이 관형 채널을 통과해 섬유-기재지 기관으로 유동하는 속도를 최소화하도록 함침을 수행하는 것이 바람직하다. 이를 고려하면, 월-플로우형 기관을 폐쇄된 말단으로 침지시켜 관형 채널이 함침용 분산액의 표면과 평행하게 배향하도록 하는 것이 바람직하다. 유통형 기관이 폐쇄된 말단을 갖지 않기 때문에, 유통형 기관을 침지시켜 관형 채널이 함침용 분산액의 표면과 수직 또는 평행하게 배향되도록 하는 것이 바람직할 수 있다.

[0064] 함침 방법은 상압에서 수행할 수 있거나, 진공에 노출시켜 함침용 분산액의 침투를 가속화하고 섬유-기재지 기관으로부터 모든 비말 기체를 제거함으로써 압력을 낮출 수 있다. 진공으로의 임의의 노출은 기관을 함침용 분산액에 가라앉히거나 다르게는 분산액에 노출시키면서 또는 이후에 수행할 수 있다. 분산액 함침 동안에 또는 이후에 저압으로 섬유-기재지 기관을 노출시키는 것은 좀더 균일하고 신속한 함침을 제공할 수 있다.

[0065] 침투제는 바람직하게는, 함침용 분산액에 의해 그린 세라믹 섬유-기재지 기관의 유기-결합체 함유 바다의 습윤을 향상시키는 유기 분자의 균으로부터 선택된다. 침투제는 함침용 분산액의 표면 장력을 감소시키고, 함침용 분산액과 기관 바다 사이 계면에서의 표면 에너지를 감소시켜서, 유기 결합체-함유 섬유-기재지 기관 바다의 습

운을 촉진한다. 침투제는 함침동안 침투제로서 효과적일 수 있는 양으로 존재하도록 함침용 분산액에 충분히 가용성이어야 한다. 침투제 및 세라믹 성분은 함침용 분산액 중에서 혼화성이어야 한다 (즉, 상당한 응집 또는 입자 분리를 일으켜서는 안됨). 유용한 침투제의 예에는 알콜, 유기 아민 및 수용성 중합체 및 거대분자가 포함된다. 수성 함침용 분산액에서 침투제로서 유용할 수 있는 알콜의 대표적인 예에는 알콜, 예컨대 이소프로필 알콜, 에틸 알콜, tert-부틸 알콜, 부틸 알콜, 프로필 알콜, sec-부틸 알콜, 및 물에서 적어도 적당한 용해도를 갖는 다른 알콜이 포함된다. 유용한 유기 아민에는 아민에 부착된 1개 이상의 유기 잔기를 갖는 4급 유기 아민의 질산화물 및 할로겐화물 염이 포함되며, 상기 잔기는 길이가 2개의 탄소를 초과하는 탄소쇄를 포함한다. 또한, 수용성 중합체 및 거대분자, 예컨대 히드록소기, 카르복실레이트기, 에틸렌 산화물 또는 프로필렌 산화물 결합, 아미도 관능성, 술포네이트기, 포스페이트기, 아민 관능성 또는 수용성 시클릭기, 예컨대 피롤이 침투제로서 유용할 수 있다. 침투제의 농도는 함침용 분산액 및 선택된 침투제의 특성에 따른다. 표면 활성 침투제, 예컨대 유기 결합체의 표면에서 흡착되어 습윤을 유도할 수 있는 침투제의 경우에서, 농도는 매우 낮을 수 있다 (예를 들어, 함침 졸의 약 1 중량% 미만). 침투제, 예컨대 함침 졸의 친유성 특성을 증가시키는 알콜의 경우, 일반적으로 침투제의 농도는 예를 들어, 분산액의 최대 약 10 중량% 또는 그 이상으로 높아야 한다. 수성 졸과 함께 사용하기 특히 유용한 침투제는 이소프로필 알콜이다.

[0066] 초기 함침용 분산액에서 세라믹 성분은 용해 중, 가용성 또는 불용성 염, 입자의 분산액 (예를 들어, 분말, 플레이크) 또는 이들 물질들의 조합의 형태일 수 있다. 유용한 용해 중의 예에는 금속 염 용액, 예컨대 실리케이트, 전이 금속 염, 희토류 금속 염 및 알루미늄 염의 용액; 염기성 금속 염 용액, 예컨대 염기성 알루미늄 염 용액 및 염기성 지르코늄 염 용액; 및 금속 착물, 예컨대 카르복실레이트, 포스페이트, 알콕시드, 알콜레이트, 아민 착물 및 히드록시드의 용액이 포함된다. 본 발명의 함침용 분산액의 경우에서, 본원에서 사용되는 입자의 평균 입경이 4 마이크로미터 미만, 바람직하게는 2 마이크로미터 미만으로 미세한 것이 바람직할 수 있다. 분산액에서 입자 부분의 직경이 더 클 수 있더라도 (예를 들어, 입자의 약 10 중량%가 약 10 마이크로미터보다 더 클 수 있더라도), 입자의 약 80 중량% 이상의 직경이 약 10 마이크로미터 미만이고, 입자의 약 95 중량% 이상의 직경이 약 20 마이크로미터 미만인 것이 바람직하다. 유기 결합제-함유 세라믹 섬유에서 공극 크기가 매우 작기 때문에 미세 입도의 함침용 분산액이 바람직하다. 함침용 분산액에서 특히 유용한 세라믹 성분은 세라믹 물질 및 세라믹 전구체의 콜로이드성 분산액, 예컨대 금속 탄화물 (예를 들어, 탄화규소), 금속 산화물, 옥시히드록시드 및 히드록시드의 콜로이드성 분산액을 포함할 수 있다. 유용할 수 있는 산화물, 히드록시드 및 옥시-히드록시드의 예에는 콜로이드성 나노-점토, 뱀석, 콜로이드성 지르코니아 및 콜로이드성 실리카가 포함된다. 이하에서 기재하는 바와 같이, 미세 입도의 탄화규소의 특정 콜로이드성 나노-점토 및 콜로이드성 분산액이 본 발명의 함침용 분산액에서 특히 우수하게 작용할 수 있다.

[0067] 놀랍게도, 나노-점토 물질이 최종 섬유-기재지 기관에서 고도의 다공성을 유지함과 동시에 본 발명의 강성화 공정을 통해 강도를 부여하는데 사용될 수 있다. 나노-점토 물질은 통상적으로 비-다공성 코팅물을 제조하는데 통상적으로 사용되는 판형 물질 (즉, 작은판 또는 플레이크 형태)이다. 미국 광업국에서는 점토를 다음과 같은 6가지 군으로 분류하였다: 카올린, 불 클레이, 내화 점토, 벤토나이트, 산성백토 및 일반 점토 및 혈암 (문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Volume 6, John Wiley and Sons, New York, NY, page 405]). 나노-점토 중에서, 벤토나이트 점토가 바람직하며, 특히, 몬모릴로나이트 함량이 높은 것이 바람직하다. 미세 입도 및 수 분산성 외에, 몬모릴로나이트 점토는 몬노틸로니트릴 점토 중 양이온, 예컨대 나트륨 및 칼륨의 함량을 낮추도록 양이온의 교환능을 갖는다. 양이온, 예컨대 나트륨 및 칼륨은 생성된 세라믹 물질의 열 안정도에 부정적인 영향을 끼칠 수 있는데, 이는 상기 양이온이 반응하여 유리 물질을 형성할 수 있기 때문이다. 상기 세라믹 성분의 양이온 교환능은 또한 소성 및 연소 동안에 촉매 산화종을 형성하는 양이온을 도입하는데 사용될 수 있다. 촉매 부위를 형성하는데 유용할 수 있는 양이온에는 희토류 금속, 귀금속, 철, 니켈, 망간, 코발트, 구리, 크롬, 바륨, 바나듐, 티탄 및 이들의 조합의 양이온이 포함된다. 따라서, 나노-점토는 유용하게 개질되어 촉매 기능 뿐 아니라 결합 및 강화 효과를 제공할 수 있다.

[0068] 몬모릴로나이트가 화학적으로 안정화된 β-크리스토타라이트로 전환된 경우, 이는 내구성 기관지의 형성에 기여하는 물질 특성을 나타낸다. 몬모릴로나이트는 종이의 산화알루미늄 섬유와 종이에 함침된 탄화규소 입자 모두에 웰을 결합시킨다. 약 900 °C 이상의 온도에서 몬노틸로니트릴의 열분해 (예를 들어, 연소)에 의해 화학적으로 안정화된 β-크리스토타라이트를 직접 형성할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 몬모릴로나이트는 몬모릴로나이트가 β-크리스토타라이트 구조로 변형되기 전에 적어도 섬유 및 입자에 결합하기 시작한다. 상기 결합은 β-크리스토타라이트 구조로 변형될 때 적어도 유지된다. 화학적으로 안정화된 β-크리스토타라이트는 또한 물질 특성의 추가된 이점 (예를 들어, 낮은 열 팽창 계수 및 높은 열 충격 내성)을 갖는다. 낮은 열 팽창 계수는 고온 안정성과 함께 화학적으로 안정화된 β-크리스토타라이트를, 온도가 최대 1450 °C가 되는 용도를 위한 가장 우

수한 내화성 물질 중 하나로 만든다. 칼슘 몬모틸로나이트는 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트를 형성할 수 있는 상기 몬모틸로나이트이다. 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트는 기본적으로 SiO₂ (즉, 실리카)의 고온 다형체인 β-크리스토팔라이트와 동일한 결정 구조를 갖는다. 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트는 연소 과정에서 칼슘 몬모틸로나이트의 탈수 후에 형성된다. 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트가 β-크리스토팔라이트 결정 구조를 갖지만, 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트의 화학 조성물은 순수한 실리카의 결정 구조를 갖지 않는다.

[0069] 순수한 β-크리스토팔라이트는 보통 약 275 °C 미만에서 안정하지 않다. 본 발명에서 사용되는 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트가 실온에서 안정한 이유는 점토 내에 존재하는 다른 이온 (예를 들어, 칼슘, 알루미늄, 나트륨 및 가능하게는 철)이 β-크리스토팔라이트 격자 구조에 잔류하여 저온에서 β-크리스토팔라이트의 결정 구조를 안정화시키기 때문이다. β-크리스토팔라이트는 실리카 정사면체가 코너를 공유하는 다이아몬드형 격자로 배열된, 실리카의 고온, 저압 다형체이다. β-크리스토팔라이트는 입방형 대칭이나, 알파-크리스토팔라이트는 정사면체이다. 순수한 실리카의 경우, 완전하게 확장된 고온 베타 구조가 가역적인 변이 변태를 거쳐 약 265 °C에서 냉각시 붕괴된 알파 구조가 된다. 이는 약 3.2%의 부피 감소로 달성된다. 화학적으로 안정화되거나 도핑된 크리스토팔라이트에서 베타로부터 알파로의 전환 온도는 가변적이며, 도핑 양이온의 도핑 수준 및 특징에 따라서 달라진다. β-크리스토팔라이트를 실온으로 안정화시키기 위해서는, 충분한 양의 충전 양이온으로 화학적으로 도핑 (즉, 화학적으로 안정화)되어야 한다. 바람직하게는, 상기 양이온은 결정 구조에 균일하게 분산된다. 특히, 칼시아-알루미나-실리카 시스템에서, 알루미늄에 대한 칼슘의 몰비가 1인 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트는, 규소 정사면체 부위를 차지하는 알루미늄 및 모든 격자내 비-골격 부위를 차지하는 칼슘 이온에 의해 형성될 수 있다. 틸새내에 외부 이온 불순물이 존재하는 것은 베타-알파-크리스토팔라이트 전이동안 발생할 수 있는 구조물의 수축을 방지할 수 있다. 따라서, 화학적으로 안정화된-크리스토팔라이트가 실온에서 안정한 이유는 격자 구조로 치환되고 채워진 비-규소 양이온이 충분한 양으로 존재하기 때문이다. 독립적인 분석에 의해서, 본원에 기재한 바와 같이 칼슘 몬모틸로나이트의 연소에 의해 형성된, 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트에서, 알루미늄 (²⁷Al 핵 자기 공명 분광법으로 측정함)은 본질적으로 모두 정사면체 형태인 것으로 측정되었다. 이는 정사면체 부위에서 격자 구조에 규소 대신에 알루미늄이 존재하는 경우에만 일어날 수 있다. 플러스 4 규소 양이온을 플러스 3 알루미늄 양이온으로 치환한 결과 결정 구조에서 전기 중성을 위해 추가의 양이온이 필요하였다. 칼슘 몬모틸로나이트로부터의 칼슘 및 나트륨 양이온은 상기 전기중성을 얻기 위해 필요한 추가의 전하를 제공한다. 본 발명의 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트는 순수한 β-크리스토팔라이트와 실질적으로 동일한 X-선 회절 패턴을 나타내었으나, 조성물은 순수한 실리카와 동일하지 않았다.

[0070] 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트는 또한 β-크리스토팔라이트 형태의 순수한 실리카와는 화학적으로 구분된다. 순수한 실리카는 산성 산화물이다. 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트는 화학적으로 장석 광물에 근접하며, 염기성 산화물로 작용한다.

[0071] 칼슘 몬모틸로나이트에서는, 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트에서 요구되는 것과 같은 칼슘, 나트륨, 알루미늄 및 실리카가 존재한다. 따라서, 칼슘 몬모틸로나이트가 연소 및 분해되는 경우에, 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트가 자연스럽게 형성된다. 이는 이전 공지된 방법보다 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트를 제조하는 더 용이하고 더 저렴한 방법이다.

[0072] 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트 (CSC)는 페치니 (Pechini) 법 (문헌[Sang-Jin Lee, Korean J. Ceramics, 3[2] 116 (1997); S. J. Lee and C. H. Lee, Mater. Lett., 45, 175 (2000)] 참조)에 의해, 실리카를 필수 양이온과 공동 침전시키는 방법 (문헌[M. A. Saltzberg, S. L. Bors, H. Bergna and S. C. Winchester, J. Am. Ceram. Soc., 75[1] 89 (1992); A. J. Perrotta, D. K. Grubbs, E. S. Martin, N. R. Dando, H. A. McKinstry, and C. Y. Huang, J. Am. Ceram. Soc., 72[3] 441 (1989)] 참조)에 의해, 졸-겔 혼합물을 분무 건조시키는 방법 (문헌[E. S. Thomas, J. G. Thompson, R. L. Withers, M. Sterns, Y. Xiao, and R. J. Kirkpatrick, J. Am. Ceram. Soc., 77[1] 49 (1994)] 참조)에 의해, 초기 습윤 기술 (문헌[M. D. Alcala, C. Real, and J. M. Criado, J. Am. Ceram. Soc., 79[6] 1681 (1996)] 참조)에 의해 및 이온-교환된 제올라이트의 열 처리 방법 (문헌[A. J. Perrotta, D. K. Grubbs, E. S. Martin, N. R. Dando, H. A. McKinstry, and C. Y. Huang, J. Am. Ceram. Soc., 72[3] 441 (1989)] 참조)에 의해 합성된다. β-크리스토팔라이트를 합성하는 특허된 방법들에는 유리 용융물 중 β-크리스토팔라이트의 결정을 침전시키는 방법 (문헌[J. F. MacDowell, "Alpha and Beta-Cristobalite Glass-Ceramic Articles and Methods", U.S. Patent No. 3,445, 252, issued May 20, 1969; C. T. Li, "Glasses, Thermally Stable High (Beta)-Cristobalite Glass-Ceramics

and Method", U.S. Patent No. 4,073,655, issued February 14,1978] 참조), 및 졸-겔법 (문헌[A. J. Perrotta, D. K. Grubbs, and E. S. Martin, "Process for Preparing Stabilized High Cristobalite" U.S. Patent No. 4,818,729, issued April 4,1989] 참조)이 포함된다. 이러한 제조 방법에는 고비용, 및 순수한 상의 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트의 합성에서의 어려움의 문제가 있다.

