(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3756235号
(P3756235)
(45)発行日　平成18年3月15日(2006.3.15)　(24)登録日　平成18年1月6日(2006.1.6)

| (51)Int.Cl. | | F I | |
|---|---|---|---|
| B01J 20/20 | (2006.01) | B01J 20/20 | F |
| B29C 47/00 | (2006.01) | B29C 47/00 | |
| B29K 101/10 | (2006.01) | B29K 101:10 | |

請求項の数 10　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平8-39532
(22)出願日　平成8年2月27日(1996.2.27)
(65)公開番号　特開平8-244088
(43)公開日　平成8年9月24日(1996.9.24)
審査請求日　平成14年12月26日(2002.12.26)
(31)優先権主張番号　395224
(32)優先日　平成7年2月27日(1995.2.27)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　501246857
コーニング・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州１４８３１，コーニング，リバーフロント・プラザ　１
(74)代理人　100073184
弁理士　柳田　征史
(74)代理人　100090468
弁理士　佐久間　剛
(72)発明者　キショール　プルショッタム　ガドカリー
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１４８１４　ビッグ　フラッツ　オーチャード　ドライヴ　２７３

審査官　服部　智

最終頁に続く

(54)【発明の名称】造型製品の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
造型製品を製造する方法において、
ａ）　１種類以上の固体樹脂および１種類以上の液体樹脂からなる群より選択される熱硬化性樹脂と、
親水性充填剤と、
一時的有機結合剤と、
０から効果的な量までの押出助剤とを有してなる原料混合物であって、
ここで、前記熱硬化性樹脂が液体樹脂である場合には、前記親水性充填剤が炭化可能な材料を有してなり、前記熱硬化性樹脂が固体樹脂である場合には、前記親水性充填剤が炭化可能な材料、無機材料、およびそれらの組合せからなる群より選択されるものである原料混合物を調製し、
ｂ）　前記原料混合物を造型製品に押し出し、
ｃ）　該造型製品を乾燥させ、
ｄ）　前記熱硬化性樹脂を硬化させる、
各工程を有してなることを特徴とする方法。
【請求項２】
前記造型製品を炭化させて炭素ボディを形成する工程をさらに含み、必要に応じて、該炭素ボディを活性化させて活性炭ボディを形成する工程を含むことを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項３】
前記原料混合物中の前記親水性充填剤の含有量が10重量％から85重量％までであること、および／または該原料混合物中の前記熱硬化性樹脂に対する前記親水性充填剤の重量比が約0.2 から約4.0 まで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】
前記原料混合物を必要に応じて押し出すことにより、ハニカム構造体を造型する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】
前記親水性充填剤が、セルロース繊維、綿繊維、木繊維、サイザルアサ繊維、およびそれらの組合せからなる群より選択されること、
前記原料混合物がさらに無機充填剤を含むこと、
前記無機充填剤が、コージエライト、粘土、タルク、アルミノシリケート繊維、鉱物充填剤、およびそれらの組合せからなる群より選択されること、
前記原料混合物かさらに疎水性有機充填剤を含むこと、
前記熱硬化性樹脂がフェノールレゾールであること、
前記熱硬化性樹脂が固体樹脂であること、
前記親水性充填剤が炭化可能な材料を有してなること、
前記炭化可能な充填剤が、セルロース繊維、綿繊維、木繊維、サイザルアサ繊維、およびそれらの組合せからなる群より選択されること、
前記親水性充填剤が無機材料を有してなること、
前記親水性充填剤が、コージエライト、粘土、タルク、アルミノシリケート繊維、およびそれらの組合せからなる群より選択されること、
前記親水性充填剤が、炭化可能な材料および無機材料の両方を有してなること、
前記固体樹脂がノボラックであること、および
前記固体樹脂が形成用化合物であること、
からなる群より選択される特徴を少なくとも１つ有することを特徴とする請求項１から４いずれか１項記載の方法。
【請求項６】
前記原料混合物が、重量パーセントで表して、約２％から約50％までのセルロース繊維；約４％から約10％までの、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有機結合剤；０から約15％までの疎水性有機充填剤；約０％から約２％までの滑剤；および残りの量のフェノールレゾールから実質的になるか、または前記原料混合物が、重量パーセントで表して、約２％から約50％までのセルロース繊維；約30％から約45％までの、コージエライト粉末、粘土、タルク、およびそれらの組合せからなる群より選択される無機充填剤；約４％から約10％までの、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有機結合剤；約０％から約２％までの滑剤；および残りの量のフェノールレゾールから実質的になることを特徴とする請求項１から５いずれか１項記載の方法。
【請求項７】
約５％から約60％までのコージエライト粉末をさらに含むことを特徴とする請求項６記載の方法。
【請求項８】
前記原料混合物が、重量パーセントで表して、約２％から約50％までのセルロース繊維；約５％から約50％までの、コージエライト粉末、タルク、およびそれらの組合せからなる群より選択される無機充填剤；約５％から約10％までの、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有機結合剤；０から約15％までの疎水性有機充填剤；０％から約２％までの滑剤；および残りの量のノボラックから実質的になることを特徴とする請求項１から７いずれか１項記載の方法。
【請求項９】
前記原料混合物が、重量パーセントで表して、約５％から約50％までのアルミノシリケー

ト繊維；約５％から約50％までの炭化可能な充填剤；約４％から約10％までの、メチルセルロース、メチルセルロース誘導体、およびそれらの混合物からなる群より選択される有機結合剤；約１％から約３％までの滑剤；および残りの量のノボラックから実質的になることを特徴とする請求項１から７いずれか１項記載の方法。

【請求項１０】

請求項１から９いずれか１項記載の方法により作成した製品の使用方法であって、該製品に処理流を通すことにより、該処理流から１種類以上の成分を除去することを特徴とする使用方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性樹脂と充填剤と結合剤との混合物の押出しによる活性炭構造体の製造に関するものである。より詳しくは、前記構造体はハニカムである。

