

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4550270号
(P4550270)

(45) 発行日 平成22年9月22日 (2010. 9. 22)

(24) 登録日 平成22年7月16日 (2010. 7. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/622 (2006. 01)

C O 4 B 35/00

D

B 2 8 B 3/20 (2006. 01)

B 2 8 B 3/20

K

C O 4 B 35/195 (2006. 01)

C O 4 B 35/16

A

請求項の数 15 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-507192 (P2000-507192)
 (86) (22) 出願日 平成10年7月23日 (1998. 7. 23)
 (65) 公表番号 特表2001-513481 (P2001-513481A)
 (43) 公表日 平成13年9月4日 (2001. 9. 4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/015294
 (87) 国際公開番号 W01999/007652
 (87) 国際公開日 平成11年2月18日 (1999. 2. 18)
 審査請求日 平成17年6月15日 (2005. 6. 15)
 (31) 優先権主張番号 60/055, 184
 (32) 優先日 平成9年8月8日 (1997. 8. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/057, 695
 (32) 優先日 平成9年8月27日 (1997. 8. 27)
 (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) 復代理人 100116540
 弁理士 河野 香
 (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 シャラサーニ, デヴィ
 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 ドリーム
 ノース 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可塑化混合物を調製し成形する改良方法およびそれから作製された未処理物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可塑化粉末混合物を調製および成形する方法において、

a) i) 粉末材料、

ii) 結合剤、

iii) 前記結合剤用の水性溶媒、

iv) 界面活性剤、および

v) 少なくとも前記結合剤、水性溶媒および粉末材料に関する非溶媒であって

、前記水性溶媒と組み合わせられた結合剤よりも粘度が低い非溶媒、

を含む成分を配合し、その際に前記非溶媒が前記結合剤および粉末材料を湿らせ、その後

10

b) 前記成分を混合および可塑化して可塑化混合物を調製し、さらに

c) 前記可塑化混合物を成形して未処理物品を形成する、

各工程を含み、

前記非溶媒が、トウモロコシ油、軽鉱物油、ポリオールエステル、ポリブデン、蠟乳濁
 液と軽鉱物油とのブレンド、軽鉱物油と糖、およびそれらの混合物より成る群から選択さ
 れ、

前記結合剤、界面活性剤、水性溶媒および非溶媒が、粉末材料に基づく重量パーセント
 で表して、2% から10% までの結合剤、0.2% から10% までの界面活性剤、6% から50% ま
 での水性溶媒、2% から50% までの非溶媒の量で配合されることを特徴とする方法。

20

【請求項 2】

工程 b が、

i) 前記粉末材料、界面活性剤および結合剤をドライブレンドして、それらの均一なブレンドを調製し、

ii) この得られたドライブレンドに前記溶媒を加え、その後、

iii) 工程 ii から得られた該ブレンドに前記非溶媒を加える、

各工程により行われることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記溶媒が水であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記結合剤がセルロースエーテルを含むことを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記セルロースエーテルが、メチルセルロース、メチルセルロース誘導体、およびそれらの組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記結合剤が、デンプン、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(アクリル酸)、およびそれらの組合せからなる群より選択される追加成分を含むことを特徴とする請求項 4 または 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記界面活性剤が、 C_8 から C_{22} までの鎖長の脂肪酸、 C_8 から C_{22} までの鎖長の脂肪酸の誘導体、およびそれらの組合せからなる群より選択される成分を含むことを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記界面活性剤が、ステアリン酸、ラウリル硫酸アンモニウムと組み合わされたステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、およびこれらの組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記界面活性剤が、 C_8 から C_{22} までの鎖長の脂肪酸エステル、 C_8 から C_{22} までの鎖長の脂肪アルコール、およびそれらの組合せからなる群より選択される追加成分を含むことを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 10】

前記非溶媒が軽鉱物油であり、前記界面活性剤が、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、およびそれらの組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 から 9 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

前記混合物が、前記粉末材料に基づく重量パーセントで表して、5% から 10% までの非溶媒、0.2% から 2% までの界面活性剤、2.5% から 5% までの結合剤、および 8% から 25% までの水を含むことを特徴とする請求項 1 から 10 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

前記粉末材料がコージェライト形成原料であることを特徴とする請求項 1 から 11 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

前記成形が、前記混合物を押出機に通し、次いで、ダイに通して、未処理押出物を形成することにより行われることを特徴とする請求項 1 から 12 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

前記混合物が、二軸スクリュウ押出機内で可塑化され、そこから押し出されることを特徴とする請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記混合物がハニカム構造物に押し出されることを特徴とする請求項 13 記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、全てDevi Chalasaniによる、可塑化結合剤の化学的活性化による、可塑化混合物を調製し成形する改良方法と題する、1997年8月8日に出願された米国仮特許出願第60/055,184号；可塑化混合物を調製し成形する改良方法と題する、同第60/069,637号；および可塑化結合剤の機械的活性化による、可塑化混合物を調製し成形する改良方法と題する、1997年8月27日に出願された同第60/057,695号の恩典を主張するものである。

【0002】

発明の分野

本発明は、結合剤と、該結合剤用の溶媒と、界面活性剤と、少なくとも該結合剤、その溶媒、および粉末材料が不溶性である、非溶媒と称される成分とを含有する固練りの可塑化粉末混合物を調製し成形する方法に関するものである。前記溶媒は、非溶媒がなければ存在したであろう量よりも少ない量で存在する。混合物の成分の組合せにより、本発明に従わない場合に生じるよりも改良された未処理物品における湿潤未処理強度が得られる。さらに、湿潤未処理強度におけるこの増加は、圧力またはトルクが比例して増大せずに生じる。また、上述した混合物の押出しにおいて、押出物または未処理物品の形状は、時間の遅れなく、ダイから排出されたまさにその瞬間で維持される。

10

【0003】

発明の背景

セルロースエーテル結合剤を有する粉末混合物が、様々な形状の製品を形成するのに用いられている。例えば、セラミック粉末混合物が、触媒および吸着用途において基体として用いられるハニカムに形成される。その混合物は、形成された物品が、サイズと形状における良好な完全さおよび均一な物理的特性を有するように、よくブレンドされ、均質になっていなければならない。この混合物は、結合剤に加えて、有機添加剤を有している。これらの添加剤は、界面活性剤、潤滑剤、および分散剤であって差し支えなく、湿潤性を向上させ、それによって均一なバッチを製造する加工助剤として機能できる。

20

【0004】

高度に充填された粉末混合物からの物品、特に、ハニカムのようなマルチセルラ物品の押出しにおいて、圧力を比例して増加させずにより固練りの物品を押し出すことが主必要とされ続けている。この必要性は、壁がより薄く、セル密度がより高いセルラ構造物が、様々な用途に関して需要がより多くなってくるにつれ、益々重要になってきている。現在の技術による壁の薄い製品は、形状を歪ませずに取り扱うのが極めて難しい。

30

【0005】

ハニカム基体にとって、急速硬化特性が重要である。ハニカムのセル壁が成形後に急速に硬化できれば、未処理物品の寸法は、その後の切断および取扱い工程において変わらない。このことは、脆い薄壁の製品または複雑な形状の製品、もしくは大きな前面面積を有する製品にとって特に当てはまる。

【0006】

従来技術の急速剛化方法は、例えば、米国特許第5,568,652号に開示されているような急速硬化ワックスを用いた時間遅延剛化、および/またはダイの出口で電気、超音波、または高周波の場のような外部の場を施すことを含んでいる。これらの方法の全ては、軟質バッチの押出しを含んでいる。歴史的に、高度に充填されたセラミック混合物に関して、軟質バッチにより、押出品質がより良くなってきた。現在のバッチ成分、すなわち、セルロースエーテル結合剤を有し、水および/またはナトリウムタロウエートまたはステアリン酸ナトリウムのような添加剤の量を低下させた、より固練りのセラミックバッチを押し出す試みは、より微細な粒子の衝突により生じるより高い押出圧、および含まれる材料の研磨のためにあまりうまくいっていない。