[0073] 놀랍게도, 본질적으로 또는 적어도 실질적으로 순수한 상의 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트가 몬모릴로나이트 점토, 예컨대 칼슘 몬모릴로나이트 점토의 열 처리에 의해 합성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 칼슘 몬모릴로나이트 점토는 비교적 저렴하고, 쉽게 이용가능하다. 또한, 칼슘 몬모릴로나이트 점토는 졸-겔 조성물 또는 혼합 분산액에 도입되어 연소동안 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트를 생성할 수 있다. 이러한 방식에서, 열팽창 계수가 낮은 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트가 사용되어 세라믹 바디에 더 큰 열 안정성 및 열 충격 내성을 부여할 수 있다. 바람직한 경우, 몬모릴로나이트 점토는 유리 전구체 물질과 합쳐져, 강화되고 열 충격에 안정한, 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트 유리를 생성할 수 있다. 칼슘 몬모릴로나이트가 다른 양이온, 예컨대 Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Sr²⁺, K¹⁺ 및 NH₄¹⁺ 등과 이온 교환되어, 연소 후에 상이한 조성물을 갖는 다양한 CSC를 수득할 수 있다는 것이 또한 밝혀졌다.

[0074] 가열에 의해 화학적으로 안정화된 β-크리스토팔라이트로 전환되는 것으로 나타낸 몬모릴로나이트의 예는 칼슘 몬모릴로나이트이고, 하기 표에서 표준 벤틀라이트 SSP로 언급된 일반적인 조성물로 보고되어 있다. 하기 표에는 또한 상기 생성물에서 나트륨 형태가 적은 조성물이 나타나있다. 이는 칼슘 몬모릴로나이트의 이온-교환성 특성을 설명하는 것이며, 또한 본 방법에서 교환된 이온을 교시하는 것이다.

[0075]

| 표준 벤틀라이트 SSP* | 중량부 | | 저 소다 벤틀라이트 | 중량부 |
|---|------|--|--------------------------------|------|
| Na ₂ O | 2.52 | | Na ₂ O | 0.4 |
| MgO | 3.06 | | MgO | 2.67 |
| Al ₂ O ₃ | 13.8 | | Al ₂ O ₃ | 15.0 |
| SiO ₂ | 64.4 | | SiO ₂ | 68.6 |
| K ₂ O | 0.25 | | K ₂ O | 0.27 |
| CaO | 2.01 | | CaO | 1.55 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.06 | | Fe ₂ O ₃ | 0.22 |
| TiO ₂ | 0.02 | | TiO ₂ | 1.08 |
| *벤틀라이트 SSP는 텍사스주 곤잘레스 소재 사우던 클레이 프로덕츠, 인코포레이티드(Southern Clay Products, Incorporated)에 의해 제조 및 배포되는 제품임. | | | | |

[0076] 몬모릴로나이트 점토는 팔면체 스멕타이트 (smectite)로 분류되고, 각 개별 층의 외부 표면이 인접하는 사면체에 공유된 산소에 의해 연결되어 사면체의 육각형 패턴을 형성한 MO₄ 사면체로 구성된 층상 화합물이다. 일반적으로, 금속 이온은 주로 Si⁴⁺이나, Si⁴⁺가 Al³⁺ 또는 Fe³⁺으로 치환될 수 있다. 각 층의 두 표면은 팔면체로 배워진 금속 이온으로 구성된 내부 층을 개재하며, 각 외부 표면 사면체로부터의 산소 하나는 팔면체 층의 금속에 결합된다. 각 표면 사면체상의 산소 4개 중 3개는 인접하는 금속 이온과 공유되고, 4번째의 사면체 산소는 내부 팔면체 금속 이온과 공유된다. 층상의 음이온 전하는 사면체 층내의 Si⁴⁺ 양이온의 M³⁺ 양이온으로의 치환 또는 팔면체 층내 M³⁺ 양이온의 M²⁺ 양이온으로의 치환에 의해 발생한다. 이 전하는 Na⁺, Al³⁺, K⁺, Mg²⁺ 및 H⁺와 같은 층간 양이온에 의해 보정된다. 따라서, 벤틀라이트 SSP 몬모릴로나이트의 가능한 조성은 [(Al_{2.03}Mg_{0.05}Ca_{0.2}Fe_{0.05}Ti_{0.05}K_{0.02})Si_{8.0}O₂₀(OH)₄](Na_{0.3}Ca_{0.06}Mg_{0.07})이다. 이 화학식은 대략적이기는 하나 규소에 대한 알루미늄의 일반적인 비율을 예시하고, 또한 교환성 양이온 (즉, 화학식의 말단의 괄호 안에 나타난 양이온)을 나타낸다.

[0077] 순수 벤틀라이트 SSP의 열분해 생성물에 대한 연구는 형성되는 베타 크리스토팔라이트의 특성을 보다 면밀히 조사하기 위해 수행되었다. 마이크로분석은 연소 후 벤틀라이트 SSP의 조성이 약 16.5% Al₂O₃, 1.9% CaO, 1.15% Fe₂O₃, 2.7% Na₂O 및 74.0% SiO₂임을 나타낸다. X-선 회절은 이 물질이 본질적으로 단일상임을 나타내므로, 이 물질은 심하게 도핑된 베타 크리스토팔라이트이다. 화학적으로, 이 물질은 특정 장식과 그 조

성이 매우 유사하나, 총 칼륨과 나트륨의 합에서는 보다 낮고, 칼시아에서는 다소 더 높다 (예를 들어, 페그마타이트 장식은 74.34% SiO₂, 14.45% Al₂O₃, 2.0% Na₂O 및 8.6% K₂O임).

[0078] 문헌에서, 이러한 물질은 심하게 도핑되었음에도 불구하고 여전히 베타 크리스토팔라이트로서 언급된다 (예를 들어, 문헌[E. S. Thomas, J. G. Thompson, R. L. Withers, M. Sterns, Y. Ziao and R. J. Kirkpatrick, J. Am. Ceram. Soc., 77[1] 49-56 (1994); A. Perrotta, D. Grubbs, E. Martin, N. Dando, H. McKinstry, and C. Huang, J. Am. Ceram. Soc. 72[3] 441-47 (1989); M. D. Alcala, C. Real, and J. Criado, J. Am. Ceram. Soc., 79[6] 1681-84 (1996); C. Li, "Glasses, Thermally Stable High (beta) Cristobalite Glass-Ceramics and Method"; 미국 특허 제4,073,655호 (1997년 4월 4일자); A. Perrotta, D. Grubbs, and E. Martin, "Process for Preparing Stabilized High Cristobalite"; 미국 특허 제4,818,729호 (1987년 10월 13일자)] 참조).

[0079] 또한, 모든 경우에서, 베타라이트 SSP 자체 또는 필터 성분과 함께 연소시키는 것은 화학적으로 안정화된 베타-크리스토팔라이트를 주요 생성물로서 생성한다. 따라서, 함침 용액의 조성은 경미하게 변화될 수 있으나 (예를 들어, 탄화규소 및 나노-점토 또는 다른 세라믹 성분, 예를 들어 알루미늄의 비가 세라믹 결합체 물질에서 증가될 수 있음), 베타-크리스토팔라이트가 형성될 것인지는 영향을 주지 않는다.

[0080] 몬모릴로나이트 점토와 같은 나노-점토는 적합한 침투제의 존재하에서 함침 동안 유기 결합제-함유 그린 세라믹 섬유지에 쉽게 침투할 수 있다. 몬모릴로나이트 점토에 특히 적합한 침투제로는 음이온성 침투제가 있다. 함침용 분산액 중 개별 나노-점토 입자의 입도는 유기 결합제-함유 그린지의 공극을 막지 않을 정도로 충분히 작다 (최대 치수 약 2 마이크로미터 미만). 중요하게는, 초기 공정 동안에 나노-점토가 그린지의 세라믹 섬유 상에 흡착된다. 이 나노-점토 흡착의 대부분은 함침 단계 동안 발생하지만, 건조, 소성 또는 이들 둘다 동안에 발생하는 것으로 생각된다. 나노-점토 함침된 그린 세라믹 섬유지의 연소는 나노-점토와 세라믹 섬유의 화학적 결합을 생성한다. 이러한 방식으로, 나노-점토는 세라믹 섬유 그물구조를 강성화시킨다. 또한, 나노-점토는 양으로 하전된 표면 및 음으로 하전된 표면 둘다를 보유한다. 이 현상은 나노-점토가 층상 구조를 갖고, 판 형태를 보유하는 사실에 기인한다. 나노-점토 판의 가장자리는 결정 및 원소에 있어서 나노-점토 판의 면 (face)과 구분된다. 따라서, 대부분의 경우, 산성 내지 약염기성 pH에서, 나노-점토 판의 가장자리는 양이온 전하인 반면, 면은 음이온성인 것을 특징으로 한다. 면의 표면적이 우수하므로, 나노-점토의 전체 전하는 대부분의 pH 범위에서 음성이다. 따라서, 이론에 얽매이기를 바라지 않으나, 나노-점토의 음성 특성으로 인하여, 일반적으로 세라믹 섬유는 양이온성이고 나노-점토는 음이온성인 약 2.5 내지 약 8.5의 pH 범위에서 나노-점토가 세라믹 섬유상으로 흡착되는 것이 촉진되는 것으로 생각된다. 이 pH 범위는 나노-점토의 특성, 즉 조성 및 교환성 양이온의 함량 및 종류 (identity)에 따라 달라질 수 있다. 그러나, 이 pH 범위에서, 나노-점토의 가장자리는 양이온성을 유지한다. 본 발명에 특히 유용한 본 발명의 함침용 분산액의 세라믹 성분 입자 (예를 들어, 탄화규소 입자)는 약 2 초과의 pH에서 음성 표면을 갖는다. 따라서, 나노-점토의 가장자리 상의 양이온성 부위는 세라믹 성분 미립자 상의 음이온성 부위와 상호작용하여, 세라믹 성분 미립자, 세라믹 섬유 및 나노-점토가 섬유-기재지 기판 구조물에서 함께 결합되는 결과를 낳는다.

[0081] 나노-점토의 음이온성 특성은 또한 수화 알루미늄, 지르코니아 등 (예를 들어, 입자 형태임)과 같은 양이온성 보강 첨가제의 결합을 허용하는데, 이는 나노-점토가 세라믹 섬유 및 이들 보강 첨가제 모두에 결합되기 때문이다. 그러나, 일반적으로, 알루미늄 및 지르코니아와 같은 미분 입자가 대량 (즉, 나노-점토의 음이온성 특성을 없애기에 충분할 정도)으로 사용될 경우, 나노-점토와 세라믹 섬유의 상호작용이 저지되어 섬유-기재지 기판의 강도에 해로운 효과가 발생할 수 있다. 이러한 이유로, 함침용 분산액의 세라믹 성분은 이롭게는 양이온성 또는 보강 첨가제 (예를 들어, 입자 형태임)를, 첨가되는 양이온성 입자의 외부 표면적이 조성물 중 나노-점토 입자의 이용가능한 외부 표면적의 약 90% 이하일 수 있는 수준으로 포함할 수 있다. 즉, 나노-점토 입자의 외부 표면적의 약 90% 이하가 양이온성 입자에 의해 결합될 수 있고, 세라믹 섬유에 대한 충분한 결합이 여전히 유발될 수 있다고 생각된다.

[0082] 알루미늄 및 지르코니아와 같은 입자를 본 발명 내로 도입하기 위한 가장 편리한 방법은 이들의 표면 전하를 양이온성에서 음이온성으로 전환시키는 방식으로 산화물 입자를 처리하는 것이다. 이 방식으로, 나노-점토는 섬유-기재지 기판 내의 세라믹 섬유 및 산화물 입자 모두와 자유롭게 상호작용 (즉, 화학적 결합, 정전기적 인력 또는 둘다)할 수 있다. 일반적으로, 양이온성인 입자를 음이온성 입자로 전환하는 방법에는 하기 기술들, 즉 (1) 산화물 입자를 다가음이온성 물질, 예를 들어 폴리카르복실산 관능성 중합체 및 이들의 염, 폴리술페이트 화 관능성 중합체 및 이들의 염, 다가인산염 관능성 중합체 및 이들의 염, 폴리메타크릴산 및 이들의 염 등으로

처리하여 다가음이온성 물질이 산화물 입자의 표면에 흡착되도록 함으로써 산화물 입자를 음성으로 하전시키는 기술; (2) 산화물 입자를 다가 음이온성 염 또는 착물, 예를 들어, 타르트레이트, 시트레이트 등으로 처리하여 음이온성 염 또는 착물이 양이온성 입자의 표면에 흡착되도록 함으로써 산화물 입자를 음성으로 하전시키는 기술; 및 (3) 산화물 입자를 그 자체가 음성으로 하전된 산화물 콜로이드 또는 코팅물로 코팅하는 기술이 있다. (3)의 방법의 예로는 산화물 입자를 나트륨 실리케이트 또는 다른 가수분해성 금속 착물로 처리하여 가수분해에 의해 실리케이트의 산화물 코팅물을 산화물 입자의 표면에 침착시켜 형성된 실리카-코팅된 산화물 입자를 형성하는 것이 있다.

[0083] 본 발명의 분산액을 함침시키는데는 나노-점토 입자와 함께 소형 세라믹 성분 미립자 (예를 들어, 탄화규소 입자)를 사용하는 것이 특히 효과적인 것으로 밝혀졌다. 소형 세라믹 미립자는 나노점토 입자 분산액에 용이하게 분산되어 서서히 가라앉는 (즉, 보다 긴 시간 동안 현탁된 상태를 유지하는) 안정한 분산액을 형성한다. 또한, 세라믹 성분 미립자의 작은 크기는 분산액이 기관의 세라믹 섬유지 내로 함침되는 것을 용이하게 한다. 세라믹 미립자의 작은 크기는 또한 생성되는 다공성 섬유-기재지 기관을 보강하기 위해 연소 동안 세라믹 입자가 보다 저온에서 결합되게 한다. 그런 섬유-기재지 기관의 함침 시, 세라믹 성분 미립자의 입도는 평균 입경 약 4 마이크로미터 미만, 바람직하게는 평균 입경 약 2 마이크로미터 미만인 것이 바람직할 수 있다. 평균 입경 약 1 마이크로미터 이하의 입도도 또한 효과적으로 사용될 수 있다. 분산액 중 세라믹 성분 입자의 일부는 직경이 보다 클 수 있는데, 예를 들어 세라믹 성분 입자의 약 10 중량% 가 약 10 마이크로미터 초과로 보다 클 수 있으나, 세라믹 성분 입자의 약 80 중량% 이상은 직경이 약 10 마이크로미터 미만이고, 세라믹 성분 입자의 약 95 중량% 이상은 직경이 약 20 마이크로미터 미만인 것이 바람직하다. 일반적으로, 탄화규소 입자의 표면 및 다른 세라믹 섬유 입자의 표면은 표면 전하가 음이온성이다. 따라서, 상기 미립자는 양이온성 세라믹 섬유 및 나노-점토 입자의 양이온성 부분 모두에 결합할 수 있다. 놀랍게도, 적합한 침투제와 함께 사용되는 경우, 탄화규소 입자와 같은 세라믹 성분 입자 및 나노-점토 입자는 그린지를 용이하게 침투할 수 있다.

[0084] 소성 및 연소 동안, 나노-점토 입자, 세라믹 성분 입자 (예를 들어, 탄화규소 입자) 및 다른 세라믹 첨가제 (예를 들어, 염기성 금속 염, 미립자 금속 산화물 및 옥시히드록시드)는 그 자체에 및 세라믹 섬유에 결합함으로써, 세라믹 섬유를 서로 결합시켜 강하면서도 유연한 세라믹 섬유지를 형성한다. 도 4 내지 7을 참조하면, 초기 연소된 세라믹 섬유지의 횡단면의 주사 전자 현미경 (SEM) 조사는 그의 미세구조가 섬유 (28)을 따라 이격된 위치에서 및 섬유 (28)의 교차점에서 세라믹 입자에서 유래된 필렛 (filleting) 물질 (30)에 의해 서로 결합된 내화성 세라믹 섬유 (28)를 함유한다는 것을 나타낸다. 섬유 기재 기관을 강성화하기 위한 시도에서 사용된 종래의 기상 침착 기술은 비교적 균일하고 연속적인 강성화 물질의 코팅물을 생성한다. 기상 침착 기술을 이용하여 강성화된 섬유 기재 기관과 달리, 본 발명의 종이 내의 세라믹 섬유 (28)은 함침용 분산액의 연속적인 코팅물로 균일하게 코팅되지 않는다. 오히려, 함침용 분산액에 의해 종이 내로 도입된 세라믹 입자 (30)은 세라믹 섬유 (28)을 따라 이격된 위치에서 및 세라믹 섬유 (28)의 교차점에서 (예를 들어, 도 5 및 10의 참조번호 (34) 참조) 세라믹 섬유 (28)의 표면에 결합된다 (예를 들어, 도 7 및 10 참조). 이러한 방식으로, 섬유 (28)이 섬유 길이를 따라 이격된 위치에서 결합되고 균일하고 연속적으로 코팅되지 않음으로써, 본 발명의 종이의 세라믹 섬유 (28)은 그 본래의 유연성을 대체로 유지한다. 또한, 도 4 내지 7을 참조하면, 섬유-기재지 기관 (10)의 벽면의 내부는 세라믹 섬유 (28) 뿐만 아니라 결합된 함침 입자 (30)의 세라믹 응집체 (34)를 포함한 표면을 갖는 공극 (32)를 특징으로 한다. 입자 (30)은 응집체 (34)의 형태 뿐만 아니라 개별적으로 (즉, 응집되지 않고) 존재할 수도 있다. 초기 강성화 공정은 진형적으로 섬유-기재지 기관을, 적어도 후속 강성화 공정을 견디기에 충분할 정도로 보강한다.