【０００２】

【従来の技術】

多くの工業用途において、汚染物の制御、並びにプロセス水流の精製にビーズまたは粉末の充填層の形態で活性炭が用いられている。

【０００３】

最近、様々な方法により製造された活性炭ハニカムは、充填層に関連して圧力が大きく低下することを避けるように製造されている。ハニカムを製造するように改良された様々な方法に、有機結合剤または無機結合剤を有する微粉末活性炭の押出しがある。これらの工程により製造されるハニカムは一般的に、耐久性が乏しく、強度が小さい。このように強度が小さいのは、炭素がどの結合剤にも結合できないからである。

【０００４】

活性炭を含有するハニカムを製造する別の方法には、押し出され焼成された無機多孔性ハニカムを合成樹脂により被覆するものがあり、この合成樹脂は、米国特許第5,451,444 号に開示されているように続いて炭化されて活性化される。これらの構造体は、強靱で、耐久性があり、規制された炭素構造を有している。しかしながら、これらの構造体はある用途には高価すぎてしまう。

【０００５】

合成樹脂から由来する炭素は、吸着容量が市販の活性炭と比較しての３倍から５倍であるといった特有の吸着特性をもたらす。この理由のために、活性炭ボディを製造するには樹脂を前駆体として使用することが好ましい。

【０００６】

米国特許第4,399,052 号には、樹脂からハニカムを直接押し出し、続いて、炭化し、活性化して活性炭ハニカムを製造することが開示されている。この方法にはいくつかの問題がある。この方法には、固体のフェノール樹脂（ノボラック）および液体のフェノール樹脂（レゾール）といった２種類の熱硬化性樹脂の混合工程が含まれ、それらの樹脂は押出し中に互いに反応する。この反応により、押出構造体中に泡が形成され、その構造体は壊れてしまう。この混合物はまた、ゴム状となり、押出しが非常に難しくなる。このように、この方法を用いては、有用なハニカム構造体を製造することはできない。上述した理由により、押出しにより熱硬化性樹脂から樹脂性ハニカムを製造する工程がないことが明確に示されている。この方法に関連する別の問題として、炭化および活性化の最中に、約60－65重量％の樹脂を低分子量化合物として損失することが挙げられる。この方法に関連してこのようにかなりの量の重量が損失すると、ハニカムの収縮率が大きくなり、このようなハニカムは歪んだり、亀裂が生じやすくなる。この問題はある程度は加熱速度を遅くすることにより避けられる。しかしながら、ハニカムの所定の壁厚について、ハニカム構造体の内部から炭化副生物を除去することが困難であるので、揮発性成分の放出はいまだ問題となっている。低分子量副生物はハニカム壁内に蓄積し、構造体が破裂して多くの破片に砕け散ってしまう。

【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
したがって、工業的に有用な製造方法により、亀裂や歪みを生じることなく、耐久性があり、きちんと成形されたハニカム造型物を製造することは、この業界で紛れもない利点である。
【０００８】
本発明の目的はそのような方法を提供することにある。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明は、造型製品を製造する方法を提供する。この方法には、１種類以上の固体樹脂かまたは１種類以上の液体樹脂のいずれかである熱硬化性樹脂、親水性充填剤、一時的有機結合剤、および必要に応じて効果的な量の押出助剤からなる原料混合物を調製する工程がある。樹脂が液体である場合には、充填剤は少なくとも炭化可能である。樹脂が固体である場合には、充填剤は炭化可能なものおよび／または無機のものであっても差支えない。混合物を造型製品に押し出して、乾燥させ、樹脂を硬化させる。硬化させた製品をさらに炭化させ、活性化させても差支えない。
【００１０】
本発明はまた、上述した方法により製造した造型製品を提供する。
【００１１】
本発明はまた、処理される流れ（workstream：以下、処理流と称する）から１種類以上の成分を除去する方法であって、ハニカムの形態にある上述した活性炭製品に処理流を通して上記成分を吸着する工程を含む方法を提供する。
【００１２】
本発明は、熱硬化性樹脂から製品を製造する方法を提供する。この製品またはボディには亀裂や歪みがない。硬化並びに炭化の後、吸着容量が大きい活性炭ボディを製造できる。この方法はハニカム構造体の製造に特に適している。このようなボディは、図１に示すように、明確なセル構造を有している。
【００１３】
本発明の構造体は、吸着による処理流からの選択した成分の除去のような、活性炭ボディが過去に用いられている、幅広い様々な用途のいずれに使用するのにも適している。そのような例としては、住宅用水の浄化、揮発性有機化合物の排出制御、ガス駆動車両または装置の天然瓦斯燃料貯蔵、室内空気の浄化、産業用防塵マスク、自動車の室内空気用フィルタ、弁なしフード、化学品の分離、ＮＯｘおよびＳＯｘの排出制御、自動車の冷温始動用の排気ガス捕捉器が挙げられる。本発明の潜在的な用途としては、オゾンフィルタ、都市の焼却炉からの水銀の収集、ラドンの吸着、自動車のガスタンクまたは吸気マニホルドの排出、下水道ポンプの弁、油と空気の分離、または多くの成分を含む流体から特定の成分を吸着することが望まれる他の用途が挙げられる。ハニカム形状に関しては、処理流はハニカムのセルまたはチャネルを通過する。
【００１４】
樹脂ハニカム（炭化前の）は、重量に対する剛性の比が大きいかまたは重量に対する強度の比が大きいことが望ましい場合の自動車用途および航空機用途に有用となり得る。
【００１５】
ボディは、樹脂と、熱硬化性樹脂とは化学的に反応しない一時的結合剤と、様々な充填剤と、混合物の押出適性を改良する必要に応じての押出助剤とからなる原料混合物を押し出すことにより作成される。１種類のみの熱硬化性樹脂、すなわち、液体型または固体型のいずれかを混合物中に加える。
【００１６】
本発明の樹脂由来ボディには、例えば、活性炭の押出しにより活性炭から作成したボディよりも優れた利点がある。活性炭から直接作られたボディは、不連続の炭素から作られ、このような炭素は、永久的結合剤により互いに結合されなければならない。一方樹脂由来