40

【0007】

ウェブがより薄く（1-2ミル）/高密度のセルラ製品を押し出成形する必要が高まってきたために、そのバッチがダイから排出されたまさにその瞬間で剛化することが必要になった

50

。

【0008】

本発明は、薄壁ハニカムの押出しに特に有益な固練りバッチの瞬時の調製、およびそのバッチがダイから排出されたまさにその瞬間での押出物品の形状の維持の必要性を満たすものである。

【0009】

発明の概要

本発明のある態様によれば、粉末混合物およびその混合物を調製し成形する方法が提供される。この方法は、粉末材料と、結合剤と、該結合剤用の溶媒と、界面活性剤と、少なくとも該結合剤、該溶媒、および該粉末材料に関する非溶媒との成分を配合する工程を含んでいる。この非溶媒は、前記溶媒と組み合わせられた前記結合剤よりも、粘度が低い。前記溶媒は、本発明に従わない場合よりも少ない量で存在する。前記成分は、混合され、可塑化され、成形されて、未処理物品を形成する。これら成分を選択することにより、この未処理物品の湿潤未処理強度が改良される。

10

【0010】

本発明の方法は、ハニカムのような構造物を形成する、水およびセルロースエーテルおよび疎水性非溶媒のような水性結合剤系の押出加工に特に有用である。

【0011】

本発明の別の態様によれば、焼成により、少なくとも約0.33の平衡強度対A軸強度の比率を有するハニカム物品が提供される。

20

【0012】

発明の詳細な説明

本発明は、結合剤と、該結合剤用の溶媒と、界面活性剤と、少なくとも該結合剤、該溶媒、および粉末材料が実質的に不溶性である成分とを含有する固練り可塑化粉末混合物を調製し成形する方法に関するものである。この後者の成分は非溶媒と称されるけれども、実際には、その非溶媒の粘度が著しく変わらない限り、この非溶媒中の前記結合剤および溶媒の可溶性はある程度ある可能性があり、この結合剤と溶媒とを組み合わせた結果として形成されるゲルは、その非溶媒中へのある程度の溶解の結果として薄くはならない。前記結合剤およびその溶媒が、前記非溶媒中で完全に不溶性であることが好ましい。混合物の各成分を選択することにより、本発明に従わない場合よりも未処理物品中の湿潤未処理強度が改良された。さらに、成形圧または混合トルクを比例して増大させずに、湿潤未処理強度がこのように増大する。また、上述した混合物の押出しにおいて、押出物または未処理物品の形状が、時間の遅延なく、ダイから排出されたまさにその瞬間で保持されている。

30

。

【0013】

従来より、所定の組成物の混合物またはバッチは、液体を除去することにより固練りにすることができる。しかし、そのような固練りバッチの押出しにより、押出圧およびトルクが比例して増大し、例えば、（ハニカムの）ウェブが膨れたり変形したりするような流動欠陥が強調されてしまう。本発明の方法により、圧力、トルク、および流動特性のような性能に悪影響を及ぼさずに、成形、例えば、固練りバッチの押出しが可能になる。

40

【0014】

本発明の方法は、固練りバッチを、そのバッチを混合する可塑化段階中に同時に調製する工程を含む。固練りバッチは、このバッチ中の結合剤対溶媒の比率を増加させることにより可塑化中に調製される。このことは、そのバッチに可塑性を与える溶媒を一部除去することにより行われる。このバッチには、非溶媒と称される、少なくとも結合剤、溶媒、および粉末材料が実質的に不溶性である成分が補われる。この非溶媒は、可塑性をバッチに与えない。この非溶媒は、失われた溶媒を埋め合わせる。該非溶媒は、固練りバッチを維持しながら、成形に必要な流動性を与える。この非溶媒は、流動性を与え、結合剤が溶解する溶媒として機能して、軟質バッチが形成される溶媒とは違っている。

【0015】

50

溶媒およびバッチ中の結合剤のゲル強度を増加させることにより、剛性が増大する。ここでいうゲル化は、結合剤とその溶媒とが組み合わせられたときに生じる増粘を意味する。この結合剤のゲル強度は、従来より存在する溶媒をバッチから一部除去することにより結合剤対溶媒の重量比を増加させることにより増加させられる。

【0016】

本発明の以前には、溶媒含有量を減少すべき場合には、溶媒およびバッチ中の非常に固練りで強力な結合剤ゲルを形成するのに必要な、結合剤の完全な可塑化に必要な溶媒が、その結合剤およびバッチから奪われていた。溶媒中の結合剤の実効濃度がこのように増加すると、これらのバッチを成形するときに、圧力、トルク、および流動欠陥が比例して増加してしまう。

10

【0017】

本発明において、溶媒が奪われた固練りバッチの成形性が、前記非溶媒を使用することにより向上する。バッチの非溶媒成分により、溶媒中の結合剤ゲルの剛性を維持しながら、押出しに必要な流動性が与えられる。理論で決めてかかるものではないが、成形性は、二つの重要な界面：(1)バッチと形成装置の壁との間の界面、例えば、押出しにおいて、これは、ダイ/押出機の壁、前端ハードウェア（スクリーンバック、流動均質化制御装置）である、および(2)個々の粉末粒子の間の界面：にある非溶媒により向上すると考えられている。

【0018】

高充填混合物は、混合物において固体対液体の含有量比率が高いことを意味する。例えば、混合物中の粉末材料含有量は、典型的に、少なくとも約45体積%、そして最も典型的には、少なくとも約55体積%である。

20

【0019】

前述したように、高充填混合物すなわちバッチの成分は、(1)粉末または粉末の混合物、(2)それら粒子を結合させる結合剤、(3)可塑性を与える、該結合剤用の溶媒（結合剤がこの溶媒中に溶解して、可塑性を与える）、(4)少なくとも該結合剤、該溶媒、および該粉末材料に関する非溶媒、および(5)可塑化混合物中で前記粉末を分散させる潤滑剤/分散剤として機能する界面活性剤である。結合剤が溶媒中に溶解する場合、得られたゲルは、粘弾性である、すなわち、そのゲルは、その系の剛性の尺度である弾性成分、および該系の流動性の尺度である粘性成分により特徴付けられる。弾性成分は典型的に固体様挙動のものであり、粘性成分は典型的に流体様挙動のものである。本発明において、溶媒を一部除去することにより、従来のバッチと比較して、結合剤-溶媒ゲルの弾性成分が著しく改良される。

30

【0020】

粉末材料

典型的な粉末は、セラミック、ガラスセラミック、ガラス、モレキュラーシーブ、金属、またはこれらの組合せのような無機物である。

【0021】

本発明は、セラミック、特にコージエライトおよび/またはムライト形成原料粉末に使用するのに特に適している。

40

【0022】

セラミック、ガラスセラミックおよびガラスセラミック粉末は、それらの材料およびそれらの前焼成前駆体を意味する。組合せは、物理的または化学的な組合せ、例えば、混合物または複合体を意味する。これらの粉末材料の例としては、コージエライト、ムライト、粘土、タルク、ジルコン、ジルコニア、尖晶石、アルミナとそれらの前駆体、シリカとそれらの前駆体、ケイ酸塩、アルミン酸塩、アルミノケイ酸リチウム、長石、チタニア、溶融シリカ、窒化物、炭化物、ホウ化物、例えば、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ソーダ石灰、アルミノケイ酸塩、ホウケイ酸塩、ソーダホウケイ酸バリウムまたはこれらの混合物、並びに他の材料が挙げられる。