[0085] 1회 이상의 강성화 공정 후, 강성화된 세라믹 섬유지 내의 세라믹 섬유 (28)은 다소 배향된다 (즉, 이들의 배향이 완전히 랜덤하지는 않음). 강성화된 세라믹 섬유지의 횡단면의 SEM 조사는 일반적으로 약 60% 초과인 섬유 (28)이 약 35° 이내에서 세라믹지의 면과 평행하게 정렬된 것으로 나타난다. 이들 섬유 (28)은 서로 얽혀있으며, 미립자 세라믹 물질 (30)에 의해 서로 결합되고 미립자 세라믹 물질 (30)은 이들의 길이를 따라 랜덤하게 결합되어 있다. 제1 함침 후, 비록 섬유 (28)의 배향은 종이 내의 보다 큰 공극 (32)의 일부를 배향시키나, 공극 (32)의 구조는 대부분 종이 내부에서 균일하게 랜덤한 것으로 보인다.

[0086] 본 발명의 미립자 함유 분산액은 그린 유기 결합제-함유 세라믹 섬유지 내로 함침됨에도 불구하고, 세라믹 섬유-기재지 기관의 강성화된 구조에서 유리되거나 결합되지 않은 미립자 물질 (30)이 SEM 조사를 이용할 경우 아주 거의 관찰되지 않는다. 이와 같이 유리되거나 결합되지 않은 세라믹 입자 (30)가 강성화된 세라믹 섬유-기재지 기관 (10)에 존재하지 않으면, 기관이 낮은 분진 거동을 나타내게 된다. 강성화된 세라믹 섬유-기재지 기관 내에서 고품질의 면지는 세라믹 성분 입자에 의한 세라믹 섬유의 결합이 불량함을 나타내는 것일 수 있다. 또한,

이러한 유리되거나 또는 결합되지 않은 입자가 사용 도중 배기 시스템으로부터 방출된다면 해가 될 수 있다.

[0087] 콜로이드형 실리카 또는 실리카의 분산액을 본 발명의 함침 졸에 사용하는 것이 또한 이로울 수 있다. 콜로이드형 실리카는 섬유 가닥을 서로 결합시켜 섬유-기재지 기관에 강도를 제공한다. 그러나, 실리카의 과도한 사용은 기관 바디의 취성을 증가시키고 본진 정도를 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 실리카의 과도한 사용은 또한 연소된 섬유-기재지 기관의 화학적 안정성을 감소시킬 수 있다. 이러한 실리카 사용의 결점을 피하기 위한 시도로서, 실리카를 함침 졸 중 고체의 약 45 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 35 중량% 미만, 바람직하게는 약 25 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 15 중량% 미만 수준의 첨가제로서 사용하는 것이 바람직하다는 것이 밝혀졌다. 또한, 함침을 통해 도입되는, 최종 세라믹 섬유-기재지 기관 내의 실리카 수준은 기관의 약 10 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 7 중량% 미만, 바람직하게는 약 4 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 미만의 수준인 것이 바람직할 수 있다.

[0088] 콜로이드형 빚석 (즉, 알과 알루미늄 일산화물)을 또한 함침 졸 중 세라믹 성분으로 사용할 수 있다. 콜로이드형 빚석은 특정 세라믹 섬유, 특히 규소를 함유하는 세라믹 섬유를 결합시키는 작용을 할 수 있다. 콜로이드형 빚석은 특히 콜로이드형 실리카와 함께 사용할 경우에 효과적이다. 빚석 도입의 이점은 빚석이 소성 동안 금속 기재 촉매를 위한 촉매 지지체로서 기능할 수 있는 고표면적 전이 알루미늄으로 전환된다는 것이다. 전이 알루미늄은 그의 매우 높은 표면적으로 인해 탁월한 촉매 지지체이다. 그러나, 이들은 승온에서 알과 상으로의 변형에 대해 불안정하다. 이러한 변형에는 알루미늄 결정 구조의 상당한 수축이 수반된다. 이러한 수축은 세라믹 섬유 기관의 강도의 손실을 초래할 수 있다. 이러한 이유로, 안정화 이온을 전이 알루미늄 결정 구조내로 도입하여 알과 알루미늄의 변형 온도를 상승시킬 수 있다. 이 안정화는 제2 함침 동안 가용성 형태의 희토류 이온, 가용성 형태의 규소 착물, 콜로이드 형태의 실리카, 가용성 형태의 바륨 이온, 또는 이들의 조합을, 약 20 중량% 이하의 알루미늄의 소량과 함께 기관 내에 도입하여 수행할 수 있다.

[0089] 나노-점토, 및 탄화규소, 실리카 및 빚석의 분산액을 침투제와 함께 배합함으로써, 함침, 건조, 소성 및 연소 후에 강하고 조종가능하며 높은 다공성을 나타내는 세라믹 기재지 기관을 생성하는 함침용 분산액을 제조할 수 있다. 이들 물질 (나노-점토, 탄화규소, 실리카 및 빚석)은 특히 본원에 기재된 것과 같은 강도 증강 세라믹 성분 및 촉매의 후속 함침과 합쳐질 경우, 본 발명에 따라 우수한 섬유-기재지 기관의 기재로서 기능할 수 있다. 본 발명에 따른 만족스러운 기관은 또한 실리카 및 빚석을 사용하지 않고 얻을 수도 있다. 침투제는 제1 강성화 공정 후에는 임의적이다.

[0090] 세라믹 섬유-기재지 기관의 강도는 적어도 제2 강성화 공정 (즉, 함침, 건조, 소성 및 연소)에 적용 후 극적으로 증가될 수 있다. 기관의 강도 및 내구성 증가, 기관에 촉매 활성 부여 또는 이들 둘다를 위해, 유사한 함침용 분산액을 후속 강성화 공정에 사용할 수 있다. 일반적으로, 이러한 후속 강성화 공정에 있어서, 침투제의 사용은 임의적이며, 예를 들어 평균 입경이 최대 5 마이크로미터 또는 그 이상인 보다 큰, 함침용 분산액 중 세라믹 입자 및 세라믹 전구체 입자를 이들 후속 강성화 공정에 성공적으로 도입할 수 있다. 일반적으로, 제1 강성화 공정 후 (즉, 유기 결합제를 제거한 후), 세라믹 섬유-기재지 기관을 다시 함침, 건조, 소성 및 연소시킬 수 있으나, 다시 연소하기 전, 단지 건조 단계 후 또는 건조 및 소성 단계 후에 함침 단계를 한번 더 수행할 수 있다.

[0091] 도 8 내지 10을 참조하면, 제1 및 제2 강성화 공정에 적용한 세라믹 섬유-기재지를 절단하고, 종이의 횡단면을 주사 전자 현미경으로 조사하였다. 놀랍게도, 제2 강성화 공정 (즉, 함침, 건조, 소성 및 연소) 후, 종이의 미세구조가 극적으로 변화되었다. 제2 함침으로부터의 부가적인 세라믹 물질 (30)의 도입으로 인한 종이의 추가적인 치밀화 외에도, 이 횡단면 조사는 또한 제2 강성화 공정이 세라믹 섬유/유기 결합제 복합체 내부의 렌즈형 또는 판형 공극 (36)의 분포의 형성을 유도할 수 있다는 것을 나타내었다. 조사된 세라믹 섬유-기재지의 샘플에서, 이들 공극 (36)의 장축은 전형적으로 길이가 약 50 내지 약 300 마이크로미터의 범위이고, 높이가 약 10 내지 50 마이크로미터 범위이었다. 상기 판형 공극 (36)의 장축은 세라믹지의 평에 거의 평행하게 정렬된다. 이 강성화지의 내부 구조는 연신된 개포 발포체 또는 판형 공극의 내부 구조와 유사한 것이 특징이라고 할 수 있다. 공극 (36)은 입자-결합된 세라믹 섬유로 형성된 공극 경계선을 갖는다. 경계선은 지그재그형이거나 불규칙할 수 있다. 세라믹 결합 물질 (30)의 밀도는 종이의 표면 상에서 약간 더 높을 수 있다. 종이의 횡단면을 주사 전자 현미경에서 100 배율로 보았을 때 (도 9 참조), 세라믹 결합 물질 (30)의 밀도는 종이 내부 전체에서 균일하게 나타난다. 이론에 얽매이기를 바라지는 않으나, 본 발명의 강성화지의 독특한 구조는 본 발명의 강성화된 섬유-기재지 기관이 강하고 내구적이면서도, 우수한 필터, 촉매 지지체 또는 둘다로서 기능하기에 충분히 다공성일 수 있는 것으로 생각된다.

- [0092] 강성화된 세라믹 섬유지 내의 세라믹 입자 (30)(예를 들어, 탄화규소 입자, 금속 산화물 입자 등)은 강성화지 기관 (10) 전체를 통해 접촉 상을 형성하지 않는다 (즉, 입자 (30)은 전형적으로 비접촉 상을 형성함). 또한, 세라믹 입자 (30)은 전형적으로 종이 내부의 섬유 (28)상에 연속 코팅을 형성하지 않는다 (즉, 입자 (30)은 전형적으로 불연속적 코팅을 형성한다). 대신, 입자 (30)은 전형적으로 섬유 (28)를 함께 결합시키는 것을 돕는 불연속 응집체 (34)로 발견된다. 일부 응집체 (34)는 전형적으로 종이 내의 인접한 응집체 (34)에 결합된다. 그렇다고 하더라도, 섬유 (28)상의 연속 코팅, 강성화된 기관 (10)의 바디의 연속 매트릭스 또는 둘다를 형성하도록 세라믹 입자 (30)를 도포하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0093] 탄화규소 및 옥시탄화규소가 다목적의 고성능 세라믹 섬유-기재지 기관의 제조에 특히 유용한 세라믹 성분이다. 이들 성분 중 어느 하나 또는 둘다를 제지 공정에 도입하거나 또는 1회 이상의 함침 작업에 첨가할 수 있다. 이들 규소의 탄화물은 산화물 세라믹 섬유에 열적으로 결합되어 화학적으로 및 열적으로 안정하고 강하고 내구성인 다공성 내화성 복합체지 물질을 형성할 수 있으므로 바람직하다. 1회 이상의 강성화 작업을 통해 가공된 후, 이들 탄화물 물질은 마이크로파 에너지를 흡수하여 강성화된 섬유-기재지 기관의 마이크로파 가열을 가능하게 한다. 이러한 마이크로파 상용성은 재생 목적을 위해 바람직하다. 또한, 강성화된 섬유-기재지 기관 내의 이들 탄화물 물질은 양호한 열 전도성을 보유하며, 이들을 포함함으로써 강성화된 기관의 열 전도성이 상승된다. 보다 높은 열 전도성은 사용 동안 섬유-기재지 기관의 보다 뜨거운 지점으로부터 열을 방산시킬 수 있으므로 바람직할 수 있다. 이들 규소의 탄화물을 알루미늄 및(또는) 알루미늄 화합물 (예를 들어, 알루미늄 산화물)을 함유하는 세라믹 섬유와 조합하면, 형성되는 강성화 복합체지 물질이 탄화규소 또는 옥시탄화규소 단독으로부터 형성된 강성화 복합체지 물질에 비해 보다 강하고, 열적으로 보다 안정하며, 취성이 덜하기 때문에 특히 유리할 수 있다.
- [0094] 2회 강성화된 세라믹 섬유 기재지 기관은 1회 이상의 추가적인 강성화 처리로 추가 가공하여 기관의 강도 및 내구성을 증가시키고 기관의 표면의 특성을 변화시킬 수 있다.
- [0095] 1회 이상 강성화된, 바람직하게는 2회 이상 강성화된 본 발명의 세라믹 섬유-기재지 기관의 외부 표면은 내구성 세라믹 코팅물을 도포하여 선택적으로 경화될 수 있다. 이러한 세라믹 코팅물은 내구성 표면을 제공하여, 예를 들어 디젤 엔진에서 생성되어 기관을 통과하는 배기 가스의 마모 효과로 인한 다공질 섬유-기재지 기관의 마모를 감소시킬 수 있다. 이러한 세라믹 코팅물은 또한 플러그를 강화 및 보강하고 플러그 물질의 내부 또는 둘레에 구멍이 형성되는 것을 방지하기 위해 도포될 수도 있다. 이들 세라믹 코팅물을 또한 세라믹 섬유-기재지 기관의 비여과성 표면에 도포하여 캐닝 (canning) 공정 동안 사용되는 보다 높은 탑재 압력을 허용하도록 기관의 파쇄 강도를 증가시킬 수 있다. 보다 높은 탑재 압력은 하우징 내에서 기관을 안정화시키는 것을 도울 수 있다. 이와 관련하여 유용할 수 있는 세라믹 코팅물은 세라믹 입자와 유리 입자의 혼합물로부터 유래된 유리-세라믹 코팅물, 세라믹 입자, 예를 들어 점토로부터 유도된 세라믹 물질에 의해 함께 결합된 알루미늄 및(또는) 알루미늄 화합물 (예를 들어, 알루미늄 산화물)을 함유하는 입자, 규소 함유 입자 또는 탄화금속 입자를 포함하는 점토-결합 세라믹 코팅물, 및 염기성 금속 염 용액, 금속 염 용액, 부분 가수분해된 금속 알콕사이드 및 이들로 부터 유도된 물질과 같은 세라믹 전구체 졸에서 유도된 코팅물이 포함된다.
- [0096] 일반적으로, 디젤 배기 연무의 정화를 위해 사용되는 세라믹 섬유-기재지 월-플로우형 기관 또는 필터는 미립자 배기 부산물을 포획하고 필터 내 매연의 과도한 축적이 방지되도록 이들 입자를 산화시킬 수 있는 것이 바람직하다. 상기 매연의 축적은 여과 압력 또는 후면압을 증가시키고, 결국에는 필터의 고장을 초래한다. 매연은 열 에너지를 적용하여 산화시킬 수 있으나, 일반적으로 매연의 완전한 산화를 달성하기 위해 필요한 온도는 디젤 엔진 배기에서 일반적으로 발생하는 온도보다 더 높다. 본 발명의 필터는 외부 에너지원의 사용을 통해 필터의 온도를 상승시키기 위한 수단을 포함하는 배기 시스템에 사용될 수 있다. 이것은 예를 들어 마이크로파 에너지, 저항성 가열 및 배기 스트림 내로 첨가되는 연료의 연소를 포함하는 임의의 종래 기술을 사용하여 달성할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 다른 실시양태에서, 본 발명의 월-플로우형 및 유통형 기관 둘다를 촉매 물질 또는 촉매 전구체의 용액 또는 분산액으로 처리하여 세라믹 섬유-기재지 기관을 촉매 지지체로서 활성화시킬 수 있다. 부가적으로 또는 별법으로, 촉매 물질을 기관의 형성 동안에 도입하여 세라믹 섬유-기재지 기관의 통합부가 되게 할 수 있다. 촉매화된 필터를 다른 촉매 시스템 및 재생 기술과 함께 사용하여, 내연 기관 배기 연무 또는 다른 고온 가스로부터 미립자 및 기상 부산물을 제거하는데 있어서 고도로 효율적인 배기 시스템을 제작할 수 있다.
- [0098] 본 발명의 섬유-기재지 기관은 연소 장치 배기 중의 탄소질 물질 (예를 들어, 매연, CO, 탄화수소)의 산화 및 다른 공해물질 (예를 들어, NO_x)의 환원을 보조하기 위한 여러가지 상이한 종류의 촉매를 지지하는데 사용될 수

도 있다. 본 발명의 섬유-기재지 기관을 촉매화하는 한 방법은 촉매 전구체, 촉매 물질 또는 이들의 조합을 기관 제작 공정 중에서 하나 이상의 시점에서 도입하는 것이다. 이러한 촉매 성분들은 초기 제지 공정에서 도입하거나, 하나 이상의 함침 단계에서 강성화된 섬유-기재지 기관 바디에 적용함으로써 도입하거나 또는 이들의 조합으로 도입할 수 있다. 적합한 촉매 물질에는 백금, 팔라듐, 로듐, 철, 니켈, 은, 루테튬, 구리 또는 이들 금속의 배합물 및 합금, 및 이들 금속의 화합물 및 금속 산화물, 예를 들어 산화철, 산화구리, 알칼리 토류 산화물 및 알칼리 토류 알루미늄에이트, 희토류 산화물, 희토류 알루미늄에이트, 산화세륨, 산화바나듐, 산화마그네슘, 산화코발트, 제1열 전이 금속-희토류금속 산화물 화합물 및 혼합물, 페로브스카이트 및 페로브스카이트-관련 결정 구조를 갖는 산화물, 금속 인산염 및 인산염-산화물 혼합물이 포함될 수 있다.