活性炭ボディ、例えば、ハニカムは、連続炭素から作成され、永久的結合剤を必要としない。この連続炭素構造体は、強く耐久性があり、高速流速吸着工程に使用することができる。このようなボディはまた、液体流においても耐久性がある。活性炭粒子から作成したボディは、有機溶媒中において並びに水中でさえも多くの場合、構造体を互いに保持する結合剤が水溶性であるので、耐久性がない。別の利点は、炭素を多く生成する樹脂由来のボディの吸着容量が大きいことである。

【００１７】

本発明のボディには、続いて樹脂前駆体（後に炭化され活性化される）により被覆しなければならないセラミック基体を最初に製造する高価な工程を必要としないので、炭素被覆セラミックボディよりも優れた利点がある。セラミック基体を使用すると、そのような製品は、ある用途には高価すぎて経済的ではなくなってしまう。炭素被覆構造体（例えば、ハニカム）の別の欠点は、付着する樹脂の量が構造体壁の多孔度の総量により制限されることにある。このことにより、構造体上の利用可能な炭素の量が制限され、吸着容量が制限される。

【００１８】

本発明のボディには、強いウエルの形成されたボディ、特に高セル密度ハニカムを、問題なく、従来の方法に必要な遅い加熱工程を用いずに押し出すことができるといった点で米国特許第4,399,052 号（混合樹脂の押出し）により製造されたボディよりも優れた利点がある。

【００１９】

樹脂

最も適切な熱硬化性樹脂は、炭化の際に多量の炭素、すなわち、樹脂の硬化重量に対して少なくとも約10重量％、より一般的には少なくとも約50重量％の炭素を生成するので、フェノールホルムアルデヒド樹脂およびフラン樹脂である。フェノールホルムアルデヒドは液体形態（レゾール）または固体形態（ノボラック）で使用することができる。フランは液体形態で使用することができる。

【００２０】

フェノールホルムアルデヒド樹脂は、液体形態または固体形態で市販されており、フェノールとホルムアルデヒドとの反応により作成される。

【００２１】

アルカリ条件下で１モルのフェノールに対して１モル以上のホルムアルデヒドが反応する場合、一度開始した反応は、反応塊（reaction mass ）が不溶性並びに不融性となるまで、材料をさらに添加することなく、完了するまで持続できる。これらの樹脂を一段法樹脂またはレゾールと称する。商用には、ほとんどの場合は、所定の点まで反応を行ない、次いで樹脂を冷却して反応速度を遅くする。ほとんどの市販製品は、様々な粘度（例えば、100-1000ｃｐｓ）の水性液体である。この樹脂は次いで、様々な形状に加工される。

【００２２】

フェノールとホルムアルデヒドとの反応が、１モルのフェノール当たり１モル以上のホルムアルデヒドの率で酸性媒質中で行なわれる場合、反応は急速に進行し、不溶性並び不融性の塊が形成される。商用には、0.9 モル未満のホルムアルデヒドとともに１モルのフェノールを縮合することにより、酸性媒質中で反応を行なう。この場合、反応が進行して永久的に融性の樹脂を形成する。これには、ホルムアルデヒドが不溶性で不融性の段階に転化される前に、ある形態のホルムアルデヒドを添加する必要がある。この樹脂は二段法樹脂と呼ばれている。第１段階の生成物はノボラックと呼ばれる。ノボラックを硬化させるためには、ある形態のホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド供与体を添加して、フェノールに対するホルムアルデヒドの比率を硬化に適したレベルに変更しなければならない。一般的に、ヘキサメチレンテトラアミン（「ヘキサ」）が通常用いられ、細かく粉砕された形態の樹脂とブレンドされる。熱の影響下では、ヘキサはホルムアルデヒドとアンモニアに分解し、ホルムアルデヒドがノボラックと反応してノボラックを硬化させる。エチレンジアミン－ホルムアルデヒド生成物、無水ホルムアルデヒド－アニリン、尿素または

メラミンのメチロール誘導体、パラホルムアルデヒド等、ヘキサ以外の他の多くの硬化剤が文献に記載されている。

【００２３】

本発明を実施する際に、液体樹脂および固体樹脂を混合するべきではないことに注意することが重要である。液体樹脂系内において、異なる液体樹脂の混合物、例えば、レゾールおよび液体フランの混合物を使用しても差支えない。同様に、固体樹脂系内において、市販のバルク成形化合物におけるような異なる固体樹脂の混合物を使用しても差支えない。

【００２４】

液体樹脂および固体樹脂を混合し、押出しを試みる場合、押出機内で激しく反応が行なわれ、押出物を発泡させ、押出機を止めてしまう。例えば、スクリュー押出機においては、最大力でさえもスクリューは動かない。押出機から出てくるものは何であれ、所望の形状はしていない。例えば、ハニカムダイに通す押出しを試みる場合、図２に示すように、ハニカムセルはまったく形成されない。図２は、固体樹脂と液体樹脂との混合物の押出物の断面図である。

【００２５】

液体樹脂を選択する場合には、好ましい樹脂は、高粘度（100-1000ｃｐｓ）を有するフェノールレゾールである。

【００２６】

固体樹脂を選択する場合には、好ましい樹脂はフェノールノボラックである。

【００２７】

フェノール形成化合物は市販されている。これらの成形化合物は固体であり、様々な鉱物、有機充填剤および無機充填剤を通常は約25から70重量％の量で含んでいる。このような市販の製品を本発明に使用してもよい。固体化合物を微細な粉末に粉砕して、これに、結合剤、押出助剤および追加の充填剤を加えて混合し、押し出しても差支えない。すでに含まれている化合物および充填剤の含有量と種類に依存して、充填剤および結合剤のレベルを調節し、本発明の範囲内に設定する。32424 、32110 、および18420 等の番号により識別される、汎用化合物、中衝撃化合物、ガラス充填または耐熱性電気等級品または化合物のようなオクシデンタルケミカル社のデュレツ（DUREZ ）部門から得られる成形化合物を使用しても差支えない。いく種類かの形成化合物が木綿、綿または他の種類の有機充填剤とともに使用可能であり、このような化合物を使用しても差支えない。