【0023】

50

焼成により、コージエライト、ムライト、またはこれらの混合物を生じるもののようなセラミック材料が特に適しており、そのような混合物の例は、約2%から約60%までのムライト、および約30%から約97%までのコージエライトであり、他の相に関しては、典型的に約10重量%までが許容される。本発明の実施に特に適した、コージエライトを形成するためのセラミックバッチ材料組成物のいくつかは、米国特許第3,885,977号に開示されているものであり、この特許を全てここに引用する。

【0024】

好ましい実施の形態によれば、焼成によりコージエライトを最終的に形成するある組成物は、本発明がそのようなものに制限されるものではないことが理解されるであろうが、重量パーセントで表して以下のようなものである：約33から約41までの、そして最も好ましくは約34-40の酸化アルミニウム、約46-53の、そして最も好ましくは約48-52のシリカ、および約11-17のそして最も好ましくは約12-16の酸化マグネシウム。

10

【0025】

前記粉末は、酸化物、水酸化物等のような合成により製造された材料であっても、粘土、タルク、またはこれらのいずれの組合せのような天然に存在する鉱物であっても差し支えない。本発明は、粉末または原料の種類に制限されるものではない。これらは、前記物品における所望の特性に依存して選択することができる。

【0026】

粉末材料のある種類が以下に示されている。粒子のサイズは、セジグラフ分析により中央粒径として与えられ、表面積は、 N_2 BET 表面積として与えられる。

20

【0027】

粘土のある種類は、ハイドライトMPTM粘土、またはハイドライトPXTM粘土のような非離層カオリナイト原料粘土、カオペイク-10TM(K10)粘土のような離層カオリナイト、およびグロマクスLLのような焼粘土である。上述した名称の材料の全てが、ジョージア州ドライブランチのドライブランチカオリンにより販売されている。

【0028】

ある典型的な種類のタルクは、MB96-67の商品名でバレットミネラルにより市販されているような、約5-8m²/gの表面積を有するものである。

【0029】

ある典型的なアルミナは、粗いアルミナ、例えば、C-701TMのようなアルカンC-700シリーズ、またはアルコアからのA-16SGのような微細なアルミナである。

30

【0030】

ある典型的な種類のシリカは、ユニミン社により市販されているIMSILTMのような、約9-11マイクロメートルの粒径、および約4-6m²/gの表面積を有するものである。

【0031】

ディーゼル微粒子フィルタのような、フィルタの用途において、前記混合物中に、効率的な濾過に必要とされる多孔度をその後得るのに効果的な量で燃切り物質を含むことが慣習となっている。燃切り物質は、焼成工程において未処理物品から燃え切る粒状物質（結合剤ではない）である。使用できるある種類の燃切り物質は、以下に限定されるものではないことが理解されるべきであるけれども、室温で固体である非蠟質有機物、元素の炭素、およびこれらの組合せである。いくつかの例としては、グラファイト、セルロース、穀粉等が挙げられる。元素の粒状炭素が好ましい。グラファイトは、加工に与える悪影響が最小であるので特に好ましい。押出工程において、例えば、混合物のレオロジーは、グラファイトが用いられたときに良好である。典型的に、グラファイトの量は、粉末材料に基づいて、約10重量%から約30重量%まで、より典型的には、約15重量%から約30重量%までである。

40

【0032】

本発明によれば、モレキュラーシーブを物品に成形することもできる。モレキュラーシーブは、分子を吸着するのに適したサイズの細孔を有する結晶質物質である。モレキュラーシーブは、結晶化形態、アンモニウム形態または水素形態にあるか、もしくは陽イオンに

50

よりイオン交換または含浸されていても差し支えない。モレキュラーシーブは、イオン交換形態で提供されても、もしくは物品に成形される前または製品が成形された後のいずれかに陽イオンで含浸されていても差し支えない。イオン交換および含浸方法は、良く知られた工程である。そのような処理は、本発明の範囲に含まれる。

【0033】

本発明を実施するのに好ましい種類のモレキュラーシーブは、炭素モレキュラーシーブ、ゼオライト、メタロホスフェート、シリコアルミノホスフェート、およびこれらの組合せである。炭素モレキュラーシーブが、炭素材料から作製された明確な微細孔を有している。

【0034】

本発明に特に適したモレキュラーシーブは、ゼオライトである。適切なゼオライトのいくつかとしては、ZSM-5のようなペンタシル、超安定YのようなY、ベータ、モルデン沸石、13XのようなX、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0035】

本発明を実施するのに、どのような焼結可能な金属または金属組成物を用いても差し支えない。鉄族の金属、クロム、およびアルミニウム組成物が特にこのましく、好ましい鉄族金属は鉄である。特に好ましいのは、Fe、Al、およびCrである。例えば、他の可能性のある添加剤を有する、Fe₅-20Al₅-40Cr（5-20%のAlおよび15-40%のCrを含むFe）、およびFe₇-10Al₁₀-20Cr（7-10%のAlおよび10-20%のCrを含むFe）粉末が特に適している。金属粉末のある典型的な組成物が、ここに引用する米国特許第4,992,233号、同第4,758,272号、および同第5,427,601号に開示されている。米国特許第4,992,233号は、Sn、Cu、およびCrが必要に応じて添加された、FeおよびAlの金属粉末組成物から作製された多孔質焼結物品の製造方法に関するものである。米国特許第5,427,601号は、重量%で表して、約5-40%のクロム、約2-30%のアルミニウム、0-約5%の特定の金属、0-約4%の稀土類金属酸化物の添加物および残りの量の鉄族金属、並びにMnまたはMoのような混入が避けられない不純物から実質的になり、好ましい鉄族金属が鉄である組成を有する多孔質焼結物品に関するものである。稀土類酸化物が存在する場合、前記特定の金属は、Y、ランタニド、Zr、Hf、Ti、Si、アルカリ土類金属、B、Cu、およびSnのうちの少なくとも一つである。稀土類金属酸化物が存在しない場合には、前記特定の金属は、Y、ランタニド、Zr、Hf、Ti、Si、およびBのうちの少なくとも一つであり、アルカリ土類、Cu、およびSnの添加は必要に応じてである。

【0036】

一般的に、前記粉末材料は、例えば、水と混合されたときに、その内のいくつかは、粘土のような可塑性を与えることができるか、または有機結合剤と組み合わせたときに、可塑性に寄与できる微細粉末（粗い粒状材料とは対照的に）である。

【0037】

結合剤、溶媒、および非溶媒の重量パーセントは、以下の式により、非有機固体に関して、追加の添加剤として計算される：

【数1】

結合剤、溶媒、非溶媒または他の添加剤の重量

$\times 100$

粉末材料の重量単位

結合剤

結合剤の機能は、無機粉末を結合させ、溶媒と混合したときにバッチに可塑性を与えることである。本発明に使用した好ましい結合剤は、水性ベース、すなわち、極性溶媒と水素結合できるものである。結合剤の例としては、セルロース、デンプン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルピロリドン）、グアールガム、キサングム、カラギーナン等のようなゴム、アルギン酸エステル、ポリエチレンオキシド、ポリアミド、および/またはポ

10

20

30

40

50

リアクリレートが挙げられる。結合剤と架橋剤との組合せを、結合剤成分（例えば、ポリビニルアルコールとホサ砂、ポリアクリレートとポリ（ビニルアルコール））として用いても差し支えない。疎水性に修飾された水性結合剤を用いても差し支えない。

【0038】

水性系には、セルロースエーテル結合剤が、本発明を実施する上で特に有用である。

【0039】

本発明による典型的なセルロースエーテル結合剤の例としては、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、およびその混合物が挙げられる。メチルセルロースおよび/またはメチルセルロース誘導体が、本発明を実施する上の有機結合剤として特に適しており、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、またはこれらの組合せが好ましい。セルロースエーテルの好ましい供給源は、ダウケミカル社からのメトセル(Methocel) A 4 M、F 4 M、F 2 4 0、およびK 7 5 Mセルロース製品である。メトセルA 4 Mセルロースは、メチルセルロースである。メトセルF 4 M、F 2 4 0、およびK 7 5 Mセルロース製品は、ヒドロキシプロピルメチルセルロースである。