[0099] 일 형태에서, 촉매(들)은 촉매 물질(들)의 입자, 또는 지지체 상의 촉매 물질(들)로서 존재할 수 있으며, 이 때 입자들은 본 발명의 세라믹 섬유-기재지 기관의 세라믹 섬유 및 세라믹 성분 물질의 표면 상에 흡착된다. 촉매 금속, 혼합 금속 또는 금속 합금을 세라믹 섬유 및 세라믹 성분 물질 상에 직접 지지시키거나, 촉매 산화물 물질 상에 지지시킨 후, 이것을 섬유 및 세라믹 성분 물질에 직접 적용할 수 있다. 이들 촉매는 또한 본 발명의 섬유 기재 기관의 세라믹 섬유 및 세라믹 성분 물질의 표면에 부분적인 코팅물로서 존재할 수도 있다.

[0100] 촉매 금속 또는 금속 화합물은 섬유-기재지 기관에 금속 염 용액으로서 도포될 수 있다. 이어서, 금속 염을 활성 금속 형태로 화학적으로 변화시키거나 (예를 들어, 화학적으로 환원시킴) 또는 활성 금속 형태로 열적으로 분해시켜 세라믹 섬유 및 세라믹 성분 물질 상에 흡착시키고 촉매 활성을 부여할 수 있다. 촉매 금속 또는 금속 화합물은 또한 콜로이드형 분산액으로서 형성되거나 콜로이드형 담체 상에 흡착된 후, 침지 또는 다른 함침 기술에 의해 세라믹 섬유 및 세라믹 성분 물질에 적용될 수 있다. 촉매 금속 또는 금속 화합물은 또한 통상적인 기상 침착 기술로 적용할 수도 있다.

[0101] 본 발명의 섬유-기재지 기관을 다른 촉매 기관 및 촉매 물질 (예를 들어, NO_x)과 함께 사용할 수 있다. NO_x 환원 촉매는 예를 들어 알루미늄, 세리아 또는 알루미늄-세리아 상에 지지된 로듐을 포함하며, 본 발명의 섬유-기재지 기관과 함께 사용하여, 예를 들어 NO_x를 질소 (즉, N₂) 가스로 환원시킴으로써 배기 가스로부터 NO_x를 제거할 수 있다. 원한다면, NO_x 산화 촉매는 또한 본 발명의 섬유-기재지 기관과 함께 사용할 수 있다. NO_x 산화 촉매를 이용하여, NO_x를 NO₂로 산화시키고, NO₂를 탄소질 물질 (예를 들어, 필터에 트래핑된 매연)의 산화를 보조하는데 사용할 수 있다. 원한다면, NO_x 산화 촉매를 본 발명의 필터 또는 다른 기관 상에 지지시켜 동일계 내에서 보다 높은 산화 상태의 질소 산화물을 발생시킬 수 있다.

[0102] 모든 백분율은 다르게 나타내지 않은 한 중량%이다.

[0103] 시험 방법

[0104] 강도 및 강성도

[0105] 함침, 소성 및 연소된 (즉, 강성화된) 세라믹 섬유지의 강도 및 강성도를 MTS 신테크 (Sintech) 10D (미국 미네소타주 미니애폴리스 (Minneapolis, MN)) 시험용 워크스테이션을 이용하여 측정하였다. 9 cm × 9 cm 정사각형 세라믹지 시험 시편을 각각 2.5 cm의 구멍이 있는 2개의 금속판 사이에 탑재하였다. 판이 있는 장비를 고정시키고, 2.85 mm 직경의 평면형 말단을 갖는 막대를 구멍의 중앙에서 시편과 접촉시켰다. 시험은 1 mm/분의 크로스헤드 속도로 진행시켰고, 막대로 종이를 뚫는데 필요한 힘은 25 N 용량 하중 셀을 사용하여 기록하였다. 하중 대 변형 곡선을 디지털 데이터 수집 시스템을 이용하여 기록하였다. 피크 하중은 하중-변형 곡선에서 가장 높은 하중으로서 취하고 그래프로 기록하였다. 강성도는 하중-변형 곡선의 초기 증가의 직선 부분의 기울기로 측정하였고, 뉴턴/밀리미터 (N/mm)로 기록하였다.

[0106] 가스 투과도

[0107] 세라믹 섬유지의 가스 투과도를 ASTM D737-75 ("Standard Test Method for Air Permeability of Textile Fabrics")에 따라 게퍼트 엔지니어링 모델 (Geppert Engineering model) MN0034 투과도 시험기 (게퍼트 엔지니어링 인크. (Geppert Engineering, Inc.), 미국 미네소타주 세인트 폴 소재 (St. Paul, MN))를 이용하여 측정하였다. 시험 챔버는 내부 직경이 7.0 cm인 45.7 cm 관이었다. 시험 동안 샘플의 손상을 피하기 위해 원형의 고무-면의 시편 홀더를 이용하여 관의 유입구 말단에 세라믹 섬유지 샘플을 탑재하였다. 4.0 mm의 시험 구멍이 있는 판을 관의 다른쪽 말단에 탑재하였다. 송풍기 속도를 조정하기 위한 120 볼트 전력으로 가동되는 가변 단권변압기가 있는 모델 HP33P 진공 송풍기 (클레멘트스 내셔널 컴퍼니 (Clements National Company, 미국 일리노이주 시카고 소재)를 사용하여, 공기를 필터, 시험 챔버 및 4 mm 구멍을 통과시켜 관을 통해 빨아들였다. 압력

계를 이용하여 시험 챔버 내의 압력 및 시험 챔버의 진공 측의 압력을 측정하였다.

[0108] 샘플을 시험 챔버의 유입구 측의 시편 홀더에 탑재함으로써 샘플을 시험하였다. 진공 송풍기 속도는 시험 챔버 내 압력이 1.28 cm·H₂O일 때까지 조정하였다. 시험 챔버 압력을 1.28 cm·H₂O로 유지한 상태에서, 시험 챔버의 압력 측정치 및 4 mm 시험 구멍의 진공 측의 압력 측정치를 사용하여 투과도를 측정하였다. 투과도는 분 당 평방피트 당 입방 피트로 측정하여 초 당 평방센티미터 당 입방 센티미터 (cc/초/cm²)로 환산하였다.

[0109] 강도 및 투과도 시험을 종이 절편에 대해 수행하여, 종이를 본 발명에 따른 섬유-기재지 기관으로 형성하기 전에 합침 공정 및 세라믹 섬유지 특성을 최적화시켰다.

[0110] 효율 및 매연 보유량 시험

[0111] 시험을 위해, 치수가 약 14.4 cm 직경 및 15.2 cm 길이인 필터를 세라믹 섬유 탑재용 매트 (인터람 (Interam, 등록상표) 1100HT 탑재용 매트, 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 사 (Minnesota Mining & Manufacturing Co., 미국 미네소타주 세인트 폴 소재)에서 입수가능함)로 권취시키고, 필터를 치수가 약 15 cm 직경 및 15.2 cm 길이의 304 스테인레스강 지혈대 슬리브 (sleeve)에 위치시켜 완성된 주름진 종이 필터를 제조하였다. 스트랩 (strap) 지혈대 및 호스 클램프를 사용하여 슬리브를 조여 평방미터 당 약 1540 그램의 밀도를 갖는 매트를 약 6 mm 두께로 압착한 후, 점 용접하였다. 스테인레스강 링을 슬리브의 말단에 점 용접하였다. 슬리브를 제2 매트 (인터람(등록상표) 100, 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 사(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)에서 입수가능함)로 감고, 감긴 슬리브를 금속 시험 캐니스터 (canister) 내에 압착하여 끼워넣고, 가마 안에서 600℃의 온도로 가열하여 팽창성의 탑재용 매트를 팽창시켰다. 금속 시험 캐니스터는 디젤 필터 캐니스터를 모사한 것이다. 캐닝된 필터를 칭량하고, 열전지를 위치시키고, 엔드 콘 (end cone)으로 캐니스터의 각 말단을 볼트로 죄었다. 캐닝된 필터를 엔드 콘과 함께 다시 칭량하였다.

[0112] 이어서, 캐닝된 필터를 취하여 6A3.4 커민스 (Cummins) 디젤 엔진의 배기관에 탑재하였다. 배기관은 샘플 효율 필터 홀더가 탑재된 캐닝된 필터의 앞 및 뒤에 샘플링 포트를 가졌다. 포트는 가장 가까운 플로우 트랜지션 (flow transition)으로부터 관 직경의 10배 거리에 위치시켰다. 2개의 샘플 효율 필터를 유입구 포트에 사용하였고, 2개를 배출구 포트에 사용하였다. 샘플 효율 필터는 팔플렉스 멤브레인 (Pallflex Membrane) 석영 필터 (팔 코프. (Pall Corp., 미국 미시건주 앤 아버 소재)에서 입수가능함)였고, 사용 전에 82℃의 오븐에서 4시간 이상 동안 필터 홀더에서 컨디셔닝하고 저장하였다. 엔진 배기는 엔진 냉각제 온도가 약 95℃가 될 때까지 필터를 우회시켰다. 엔진 속도는 분 당 2400 회전으로 설정하였고, 정수압 하중은 약 12.4 메가파스칼이었다. 바람직한 엔진 속도 및 압력 하중에 도달하였을 때, 디멘전 엔진 컨트롤러 (Dimension engine controller)(리써치 인크. (Research Inc., 미국 미네소타주 미니애폴리스 소재)로 셋팅을 유지하였다. 이 시점에서, 배기 가스가 필터를 통해 흐르도록 연결하였다. 하중을 가하는 시간을 기록하였다. 엔진은 시험 결과에 나타낸 바와 같이 필터를 가로지르는 압력 인가가 약 10 kPa 또는 20 kPa에 도달할 때까지 가동하였다. 목적하는 압력 인가에 도달하였을 때, 시간을 기록하고, 배기 가스를 2분 동안 샘플 포트를 통해 샘플링하였다. 포트를 통한 흐름 속도는 분 당 약 80 리터였다. 사용된 원 가스 샘플링 절차는 문헌[SAE Paper 950516 (Nathan R. Bruner)]에 기재되어 있다. 이어서, 배기를 우회 라인으로 연결하고, 엔진을 공회전시켰다. 캐니스터를 제거하고, 1시간 이상 동안 냉각시켰다. 필터를 칭량하여 필터에 축적된 매연을 그램으로 계산하였다. 이어서, 필터를 배기 라인의 후면에 탑재하였다. 엔진 속도 및 정수압 하중을 우회 방식에서의 작동 조건으로 만든 후, 배기 라인을 필터에 연결하였다. 엔진은 통상 40 kPa의 다음 압력 인가에 도달할 때까지 가동하였다.

[0113] 필터의 효율은 필터, 및 필터를 통과한 배기 스트림 이전의 배기 스트림의 부피 중 미립자 물질의 질량을 샘플링하고 측정함으로써 측정하였다. 2개의 팔플렉스(등록상표) 멤브레인 필터를 각 포트의 필터 홀더에서 제거하고 매연의 손실을 방지하기 위해 필터 면이 서로 대향하도록 하여 페트리 디쉬에 넣고, 25℃ 및 55% 상대습도에서 8시간 동안 컨디셔닝한 후 칭량하였다. % 효율은 하기 방정식에 따라 여과 전 및 후에 수집된 미립자 질량을 기준으로 하였다.

[0114]
$$\text{효율 \%} = (1 - ((DS_{\text{Sooted}} - DS_{\text{Clean}}) / (US_{\text{Sooted}} - US_{\text{Clean}}))) \times 100$$

[0115] 여기서, DS_{Sooted}은 필터 하류의 매연과 필터 종이의 중량이고,

[0116] DS_{Clean}은 필터 하류의 필터 종이의 중량이고,

[0117] US_{Sooted}은 필터 상류의 매연과 필터 종이의 중량이고,

- [0118] US_{Clean}은 필터 상류의 필터 종이의 중량이다.
- [0119] 유용한 필터의 효율은 약 70% 초과이어야 하고, 고성능 배기 필터의 효율은 약 85% 초과, 바람직하게는 약 90% 초과, 가장 바람직하게는 약 95% 초과인 것이 바람직하다.
- [0120] 그린 세라믹 섬유-기재지의 제조
- [0121] 사필 (Saffil) RF 세라믹 섬유 (사필 리미티드, (Saffil Ltd.), 영국 체시어 워드네스 소재) 약 72 중량%, 하이카 26-128 아크릴 라텍스 중합체 (비에프 굿리치, 미국 오하이오주 클리브랜드 소재) 4%, 셀룰로오스 섬유 (크레스트브룩 파인 (Crestbrook Pine), 크레스트브룩 포레스트 인더스트리즈 리미티드, (Crestbrook Forest Industries, Ltd.), 캐나다 브리티쉬 컬럼비아 크랜브룩 소재) 12%, 및 피브릴화 섬유 (이아이 듀폰 디 네모아 앤드 컴파니 (E. I. Dupont de Nemours and Company), 미국 델라웨어주 월밍턴 소재) 12%를 갖는 그린 세라믹 섬유-기재지를 전형적인 제지 공정을 이용하여 제조하였다. 섬유 및 라텍스를 물 중에서 블렌딩하여 총 고체가 약 2%인 슬러리를 생성함으로써 종이 펄프를 형성하였다. 약 70% 암모늄 알루미늄 술페이트 수용액을 충분한 양으로 첨가하여 pH를 5 내지 6 사이로 조정하여 라텍스 중합체를 응고시켰다. 슬러리를 금속 스크린상에 부어 종이를 형성하였다. 건조 전에 종이를 약간 습윤 압착하였다. 생성된 그린 세라믹 섬유지는 기초 중량이 평방미터 당 약 140 그램이었고, 평균 두께가 약 0.85 mm이었다. 추가의 처리 및 시험을 위해 종이의 시트를 9 cm × 9 cm의 정사각형 절편으로 절단하였다.
- [0122] 그린 세라믹 섬유 필터의 제조
- [0123] 가장자리에서 한 변의 길이가 약 3.2 내지 3.5 mm인 거의 정삼각형 형태가 형성되도록 상기 그린 세라믹 섬유지에 주름을 잡아 그린 세라믹 섬유지 필터 부재를 제조하였다. 주름진 종이를 제2의 평면형 그린 세라믹 섬유지에 적층시켜 적층물을 형성하였다. 적층물을 16회 권취하여 직경이 약 14.4 cm이고 길이가 약 15.2 cm인 원통형의 그린 세라믹 섬유지 필터 부재를 형성하였다. 적층시키기 전에, 적층시 주름진 종이와 평행한 종이의 교차로 형성되는 채널의 한쪽 말단부로 플러그 물질을 압출시켰다. 상기 채널에서 종이의 반대편 다른 말단부를 유사하게 충전시키고 적층물을 권취하여, 그린 세라믹 섬유지 필터 부재에서 교차 채널의 양쪽 말단부를 밀봉하였다. 플러그 물질의 폭은 대략 10 내지 15 mm였다. 플러그 물질은, 소성된 알루미늄 (알코아 A-2/입도 약 5 μm (마이크로미터), 알코아 월드 알루미늄 엘엘씨 (Alcoa World Alumina LLC, 미국 펜실바니아주 피츠버그 소재)에서 입수가능함) 23 g, 평판형 알루미늄 (48M/입도 대략 150 μm, C-E 미네랄스 (C-E Minerals, 미국 펜실바니아주 킹 오브 파러시아 소재)에서 입수가능함) 45 g, 탄화규소 (F-500/입도 대략 13 μm, 엑솔론-ESK (Exolon-ESK, 미국 뉴욕주 토나완다 소재)에서 입수가능함) 30 g, 라텍스 결합제 (하이카 26315, 비에프 굿리치 컴파니 (BF Goodrich Co., 미국 오하이오주 클리브랜드 소재)에서 입수가능함) 5 g 및 콜로이드형 알루미늄 (AL-20, 나리아콜 나노 테크놀로지스, 인크. (Nyacol Nano Technologies, Inc., 미국 매사추세츠주 에쉬랜드 소재)에서 입수가능함) 약 0.5 g를 수돗물 약 30 g 중에서 혼합하여 제조하였다. 권취 공정 동안, 콜로이드형 알루미늄 (AL-20, 나리아콜 나노 테크놀로지스에서 입수가능함) 220 g, 분무 건조된 콜로이드형 알루미늄 (AL-20SD, 역시 나리아콜에서 입수가능함) 44 g 및 탄화규소 분말 (F-500, 엑솔론-ESK에서 입수가능함) 14 g을 함유하는 혼합물을 주름부의 피크에 조금씩 도포하여 주름진 그린 세라믹지와 평면형 그린 세라믹지 사이에 추가의 접착부를 제공하였다. 이와 같이 생성된 그린 세라믹 섬유 필터를 2 내지 3시간 동안 약 150°C의 온도에서 건조시켰다. 물의 양은 플러그 물질 도포에 원하는 점도에 따라 달라질 수 있다.
- [0124] 분산액의 제조
- [0125] 분산액 I (3% 나노-점토 분산액): 분말화한 칼슘 몬모릴로나이트 나노-점토 (벤틀라이트 (등록상표) SSP 나노-점토, 미국 텍사스주 곤잘레스 소재의 사우던 클레이 프로덕츠에서 입수가능함) 12.0 g을 비커에서 탈이온수 388.0 g 중에 자성 교반 막대를 이용하여 분산시켰다. 혼합물이 매끄럽고 균질해질 때까지 계속 교반하였다.
- [0126] 분산액 II (4% 나노-점토 분산액): 벤틀라이트 (등록상표) SSP 나노-점토 16.0 g을 비커에서 탈이온수 384.0 g 중에 자성 교반 막대를 이용하여 분산시켰다. 혼합물이 매끄럽고 균질해질 때까지 계속 교반하였다.
- [0127] 분산액 III (5% 나노-점토 분산액): 벤틀라이트 (등록상표) SSP 나노-점토 20.0 g을 비커에서 탈이온수 380.0 g 중에 자성 교반 막대를 이용하여 분산시켰다. 혼합물이 매끄럽고 균질해질 때까지 계속 교반하였다.
- [0128] <실시예>
- [0129] 실시예 1