【００２８】

一時的結合剤

一時的結合剤は、樹脂および充填剤を結合させるのに用いられ、熱処理により除去される。どの種類の樹脂に関しても、可塑化有機結合剤が最も一般的に使用される。可塑化有機結合剤は、ボディに造型するための混合物の可塑化に寄与する。本発明による可塑化有機結合剤とはセルロースエーテル結合剤を言う。一般的なセルロースエーテルの例としては、メチルセルロース、およびその誘導体、例えば、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、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、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、およびそれらの混合物が挙げられる。本発明を実施する際の有機結合剤としては、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。これには、異なる種類のメチルセルロースおよび／または異なる種類のヒドロキシプロピルメチルセルロースの混合物を含めても差支えない。メチルセルロースおよび／またはその誘導体の供給源の例としては、ダウケミカル社から得られるメトセルＡ４Ｍ、Ｆ４Ｍ、およびＦ40Mが挙げられる。

【００２９】

押出助剤

任意の添加剤として、特に固体樹脂混合物において、押出機およびダイに通すのを容易に

するために混合物の滑性を向上させるのに十分な量で原料混合物に押出助剤を含ませる。この押出助剤は、両方の種類の樹脂混合物について同一である。好ましい押出助剤の例としては、オレイン酸、リノール酸等の脂肪酸、ポリオキシエチレンステアレート等の石鹸、およびこれらの組合せが挙げられる。特にステアリン酸ナトリウムが好ましい。押出助剤の最適量は組成および結合剤によるが、一般的に押出助剤は混合物の約３重量％以下を占める。

【００３０】

充填剤材料

液体樹脂系および固体樹脂系の両方については、充填剤は、系内の液体に容易に濡れるように親水性でなければならない。充填剤は、最も一般的には酸素を含有する、例えば、酸化物物質であり、そのために比較的安価である。

【００３１】

充填剤は繊維状であっても差支えない。繊維状充填剤は一般的に、微粒子構造と比較して、より大きい強度および剛性を構造体に付与する。本発明によると、繊維状とは、約１センチメートルまで、好ましくは約500 マイクロメータまでの長さを意味するものである。直径は、約500 マイクロメータまで、好ましくは約100 マイクロメータまで、最も好ましくは約10マイクロメータまででである。

【００３２】

樹脂が液体かまたは固体であるかにより、使用しなければならない充填剤の種類は異なる。

【００３３】

液体または固体の樹脂のいずれかのみを使用すると、解決しなければならない問題を引き起した。

【００３４】

例えば、液体樹脂は、非常に小さい粘度を有し、押出可能となるためにはいく種類かの充填剤を必要とする。元素の炭素である充填剤を用いて、押出可能なバッチを形成してもよいが、炭化の際に、炭素充填剤は樹脂と結合しないので、そのような構造体の強度は乏しい。

【００３５】

液体樹脂系について、良好なハニカム押出しを行なうためには、親水性炭化可能（実質的に有機）充填剤（好ましくは繊維状）を疎水性有機充填剤の有無にかかわらず添加することが必要である。親水性有機繊維状充填剤は、配合レベルが多いときに、液体樹脂を繊維状構造にしみこませる。混合物は、剛性が良好であり、容易にハニカム形状に押し出され、この形状を炭化の際に維持する。炭化可能な充填剤に加えて、液体樹脂に関して、好ましくは繊維状形態構造を有する無機親水性充填剤を用いても差支えない。有機および無機充填剤の混合物により、最終炭素製品の強度および剛性が最適となり、コストが最小となる。無機充填剤はまた、収縮とそりを最小にする。

【００３６】

天然および合成の炭化可能な充填剤の両方を用いても差支えない。天然材料の例としては、軟木、例えば、マツ、トウヒ、セカイヤメスギ等；堅木、例えば、トネリコ、ブナノキ、カンバ、カエデ、オーク等；おがくず；殻繊維、例えば、グラウンドアーモンドの殻、ココナツの殻、アプリコットの種の殻、ピーナツの殻、ペカンの殻、クルミの殻等；綿繊維、例えば、綿羊毛、綿織物、セルロース繊維、綿実繊維；切り刻んだ野菜繊維、例えば、アサ、ココナツ繊維、ツナソ、サイザルアサ；およびトウモロコシの穂軸、柑橘類の果肉（乾燥）、ダイズ粗びき粉、ミズゴケ、麦藁、羊毛繊維、トウモロコシ、ジャガイモ、コメ、およびタピオカ等が挙げられる。合成材料の例としては、再生セルロース、レーヨン織物、セロファン等が挙げられる。

【００３７】

液体樹脂に特に適した炭化可能な充填剤の例としては、セルロース、綿、木、およびサイザルアサ並びにこれらの組合せが挙げられ、これらの全ては好ましくは繊維の形態にある

。

【００３８】

特に適した炭化可能な繊維充填剤の一つには、インターナショナルフィラーコーポレーション（ニューヨーク州、ノーストノワンダ）により供給されているようなセルロース繊維がある。この材料を篩により分析すると以下の値が得られた：40メッシュ（420 マイクロメータ）上に１－２％、100 メッシュ（149 マイクロメータ）を通るのが90－95％、200 メッシュ（74マイクロータ）を通るのが55－60％。