【0040】

メチルセルロースのような好ましいセルロースエーテル結合剤の性質は、保水性、水溶性、表面活性または湿潤性、混合物の増粘、未処理物品に湿潤および乾燥未処理強度を提供すること、熱ゲル化および水性環境中の疎水性会合である。非溶媒との疎水性会合および溶媒との水素結合を促進させるセルロースエーテル結合剤が望ましい。非溶媒との疎水性会合を提供する置換基の例としては、メトキシ基、プロポキシ基、およびブトキシ基が挙げられる。疎水性会合を与えるこれらの置換基は、結合剤のゲル強度にも寄与する。極性溶媒、例えば、水との水素結合の相互作用を最大にする置換基としては、ヒドロキシプロピル基およびヒドロキシエチル基が挙げられ、程度は小さいが、ヒドロキシブチル基も挙げられる。このような特性の組合せにより、結合剤は、溶媒と非溶媒との間に界面に在ることができる。

【0041】

特に良好な疎水性 - 親水性バランスを与えるセルロースエーテルは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルまたはヒドロキシプロピルと、メチル、エチル、プロピル、およびブチルセルロースとの組合せである。

【0042】

重合体鎖に沿った置換基の分布（ランダム対ブロック）も、結合剤のゲル強度の決定に重要な役割を果たす。ブロック置換は、ランダム置換と比較して、より高いゲル強度に寄与する。

【0043】

ゲル強度は、溶媒中の結合剤の濃度が増加するにつれ増加する。溶媒中の結合剤の濃度が増加すると、熱ゲル化温度が低くなる。

【0044】

有機結合剤は、典型的に粉末材料の約2-12重量%、より典型的に約2-4%を構成する。

【0045】

溶媒

溶媒は、結合剤をその中に溶解させ、したがって、バッチに可塑性を与え、粉末を湿潤させる媒質を提供する。溶媒は、通常水または水混和性溶媒である、水性ベース、または有機ベースであっても差し支えない。結合剤および粉末粒子の水和を与える水性ベースの溶媒が最も有用である。

【0046】

非溶媒

10

20

30

40

50

非溶媒は、少なくとも、前記結合剤、前記溶媒、および前記粉末材料にとっての溶媒ではない。非溶媒は、結合剤と溶媒との組合せよりも粘度が低い。非溶媒中へのセルロースエーテル結合剤の部分溶解度により、非溶媒の粘度が増大し、固練りバッチを形成するのに必要な潤滑特性が失われる。このことにより、成形圧およびトルクが増大してしまう。この非溶媒の機能は、溶媒中の結合剤の強度を維持しながら、成形に必要な流動性を提供することにある。非溶媒は、界面活性剤、二次結合剤、潤滑剤、および流動性能を向上させる添加剤を溶解できる。溶解した物質の量は、混合物のレオロジーに悪影響を与えないような量であるべきである。

【0047】

水性結合剤系の場合には、非溶媒は、溶媒、例えば、水の中の結合剤に対して疎水性である。好ましい結合剤と溶剤との組合せの一つは、水中のセルロースエーテルである。この組合せにおいて、この非溶媒は、この結合剤のメトキシ置換基により疎水的に会合する。この組合せは、コージエライトおよび/またはムライト形成原料粉末にとって特に有利である。

10

【0048】

水のような水性ベースの結合剤の溶媒に関して、非溶媒は、合成物質および天然物質の両方から選択することができる。

【0049】

そのような非溶媒の例としては、炭化水素、シリコン、フッ素化合物、リン酸エステル、エステル、液体CO₂、超臨界CO₂のような超臨界流体、および所定のセルロースエーテルに関する熱ゲル化温度よりも高い温度での熱水、並びにこれらの組合せが挙げられる。熱水を非溶媒として使用する場合、この熱水は、少なくとも一つの他の非溶媒成分と組み合わせられる。

20

【0050】

有用な炭化水素の例としては、アルカン、アルケン、アルキン、脂環族、合成潤滑剤ベースの原料油（工業用、自動車用、農業用）、ポリオレフィン、および芳香族が挙げられる。これらの種類の材料の例としては、パラフィン油、例えば、鉱物油、水素化ポリブテン、アルファオレフィン、内部オレフィン、ポリフェニルエーテル、ポリブテン、およびポリイソブチレンが挙げられる。

【0051】

エステルの例としては、合成モノおよびジエステル、および天然脂肪酸エステル（グリセリド）が挙げられる。モノおよびジエステルの例としては、アジピン酸エステル、フタル酸エステル、トリメチロールプロパンのようなポリオールエステル、およびペンタエリトリールが挙げられる。脂肪酸エステルの例としては、大豆油、ひまわり油、ヤシ油、トウモロコシ油、ココナツ油、綿実油、ヒマシ油、ピーナツ油、精油（ローズ、ジャスミン、オレンジ、ライム等）、大豆脂肪酸、獣脂、ベーコングリース、ラード、および魚油のような天然の植物および動物のグリセリドが挙げられる。

30

【0052】

非溶媒は、それらが固体の融点でまたはそれより高い温度で処理される限りは、固体であっても差し支えない。例えば、22より長い炭素鎖長を有する脂肪酸および脂肪酸アルコールは、単独でまたは他の非溶媒成分と組み合わせて用いても差し支えない。

40

【0053】

特に有用な非溶媒の例としては、炭化水素、鎖における炭素原子が22よりも多い脂肪、鎖における炭素原子が22よりも多い脂肪アルコール、鎖における炭素原子が14以上の天然エステル、合成エステル、およびこれらの組合せが挙げられる。

【0054】

より好ましくは、非溶媒は、鉱物油、脂肪酸グリセリド、モノエステル、ジエステル、およびこれらの組合せである。

【0055】

軽鉱物油、トウモロコシ油、高分子量ポリブテン、ポリオールエステル、軽鉱物油と蠟乳

50

濁液とのブレンド、トウモロコシ油中のパラフィン蠟のブレンド、およびこれらの組合せが最も好ましい。

【0056】

結合剤の溶媒は、バッチ中に添加剤を使用することにより、結合剤の部分的溶媒および部分的非溶媒として機能するように作成しても差し支えない。例えば、水およびセルロースエーテル結合剤のような水性ベースの溶媒の場合には、セルロースエーテル結合剤に関するよりも水に関する親和性の大きい添加剤がそのセルロースエーテルを脱水する。この添加剤を用いて、水の溶媒 - 非溶媒特性をシフトさせても差し支えない。脱水の程度は、添加剤の濃度に依存する。水の溶媒 / 非溶媒バランスは、グリセリン、コーンシロップ、メーブルシロップ、スクロース、ソルビトールのような添加剤、並びにアルカリ金属およびアルカリ土類金属のような電解質の種類と濃度により調節することができる。

10

【0057】

界面活性剤

界面活性剤は、無機粉末間、無機物と有機物との間、および有機系の成分間の界面特性を決定する上で重要な役割を果たす。界面活性剤には、結合剤のゲル強度、結合剤ゲルの無機物への付着、および非溶媒の結合剤への付着を決定する上で最も大きい影響がある。界面活性剤は、溶媒と非溶媒との間の乳濁化を促進させる。好ましい界面活性剤は、溶媒と非溶媒との間の界面で結合剤と共存する。調製された混合物において、界面活性剤は、溶媒および非溶媒の両方において少なくとも部分的に混和性である。界面活性剤は、無機粉末を分散 / 湿潤させる。