- [0130] 분산액 III 87.0 g을 비커에 채우고 자성 교반 막대로 교반하면서 이소프로필 알콜 13.0 g을 첨가하여 제1 분산액을 제조하였다. 일련의 9 cm × 9 cm 그린 세라믹 섬유지 절편들의 한쪽 면 전체를 상기 제1 분산액에 10초 동안 침지시키고, 이들 절편을 뒤집어 상기 분산액 중에 10초 더 침지시킴으로써, 상기 절편들을 함침시켰다. 함침시킨 후에는 절편들을 수직으로 매달아 밤새 실온 (약 25°C)에서 공기 건조시켰다. 이어서, 공기 건조된 절편들을 통풍되는 100°C의 오븐에서 30분 동안 건조시킨 후에 통풍되는 박스형 노에서 다음과 같은 가열 순서로 공기 중에 소성 및 연소시켰다: 3시간 동안 실온에서 500°C로 가열; 500°C에서 1시간 동안 유지시킴; 2시간 동안 500°C에서 1100°C로 가열; 1100°C에서 1시간 동안 유지시킴; 노 중에서 실온으로 냉각시킴. 이렇게 연소된 절편을 절편 A라 지칭한다.
- [0131] **실시예 2**
- [0132] 분산액 I 85.06 g을 비커에 채우고, 표면적이 대략 5 m²/g인 탄화규소 (SiC) 분말 (UF5 SiC, 에이치.씨. 스타치 (H.C. Starch, 미국 매사추세츠주 뉴턴 소재)에서 입수가능함) 2.18 g을 교반하면서 첨가했다. 이어서, 상기 분산액을 고에너지의 5.1 mm 티탄 호른 (horn)을 장착한 브란손 소니파이어 셀 디스rupter 350 (Branson Sonifier Cell Disruptor 350)(브란손 울트라소닉스 코포레이션 (Branson Ultrasonics Corporation), 미국 코네티컷주 덴버리 소재)으로 약 3분 동안 초음파 처리, 즉, 상기 분산액에 초음파를 가하여 균질화시켰다. 초음파처리 동안에는 상기 분산액을 자성 교반했다. 이어서, 이소프로필 알콜 12.76 g을 상기 분산액에서 교반하여 제1 분산액을 형성했다. 그린 세라믹지 절편들을 실시예 1의 방법에 따라 함침, 건조, 소성 및 연소시켰다. 이렇게 연소된 절편을 절편 B라 지칭한다.
- [0133] **실시예 3**
- [0134] 실시예 2에서 UF5 SiC 대신에 평균 입도가 약 3 μm인 탄화규소 분말 (1200 블랙 SiC (1200 black SiC), 일렉트로 어브레이브스 (Electro Abrasives, 미국 뉴욕주 버팔로 소재)에서 입수가능함) 2.18 g을 사용했다는 점을 제외하고는 실시예 2의 절차에 따라 제1 분산액을 제조하였다. 그린 세라믹지 절편들을 실시예 1의 절차에 따라 함침, 건조, 소성 및 연소시켰다. 이렇게 연소된 절편을 절편 C라 지칭한다.
- [0135] **실시예 4**
- [0136] 실시예 3에서 입도 3 μm의 SiC 입자 대신에 평균 입도가 약 2.5 μm인 탄화규소 분말 (1200/F 블랙 SiC, 일렉트로 어브레이브스, 미국 뉴욕주 버팔로 소재) 2.18 g을 사용했다는 점을 제외하고는 실시예 3의 절차에 따라 제1 분산액을 제조하였다. 그린 세라믹지 절편들을 실시예 1의 절차에 따라 함침, 건조, 소성 및 연소시켰다. 이렇게 연소된 절편을 절편 D라 지칭한다.
- [0137] **실시예 5**
- [0138] 분산액 II 84.68 g, UF5 SiC 2.62 g 및 이소프로필 알콜 12.70 g을 사용하여 실시예 2의 절차에 따라 제1 분산액을 제조하였다. 그린 세라믹지 절편들을 실시예 1의 절차에 따라 함침, 건조, 소성 및 연소시켰다. 이렇게 연소된 절편을 절편 E라 지칭한다.
- [0139] **실시예 6 내지 실시예 35**
- [0140] 실시예 6 내지 실시예 35에서는 실시예 1 내지 실시예 5의 연소된 절편 (절편 A 내지 절편 E)를, 하기에서 설명하고 표 1에 나타낸 제2 분산액으로 함침시켜 제조하였다. 절편들을 실시예 1의 절차에 따라 제2 분산액으로 함침시키고 공기 건조 및 오븐 건조시켰다. 이어서, 건조된 절편들을 다음과 같은 가열 순서로 통풍되는 박스형 노에서 공기 중에 연소시켰다: 2시간 동안 실온에서 500°C로 가열; 3시간 동안 500°C에서 1100°C로 가열; 1100°C에서 1시간 동안 유지; 노 중에서 실온으로 냉각. 강도 (피크 하중으로 나타냄), 강성도 및 투과도를 시험하여, 시험 결과를 하기 표 1에 나타냈다. 피크 하중 및 강성도 값은 3회 측정치의 평균이다.
- [0141] Sol A (15% 뵘석 분산액): 산화알루미늄 일수화물 분말 (디스퍼탈 (Disperal)(등록상표) 뵘석, 콘데아 비스타 컴파니 (Condea Vista Co., 미국 텍사스주 휴스턴 소재)에서 입수가능함) 15.0 g을 탈이온수 85 mL 중에 교반한 후에 상기 혼합물에 진한 질산 10 소적을 첨가하여 뵘석을 분산시켜 제조하였다.
- [0142] Soln A (15% 지르코닐 아세테이트 용액): 21.4% 지르코닐 아세테이트 용액 (마그네슘 일렉트론 인크. (Magnesium Electron Inc.), 미국 뉴저지주 플레밍톤 소재) 100.0 g을 탈이온수 42.67 g으로 희석시켜 제조하였다.
- [0143] Sol B (30% 실리카 분산액): 평균 입도가 60 nm인 고체 50%의 콜로이드형 실리카 (날코 (Nalco)(등록상표)

1060 콜로이드형 실리카, 날코 케미칼 컴파니 (Nalco Chemical Co., 미국 일리노이주 오우크 브루크 소재)에서 입수가능함) 100.0 g을 탈이온수 66.7 g으로 희석시켜 제조하였다.

- [0144] Sol C: UF5 SiC 5.0 g을 Sol A 95.0 g 중에서 교반하고, 약 3분 동안 초음파처리하여 제조하였다.
- [0145] Sol D: UF5 SiC 5.0 g을 Soln A 95.0 g에 첨가하면서 신속하게 교반하고, 약 3분 동안 초음파처리하여 제조하였다.
- [0146] Sol E: UF5 SiC 5.0 g을 Sol B 95.0 g에 첨가하면서 신속하게 교반하고, 약 3분 동안 초음파처리하여 제조하였다.
- [0147] Sol F: UF5 SiC 5.0 g을 탈이온수 95.0 g에 첨가하면서 신속하게 교반하고, 약 3분 동안 초음파처리하여 제조하였다.
- [0148] Sol G: UF5 SiC 2.5 g을 탈이온수 97.5 g에 첨가하면서 신속하게 교반하고, 약 3분 동안 초음파처리하여 제조하였다.
- [0149] Sol H: UF5 SiC 2.5 g을 Soln A 97.5 g에 첨가하면서 교반하고, 약 3분 동안 초음파처리하여 제조하였다.
- [0150] Sol I: UF5 SiC 2.5 g을 Sol B 97.5 g에 첨가하고, 약 3분 동안 초음파처리하여 제조하였다.
- [0151] Sol J: Sol A 31.15 g, Soln A 52.7 g 및 Sol B 12.84 g을 혼합하고 5분 동안 초음파처리하여 분산액을 제조하였다. 이어서, UF5 SiC 3.3 g을 첨가하고 약 3분 동안 초음파처리하여 Sol J를 형성했다.
- [0152] Sol K: UF5 SiC 5.0 g을 분산액 II 95.0 g 중에서 교반하여 제조하였다. 이와 같이 생성된 분산액을 약 3분 동안 초음파처리했다.
- [0153] Sol L (15% 콜로이드형 실리카 분산액): 날코 1060 콜로이드형 실리카 100.0 g을 탈이온수 233.3 g으로 희석시켜 제조하였다.
- [0154] Sol M: Sol L 10 g 및 분산액 I 85 g을 신속하게 교반하면서 혼합하고, 약 3분 동안 초음파처리하여 제조하였다. 이어서, UF5 SiC 분말 5.0 g을 첨가하면서 신속하게 교반하고, 다시 3분 동안 초음파처리하여 Sol L을 형성했다.
- [0155] Sol N: UF5 SiC 분말 2.5 g을 Sol B 97.5 g 중에서 교반하고, 약 3분 동안 초음파처리하여 제조하였다.
- [0156] Sol O: 일렉트로 어브레이브 1200 블랙 SiC 분말 2.5 g을 분산액 I 87.5 g 중에서 교반하고 약 3분 동안 초음파처리하여 분산액을 제조하였다. 이어서, Sol L 10.0 g을 나노-점도/탄화규소 분산액에 첨가하면서 신속하게 교반하고, 다시 3분 동안 초음파처리했다.
- [0157] Sol P: 1200 블랙 SiC 분말 5.0 g, 분산액 I 85 g 및 Sol L 10 g을 사용하여, Sol O에 대한 절차에 따라 제조하였다.
- [0158] Sol Q: 1200 블랙 SiC 분말 7.5 g, 분산액 I 82.5 g 및 Sol L 10 g을 사용하여, Sol O에 대한 절차에 따라 제조하였다.
- [0159] Sol R: 1200 블랙 SiC 분말 10.0 g, 분산액 I 80.0 g 및 Sol L 10 g을 사용하여, Sol O에 대한 절차에 따라 제조하였다.
- [0160] Sol S: 1200 블랙 SiC 분말 12.5 g, 분산액 I 77.5 g 및 Sol L 10 g을 사용하여, Sol O에 대한 절차에 따라 제조하였다.
- [0161] Sol T: 1200 블랙 SiC 분말 15.0 g, 분산액 I 75.0 g 및 Sol L 10 g을 사용하여, Sol O에 대한 절차에 따라 제조하였다.
- [0162] Sol U: Sol O에 대한 절차 및 물질에서 1200/F 블랙 SiC 분말을 사용했다는 점을 제외하고는 Sol O에 대한 절차 및 물질에 따라 제조하였다.
- [0163] Sol V: Sol P에 대한 절차 및 물질에서 1200/F 블랙 SiC 분말을 사용했다는 점을 제외하고는 Sol P에 대한 절차 및 물질에 따라 제조하였다.
- [0164] Sol W: Sol Q에 대한 절차 및 물질에서 1200/F 블랙 SiC 분말을 사용했다는 점을 제외하고는 Sol Q에 대한 절차 및 물질에 따라 제조하였다.

- [0165] Sol X: Sol R에 대한 절차 및 물질에서 1200/F 블랙 SiC 분말을 사용했다는 점을 제외하고는 Sol R에 대한 절차 및 물질에 따라 제조하였다.
- [0166] Sol Y: Sol S에 대한 절차 및 물질에서 1200/F 블랙 SiC 분말을 사용했다는 점을 제외하고는 Sol S에 대한 절차 및 물질에 따라 제조하였다.
- [0167] Sol Z: Sol T에 대한 절차 및 물질에서 1200/F 블랙 SiC 분말을 사용했다는 점을 제외하고는 Sol T에 대한 절차 및 물질에 따라 제조하였다.

표 1

| 실시예 | 절편 | 제2 함침용 분산액 | 평균 피크 하중 (g) | 강성도 (N/mm) | 투과도 (cc/초/cm ²) |
|-----|----|------------|--------------|------------|-----------------------------|
| 6 | A | Sol A | 110.18 | 3.49 | 12.78 |
| 7 | A | Soln A | 146.48 | 5.30 | 14.06 |
| 8 | A | Sol B | 540.84 | 20.84 | 8.44 |
| 9 | A | Sol C | 215.83 | 10.82 | 11.25 |
| 10 | A | Sol D | 227.57 | 9.43 | 9.97 |
| 11 | A | Sol E | 677.79 | 24.77 | 8.69 |
| 12 | A | Sol F | 230.99 | 8.53 | 17.13 |
| 13 | A | Sol G | 215.93 | 9.93 | 11.76 |
| 14 | A | Sol H | 162.27 | 6.70 | 11.50 |
| 15 | A | Sol I | 542.94 | 22.83 | 8.69 |
| 16 | A | Sol J | 219.29 | 9.10 | 9.46 |
| 17 | A | 분산액 III | 272.38 | 9.77 | 18.15 |
| 18 | A | Sol K | 368.27 | 13.46 | 13.81 |
| 19 | B | Sol L | 298.49 | 13.16 | 10.48 |
| 20 | B | Sol M | 296.82 | 13.80 | 10.48 |
| 21 | B | Sol C | 228.87 | 11.36 | 9.20 |
| 22 | B | Sol K | 360.28 | 15.54 | 10.23 |
| 23 | C | Sol O | 173.09 | 8.21 | 16.36 |
| 24 | C | Sol P | 209.48 | 9.26 | 14.57 |
| 25 | C | Sol Q | 195.57 | 9.04 | 12.78 |
| 26 | C | Sol R | 246.37 | 11.74 | 11.89 |
| 27 | C | Sol S | 297.16 | 14.72 | 9.97 |
| 28 | C | Sol T | 345.88 | 17.37 | 9.46 |
| 29 | D | Sol U | 274.08 | 12.94 | 13.68 |
| 30 | D | Sol V | 301.99 | 13.74 | 12.78 |
| 31 | D | Sol W | 300.41 | 14.79 | 10.99 |
| 32 | D | Sol X | 322.60 | 15.86 | 10.23 |
| 33 | D | Sol Y | 348.64 | 16.98 | 8.44 |
| 34 | D | Sol Z | 385.43 | 19.16 | 7.16 |
| 35 | E | Sol K | 384.85 | 17.32 | 7.41 |

- [0168]
- [0169] 상기 표 1의 데이터는 마감처리된 절편들이, 연소된 물질이 필터용으로 적합함을 지시하는 성질을 보유한다는 것을 나타낸다. 특히 적합한 예는 강도 및 투과도 모두가 비교적 높다.