【００３９】

使用しても差支えない無機材料の例としては、粘土、ゼオライト、タクル等のような酸素含有材料；炭酸カルシウムのような炭酸塩；カオリン（アルミノシリケート粘土として）、フライアシュ（発電装置内での石炭燃焼後に得られるアルミノシリケートアシュ）のようなアルミノシリケート；例えば、ケイ灰石（カルシウムメタシリケート）、チタネート、ジルコネート、ジルコニア、ジルコニアスピネル、マグネシウムアルミニウムシリケート、ムライト、アルミナ、アルミナ三水和物、尖晶石、長石、アタパルジャイト、アルミノシリケート繊維、コージエライト粉末等のシリケートが挙げられる。

【００４０】

特に適した無機充填剤の例としては、コージエライト粉末、タルク、粘土、およびファイバファクスの名称でカーボランダム社（ニューヨーク州、ナイアガラフォール）により提供されるようなアルミノシリケート繊維、並びにこれらの組合せが挙げられる。ファイバファクスアルミノシリケート繊維の寸法は、直径が約２－６マクイロメータであり、長さが約20－50マイクロメータである。

【００４１】

疎水性有機充填剤は、造型された構造体をさらに支持し、一般的にほんのわずかしか炭素を残留させないので炭化の際に壁を多孔性にする。疎水性有機充填剤の例としては、ポリアクリロニトリル繊維、ポリエステル繊維（フロック）、ナイロン繊維、ポリプロピレン繊維（フロック）または粉末、アクリル繊維または粉末、アラミド繊維、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【００４２】

一般的に、充填剤の粒子または繊維の大きさは、それらが、ハニカムのような薄壁構造体を形成するときにそれぞれのダイを通ることのできるようなものでなければならない。例えば、152 マイクロメータの開口部を有するダイに通す、0.15ｍｍ（６ミル）厚の壁を有するハニカムの押出しについては、約420 マイクロメータまでの長さのセルロース繊維が良好に作用することが分かっている。この例は単に実例であって、本発明は特定の大きさの構造体について特定の大きさの充填剤に限定されるものではないことを理解すべきである。

【００４３】

固体樹脂および液体樹脂の両方について、充填剤は混合物（加えられる水を除く）の約10重量％から約85重量％までを占める。樹脂に対する充填剤の重量比は一般的に約0.2 から4.0 までである。

【００４４】

本発明に適したある液体樹脂混合物は、重量パーセントで表して、約２％から50％までのセルロース繊維；典型的に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である、約４％から10％までの有機結合剤；ポリエステルフロック、ポリプロピレンフロックまたは粉末、アクリル繊維または粉末等のような０％から約15％までの疎水性有機充填剤；例えば、石鹸等の０％から約２％までの滑剤；および残りの量のフェノールレゾールから実質的になる。

【００４５】

より好ましくは、液体樹脂混合物は、重量パーセントで表して、約20％から35％までのセルロース繊維；メチルセルロースおよび／またはその誘導体であって差支えない、約４％から10％までの、より一般的には約３％から７％までの有機結合剤；例えば、石鹸である

、０％から約2.0 ％までの滑剤；および残りの量のフェノールレゾールから実質的になる。

【００４６】

上記組成には、追加に約５％から60％までの、より好ましくは約10％から30％までのコージエライト粉末充填剤を含ませても差支えない。

【００４７】

別の有用な液体樹脂混合物は、重量パーセントで表して、約２％から50％までのセルロース繊維；コージエライト粉末、粘土およびタルクのうちの１つまたは組合せであって差支えない、約30％から45％までての無機充填剤；メチルセルロースまたはその誘導体であって差支えない、約４％から10％までの有機結合剤；例えば、石鹸である、０％から約２％までの滑剤；および残りの量のフェノールレゾールから実質的になる。

【００４８】

より好ましくは、組成物は、重量パーセントで表して、約９％から25％までの、最も一般的には約10％から15％までのセルロース繊維；粘土、例えば、ハイドライト粘土（hydrite clay）、タルク、またはコージエライト粉末であって差支えない、約30％から45％までの無機充填剤；メチルセルロースまたはその誘導体であって差支えない、約４％から10％までの有機結合剤；例えば、石鹸である、０％から約2.0 ％までの滑剤；および残りの量のフェノールレゾールから実質的になる。

【００４９】

セルロース繊維のような炭化可能な親水性材料は液体樹脂中に漬かり、押し出せる堅いバッチを形成するので、上述したような組成物は液体樹脂系に好ましい。さらに、炭化の際に、それらの組成物は、吸着容量を追加する炭素を生成する。無機充填剤は、炭化の際の収縮を減少させ、強度と剛性を付与し、バッチのコストを低減させる。

【００５０】

固体のフェノール樹脂（ノボラック）は室温で固体であるが、約60－75℃で溶融する。しかしながら、硬化温度は約150 ℃である。押出製品は加熱されて約150 ℃で樹脂を硬化させるので、構造体は約75℃で壊れる。

【００５１】

固体系について、充填剤は、硬化前で樹脂が軟化する最中に構造体を硬くする。充填剤は炭化可能な材料かまたは無機材料のいずれであっても差支えない。無機材料と炭化可能な材料との組合せが好ましい。疎水性有機充填剤もまた固体樹脂混合物中において望ましい。炭化可能で疎水性の有機充填剤の利点は以前に記載してある。

【００５２】

好ましい固体樹脂はノボラックである。

【００５３】

炭化可能な無機充填剤は、液体樹脂について記載したものと同一である。固体樹脂については、繊維状無機充填剤が特に有用である。

【００５４】

ある有用な固体樹脂混合物の組成は、重量パーセントで表して、約２％から50％までのセルロース繊維；コージエライト粉末、タルク、またはこれらの組合せであって差支えない、約５％から50％までの無機充填剤；メチルセルロースおよび／またはその誘導体であって差支えない、約５％から10％までの有機結合剤；ポリエステルフロック、ポリプロピレンフロックまたは粉末、アクリル繊維または粉末等のような、０％から約15％までの疎水性有機充填剤；例えば、石鹸のような０％から約２％までの滑剤；および残りの量のノボラックから実質的になる。