20

【0058】

典型的に、界面活性剤は、他の物質がない状態でそれ自体、室温で溶媒中に不溶性であれば適している。

【0059】

本発明を実施するのに使用できるある界面活性剤は、 C_8 から C_{22} までの脂肪酸および / またはそれらの誘導体である。これらの脂肪酸に使用できる追加の界面活性剤成分としては、 C_8 から C_{22} までの脂肪酸エステル、 C_8 から C_{22} までの脂肪アルコール、およびこれらの組合せが挙げられる。好ましい界面活性剤は、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノレン酸、パルミトレイン酸、およびそれらの誘導体、ラウリル硫酸アンモニウムと組み合わせられたステアリン酸、並びにこれら全ての組合せである。最も好ましい界面活性剤は、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、およびこれらの組合せである。この後者の界面活性剤の群に使用する特に好ましい非溶媒は、軽鉱物油である。

30

【0060】

剛性に寄与する主要な相互作用は、結合剤の、(1)溶媒、(2)界面活性剤、(3)界面活性剤 - 溶媒、(4)無機物 - 溶媒、および(5)無機物 - 界面活性剤 - 溶媒との相互作用である。

【0061】

結合剤 - 溶媒

結合剤 - 溶媒の相互作用からの剛化は、溶媒中の結合剤の濃度が増加したときに観察される。結合剤の濃度は、溶媒を一部除去することにより、または結合剤の量をさらに増加させることにより、増加させることができる。本発明において、結合剤の濃度を増加させるのは、典型的に、溶媒を一部除去することにより行われる。溶媒を一部除去する場合、結合剤から、完全な可塑化に必要な溶媒が奪われる。これにより、非常に固練りで、過度に可塑性ではない非常に強力な結合剤ゲルが得られる。無機粒子が強力な結合剤ゲルと結合することにより、非常に固練りのバッチが得られる。

40

【0062】

結合剤 - 界面活性剤および結合剤 - 界面活性剤 - 溶媒

界面活性剤の種類および量は、結合剤を可塑化するのに必要な溶媒の量を決定する上で重要である。界面活性剤が結合剤を溶媒中にあまりに溶性にしすぎる場合には、薄いゲルが得られる。薄いゲルは、結合剤が溶媒中で可溶化するのを界面活性剤が（化学的、機械的、または熱的に）妨げるときにも形成できる。これにより、未可塑化バッチが形成される

50

。

【0063】

結合剤 - 無機物 - 溶媒および結合剤 - 無機物 - 界面活性剤 - 溶媒

無機物の種類および濃度にも、全液体需要に影響があり、これは、結合剤に使用できる溶媒の量に影響を与える。また、界面活性剤の種類は、粒子を分散させる上で重要な役割を果たし、バッチの全溶媒需要に影響を与える。

【0064】

ある有用な混合物組成物は、粉末材料に基づく重量パーセントで表して、約2%から約50%までの非溶媒、約0.2%から約10%までの界面活性剤、約2%から約10%までのセルロースエーテル結合剤、および約6%から約50%までの水である。より好ましい混合物組成物は、粉末材料に基づく重量パーセントで表して約5%から約10%までの非溶媒、約0.2%から約2%までの界面活性剤、約2.5%から約5%までのセルロースエーテル結合剤、および約8%から約25%までの水である。非常に大きい表面積、例えば、 $20\text{m}^2/\text{g}$ より大きい表面積の粉末材料に関して、より多くの水が必要とされることが理解されよう。しかしながら、本発明によれば、必要とされる水の量は、本発明に従わない場合に必要とされたであろう量よりも少ない。

【0065】

バッチ調製手順

最良の結果を得るために、様々なバッチ成分を添加する順序が重要である。バッチの調製は、成形段階の前に二段階で行うことが好ましい。

【0066】

バッチ調製の第一段階または湿潤段階において、粉末粒子、界面活性剤、および結合剤を、リトルフォード(Littleford)ミキサのようなミキサ中でドライブレンドし、次に、溶媒を添加する。この溶媒は、バッチを可塑化するのに必要とされる量よりも少ない量で加える。溶媒としての水に関して、水は、結合剤および粉末粒子を水和させる。次いで、非溶媒を混合物に加えて、結合剤および粉末粒子を湿らせる。この非溶媒は、典型的に、水よりも小さい表面張力を有している。その結果、非溶媒は、溶媒よりもずっと容易に粒子を湿らせる。この段階で、粉末粒子は、界面活性剤、溶媒、および非溶媒により被覆され、分散されている。

【0067】

可塑化は第二段階で行うことが好ましい。この段階において、第一段階からの湿った混合物は、例えば、二軸スクリュウ押出機/ミキサ、オーガミキサ、マラーミキサ、または二本腕ミキサ等のような、バッチが可塑化される適切なミキサ中で剪断される。可塑化中に、結合剤は溶媒中に溶解し、ゲルが形成される。形成されたゲルは、その系は溶媒が非常に不足しているので固練りである。界面活性剤により、結合剤ゲルを粉末粒子に付着させることができる。非溶媒は、粒子凝集体の外部(粒子間領域)およびバッチとそれを含有する容器、例えば、ミキサ、または押出機の壁、もしくはダイの壁との間の界面に部分的に移行する。これにより、内部が固練りで、外部が潤滑されているバッチが得られる。

【0068】

したがって、このバッチは、非溶媒および界面活性剤の膜によりさらに被覆された結合剤ゲルにより結合/接着された溶媒/界面活性剤/非溶媒により隔てられた粒子の系である。理論で決めてかかろうとするものではないが、この系の最も重要な役割は、結合剤/界面活性剤が、流体を潤滑にしている、溶媒と非溶媒との間の界面活性剤で共存させることであると考えられる。この界面にある結合剤および界面活性剤は、溶媒と水素結合し、非溶媒とは疎水的に会合する。界面活性剤が界面からの結合剤を置き換える場合、軟質バッチまたは未可塑化バッチが得られる。

【0069】

次いで、得られた固練りバッチを、例えば、押出し、射出成形、スリップ注型、遠心注型、圧力注型、乾式プレス成形等のような、可塑化混合物を形成する既知の方法により、未

10

20

30

40

50

処理物品に形成する。本発明は、ダイを通す押出しに最も適している。

【0070】

押出操作は、油圧ラム押出プレス、または二段脱気一軸オーガー押出機、もしくは排出端にダイアセンブリが取り付けられた二軸スクリーミキサを用いて行うことができる。この二軸スクリーミキサにおいて、バッチ材料をダイに通して押し出すのに十分な圧力を確立するために、材料および他の加工条件にしたがって、適切なスクリー部材を選択する。押出しは、垂直または水平であっても差し支えない。

【0071】

ダイを通す全押出圧は、ダイに入る圧力およびダイを通る圧力降下からなる。前記固練りバッチによるより高い流入圧は、ダイを通るずっと大きい圧力降下により相殺される。その結果、ダイを通す全押出圧力は、従来のバッチにおいてそうであったであろう圧力よりも大きいことはない。

10

【0072】

前記固練りバッチが押出機およびダイを通過させられるときに、粒子間領域における、およびバッチと押出機/ダイの壁との間の界面での潤滑流体の膜により、固練りバッチのためのより低い全押出圧を維持するのに必要とされる潤滑が与えられる。混合工程が、第二段階すなわち可塑化段階において高剪断ではない場合、可塑化は、ダイを通る、例えば、ハニカムの成形においては、スロットおよび孔を通る高剪断のために、ダイを通す押出しの最中に生じる。

20

【0073】

非溶媒による与えられる潤滑により、固練りバッチがダイ/押出機の壁で滑ることができる。この固練りバッチが押し出されるときに、ダイを通る高剪断の地点で、非溶媒が、バッチから、バッチとダイ/押出機の壁との間の界面に一部絞り出される。非溶媒対溶媒の前記界面に対する優先移行の駆動力は、(1)結合剤-溶媒ゲルまたは混合物の粘度よりも著しく小さい非溶媒の粘度、(2)溶媒との不溶性、すなわち、水性ベースの溶媒の場合にはそれに対する疎水性である非溶媒、および(3)移行が自由な非溶媒とは対照的に、水和によって結合剤および無機物により保持されている溶媒によるものである。

