

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-516619

(P2010-516619A)

(43) 公表日 平成22年5月20日(2010.5.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 38/06 (2006.01)	C O 4 B 38/06 B	3 G O 9 O
C O 4 B 38/00 (2006.01)	C O 4 B 38/00 3 O 4 Z	4 D O 1 9
B O 1 D 39/20 (2006.01)	B O 1 D 39/20 D	4 G O 1 9
F O 1 N 3/02 (2006.01)	F O 1 N 3/02 3 O 1 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-548270 (P2009-548270)	(71) 出願人	397068274
(86) (22) 出願日	平成20年1月23日 (2008.1.23)		コーニング インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成21年9月17日 (2009.9.17)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/000945		31 コーニング リヴァーフロント プ
(87) 国際公開番号	W02008/094445		ラザ 1
(87) 国際公開日	平成20年8月7日 (2008.8.7)	(74) 代理人	100073184
(31) 優先権主張番号	11/699,288		弁理士 柳田 征史
(32) 優先日	平成19年1月29日 (2007.1.29)	(74) 代理人	100090468
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 佐久間 剛
		(72) 発明者	ミアオ, ウェイグオ
			アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
			45 ホースヘッズ ハンターズ ロード
			21

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋済み未焼成体物品およびそれから多孔質セラミック物品を製造する方法

(57) 【要約】

高気孔率セラミック物品およびそれと中間体の乾燥ハニカム未焼成体物品を製造する方法が開示されている。この物品は、少なくとも約55パーセント、60パーセント超、またはさらには65パーセント超の全気孔率を有する。製造方法は、セラミック形成粉末、有機細孔形成剤、水および架橋剤を混合する工程を含む。乾燥により、細孔形成剤と架橋剤との間の縮合反応が生じ、それによって、未焼成体を強化し、亀裂形成を減少させる網状組織が未焼成体内に形成される。細孔形成剤としては、デンプンまたは活性化セルロース化合物が挙げられる。グラファイトなどの補助的な細孔形成剤も含まれてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高気孔率セラミック物品を製造する方法において、
セラミック粉末、架橋性細孔形成剤、架橋剤、および水を混合して混合物を形成し、
前記混合物を未焼成体に成形し、
前記未焼成体を乾燥させて、実質的に全ての水を除去し、その間に、前記細孔形成剤と架橋剤が反応して、該未焼成体内に網状組織を形成し、
前記未焼成体を焼成して、少なくとも 55% の気孔率を有するセラミック物品を得る、
各工程を有してなる方法。

【請求項 2】

前記細孔形成剤と架橋剤が縮合反応において反応することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記架橋性細孔形成剤がヒドロキシル基を含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記架橋性細孔形成剤が、デンプン、活性化セルロース、およびそれらの混合物を含む群から選択されることを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記架橋剤がアミド基を含むことを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質セラミック物品に関し、より詳しくは、高い気孔率を有するセラミック物品およびそのような高気孔率のセラミック物品を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

セラミック材料の加工により、通常は、少なくとも約 5 パーセントの気孔率を有する完成物品が製造される。内燃機関のための排ガスコンバータ、ボイラのための燃焼要素、液体燃料または気体燃料の改質装置、および水または下水のための浄化システムなどの特定の用途において、より高い気孔率が望ましい。これらの用途に用いられる多くの高気孔率のセラミック物品は、大表面積を確実にするためにハニカム構造を有している。

【0003】

高気孔率のセラミック物品は、約 20 パーセントを超える全気孔率を有する。例えば、市販の高気孔率フィルタには、約 40～65% の気孔率を有するものがある。高気孔率は、細孔形成剤を、セラミック形成無機バッチ材料、結合剤および加工助剤と混合して、可塑化バッチ混合物を形成し、この可塑化混合物を未焼成体に成形し、この未焼成体を焼成して、セラミック物品を作製することによって達成できる。この細孔形成剤は、一般に、細孔の数を増加させ、多孔質セラミック物品中の細孔のサイズと体積を制御するために用いられる。物品の気孔率が高くなると、必要とされる細孔形成剤の量が増える。その結果、乾燥工程と焼成工程の両方に最中に、亀裂形成がより一層問題となる。したがって、高気孔率のセラミック物品を形成すると、収率が低くなるであろう。乾燥収率は、著しく亀裂を形成せずにまたは変形せずに、乾燥に耐えた未焼成体の百分率である。同様に、焼成収率は、著しく亀裂を形成せずにまたは変形せずに、焼成に耐えた未焼成体の百分率である。明らかに、高い乾燥収率と焼成収率は、製造コストを低下させ、効率を改善し、したがって、それが求められている。