【００５５】

より好ましくは、固体樹脂混合物の組成は、重量パーセントで表して、約８％から22％の、より一般的には約８％から12％までのセルロース繊維；コージエライト粉末および／またはタルクであって差支えない、約15％から30％までの無機充填剤；メチルセルロースおよび／またはその誘導体であって差支えない、約５％から10％までの有機結合剤；例えば

、石鹸のような、０％から３％までの、より一般的には約0.5 ％から約２％までの滑剤；および残りの量のノボラックから実質的になる。

【００５６】

別の有用な固体樹脂混合物の組成は、重量パーセントで表して、約５％から50％までのアルミノシリケート繊維；約５％から50％までの炭化可能な充填剤；メチルセルロースおよび／またはその誘導体であって差支えない、約４％から10％までの有機結合剤；約１％から約３％までの滑剤；および残りの量のノボラックから実質的になる。

【００５７】

より好ましくは、混合物の組成は、重量パーセントで表して、約８％から15％までのアリミノシリケート繊維；例えば、ポリエステルフロック等の、約５％から20％までの疎水性有機結合剤；メチルセルロースおよび／またはその誘導体であって差支えない、約４％から10％までの有機結合剤；例えば、石鹸等の、約１％から約３％までの滑剤；および残りの量のノボラックから実質的になる。

【００５８】

混合物成分をブレンドする。最も一般的には、乾燥成分をブレンドし、その後、マラー内で液体成分とブレンドする。混合物を押出しのために取扱いやすくするために必要であれば、水を加える。次いで、混合物を押し出す。従来の押出装置を使用しても差支えない。例えば、油圧ラム押出成形機、または二段脱気単一オーガー押出機、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ューミキサを用いて押出しを行なっても差支えない。二軸スクリューミキサにおいては、バッチ材料をダイに通すのに十分な圧力を発生させるために、材料および他の加工条件により適切なスクリュー部材を選択する。

【００５９】

混合物は、都合のよいいかなる形状または大きさに押し出しても差支えない。

【００６０】

ハニカムは一般的に、約3.8 －94セル／ｃｍ$^2$ （約25－600 セル／ｉｎ$^2$ 2 ）のセル密度および約0.15から1.3 ｍｍ（約６－50ミル）までの壁（ウェブ）厚を有していても差支えない。

【００６１】

本発明は、約15.5セル／ｃｍ$^2$ （約100 セル／ｉｎ$^2$ ）のセル密度および約0.5 ｍｍ（約20ミル）の壁厚、約31セル／ｃｍ$^2$ （約200 セル／ｉｎ$^2$ ）のセル密度および約0.3 ｍｍ（約12ミル）または約0.5 ｍｍ（約20ミル）の壁厚、および約62セル／ｃｍ$^2$ （約400 セル／ｉｎ$^2$ ）のセル密度および約0.15ｍｍ（約６ミル）または約0.3 ｍｍ（約12ミル）の壁厚を有するハニカムを製造するのに特に有用であることが分かった。

【００６２】

ボディの外寸および形状は、用途により制御する。

【００６３】

次いで、造型したボディを乾燥させる。乾燥は、室温－80℃の空気中か、または誘電乾燥機またはマイクロ波乾燥機中で行なっても差支えない。乾燥時間が米国特許第4,399,052号に記載されたものよりもかなり短いのが分かる。理論により束縛することを望むものではないが、充填剤は、加熱中にガスが逃げる適切な通路を設け、それにより、ボディ内の副生物が蓄積するのを防ぐと考えられている。本発明の方法には、米国特許第4,399,052号に必要とされた非常に遅い加熱を必要としない。

【００６４】

乾燥させたボディを続いて、特定の樹脂に必要とされる特定の温度および時間の元で加熱により造型形状に硬化させる。乾燥は、従来のオーブン内で行なっても差支えない。標準的な硬化条件は、製造業者の文献に見られるものであっても差支えない。例えば、オクシデンタルケミカル社から得られるフェノールレゾール43290 については、ボディを空気中で約140 －155 ℃まで加熱する。ボディが歪まないように、最終温度にはゆっくりと到達させる。例えば、ボディを最初に約90℃－100 ℃まで加熱し、次いで約120 ℃－130 ℃まで加熱し、この温度で約１－２時間に亘り保持する。次いで、このボディを約140 ℃－15

5 ℃まで加熱し、最終的な硬化のためにこの温度を約30分－２時間に亘り保持する。硬化はまた、誘電オーブンまたはマイクロ波オーブン内で行なっても差支えない。

【００６５】

乾燥させて硬化させたボディは自己支持形状のものであり、そのまま目的とする用途に使用しても差支えない。

【００６６】

硬化させたボディを炭化させることが好ましい。窒素またはアルゴンもしくは成形ガスのような不活性雰囲気または還元雰囲気中でボディを加熱することにより炭化を行なう。成形ガスは窒素と水素の混合物である。一般的な混合物における$N_2$：$H_2$は容積で92：８または94：６であるが、いかなる混合物を使用しても差支えない。炭化温度は、通常約１－20時間の期間に亘り、約600 ℃－1000℃、またはより一般的には約700 ℃－1000℃である。ボディは約300 －600 ℃の温度範囲にあるが、一時的材料は蒸発する。炭化中に、低分子量化合物は分離し、炭素原子は黒鉛構造を形成する。例えば、オクシデンタルケミカル社から得られるフェノールレゾール樹脂およびＱＯケミカルスから得られるフランファーカブ（Fran Furcarb）樹脂については、炭化は窒素中で約150 ℃／時間の速度での加熱により行なわれる。温度を約６－10時間に亘り約900 ℃で保持して炭化を完了させる。次いで、温度を約150 ℃／時間の冷却速度で25℃まで低下させる。炭化の際に、ボディは、小片（platelet）の間に非晶質炭素がある不揃いの三次元配向黒鉛小片を含んでいる。