【0074】

本発明の予期せぬ利益は、成形、例えば、押出しが、以前に可能であったよりも著しく低い温度、すなわち、少なくとも約25%低い温度で行えるということである。低温加工の他の利点の中でも、本発明の場合のより低い温度により、歴史的なバッチに関するよりも、多い供給量(少なくとも2倍、一般的には、2-2.5倍速い)で押出しを行うことができる。観察された温度の減少は、より低い混合トルクによるものである。このより低い混合トルクは、粒子間の摩擦がより低いことおよびバッチの押出機/ダイの壁と摩擦がより低いことによるものである。より低い温度により、セルロースエーテル結合剤を、熱ゲル化温度よりかなり低い温度で(少なくとも25%低い)加工することができる。本発明の予期せぬ利点は、ゲル強度のより高いセルロースエーテル結合剤(溶媒としての水中で)を、より高い処理量で加工できる方法が提供されることである。このことは、より高い処理能力が、低ゲル強度のセルロースエーテルを使用することにより達成されていた歴史的なバッチとは直接対照的である。さらに、バッチの加熱速度が、処理量の増加とともに、歴史的なバッチにおけるよりも著しく低い。

30

40

【0075】

本発明の押出適性の利点は、(1)成形物品の周辺でのセル直交性、および(2)滑らかな表皮である。

【0076】

本発明の固練りバッチは、ダイで良好な形状維持を示す。マルチセルラ構造物の場合には、表皮に近い部分の周囲のセル直交性が大幅に改良されている。

【0077】

固練りバッチにより影響を受ける押出適性の要素は、表皮の悪化である。非常に固練りのバッチは、より低い押出速度(1.52 cm/秒未満または0.6インチ/秒未満)では、バツ

50

チがダイから排出されるときに、分岐してしまったり、裂けてしまったりする傾向にある。表皮の悪化は、二軸スクリーューおよびラム押出の両方の剪断速度を増加させることにより克服できる。剪断速度は、二軸スクリーューにおいては、押出速度（供給量および／またはスクリーューのrpm）を増加させることにより増加させることができる。ラム押出において、押出速度は、ピストン速度を増加させることにより増加させることができる。

【0078】

このより高い剪断速度／押出速度は、非溶媒が、バッチ - 壁界面に部分的に移行して、滑らかな表皮を提供する駆動力である。本発明による非常に固練りのバッチは、高押出速度、すなわち、 $>1.52\text{ cm / 秒}$ （ $>0.6\text{ インチ / 秒}$ ）で、優れた滑らかな表皮流を示す。

【0079】

本発明は、典型的に約 $2.54\text{--}12.7\text{ cm / 秒}$ （ $1\text{--}5\text{ インチ / 秒}$ ）の速度でのハニカムのラムおよび二軸スクリーュー押出に特に有益である。

【0080】

本発明の物品はどのような都合のよいサイズおよび形状を有していても差し支えなく、本発明は、可塑粉末混合物が成形される全ての工程に適用できる。前記工程は、ハニカムのようなセルラモノリス物品の製造に特に適している。セルラ物品には、触媒、吸着、電気加熱触媒、ディーゼル微粒子フィルタ、溶融金属フィルタのようなフィルタ、熱交換器のコア等の様々な用途が見いだされている。

【0081】

一般的に、ハニカム密度は、約 235 セル / cm^2 （ 1500 セル / 平方インチ ）から約 15 セル / cm^2 （ 100 セル / 平方インチ ）までに亘る。本発明のプロセスにより製造されるハニカムの例としては、本発明が以下のようなものに限定されるものと理解すべきではないが、各々約 0.1 mm （ 4 ミル ）の壁厚を有する、約 94 セル / cm^2 （約 600 セル / 平方インチ ）、または約 62 セル / cm^2 （約 400 セル / 平方インチ ）を有するものが挙げられる。典型的な壁厚は、約 0.07 mm から約 0.6 mm （約 3 ミル から約 25 ミル ）までであるけれども、より良好な装置では約 $0.02\text{--}0.048\text{ mm}$ （ $1\text{--}2\text{ ミル}$ ）の厚さも可能である。この方法は、薄壁／高セル密度ハニカムの押出しに特に適している。

【0082】

本発明の固有の材料の剛性または湿潤未処理強度は、従来の混合物に関するよりも、典型的に約2-2.5倍大きい。

【0083】

前面面積の大きいハニカムにとって、剛化は重要である。例えば、典型的に約 $12.7\text{--}22.9\text{ cm}$ （ $5\text{--}9\text{ インチ}$ ）の直径と、より低いセル密度と、非常に薄い壁、例えば、 $0.07\text{--}0.12\text{ mm}$ （ $3\text{--}5\text{ ミル}$ ）のハニカムが、押出ダイから排出されるときに、より変形し易い。本発明によれば、周辺にはセルのひずみがなく、形状が著しく改良される。したがって、本発明の急速剛化効果は、それらの種類の構造物にとって特に有益である。

【0084】

バッチの剛化に加えて、本発明の別の重要な利点は、未処理物品の形状の維持が改良されていることである。形状の維持は、複雑な構造物の形成に特に有益である。例えば、 $3\text{--}6\text{ ミル}$ （ $0.07\text{--}0.14\text{ mm}$ ）以下の薄壁セルラ構造物の形状は、二軸スクリーュー押出に関しては、2-2.5倍、ラム押出に関しては、それより高い押出速度で典型的に維持される。

【0085】

本発明により作製された物品は、焼成されたときに、従来のバッチ、すなわち、本発明の組成物中の非溶媒、界面活性剤、および結合剤の組合せを含まないバッチから製造された物品よりも高い強度値を示す。このことは、ハニカムのISO強度（平衡強度）対A軸強度の比率の測定において特に明白である。本発明を実施する際の平衡強度測定は、3-D平衡強度であり、試験は、油圧式で行った。A軸は、軸方向に沿った軸である。A軸強度は、圧縮強度測定である。一般的に、この比率は、歴史的なバッチから作製されたものよりも、少なくとも約20%、より典型的には、約20%から50%高い。典型的に、ISO強度（平衡強度）対A軸強度の比率は、少なくとも約0.33である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

本発明の別の利点は、押出ダイ、およびスクリー部材の摩耗を減少させ、したがって、それらの寿命を延長させることである。

【 0 0 8 7 】

次いで、未処理物品は、乾燥時間が、この未処理物品中に水が少ないために短いことを除いて、既知の技術にしたがって乾燥させ、焼成することができる。また、歴史的なバッチに関するよりも、少ない乾燥エネルギーしか必要とされない。このことは、誘電乾燥操作において特に有益である。

【 0 0 8 8 】

温度および時間の焼成条件は、その物品の組成、サイズおよび形状に依存し、本発明は、
特定の焼成温度および時間に制限されない。例えば、主にコージエライトを形成するための組成において、温度は典型的に約1300 から約1450 までであり、これらの温度での保持時間は、約1時間から約6時間までである。主にムライトを形成するための混合物に関しては、前記温度は約1400 から約1600 までであり、これらの温度での保持時間は約1時間から約6時間までである。以前に記載したコージエライト - ムライト組成物を生じるコージエライト - ムライト形成混合物に関しては、前記温度は約1375 から約1425 までである。焼成時間は、材料の種類と量および装置の性質に依存するが、典型的な合計焼成時間は約20時間から約80時間までである。金属物品に関しては、前記温度は、還元雰囲気、好ましくは水素中で、約1000 から約1400 までである。焼成時間は、上述した要因に依存するが、典型的に少なくとも2時間であり、典型的に約4時間である。ゼオライト物品に関しては、前記温度は空気中で約400 から約1000 までである。焼成時間は、上述したような要因に依存するが、典型的に約4時間である。