【0004】

細孔形成剤としては、グラファイト、デンプン、および未焼成体の焼成中に揮発する様々な有機高分子および樹脂などの、炭素含有化合物が挙げられる。細孔形成剤としては、発泡剤およびシリカマイクロバルーンなどの無機の中空粒子も挙げられる。細孔形成剤の量は、完成セラミック物品の所望の気孔率による。例えば、約 30 パーセントの気孔率を

10

20

30

40

50

有するハニカムセラミック物品は、100質量部のセラミック形成粉末、約30質量部までの有機細孔形成剤、および十分な量の水などのビヒクルを含む未焼成体から製造される。焼成中、有機細孔形成剤は揮発し、完成したセラミック物品中に空の空間、すなわち、細孔が残る。細孔は、その物品の表面積を大幅に増加させ、さらには、物品の耐熱衝撃性さえも増加させることができる。微粒子ウォールフロー型フィルタ用途において、細孔は、流れからの微粒子を濾過するための互いに連結された流路を提供する。

【0005】

デンプンとグラファイトが、細孔形成剤として用いられる。これらの細孔形成剤を含む未焼成体物品の乾燥には、低レベルの加熱が必要とされる。デンプンは、80℃辺りのかかなり低い温度で軟化し、よって、高比率でデンプンを有する未焼成体は、乾燥中に潰れ、そのために、乾燥収率が減少し得る。提案された解決策の1つは、デンプンを混合物に加える前に、デンプンを架橋させることである。これによって、デンプンの軟化点が上昇し、潰れが減少する。しかしながら、これは、未焼成体の強度を増加させたり、亀裂形成を減少させるものではない。グラファイトは、乾燥中に軟化しない。しかしながら、乾燥プロセスにマイクロ波照射が用いられる場合、グラファイトは、非常に急激に熱くなり、亀裂を形成するかもしれない。したがって、各細孔形成剤には欠点がある。

【0006】

ある用途において、より高い気孔率のセラミック物品が望ましい。例えば、ディーゼルトラックの排気系に用いられる高気孔率のセラミックフィルタは、フィルタの寿命を増加させ、かつフィルタを通る圧力降下を減少させ、それによって、エンジンの燃料効率を増加させることができる。製造業者等は、非常に高い気孔率、すなわち、55パーセント超の、好ましくは60パーセント超の、より好ましくは65パーセント超のセラミック物品を製造したがっている。しかしながら、許容できる乾燥収率と焼成収率を維持しながら、そのような高い気孔率を達成することは難しい。より高い気孔率は、一般に、より多くの細孔形成剤、強度の減少した未焼成体におけるセラミック壁の起こり得る薄化を意味し、一般に、乾燥収率を低下させる。高気孔率のセラミック物品における乾燥収率を増加させるための従来技術の解決策としては、非常に長い乾燥サイクルおよび高湿度条件下での乾燥が挙げられる。両方の解決策は、標準的な製造プロセスと干渉し、製造速度を著しく減少させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

それゆえ、高気孔率セラミック物品、および未焼成体の亀裂形成が減少するようにそのようなセラミック物品を製造する方法が必要とされている。その物品および方法が、既存の製造プロセスに適合することが好ましい。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、高気孔率セラミック物品およびその製造方法を記載する。その物品は、少なくとも約55パーセント、好ましくは60パーセント超、最も好ましくは65パーセント超の全気孔率を有する。この製造方法により、乾燥プロセス中の亀裂形成の可能性が減少する。

【0009】

広い態様において、製造方法は、セラミック形成粉末、架橋性細孔形成剤、水および架橋剤を混合する工程を含む。この架橋剤は、細孔形成剤と独占的に混ざるべきではなく、未焼成体中に適切に分散されるべきである。乾燥中、架橋剤は細孔形成剤と反応し、それによって、未焼成体を強化し、亀裂形成を減少させる網状組織を未焼成体内に形成する。