실시예 36

- [0171] 벤틀라이트 (등록상표) SSP 나노-점토 70.0 g을 탈이온수 1330.0 g 중에 분산시켜 5% 나노-점토 분산액을 제조하였다. 이어서, 이소프로필 알콜 210 g을 첨가하고 균질해질 때까지 혼합하여 제1 분산액을 형성했다.
- [0172] 상기한 절차에 따라 제조한 그린 세라믹 섬유 필터를 평면형 말단부 중 하나가 아래로 향하도록 하여 19 cm × 10 cm 보울에 넣었다. 제1 분산액 중 약 절반을 상기 필터의 최상부에 중심부터 시작하여 원형 방식으로 부었

다. 필터를 뒤집고, 나머지 제1 분산액을 상기 필터에 동일한 방식으로 부어, 필터 전체에 상기 분산액이 침투 되도록 했다. 필터를 완만하게 진탕시키고 종이 타월로 닦아서 잉여 분산액을 제거했다. 필터를 상온에서 총 4시간 동안 매 시간마다 뒤집어 공기 건조시켰다. 공기 건조된 필터를 99℃의 오븐에서 12시간 추가 건조시켰다. 필터를 다음과 같은 가열 순서로 소성 및 연소시켰다: 2시간 동안 상온에서 200℃로 가열; 200℃에서 2시간 동안 유지; 2시간 동안 250℃로 가열; 250℃에서 2시간 동안 유지; 2시간 동안 350℃로 가열; 350℃에서 2시간 동안 유지; 2시간 동안 400℃로 가열; 400℃에서 2시간 동안 유지; 2시간 동안 450℃로 가열; 450℃에서 2시간 동안 유지; 2시간 동안 500℃로 가열; 500℃에서 0.5시간 동안 유지; 1시간 동안 1000℃로 가열; 이어서, 1000℃에서 0.5시간 동안 유지. 필터를 노 중에서 실온으로 냉각시켰다. 소성 공정 및 이후의 연소 공정 사이에 필터를 역지로 냉각시키지 않았다.

[0173] 연소 후의 필터는 단단하고 경량이었으며 상당히 강했다. 진한 질산 3.5 mL을 분산제로서 사용하여 빙석 입자 (디스페탈 (등록상표) 빙석) 144 g을 탈이온수 818 g 중에 분산시켜 분산액을 제조했다. Sol L 160 g을 진한 질산 0.8 mL로 산성화시키고, 빙석 분산액에 첨가하면서 신속하게 교반했다. 혼합 후에, Soln A 480 g을 첨가하고 교반하여 균질화시켰다. 이와 같이 생성된 분산액 (빙석, 콜로이드형 실리카 및 지르코닐 아세테이트를 함유함)을 사용하여, 제1 함침 및 연소된 필터를 제1 함침시와 유사한 방식으로 함침시켰다. 이렇게 함침된 필터를 4시간 동안 공기 건조시키고 99℃의 오븐에서 밤새 건조시킨 후에 실온으로 냉각시켰다.

[0174] 산화알루미늄 분말 (알코아 (등록상표) SG15 알루미늄, 알코아 인더스트리얼 케미칼스 (Alcoa Industrial Chemicals, 미국 아리조나주 바우크사이트 소재)에서 입수가능함) 178.5 g을 탈이온수 86.6 g에 첨가하고 혼합하여 농후한 혼합물을 형성함으로써, 가장자리 코팅용 분산액을 제조하였다. 이어서, 분산제 (다르반 (Darvan)(등록상표) C 분산제, 알.티. 밴더빌트 컴파니, 인코포레이티드 (R.T. Vanderbuilt Company, Incorporated, 미국 코네티컷주 노워크 소재)에서 입수가능함) 1.45 g을 첨가한 후에 SiO₂/Na₂O 비율이 2.75인 39.7% 나트륨 실리케이트 용액 (PD 나트륨 실리케이트, PQ 코포레이션 (PQ Corp., 미국 펜실바니아주 벨리포지 소재)에서 입수가능함) 3.75 g을 첨가하였다. 분산제가 부족한 혼합물 및 산화지르코늄 분말 19.83 g을 첨가했다. 혼합물을 고에너지 초음파처리기로 13분 동안 처리하였다. 이어서, 에틸렌 글리콜 5.95 g을 첨가하여 혼합했다.

[0175] 함침시켜 건조시킨 세라믹 섬유 필터의 평면형 가장자리를 상기 가장자리 코팅용 분산액에 약 0.6 내지 1.0 cm 깊이로 침지시켜, 가장자리용 코팅물을 도포하였다. 가장자리 코팅용 분산액을 필터의 양쪽 가장자리 모두에 도포한 후에, 필터를 완만하게 진탕시켜 잉여 코팅물을 제거하고, 코팅된 말단부에 공기를 취입하여 상기 분산액이 채널을 차단하지 않도록 하였다. 가장자리가 코팅된 필터를 상온의 공기 중에 약 2시간 동안 건조시키고 99℃의 오븐에서 4시간 동안 추가 건조시킨 후에, 다음과 같은 순서로 소성 및 연소시켰다: 3시간 동안 100℃에서 500℃로 가열; 500℃에서 1시간 동안 유지; 2시간 동안 500℃에서 1000℃로 가열; 1000℃에서 0.5시간 동안 유지; 노 중에서 실온으로 냉각.

[0176] 마감처리된 필터를 금속 캔에 탑재하고, 상기한 시험 방법에 따라 효율을 시험했다. 20 kPa 압력 인가시에는, 미립자 배기 물질 제거에 있어서의 효율이 95.9%인 것으로 밝혀졌다. 40 kPa 압력 인가시에는 미립자 배기 물질 제거에 있어서의 효율이 95.1%인 것으로 밝혀졌다.

[0177] **실시예 37**

[0178] 교반 막대를 사용하여 분산액 I 1400.0 g을 UF5 SiC 분말 35.9 g과 혼합한 후에 15분 동안 초음파처리하여 분산액을 제조하였다. 이어서, 이소프로필 알콜 210 g을 첨가하고 자성 교반기로 교반하여 균질한 제1 분산액을 형성했다. 실시예 36에 기재한 절차에 따라, 그린 세라믹 섬유 필터를 형성하고, 상기 분산액에 함침시키고, 건조시켰다. 이어서, 필터를 다음과 같은 순서로 소성 및 연소시켰다: 100℃에서 2시간 동안 유지; 4시간 동안 100℃에서 500℃로 가열; 500℃에서 3시간 동안 유지; 2시간 동안 500℃에서 1000℃로 가열; 1000℃에서 0.5시간 동안 유지; 이어서, 노 중에서 냉각.

[0179] 최초 함침 및 연소 후의 필터는 경량이었으나 강했다. 분산액 I 1156 g을 UF5 SiC 68.0 g 및 Sol L 136.0 g과 혼합하여 제2 함침용 분산액을 제조했다. 혼합 후에, 상기 분산액을 교반하면서 15분 동안 초음파처리하여, 입자들이 균질하게 혼합된 분산액을 제조했다. 실시예 36에 기재한 바와 같이, 함침, 소성 및 연소된 세라믹 섬유 필터를 제2 함침시키고 건조시켰다.

[0180] 알코아 15SG 알루미늄 535.5 g을 탈이온수 252.0 g 중에 신속하게 교반하면서 분산시키고 다르반 (등록상표) C 4.35 g을 첨가한 후에 PD 나트륨 실리케이트 11.25 g을 첨가하여 가장자리 코팅용 분산액을 제조했다. 이어서,

산화지르코늄 분말 59.49 g 및 UF5 SiC 20.3 g을 첨가하고, 혼합물을 20분 동안 교반하면서 초음파처리했다. 이어서, 에틸렌 글리콜 17.85 mL을 첨가하고 균질해질 때까지 교반했다. 실시예 36의 절차에 따라 이 분산액을 사용하여, 상기 건조되고 제2 함침된 필터의 가장자리를 코팅하였다. 건조시킨 후에, 가장자리가 코팅된 필터를 다음과 같은 순서로 가열, 소성 및 연소시켰다: 100℃에서 2시간 동안 유지; 3시간 동안 100℃에서 500℃로 가열; 500℃에서 1시간 동안 유지; 2시간 동안 500℃에서 1100℃로 가열; 1100℃에서 0.5시간 동안 유지; 이어서, 노 중에서 냉각.

[0181] 마감처리된 세라믹 섬유 필터를 효율 및 매연 보유량 측정법으로 시험하였다. 이 결과, 20 kPa의 압력 인가 시에는 효율이 99.4%이고 매연 보유량이 11.0 g인 것으로 나타났다. 40 kPa의 압력 인가시에는 효율이 96.1%이고 매연 보유량이 34.0 g이었다.

[0182] **실시예 38 내지 실시예 42**

[0183] 실시예 38 내지 실시예 42는 제1 함침에 유용한 여러가지 침투제들을 예시한다. 벤톨라이트 (등록상표) SSP 나노-점토 2.93 부 및 탄화규소 분말 (일렉트로 어브레이브스로부터 구입한 1200 블랙 SiC) 2.5 부를 탈이온수 94.58 부 중에 분산시키고 초음파처리하여 균질한 분산액을 형성함으로써 분산액을 제조하였다. 상기 분산액에 침투제를 혼합하여 제1 분산액을 형성했다.

[0184] 실시예 38에서는 상기 분산액 200.0 g에 이소프로필 알콜 26.0 g을 혼합하여 제1 분산액을 형성했다.

[0185] 실시예 39에서는 상기 분산액 1600 g에 테르지톨 (Tergitol)(등록상표) TMN10 (유니온 카르바이드 (Union Carbide), 미국 코넥티컷주 덴버리 소재) 10.0 g을 첨가하고 혼합하여 제1 분산액을 형성했다.

[0186] 실시예 40에서는 상기 분산액 1600 g에 에어로졸 (Aerosol) OT-S (70%)(사이테크 인더스트리스, 인크. (Cytec Industries, Inc.), 미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재) 3.58 g을 첨가하고 혼합하여 제1 분산액을 형성했다.

[0187] 상기한 그린 세라믹 섬유지의 9 cm × 9 cm 절편을 제1 분산액 중에 전체적으로 침지시켜 함침시켰다. 함침된 종이를 함침 용액 욕조에서 꺼내어 수직으로 매달아 2시간 동안 상온 (대략 23℃)에서 공기 건조시켰다. 상기 절편을 100℃의 오븐에 옮겨 밤새 건조시켰다.

[0188] 실시예 41 및 실시예 42에서는, 실시예 39 및 실시예 40에서 남은 함침 용액을 실시예 41 및 실시예 42 각각에 대한 그린 세라믹 섬유 필터에 이들 필터가 전체적으로 포화될 때까지 부어, 이들 필터를 함침시켰다. 필터를 뒤집어서 상기 과정을 반복하였다. 함침된 필터를 24시간 동안 상온에서 공기 건조시킨 후에 85℃의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0189] 실시예 38 내지 실시예 40의 함침된 시험 절편 3개 및 실시예 41 및 실시예 42의 함침된 그린 세라믹 섬유 필터 2개를 커다란 박스형 노 중에서 다음과 같은 가열 순서로 소성 및 연소시켰다: 1시간 동안 실온에서 250℃로 가열; 250℃에서 5분 동안 유지; 3시간 동안 250℃에서 270℃로 가열; 270℃에서 3시간 동안 유지; 2시간 동안 270℃에서 300℃로 가열; 1시간 동안 300℃에서 450℃로 가열; 450℃에서 2시간 동안 유지; 2시간 동안 450℃에서 1000℃로 가열; 15분 동안 1000℃에서 유지; 노 중에서 실온으로 냉각. 온도가 약 200℃ 미만으로 떨어진 후에 샘플을 꺼냈다.

[0190] 벤톨라이트 (등록상표) SSP 나노-점토 185.0 g 및 일렉트로어브레이브스 1200/F 블랙 탄화규소 375.0 g을 탈이온수 4440 g 중에서 분산 및 혼합하여 제2 함침용 분산액을 제조하였다. 이 분산액으로 실시예 38 내지 실시예 40의 연소된 시험 절편 및 실시예 41 및 실시예 42의 연소된 세라믹 섬유 필터를 제2 함침시켰다. 샘플들을 약 2시간 동안 상온에서 공기 건조시킨 후에 85℃의 오븐에서 밤새 건조시켰다. 이어서, 샘플들을 다음과 같은 순서로 소성 및 연소시켰다: 15분 동안 실온에서 85℃로 가열; 85℃에서 2시간 동안 유지; 2시간 동안 85℃에서 500℃로 가열; 500℃에서 1시간 동안 유지; 3시간 동안 500℃에서 1100℃로 가열; 1100℃에서 1시간 동안 유지; 이어서, 노 중에서 실온으로 냉각. 노의 온도가 약 200℃ 미만으로 떨어진 후에, 노에서 샘플을 꺼냈다.

[0191] 실시예 37의 절차에 따라, 실시예 41 및 실시예 42의 연소된 세라믹 필터의 가장자리를 코팅하고 연소시켰다.

[0192] 실시예 38 내지 40의 절편들을 투과도 및 강도에 대해 시험하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타냈다:

표 2

[0193]

| 실시에 | 침투제 | 피크 하중 (g) | 강성도 (N/mm) | 투과도 (cc/초/cm ²) |
|-----|-------------|-----------|------------|-----------------------------|
| 38 | 이소프로필 알콜 | 230.9 | 10.84 | 15.3 |
| 39 | 테르지톨 TMN 10 | 326.0 | 12.63 | 2.55 |
| 40 | 에어로졸 OT-S | 224.5 | 11.12 | 16.32 |

[0194]

실시에 36에 기재한 방법을 이용하여, 실시에 41 및 실시에 42의 세라믹 섬유 필터를 디젤 배기 미립자 제거에 있어서의 효율에 대해 시험했다. 그 결과를 하기 표 3에 요약하였다:

표 3

[0195]

| 실시에 | 침투제 | 효율 | | 매연 보유량 (g) | |
|-----|-------------|----------|----------|------------|----------|
| | | 10 kPa일때 | 20 kPa일때 | 20 kPa일때 | 40 kPa일때 |
| 41 | 테르지톨 TMN 10 | 90% | 88.5% | 13.0 | 27.5 |
| 42 | 에어로졸 OT-S | 95% | 97.5% | 12.5 | 32.0 |

[0196]

실시에 43 및 실시에 44

[0197]

실시에 36의 절차 중 제2 함침 단계에 실시에 43 및 실시에 44에 대하여 하기 기재한 여러가지 분산액을 사용하였다는 점을 제외하고는 가장자리용 코팅물의 제조까지, 실시에 36의 절차에 따라 마감처리된 필터를 제조하였다. 상기 분산액을 사용하여 실시에 37에 따른 순서로 건조 및 연소시켜, 필터의 가장자리를 코팅하였다. 마감처리된 필터를 효율 및 매연 보유량에 대해 시험하고, 그 결과를 표 4에 나타냈다.

[0198]

실시에 43 - Sol L 1400 g을 UF5 SiC 분말 35.9 g과 혼합하고, 이를 교반하면서 15분 동안 초음파처리하여, 제 2 함침용 분산액을 제조했다.

[0199]

실시에 44 - 디스페탈 (등록상표) 빙석 210.0 g을 탈이온수 1190 g 중에 분산시키고 진한 질산 5.18 mL을 첨가하면서 신속하게 교반하여 제2 함침용 분산액을 제조했다. 이어서, UF5 SiC 분말 73.68 g을 첨가하고, 상기 분산액을 약 20분 동안 초음파처리했다.