【００６７】

炭素ボディを活性化させて活性炭ボディを作成することが好ましい。これは、$CO_2$、蒸気、空気、またはこれらの組合せのような適切な酸化体中で部分的に酸化することにより行なう。活性化は、約700 ℃－1000℃の間の温度で行なっても差支えない。活性化条件は、樹脂の種類と量、気体の流速等による。例えば、フェノールレゾールおよびフランファーカブについては、活性化条件は、14.2ｌ／時間（約0.5 ＣＦＨ（立法フィート／時間））の流速で$CO_2$中で約１時間に亘り約900 ℃である。活性化中の部分的な酸化により、非晶質炭素が除去され、黒鉛小片の間の分子の大きさの多孔性が構成される。この多孔性および黒鉛小片により、得られた活性炭ボディに吸着特性が与えられる。このような活性炭ボディは吸着用途に使用される。

【００６８】

【実施例】

以下、図面に示す実施例を参照して本発明をより詳細に説明する。全ての部、部分、およびパーセントは別記しない限り重量に基づくものである。

【００６９】

比較例

最初の４つの比較例は、液体樹脂と固体樹脂の組合せを用いた従来技術の実施に関連する問題を示すものである。これらの全ての場合において、押出しの最中に２種類の樹脂の間で激しい反応が行なわれ、発泡が生じて押出機が結合してしまった。押出しが中断される前に得られた少量の製品は、表面の質が非常に悪く（ひび割れていた）、ハニカムのセルが塞がっていた。毒性のヒュームが発生し、押出機が動かなくなったために、全ての場合において押出機を停止させなければならなかった。

【００７０】

比較例１

オクシデンタルケミカル社から得た液体フェノール樹脂（レゾール）約36%、オクシデンタルケミカル社から得た固体フェノール樹脂（ノボラック）約28%、および充填剤としての磨砕したコージエライト粉末約27%、並びにメチルセルロース約９％を水とともに混合して、得られた混合物を25トンの押出成形機に通して押し出した。この混合物のバッチを押し出すには、約14.5ＭＰａ（約2100ｐｓｉ）の大きい押出圧が必要であった。しかしながら、押出しが始まるやいなや、発泡が明らかとなり、毒性のヒュームが放出された。押出機が動かなくなり、作業が停止してしまった。押出機が停止する前に、質が非常に悪い少量の試料が得られた。試料は発泡しており、ハニカム構造体は形成されなかった。図２

はこの押出しの一般的な製品の断面図（１Ａ）を示すものである。見れば分かるように、明確なハニカムセルはない。構造体の一端から他端まで開いているかもしくは閉じているかもしれない不規則な開口部（２ａ）がある。（３）により示す区域は固体の塊である。

【００７１】

比較例２

比較例１と同様の種類の固体フェノール樹脂約63%、液体フェノール樹脂約５％、磨砕したコージエライト充填剤約13%、ポリエステルフロック約６％、およびメチルセルロース約13%を水とともに混合した。ハニカム形状への押出しを試みた。ここでも、２種類の樹脂は激しく反応し、発泡が生じた。押出しを行なうことはできなかった。

【００７２】

比較例３

比較例１と同様の種類の固体フェノール樹脂約19%、液体フェノール樹脂約33%、磨砕したコージエライト粉末約40%、およびメチルセルロース約８％を水とともに混合し、押出しを試みた。樹脂が反応し、押出しを中止しなければならなかった。

【００７３】

比較例４

比較例１と同様の種類の固体フェノール樹脂約７％、液体フェノール樹脂約33%、コージエライト充填剤約55%、およびメチルセルロース約５％を水とともに混合し、押出しを試みた。発泡と毒性のヒュームのために実験を中止しなければならなかった。

【００７４】

実施例

本発明の実施例について、ブタンの吸着容量を測定した。入口および出口を有する管状炉内に収容したバイカー（Vycor 商標）管内に試験試料を配置することによりブタンの吸着容量を測定した。窒素キャリヤガス中の1500容積ｐｐｍのブタンガスを4,000 ｃｃ／分の流速で試料に導入し、水素炎イオン化検出器で排出されたガス流をモニタすることにより吸着を測定した。検量した検出器の読取値が約95%に達したときに、室温での吸着が完了したと考えた。検出器の読取値を時間に対してプロットし、各々の曲線の下の面積を積算することにより吸着を測定した。吸着について報告した値は、直径が2.54ｃｍ（１インチ）であり、長さも2.54ｃｍ（１インチ）である試料により吸着されたブタンの合計量をミリグラムで示したものである。

【００７５】

以下の実施例はいかにしてハニカムを液体フェノール樹脂から押し出すことができるかを示している。

【００７６】

実施例１

比較例１に使用した種類の液体フェノールレゾール約65%を、インターナショナルフィラーコーポレーション（ニューヨーク州、ノーストノワンダ）から得たセルロース繊維約29%、メチルセルロース約5.0 %、および滑剤としての石鹸約１％と混合した。得られた混合物を、約31セル／ｃｍ$^2$ （200 セル／ｉｎ$^2$ ）の優れた剛いハニカムに押し出した。押出圧は約6.89ＭＰａ（約1000ｐｓｉ）であった。試料を乾燥のために約80℃にさらし、次いで約30分間に亘り約150 ℃で硬化させた。ハニカムは強く、セル構造が明確であった。ハニカムを５時間に亘り約900 ℃で炭化し、二酸化炭素中約１時間に亘り約800 ℃で活性化した。得られた構造体は強い活性炭ハニカムであった。ブタン吸着容量は約578 ｍｇであった。図１は、この実施例により作成したハニカム（１）の断面図である。見れば分かるように、構造体が良好に形成され、（２）で示すようにセルが明確である。