【0010】

乾燥により未焼成体から水が除去され、このことにより、細孔形成剤と架橋剤との間の縮合反応が促進される。特別な乾燥条件や長期間の滞留時間は不必要である。ある実施の形態において、細孔形成剤は有機化合物を含んでよい。有機細孔形成剤は、ヒドロキシル

10

20

30

40

50

基などの反応性部分を有してよい。架橋剤は、その反応性部分と反応して、乾燥プロセス中に未焼成体内に網状組織を形成できる。

【0011】

より特別な実施の形態において、有機細孔形成剤は、M e t h o c e l（登録商標）などのセルロースエーテルまたはデンプンを含み、架橋剤は、環状アミド縮合体などのアミド官能基を含む。乾燥中、ヒドロキシル基およびアミド基は縮合反応を経て、未焼成体中に架橋された網状組織を生成し、未焼成体の亀裂形成が減少する。乾燥収率は、高気孔率物品が経済的になるほど、相当増加する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の物品は、約55%超、60%超、またはさらには65%超の気孔率を有する高気孔率のセラミック物品を含む。この物品は、本発明の方法により製造される。この方法は、セラミック形成粉末、架橋性細孔形成剤、架橋剤、および水を一緒に混合し；この混合物を未焼成体に成形し；未焼成体を乾燥させ、ここで、細孔形成剤と架橋剤が反応して、未焼成体内に網状組織を形成し；未焼成体を焼成して、完成物品を得る各工程を有してなる。乾燥中、実質的に全ての水が除去されることが好ましい。物品の全気孔率をさらに増加させるために、混合物に第2の細孔形成剤を加えることも都合よい。

【0013】

セラミック形成粉末は、用途に適した任意のセラミック形成化合物または化合物の混合物を含んでもよく、アルミナまたは他のアルミナ形成源、シリカまたは他のシリカ形成源、粘土、ジルコニア、マグネシアまたはマグネシア形成源、ケイ酸塩、スピネル、ゼオライト、チタニア、AT、窒化ケイ素および炭化ケイ素並びにそれらの混合物を含んでよい。コージエライトセラミック物品の形成において、シリカー、アルミナーおよびマグネシア形成源を含むバッチが利用される。「粉末」は、任意の都合よい粒径を意味する。粒径は、典型的に、50nmから5000μmに及ぶ。当業者には、特定の用途のためのセラミック粉末の組成が認識されよう。

【0014】

架橋性細孔形成剤は、乾燥中に架橋剤と反応できる部位を含む有機または無機化合物を含む。乾燥は、未焼成体から実質的に全ての水を除去することを意味する。乾燥前に、未焼成体は、20質量%を超える水を含んでいる。乾燥と水を実質的に除去した後、未焼成体は、約2質量%未満しか水を含まないことが好ましい。典型的な乾燥温度は、100℃超であり、しばしば約100～140℃に及ぶ。架橋反応は、未焼成体の成形後であり、好ましくは乾燥中に行われるべきである。未焼成体の成形前または乾燥後の架橋は、亀裂形成を減少させる上ではそれほど効果的ではないであろう。高気孔率のセラミック物品を製造するために、第2の細孔形成剤が有益であろう。架橋性細孔形成剤がデンプンである場合、この点に関して、グラファイトが有用である。

【0015】

有機細孔形成剤としては、デンプンおよび活性化セルロース化合物などのヒドロキシ含有化合物が挙げられる。後者の例としては、ダウ・ケミカル社(Dow Chemical Company)から「M e t h o c e l」として市販されている、メチルセルロースおよびメチルセルロースエーテルが挙げられる。有機細孔形成剤は、そのプロセスの焼成段階中に揮発し、それによって、物品中に細孔が残る。無機細孔形成剤としては、中空シリカ球体などのセラミックバルーンが挙げられる。例として、60%超、例えば、約65%の全気孔率を有するセラミック物品が、約40質量%超、例えば、約50質量%の有機細孔形成剤を用いて形成できる。