[0200]

실시에 45

[0201]

벤틀라이트 (등록상표) SSP 나노-점토 52.0 g 및 UF5 SiC 40.2 g을 탈이온수 1248 g 중에 분산시키고, 20분 동안 초음파처리하여 균질화한 후에 이소프로필 알콜 195 g을 첨가하여 제1 분산액을 제조했다. 실시에 36의 절차에 따라, 그린 세라믹 섬유 필터를 상기 분산액에 함침시키고, 건조, 소성 및 연소시켰다. 벤틀라이트 SSP 나노-점토 57.0 g 및 UF5 SiC 75.0 g을 탈이온수 1368 g 중에 분산시켜 제2 함침용 분산액을 제조하였다. 상기 혼합물을 20분 동안 초음파처리하여 분산액을 균질화시켰다. 실시에 36의 절차에 따라, 함침, 건조 및 연소된 필터 부재를 제2 함침용 분산액에 함침시키고, 건조시키고, 가장자리를 코팅하고, 건조 및 연소시켰다. 효율에 대한 시험 결과를 표 4에 나타냈다.

[0202]

실시에 46

[0203]

이소프로필 알콜 195 g을 분산액 III 2600 g에 첨가하여 제1 분산액을 제조하였다. 실시에 36의 절차에 따라, 그린 필터 부재를 상기 분산액에 함침시키고, 건조, 소성 및 연소시켰다. 이어서, 실시에 45의 절차에 따라, 상기 필터를 분산액 III로 제2 함침시키고, 건조시키고, 가장자리를 코팅하고, 건조, 소성 및 연소시켰다. 효율 및 매연 보유량에 대한 시험 결과를 표 4에 나타냈다.

[0204]

실시에 47

[0205]

벤틀라이트 SSP 나노-점토 42.0 g 및 UF5 SiC 35.9 g을 탈이온수 1358 g 중에 분산시켜 제1 분산액을 제조하였다. 상기 분산액을 20분 동안 초음파처리하여 균질화하고, 이소프로필 알콜 224 g을 첨가하고 철저히 혼합하였다. 실시에 36의 절차에 따라, 이와 같이 생성된 분산액으로 그린 필터를 함침시키고, 건조, 소성 및 연소시켰다. 벤틀라이트 SSP 나노-점토 35.7 g 및 1200/F 블랙 SiC 70.0 g을 탈이온수 1154.3 g 중에 분산시켜 제2 함침용 분산액을 제조하였다. 상기 분산액을 20분 동안 초음파처리하여 균질화하고, Sol L 140.0 g을 첨가하고 혼합했다. 실시에 45의 절차에 따라, 1회 연소된 필터를 상기 분산액으로 함침시키고, 건조시키고, 가장자리를

코팅하고, 건조, 소성 및 연소시켰다.

[0206] **실시예 48**

[0207] 실시예 47에 따라, 2.55% 벤톨라이트 SSP 나노-점토, 2.18% UF5 SiC 및 12.76% 이소프로필 알콜을 함유하는 제1 분산액을 제조하였다. 그린 필터를 상기 분산액에 3회 침지시켜 상기 필터를 함침시켰다. 침지 동안에, 필터를 구부려서, 필터 채널로부터 공기가 배출되도록 했다. 실시예 36의 절차에 따라, 필터에서 잉여 분산액을 닦아내고, 필터를 건조, 소성 및 연소시켰다.

[0208] Sol L 1400 g 및 UF5 SiC 분말 35.9 g을 혼합하고, 15분 동안 초음파처리하면서 교반하여 균질화함으로써, 제2 함침용 분산액을 제조하였다. 실시예 36의 절차에 따라, 이와 같이 생성된 분산액으로 필터를 함침시키고 건조시켰다. 실시예 37의 절차에 따라, PD 나트륨 실리케이트 용액 62.5 g 및 다르반 (등록상표) C 3.58 g을 사용하여 알코아 15SG 알루미늄 400.0 g 및 1200/F 블랙 SiC 62.5 g을 탈이온수 196.7 g 중에 분산시켜 가장자리용 코팅 혼합물을 제조하였다. 에틸렌 글리콜 7.5 mL을 건조 개질제로서 첨가하였다. 실시예 37의 절차에 따라, 이러한 가장자리 코팅용 분산액을 사용하여 상기 건조된 필터의 가장자리를 코팅한 후에 건조, 소성 및 연소시켰다.

표 4

[0209]

| 실시예 | 효율 (%) | | 매연 보유량 (g) | |
|--------------|----------|----------|------------|----------|
| | 20 kPa일때 | 40 kPa일때 | 20 kPa일때 | 40 kPa일때 |
| 43 | 100 | 93.9 | 9.5 | 35.5 |
| 44 | 95.8 | 98.4 | nt | nt |
| 45 | 95.8 | 76.3 | nt | nt |
| 46 | 90.5 | 80.0 | 13.5 | 34 |
| 47 | 89.5 | 94.2 | 14.5 | 30.5 |
| 48 | 92.7 | 93.7 | 11.0 | 33.5 |
| nt = 시험하지 않음 | | | | |

[0210] **실시예 49**

[0211] 상기한 방법에서 하기의 플러그 물질을 사용했다는 점을 제외하고는 상기한 방법에 따라 그린 세라믹 필터를 제조했다. 물 35.97 g 및 알루미늄 (A3000FL-Al₂O₃, 알코아에서 입수가능함) 142.24 g을 손으로 교반하여 혼합함으로써 상기 알루미늄을 분산시켜, 플러그 물질을 제조하였다. 이어서, 카올린 섬유 4.14 g 및 멀라이트 섬유 2.52 g을 혼합해 넣었다. 실리카졸 (날코 (등록상표) 1050) 71.62 g을 첨가한 후에, 혼합물을 코울스 (Cowles) 블레이드 장치에서 약 29 인치/초 (73.7 cm/초)의 속력으로 전단 혼합했다. 전단하는 동안, A3000FL 알루미늄 19.74 g 및 Al₂TiO₅ 입자 31.98 g을 첨가했다. 그후에, 알루미늄 및 탄화규소 입자를 다음과 같은 बै치로 서서히 첨가하였다: A3000FL 알루미늄 37.62 g, 이후에 A3000FL 알루미늄 21.88 g, 이후에 그린 SiC 36.15 g. 마지막으로, 개질 (blown) 대두유 5.3 g을 첨가했다. 대두유는 입자들에 대한 윤활제로서 작용하는 것으로 생각된다. 이어서, 혼합물을 코울스 블레이드를 사용하여 약 10 내지 20 인치/초 (38 내지 51 cm/초)로 약 10분 동안 전단시켰다. 이로써, 점도가 약 3500 내지 3920 cps가 되었다. 필요에 따라서는 물을 적가하여 점도를 감소시키거나 개질 대두유를 적가하여 점도를 증가시킴으로써 점도를 추가 조절할 수 있다. 종이에 코팅한 후에, 균열이 생기지 않도록 플러그 물질을 서서히 건조시켰다.

[0212] 플러그 물질의 조성(%)은 대략적으로 다음과 같았다:

[0213]

| | |
|----------------------------------|------|
| Al ₂ O ₃ | 55% |
| 물 | 17% |
| 섬유 | 1.6% |
| Al ₂ TiO ₅ | 7.9% |
| SiC | 8.9% |
| (날코 졸 중) SiO ₂ | 8.8% |
| 개질 대두유 | 1.3% |

- [0214] 본 발명의 세라믹 섬유 기재의 월-플로우형 기관 또는 필터의 중요한 특징은 이들이 매우 작은 입자를 효율적으로 여과해 낼 수 있다는 점이다. 디젤 배기 스트림에서 종종 나노-입자라 불리는 매우 작은 입자가 건강을 위협한다는 측면에서 가장 위험하다는 것은 널리 공지되어 있다 (예를 들어 문헌[D. Warheit, W. Seidel, M. Carakostas and M. Hartsy, "Attenuation of Perfluoropolymer Fume Pulmonary Toxicity: Effect of Filters, Combustion Method and Aerosol Age" Pulmonary Toxicity of Perfluoropolymer Fumes, Academic Press, pp.309-329, 1990] 참조). 본원에 개시된 방법을 통해, 나노-입자 여과 효율이 기존에 가능했던 효율보다 더 높은 본 발명의 필터를 제조할 수 있다. 본 발명의 필터는 디젤 배기물 중에서 발견되는 더 작은 입자 (즉, 직경이 150 nm 미만인 입자)의 약 97% 초과, 및 약 98%를 훨씬 초과해서도 여과해 낼 수도 있다. 또한, 본원에 개시된 방법을 통해, 디젤 배기물 중에 발견되는 매우 작은 입자 (즉, 직경이 10 nm 내지 20 nm인 입자)의 약 98% 초과, 바람직하게는 약 99% 초과, 더욱 바람직하게는 약 99.5% 초과를 여과해 내는 본 발명의 필터를 제조할 수도 있다. 본 발명의 월-플로우형 기관은 다른 미립자 배기 스트림에 대한 필터와 유사한 기능을 수행할 수 있다.
- [0215] 나노-입자 여과 효율은 엔진 토크 (torque) 및 속력 제어용 전기 동력계를 이용하는 직접 주입구가 장착된 2000년형 모델 큐민 (Cummin) ISB 디젤 엔진을 이용한 류 (Liu) 등의 방법으로 측정하였다 (문헌[Z.G. Liu, B.M. Verdegan, K.M.A. Badeau and T.P. Sonsalla, SAE Technical Paper 2002-010-1007]). 엔진을 ISO 8178 방식으로 가동시켰다. 본 발명의 필터는 이러한 기술을 이용하는 것을 특징으로 한다. 또한, 시판되는 코닝 (Corning) 100dpi 근청석 필터 (코닝 인코포레이티드, 미국 뉴욕주 코닝 소재)도 또한 이러한 방식으로 시험하여 이들을 비교하였다. 이 시험에서, 미립자 입도와 관련하여 필터의 효율을 시험하였다. 입도가 작은 경우 (10 내지 150 nm 범위)에는 본 발명의 필터 효율이 평균적으로 약 99% 초과였으며, 입도가 매우 작은 경우 (10 내지 20 nm)에는 본 발명의 필터 효율이 평균적으로 약 99.5% 초과였다. 시판되는 코닝 필터의 효율은 10 내지 150 nm 입도에 대해 평균적으로 96.5% 미만이었으며, 매우 작은 입도에 대한 효율은 평균적으로 90% 미만이었다.
- [0216] 본 발명의 세라믹 섬유 기재의 월-플로우형 기관 또는 필터는 매우 신속하게 가열로 인한 온도 상승 (heat-up)될 수 있고, 매우 신속하게 냉각될 수 있다. 디젤 엔진 배기물용 필터는 사용시에 주기적으로 산화시켜 제거할 필요가 있는 탄소질 매연을 축적하는 것이 일반적이다. 산화 촉매를 사용함으로써 매연이 연소되기 시작하는 온도를 저하시킬 수 있으나, 산화 촉매를 사용한다 할지라도 매연 산화를 유도하기 위한 추가의 열 공급이 필요할 수 있다. 외부 공급원에 의한 열 공급에는 에너지 소모가 필요하기 때문에, 필터를 더욱 고온의 배기 가스에 노출시키거나 외적으로 가열하여 매우 신속하게 온도 상승시킴으로써 매연 제거에 필요한 에너지 소모량을 최소화하는 것이 바람직하다. 본원에 기재한 세라믹 섬유 기재의 월-플로우형 기관은 열 반응이 매우 신속할 수 있다. 필터의 열 반응은 바람직하게는 1.8°C/초 초과, 바람직하게는 2.0°C/초 초과, 더욱 바람직하게는 2.3°C/초 초과일 수 있다.
- [0217] 본 발명의 세라믹 섬유 기재의 필터 및 기타 시판되는 2종의 필터 (일본 오가끼시에 소재하는 이비덴 코포레이션 (Ibiden Corporation)의 SiC 200 필터 및 미국 뉴욕주 코닝에 소재하는 코닝의 코디어라이트 200 (Cordierite 200) 필터)의 열 반응을 다음과 같이 측정하였다:
- [0218] 미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3M 컴파니 (3M Company)에서 입수가능함탑재용 매트 (인터람 1101 HT, 1540 g/M²)를 사용하여 미국 위스콘신주 스테프톤에 소재하는 플리트가드 인크. (Fleetguard Inc.)에서 입수가능함금속성 하우징에 14.38 cm × 15.2 cm (5.66" × 6") 복합 필터를 슬리브했다. 슬리브된 필터 조립체를 큐민스 3.41 IDI 인더스트리얼 (Cummins 3.41 IDI industrial) 디젤 엔진의 배기관 하류에 연결했다. 엔진을 2400 rpm/12.4 MPa으로 가동시켜 필터에 20 kPa의 압력을 인가하면서 매연 하중을 가하였다. 일단 목표한 압력 인가치에 도달했을 때, 배기 가스를 상기 슬리브된 필터 조립체 주위를 우회시켰다. 이어서, 실내 공기를 0.85 m³/분 (즉, 1분 당 30 표준 입방 피트)으로 피로매틱 인코포레이티드 (Pyromatic Incorporated)(미국 위스콘신주 와우와토사 소재)에서 구입한 오스람 실반니아 프로덕츠 인크. (Osram Sylvania Products Inc.)의 슈어히트 (Sureheat) 072781 프로세스 가열기 (process heater)에 통과시켜, 고온의 공기를 필터에 도입하였다. 이러한 구조물에서, 프로세스 가열기는 슬리브된 필터 조립체의 상류에 위치하였다. 가열기는 700°C로 설정하여 제어하였고, 프로세스 가열기의 배출구에서 측정했다. 배출구 온도가 600 내지 650°C에 도달한 후에, 가열기 공기를 슬리브된 필터 조립체에 통과시키며 20분 동안 가동시켰다. 타입 K 오메가 (Type K Omega)(오메가 인스트루먼트즈, 인크. (Omega Instruments, Inc.), 미국 코네티컷주 스텐포드 소재) 열전지를 필터의 중심부에 7.6 cm 깊이로 삽입하여, 필터의 하류 말단부에서 필터 온도를 모니터링했다. 시험 전반에 걸쳐 필터 온도 및 슬리브

된 필터 조립체의 압력 인가치를 모니터링했다. 필터의 내부에 대해 온도 대 시간으로 플로팅하여 가열로 인한 필터의 온도 상승 특성을 나타내는 그래프를 산출했다. 처음 181초 동안에 온도 대 시간의 변화는 가열로 인한 온도 상승 속도의 측정치를 제공한다. 세라믹 섬유 기재의 필터는 가열로 인해 2.36°C/초의 속도로 온도 상승되었고, SiC 200 필터는 가열로 인해 1.00°C/초의 속도로 온도 상승되었으며, 코디어라이트 200 필터는 가열로 인해 1.73°C/초의 속도로 온도 상승되었다. 본 발명의 필터가 나타낸 바와 같이 가열로 인한 온도 상승 속도가 더욱 신속한 것이 더 적은 에너지 소모로 필터를 재생시킬 수 있다는 점에서 요망된다.

[0219] 본 발명의 세라믹 섬유 기재의 기관은 높은 이탈 강도를 나타낼 수 있다. 권취된 주름진 종이로 제조된 필터 기관에서 통상적 방식의 고장을 일반적으로 이탈 또는 텔레스코프라 부른다. 이러한 고장시에, 필터의 내부는 필터의 외부와 분리되어 상기 내부가 공기 유동 방향으로 이탈 또는 텔레스코프된다. 본원에 기재한 바와 같은 세라믹 섬유 기재의 월-플로우형 기관은 이탈 강도가 높도록, 예를 들어 0.275 MPa 초과이도록 제조될 수 있다. 디젤 엔진 배기물에 대해 내구성이 있고 오래 지속되는 필터에는 이렇게 이탈 강도가 높을 것이 요망된다.