【 0 0 8 9 】

本発明をより詳しく説明するために、以下の非限定的実施例を提示する。全ての部、部分および百分率は、別記しない限り、重量に基づくものである。

【 0 0 9 0 】

実施例 1 様々な非溶媒、界面活性剤、および結合剤

様々な均質混合組成物を、表1、2、および3に列記した成分から作製し、リボンおよび棒材に押し出した。本発明の実施例を従来のバッチと比較するのに使用したパラメータは、ブラベンダーミキサの混合トルク、棒材とリボンの押出圧、リボンの剛性（荷重/変形（L/D））である。ブラベンダー混合トルクは、「ピーク」および「エンド」トルクとして表されている。ピークトルクは、混合中の初期トルクまたは粉末の湿潤の容易さの尺度であり、エンドトルクは、安定状態でのトルクを示しており、通常、二軸スクリー押出または一軸スクリー押出工程において観察されるトルクと相関関係にある。

【 0 0 9 1 】

本発明に用いられる固有材料剛性または湿潤未処理強度は、荷重対変形（L/D）と称される。細管レオメータを用いて、最初にリボンを約3.1mm（1/8インチ）だけ押し出すことにより、剛性（L/D）を測定した。次いで、リボンの剛性は、所定の速度でピストンに荷重を加え、前記リボンの変形を測定することにより測定した。荷重対変形の比率が、固有の材料剛性の尺度である。L/Dが大きいほど、バッチがより剛性である。

【 0 0 9 2 】

ハニカムの湿潤強度を測定するのに用いた剛性の第二の尺度は、ボール落下剛性と称される。このボール落下試験は、この試験のために改造したフィッシャーサイエンティフィック(Fischer Scientific)針入度計を用いて行った。ピストン棒の底部に固定された所定の重量のボールを解放し、試験試料上に落下させる。このボールにより試料上に形成された窪みを測定する。窪みの度合いが、剛性の指標または試料に剛性がないことの指標である。所定の荷重でのより小さいボール落下数がより剛性の高いバッチに対応し、約80未満の数が剛性バッチであると考えられる。

【 0 0 9 3 】

これらの結果が、各々の組成に関して、表1、2、および3に要約されている。

【0094】

表1は、本発明に用いた非溶媒の例を示している。歴史的すなわち本発明のものではないバッチが「対照」と称される。これらの結果は、混合トルク、ピークおよびエンドトルク両方が、実験誤差内で対照よりも小さいことを示している。言い換えれば、加工トルクおよび圧力は、リボンの剛性（ L/D ）が対照よりも高い（少なくとも約25%）場合でさえも、対照と同じかそれより小さい。

【0095】

本発明の界面活性剤の具体例が、「対照」と称される歴史的すなわち本発明のものではない具体例（ナトリウムタロウエート）と比較されている（表2）。ナトリウムタロウエートを本発明における界面活性剤として用いて、剛性を与えることができて、他の界面活性剤の具体例と比較して、劣っていた（リボン中に鋸状の痕が存在することにより特徴付けられた）。C8からC18までの鎖長を有する飽和脂肪酸の具体例が、不飽和脂肪酸、例えば、オレイン酸に加えて示されている。これら脂肪酸は、ナトリウムタロウエートとは異なり、良好な押出品質（リボン中に鋸状の痕がないことにより特徴付けられた）および剛性を示した。は部手の界面活性剤の具体例において、押出圧は、より高い剛性を維持しながら、対照と等しいかそれより小さい。トルクは、具体例7、3、2、および4に示したように合計の界面活性剤含有量中の炭素鎖長が増加するとともに増加するけれども、同じかそれより小さい押出圧でのより大きい剛性の全体的な利点は維持されている。

【0096】

表3は、セルロースエーテル結合剤と組み合わせて使用できる他の水溶性結合剤の具体例を示している。これらの結果はここでも、全ての場合において、剛性が、同じか低い押出圧およびトルクで対照よりも高いことを示している。

【0097】

図1は、押出湿潤ハニカム、例えば、0.1mm厚の壁を有する62セル/ cm^2 （4ミルの壁および400セル/平方インチ）のものに関して、バッチがダイから排出されたまさにその瞬間に測定された、本発明および本発明のものではない具体例を示す剛性および変形のデータを示している。ボール落下データの比較により、本発明の具体例（湿潤）の変形が、同じまたはそれより低い圧力およびトルクで本発明のものではない具体例よりも著しく小さいことを示している。さらに、ハニカムの周辺でのセルのつぶれは、本発明のものではない具体例より優れた著しい改良を示した。

【0098】

【表1】

10

20

30

表 1. 非溶媒の具体例

非溶媒の具体例	対照	1 トウモロコシ油	2 軽鉱物油	3 ポリオール エステル	4 ポリブテン	5 トウモロコシ油中 のポリブテン	6 蠟乳濁液と 軽鉱物油との ブレンド	7 軽鉱物油と 糖
組成 (重量部)								
タルク 96-97 (か焼粘土)	40.75	40.75	40.86	40.79	40.79	40.75	40.79	40.86
(含水粘土)	30.77	30.77	32.60	27.00	27.00	30.77	27.00	30.6
A-16 SG (アルミナ)	14.80	14.80	12.82	14.82	14.82	14.80	14.82	12.04
アルカン C701 (アルミナ)	13.68	13.68	13.82	-	-	13.68	-	15.00
IMSIL (シリカ)	-	-	-	15.40	15.40	-	15.40	-
	-	-	-	2.00	2.00	-	2.00	1.5
非溶媒								
メチル*	-	15	9.5	8.0	5.0	3+15	1+9	8+4
ステアリン酸	2.9	2.5	2.9	2.9	2.9	2.5	3.6	2.4
トリウムクワート	-	3.0	1.0	0.6	0.8	-	0.35	0.7
水 (溶媒)	0.75	-	-	-	-	-	-	-
混合および押出温度 (°C)	29	21	22	23.25	24.25	22	21.75	21***
反応	23	23	23	23	23	45	23	23
(トルク、圧力 & 剛性) **								
フライング - 混合トルク (m-g)	4184-2634	2900-2492	2906-2084	3084-2299	1660-1166	2151-1601	3983-1942	2068-1436
(ヒューク - インチ)								
棒材押出圧 (Kg)	257	174	219	211	224	160	266	267
パイプ押出圧 (Kg)	159	122	158	173	175	126	167	169
リボン剛性 (Kg/mm)	2.16 ± 0.14	3.59 ± 0.09	4.02 ± 0.16	3.44 ± 0.20	3.11 ± 0.08	2.97 ± 0.10	3.56 ± 0.14	4.10 ± 0.10
(荷重/変形), n=5							3.49 ± 0.06 @ 23°C	