【0016】

架橋剤は、架橋性細孔形成剤と反応しなければならないが、未焼成体の全体に亘って分散されてもいるべきである。少なくともわずかに水溶性である架橋剤が、この要件を最もよく満たすであろう。架橋剤が結合剤としても機能することが都合よい。架橋剤が、不連続相を形成せず、または細孔形成剤とだけ混ざることのないことが最も好ましい。乾燥中

10

20

30

40

50

、分散した架橋剤は、細孔形成剤と反応し、それによって、未焼成体の全体に亘って架橋された網状組織を形成する。架橋した網状組織は、乾燥中に未焼成体に亀裂形成が生じる傾向が減少する。

【0017】

架橋性細孔形成剤により、使用すべき架橋剤が決まる。ヒドロキシル基を有する有機細孔形成剤は、アミド含有架橋剤との縮合反応を経ることができる。シランは、様々な無機細孔形成剤にとって効果的であり得る。乾燥プロセスが架橋反応を誘発すべきことが重要である。本発明において、未焼成体から水を除去することにより、細孔形成剤と架橋剤との間の縮合架橋反応が促進される。

【0018】

本発明の特別な実施の形態は、セラミック形成粉末、デンプン、アミド含有架橋剤、および水を含む混合物を含む。成分の比は、物品の所望の全気孔率により様々である。これらの成分は混合され、未焼成体に成形される。乾燥は、100～140℃の間で行われる。乾燥中、デンプンのヒドロキシル基が、架橋剤のアミド基と縮合して、乾燥した未焼成体内に網状組織が形成される。この網状組織により、乾燥中の亀裂形成が減少する。この説明により拘束することを意図するものではないが、架橋した網状組織は、特に乾燥中に、亀裂の伝搬が阻害されるように未焼成体の強度を増加させるであろう。

【0019】

架橋剤は、一般に、網状組織を形成するのに十分な量で存在する。効果的に分散された場合、その量は少なくても差し支えない。例えば、架橋剤が0.1質量%未満で存在する材料において、ゲル状の網状組織を製造できる。実験によって、デンプンが架橋性細孔形成剤である場合、架橋剤は、0.1～0.6質量%の、1～5質量%、またはさらには2～4質量%のデンプンとして存在することが示された。

【実施例】

【0020】

2種類の混合物を、以下に説明するように調製した。全ての数は、乾燥収率を除いて、乾燥前の混合物中の質量パーセントで表されている。混合物A中の少量の架橋剤の添加を除いて、これらの混合物は同一であった。両方の混合物を未焼成体に成形し、次いで、含水量が約1%未満となるまで100～140℃の間の温度で乾燥させた。乾燥収率、すなわち、有害な亀裂形成のない乾燥から現れた未焼成体の百分率は、未架橋の混合物Bにおける50%から、本発明により製造した架橋済み混合物Aにおける92%まで増加した。これらの混合物から得られた焼成セラミック物品の全気孔率は約62%であった。

【0021】

10

20

30

	混合物A	混合物B
セラミック粉末(質量%)	50	50
デンプン (質量%)	11	11
グラファイト (質量%)	11	11
Methocel® (質量%)	3.5	3.5
架橋剤(質量%)	0.6	0
水 (質量%)	21	21
乾燥収率, %	92	50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/000945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/63 C04B38/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2004/261384 A1 (MERKEL GREGORY A [US] ET AL) 30 December 2004 (2004-12-30) the whole document	16-18 1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 January 2009		Date of mailing of the international search report 26/01/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sala, Paolo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/000945

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004261384 A1	30-12-2004	CN 1809409 A	26-07-2006
		EP 1639236 A2	29-03-2006
		JP 2007525612 T	06-09-2007
		US 2007107397 A1	17-05-2007
		US 2007107398 A1	17-05-2007
		WO 2005005794 A2	20-01-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 オグンウミ, スティーヴン ビー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト コンホクトン ロード
3 4 1 5

(72)発明者 ワン, ジェングオ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ ベルウッド ドライヴ 4 5 5

Fターム(参考) 3G090 AA02

4D019 AA01 AA03 BA05 BB06 BD01 CA01 CB06

4G019 GA02