[0220] 본 발명의 기관의 바깥쪽 말단 표면 (즉, 기관을 통과하여 유동한 배기물에 노출되는 표면)을 경화시키는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 경화는 상기 말단 표면에 대한 별개의 코팅물을 사용하여 달성될 수 있다. 이러한 코팅물 용 물질은 기관 종이의 강성화용 물질과 동일한 유형일 수 있다. 이들 코팅 물질은 바람직하게는 경질 상 (예를 들어, 알과 알루미늄), 내구성있는 상 (예를 들어, 지르코니아), 멀라이트 물질, 근청석 물질, 규소 또는 점토와 결합할 수 있는 기타 탄화물, 콜로이드형 실리카 (콜로이드형 알루미늄을 함유하거나 함유하지 않는 콜로이드형 실리카), 콜로이드형 알루미늄 및 입자들의 혼합물 등을 포함한다. 원한다면 침투체를 사용할 수 있다. 기관의 튜브형 외표면에 유사한 코팅 물질을 사용하여 기관의 파쇄 강도를 개선시킴으로써 더 높은 압력을 가하는 탑재용 매트가 사용되도록 할 수 있다.

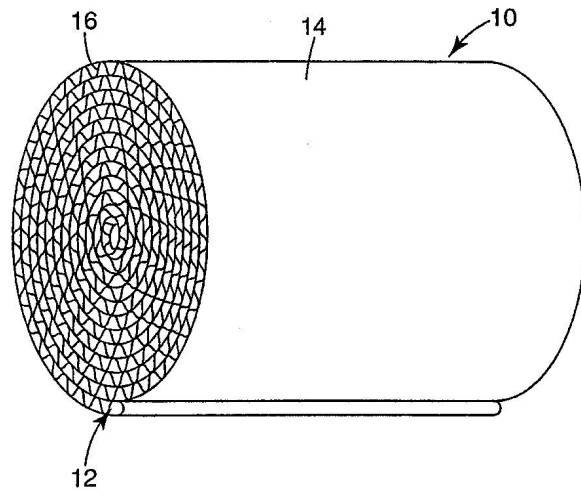
[0221] 당업자라면, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고도 본 발명에 여러가지 변형 및 변경을 가할 수 있음이 명백할 것이며, 본 발명이 본원에 기재한 예시적 실시양태에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다.

도면의 간단한 설명

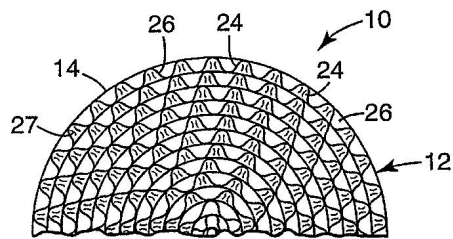
- [0222] 도 1은 본 발명에 따른 섬유-기재지 기관의 투시도이다.
- [0223] 도 2는 본 발명에 따른 월-플로우형 섬유-기재지 기관의 부분 말단도이다.
- [0224] 도 3은 본 발명에 따른 월-플로우형 섬유-기재지 기관 조립체의 개략 횡단면도이다.
- [0225] 도 4는 본 발명에 따라 일단 함침되고, 건조되고, 연소된 세라믹 섬유지 횡단면의 100 배율 현미경사진이고;
- [0226] 도 5는 본 발명에 따라 일단 함침되고, 건조되고, 연소된 세라믹 섬유지 표면의 300 배율 현미경사진이고;
- [0227] 도 6은 본 발명에 따라 일단 함침되고, 건조되고, 연소된 세라믹 섬유지 횡단면의 500 배율 현미경사진이고;
- [0228] 도 7은 본 발명에 따라 일단 함침되고, 건조되고, 연소된 세라믹 섬유지 횡단면의 1,500 배율 현미경사진이고;
- [0229] 도 8은 본 발명에 따라 일단 함침되고, 건조되고, 연소된 세라믹 섬유지 표면의 300 배율 현미경사진이고;
- [0230] 도 9는 본 발명에 따라 일단 함침되고, 건조되고, 연소된 세라믹 섬유지 횡단면의 100 배율 현미경사진이고;
- [0231] 도 10은 본 발명에 따라 일단 함침되고, 건조되고, 연소된 세라믹 섬유지 횡단면의 1,000 배율 현미경사진이다.
- [0232] 도 11a는 강화 패턴을 갖는 함침된 세라믹 섬유지의 평면도이고;
- [0233] 도 11b는 교차 강화 패턴을 갖는 함침된 세라믹 섬유지의 평면도이고;
- [0234] 도 11c는 또다른 교차 강화 패턴을 갖는 함침된 세라믹 섬유지의 평면도이다.

도면

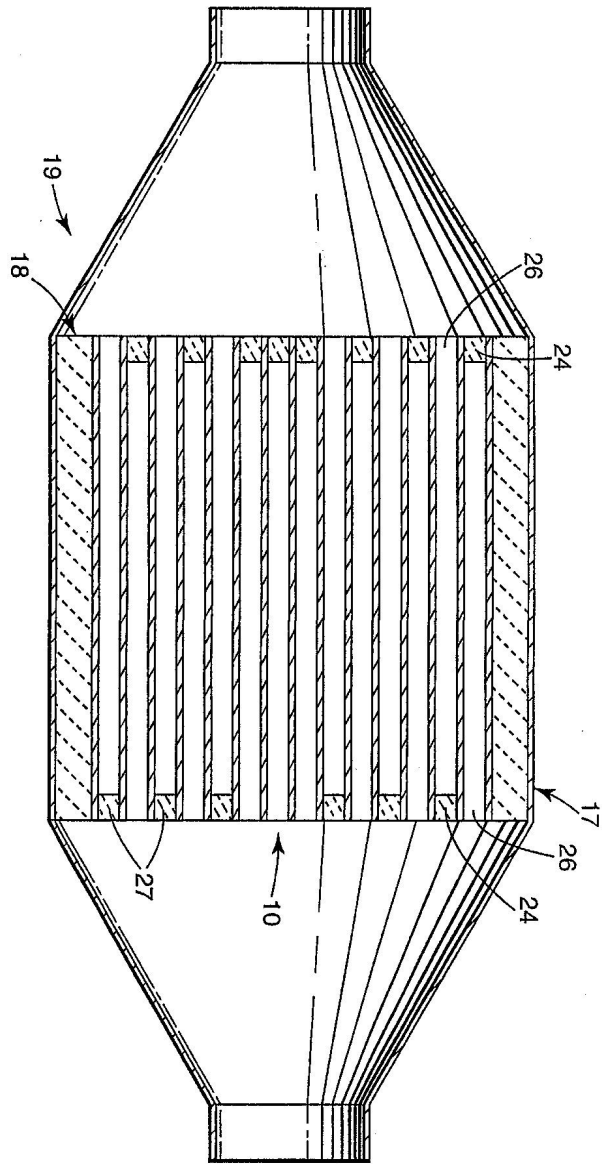
도면1



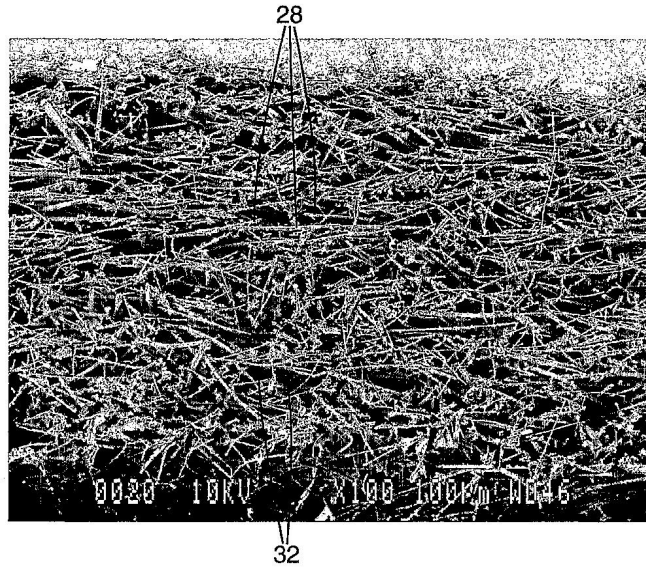
도면2



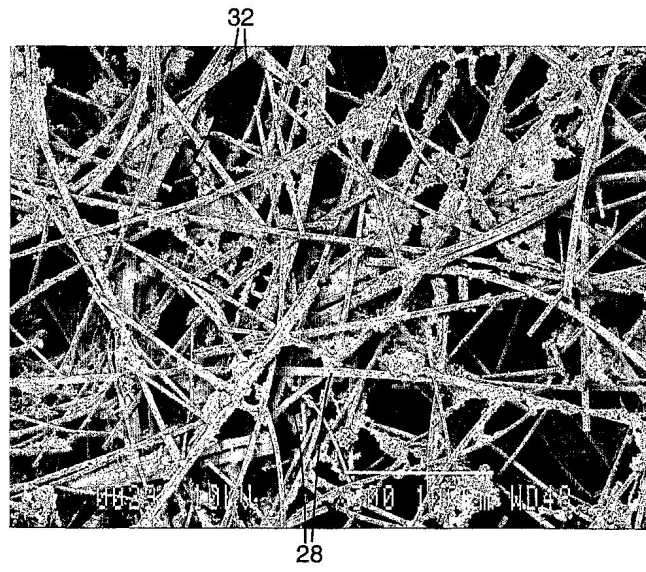
도면3



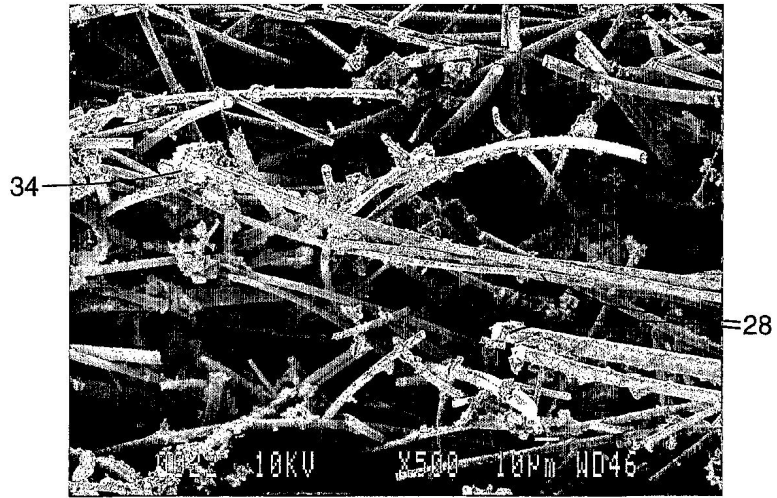
도면4



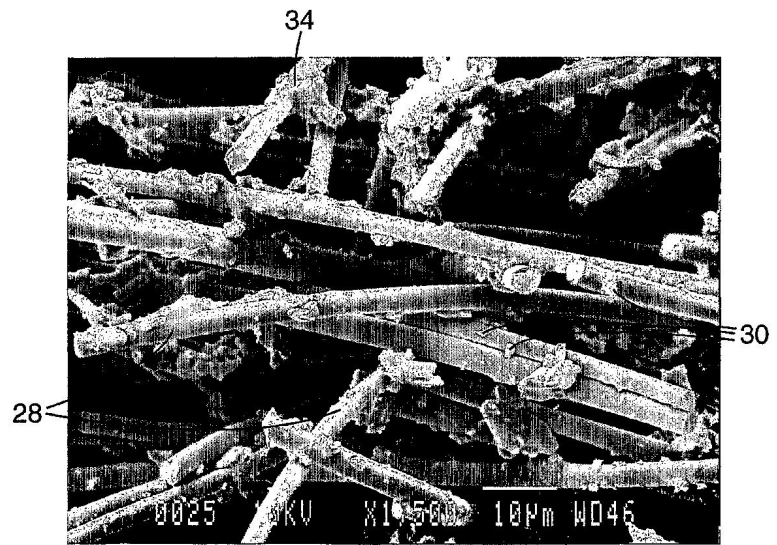
도면5



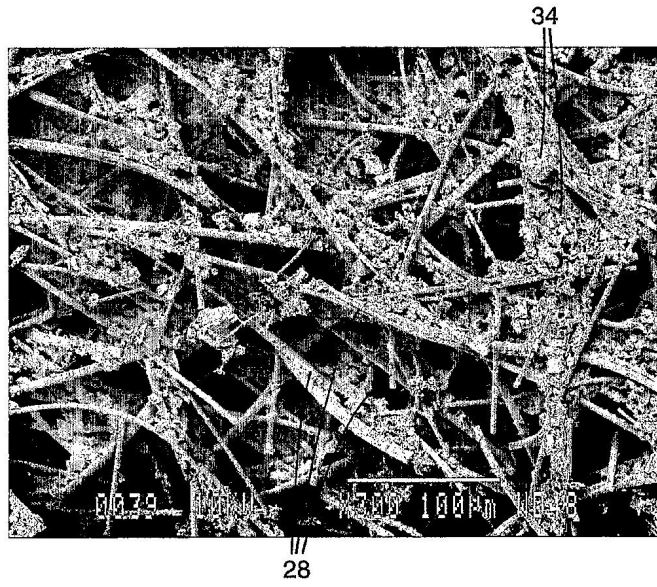
도면6



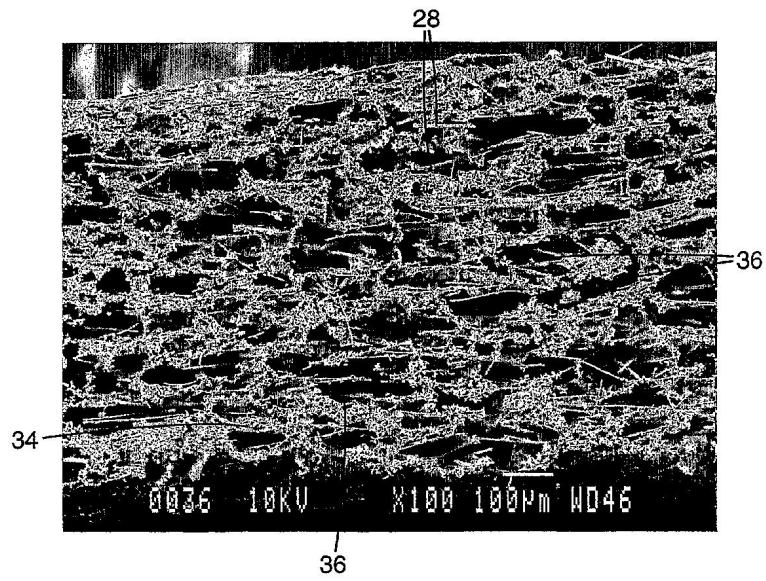
도면7



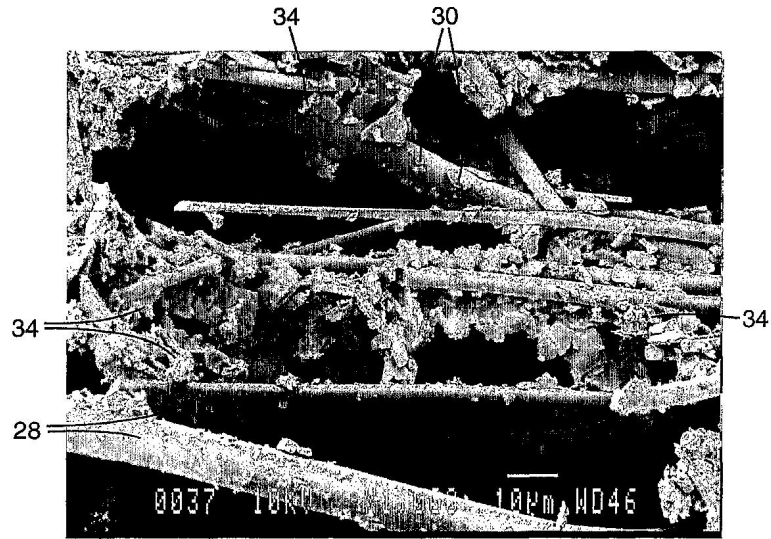
도면8



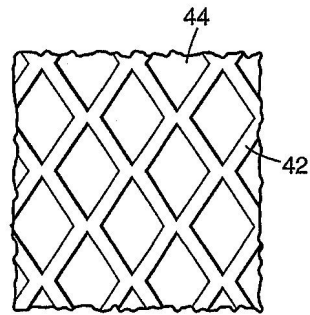
도면9



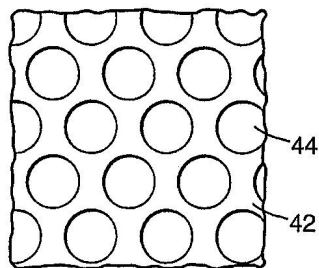
도면10



도면11a



도면11b



도면11c