【００７７】

実施例２

比較例１の樹脂と化学的には同一のボーデン社から得た液体フェノール樹脂　（レゾール）約40%、セルロース繊維約13%、磨砕したコージエライト充填剤約40%、メチルセルロース約６％、および石鹸滑剤約１％を水とともに混合し、ハニカム造型物に押し出した。

押出圧は約6.6 ＭＰａ（約900 ｐｓｉ）であった。次いでこれらのハニカムを硬化させ、約５時間に亘り約900 ℃で炭化させ、約１時間に亘り約900 ℃で活性化させて、明確なセルを有する強い活性炭ハニカムを得た。ブタン吸着容量は403 ｍｇであった。

【００７８】

実施例３

実施例２と同一の種類の液体フェノール樹脂約33%、コージエライト充填剤約50%、メチルセルロース約８%、セルロース繊維約８%、および石鹸約１%を水とともに混合し、ハニカム造型物に押し出した。押出圧は約7.58ＭＰａ（約1100ｐｓｉ）であった。優れた試料が得られた。この試料を乾燥させ、硬化させ、活性化させて、ブタン吸着容量が約213 ｍｇの強いハニカムを得た。

【００７９】

実施例４

実施例２と同一の種類の液体フェノール樹脂約40%、コージエライト充填剤約40%、セルロース繊維約12%、およびメチルセルロース約８%を水とともに混合し、押し出して、硬化させ、炭化させ、活性化させて、約400 ｍｇのブタン吸着容量を有する強い活性炭ハニカムを得た。押出圧は約7.58ＭＰａ（約1100ｐｓｉ）であった。

【００８０】

実施例５

実施例２の種類のフェノール樹脂約62.3%、セルロース繊維約27.5%、ポリエステルフロック約4.7 %、メチルセルロース約4.6 %、および石鹸約0.9 %を水とともに混合し、約62セル／ｃｍ$^2$ （400 セル／ｉｎ$^2$ ）のハニカムに押し出した。このハニカムを硬化させ、炭化させ、活性化させた。このハニカムのブタン吸着容量は約402 ｍｇであった。

【００８１】

実施例６

約40%のコージエライト充填剤、約12%のセルロース繊維、約８%のメチルセルロース、約0.9 %の石鹸、約0.5 %のオレイン酸、および残りの量の、実施例２と同一の種類の液体フェノール樹脂を水とともとに混合し、ハニカム構造体に押し出した。優れたハニカム構造体が得られた。

【００８２】

以下の実施例は、いかにしてハニカムを固体フェノール樹脂から押し出すことができるかを示している。

【００８３】

実施例７

比較例１の固体フェノール樹脂約67%、カーボランダム社（ニューヨーク州、ナイアガラフォール）から得たファイバファクス繊維約13%、メチルセルロース約７%、およびインターナショナルフィラーコーポレーション（ニューヨーク州、ノーストノワンダ）から得たポリエステルフロック約13%を水とともに混合し、約3.70ＭＰａ（約550 ｐｓｉ）の押出圧でハニカム造型物に押し出した。次いで、ハニカムを硬化させ、炭化させ、活性化させて、ブタン吸着容量が約347 ｍｇの活性炭ハニカムを得た。

【００８４】

実施例８

約9.3 %のセルロース繊維、約27.8%のタルク、約6.5 %のメチルセルロース、約0.9 %の石鹸、および残りの量の、実施例７と同一の種類の固体フェノール樹脂を水とともに混合し、ハニカム構造体を得た。この構造体を硬化させ、炭化させ、活性化させた。このハニカムのブタン吸着容量は、約601 ｍｇであった。

【００８５】

実施例９

約10.2%のセルロース繊維、20.4%のコージエライト、約7.1 %のメチルセルロース、約１%の石鹸、および残りの量の、実施例７と同一の種類の固体フェノール樹脂を十分な水とともに混合して、押出可能なバッチを調製した。このバッチを押し出して、乾燥させ、

硬化させ、炭化させて、活性化させた。これにより得たハニカムのブタン吸着容量は約740ｍｇであった。

【００８６】

実施例１０

約30－70%の鉱物充填剤を含む、オクシデンタルケミカル社（ニューヨーク州、ナイアガラフォール）から得た粗いグラニュールの形態にある製品コードＮｏ．32424 のフェノール成形化合物を-100メッシュの粉末に磨砕した。この粉末約80%を、約11%のセルロース繊維、約８%のメチルセルロース、および約１%の石鹸、並びに十分な量の水と混合し、押出可能なバッチを調製した。このバッチ混合物を押出して、約31セル／ｃｍ$^2$（200 セル／ｉｎ$^2$）の優れた剛いハニカム構造体を得た。ハニカムを硬化させ、炭化させ、活性化させて、活性炭構造体を得た。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の方法により作成したハニカムの断面図

【図２】従来技術の方法により作成したハニカムの断面図

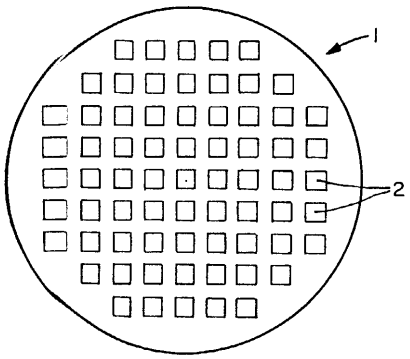
【符号の説明】

1　　ハニカム

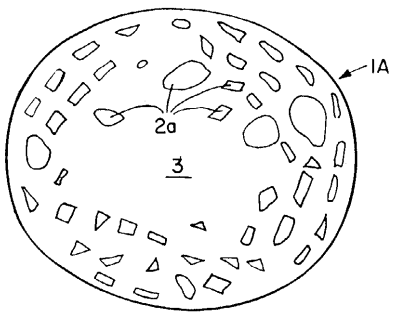
2　　セル

3　　固体の塊

【図１】




【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平７－２０７１１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－２７１３０（ＪＰ，Ａ）
特開平５６－２２６１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 20/00-20/34、
B29C 47/00