* メチルセルロースまたはヒドロキシプロピルメチルセルロース

** トルクの標準偏差 = ± 250 m g

*** 圧力の標準偏差 = ± 15 K g

**** 水は糖に関して部分的溶媒/非溶媒として機能する

表 2. 界面活性剤の具体例

界面活性剤の具体例	対照 ナトリウム タロウエー	1 ナトリウム タロウエー	2 ステアリン酸 (C18)	3 ラリリン酸 (C12)	4 72%のラリリン酸及び ベン酸 (C20&C22) + 23%のステアリン酸 5%他成分	5 オレイン酸	6 ステアリン酸+ ラリリン酸 アンモニウム	7 カプリル酸 (C8)
非溶媒の種類		軽鉱物油	軽鉱物油	軽鉱物油	軽鉱物油	軽鉱物油	軽鉱物油	軽鉱物油
タルク 96-97 か焼粘土 含水粘土 A-16 SG (7Mミナ) 7Mカン C701 (7Mミナ) INSIL (シカ)	40.79 27.00 14.82 - 15.40 2.00	40.79 27.00 14.82 - 15.40 2.00	40.79 27.00 14.82 - 15.40 2.00	40.79 27.00 14.82 - 15.40 2.00	40.86 32.60 12.82 13.82 - -	40.79 27.00 14.82 - 15.40 2.00	40.86 32.60 12.82 13.82 - -	40.79 27.00 14.82 - 15.40 2.00
界面活性剤 非溶媒 外物	0.6 - 2.7	0.6 8 2.7	0.6 9 2.7	0.6 6 3.2	3.0 10 4	0.6 8.0 2.9	0.5+0.1 16.0 4	0.5 8 3.5
水 (溶媒)	30.5	20.75	22.8	25	23	22.25	18	23.2
混合および押出温度 (°C)	23	23	23	23	23	23	23	23
反応 (トルク、圧力 & 剛性) ** グラブスター混合トルク (m-g) (ピッカーント)	3558-2394	3710-2884	3530-2300	2916-2100	4842-3228	2535-2265	3825-2262	2267-2150
棒材押出圧 (Kg) 棒材押出圧 (Kg)	211 166	202 153	220 165	218 170	248 168	229 167	206 162	186 145
押出剛性 (Kg/mm)	1.88±.09	2.4±.33	3.15±.13	3.01±.20	3.56±.10	3.98±.65	4.00±.21	3.08±.34

* メタルセルロースまたはヒドロキシプロピルメチルセルロース

** トルクの標準偏差=±250 m g

** 圧力の標準偏差=±15 K g

表3. セルロースエーテルを有する結合剤の具体例

結合剤の具体例	対照	1 デンプン	2 ポリ (ビニルアルコール)	3 ポリ (アクリル酸)
組成 (重量部)				
タルク96-97	40.75	40.75	40.86	40.79
か焼粘土	30.77	26.48	32.60	27.00
含水粘土	14.80	15.37	12.82	14.82
A-16 SG (アルミナ)	13.68	-	13.82	-
7ルカン C701 (7ルミナ)	-	15.38	-	15.40
IMSIL (シリカ)	-	2.02	-	2.00
非溶媒 (軽鉱物油)	-	9.5	8	9.2
結合剤				
デンプン	-	1	-	-
ポリ (ビニルアルコール)	-	-	2	-
ポリ (アクリル酸)	-	-	-	0.2
メセム*	2.9	2.5	2	2.7
ステアリン酸	-	0.7	0.6	0.4
ナトリウムタロウエート	0.75	-	-	-
水 (溶媒)	29	23	24	24
混合および押出温度 (°C)	23	23	23	23
反応				
(トルク、圧力 & 剛性) **				
ブレンダ-混合トルク (m-g)	4184-2634	4441-2617	4094-2432	1725-1369
(ビ-クエント)				
棒材押出圧 (Kg)	257	244	197	256
パイプ押出圧 (Kg)	159	161	140	167
リボン剛性 (Kg/mm)	2.16 ± 0.14	3.13 ± 0.31	3.03 ± 0.17	3.20 ± 0.20
リボン剛性 (Kg/mm)				

* メチルセルロースまたはヒドロキシプロピルメチルセルロース

** トルクの標準偏差 = ± 250 m g

** 圧力の標準偏差 = ± 15 K g

実施例 2 従来技術の焼成物品と比較した焼成物品の強度測定

組成物を表4に示したようにハニカムに押し出した。従来技術(比較例)および本発明の組成物の各々は、実質的に同量のか焼カオリン粘土、タルク、離層カオリン粘土、アルミナ、およびシリカを含有し、かつ各々は結合剤としてメチルセルロースを含有していた。しかしながら、比較バッチ中の液体ビヒクルは、メチルセルロースのための溶媒としての水から実質的になったけれども、本発明のバッチ中の液体ビヒクルは、水と炭化水素油非溶媒との組合せからなった。この非溶媒の量は、無機粉末に基づいて約6%であった。本発明のバッチは、無機粉末に基づいて、約0.5%のレベルで有機酸界面活性剤を含有していた。比較バッチは、無機粉末に基づいて約0.75%のレベルでステアリン酸ナトリウム(ナトリウムタロウエート)を含有していた。

【0099】

【表4】

10

20

30

40

50

表 4：本発明および比較焼成物品の平均強度および他の特性の比較

	比較	本発明
製品のセル密度*	350セル/平方インチ(54セル/cm ²)	350セル/平方インチ(54セル/cm ²)
製品のウェブ厚	12mm (5.8ミル)	11mm (5.4ミル)
吸水	9.02%	10.4%
全貫入 Hg多孔度	0.126cc/g	0.142cc/g
CTE	4.18cm/cm/°C	3.15cm/cm/°C
A軸強度**	4370psi (30.1×10 ⁶ Pa)	2900psi (20.0×10 ⁶ Pa)
B軸強度**	669psi (4.61×10 ⁶ Pa)	628psi (4.33×10 ⁶ Pa)
C軸強度**	47psi (323×10 ³ Pa)	32psi (220×10 ³ Pa)
平衡強度(破壊に対する)	1224psi (8.43×10 ⁶ Pa)	1226psi (8.44×10 ⁶ Pa)
比率: ISO/A軸	.2801	.4228

* 正方形セルのハニカム

** A軸強度—一片のハニカムに下方への力を加えることにより測定した(圧縮強度)

B軸強度—セル壁に対して平行に加えられる力を施すことにより測定した(圧縮強度)

C軸強度—セルの対角線に沿った方向に力を加えることにより測定した(圧縮強度)

多孔度が大きく、CTEが小さく(これは、おそらく微小亀裂が増加し、したがって、材料の強度が減少した結果である)ウェブすなわち壁の厚さが小さいという欠点(これらの全てがA軸(および他の)圧縮強度を低下させる)にもかかわらず、ISO強度は同様のレベルに維持された。

【0100】

本発明を、ある説明のための特定の実施の形態に関して詳細に説明してきたけれども、そのような実施の形態に限定されず、本発明の精神および添付した特許請求の範囲から逸脱せずに、他の様式で用いてもよいと考えるべきであることが理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例および比較例を示す剛性/変形データを示すグラフ

10

20

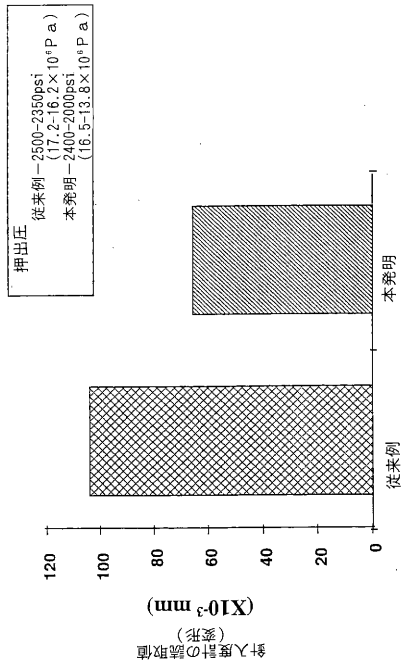
30

40

【図 1】

ハニカムの剛性測定

ダイ出口でのボール落下比較



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/069,637

(32)優先日 平成9年12月15日(1997.12.15)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 フィスチャー, マイケル

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ヒドゥン メドレー トレイル 1 0
8 2 5

(72)発明者 マラーキー, クリストファー ジェイ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ウェルチ ロード 1 0 0 5 5

(72)発明者 マッカーシー, ケヴィン アール

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 ティフト アヴェニュー 3 0 2

(72)発明者 スタッツ, ブライアン 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 イーチャー ハロー ロード 5
5 7

(72)発明者 ザック, マイケル イー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 4 2 4 カナンダイガ ゴルフサイド サークル 1 2

審査官 武石 卓

(56)参考文献 特開平08-253627(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/622

C04B 35/632

B28B 3/20

C04B 35/195