

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 35/622

C04B 35/636 C04B 38/00

B28B 3/20



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98806858.3

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1138725C

[22] 申请日 1998.8.5 [21] 申请号 98806858.3

[30] 优先权

[32] 1997. 8. 27 [33] US [31] 60/057,693

[32] 1997. 8. 27 [33] US [31] 60/057,695

[86] 国际申请 PCT/US98/16187 1998.8.5

[87] 国际公布 WO99/10294 英 1999.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.3

[71] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·W·布克班德 D·沙拉萨尼

G·P·狄龙 K·R·姆克阿瑟

B·E·斯塔茨 M·E·泽克

审查员 余仲儒

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 通过低至中等的剪切挤出形成和成型塑化混合物的改进方法

[57] 摘要

一种形成和成型粉末混合物的方法，该方法包括：混合、均化和塑化各组分，形成混合物。各组分是粉末材料、粘合剂、粘合剂的溶剂、表面活性剂和至少对于粘合剂、溶剂和粉末材料的非溶剂，所述非溶剂的粘度低于与溶剂结合的粘合剂的粘度，选择各组分以在随后形成的生坯中得到改进的湿生坯强度，混合可以通过以下步骤完成：干混合粉末材料、表面活性剂和粘合剂，形成它们的均匀混合物，向所得的干混合物中加入溶剂，然后向混合物中加入非溶剂。通过使混合物经过低至中等的剪切挤出机，然后经过模头形成生坯来对该混合物进行成型。混合和成型步骤在不高于室温的温度下进行。该方法尤其适合于柱塞式挤出。本发明的优点是得到较高的挤出速度、生产量和湿生坯强度，但不会增加压力和扭矩。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种形成和成型粉末混合物的方法，该方法包括：
 - a) 混合、均化和塑化各组分，形成混合物，各组分包含
 - 5 粉末材料，它选自陶瓷、玻璃陶瓷、玻璃、分子筛、金属、或者它们的结合；
 - 粘合剂，它包含纤维素醚；
 - 粘合剂的溶剂，它是水基的，非溶剂对于溶剂是疏水的；
 - 表面活性剂，它包含选自链长为 C_8 - C_{22} 的脂肪酸、链长为 C_8 - C_{22} 的脂肪酸的衍生物，以及它们的组合的组分；
 - 10 至少对于粘合剂、溶剂和粉末材料的非溶剂，它包含选自烃类、链长大于 C_{22} 的脂肪酸、链长大于 C_{22} 的脂肪醇、链长为 C_{14} 或更长的天然酯、合成酯及其组合的组分；
 - 所述非溶剂的粘度低于与溶剂结合的粘合剂的粘度，选择各组分以在随后形
 - 15 成的生坯中得到改进的湿生坯强度，混合可以通过以下步骤完成：
 - i) 干混合粉末材料、表面活性剂和粘合剂，形成它们的均匀混合物，
 - ii) 向所得的干混合物中加入溶剂，然后
 - iii) 向步骤 ii 得到的混合物中加入非溶剂；以及
 - b) 通过使混合物经过低至中等的剪切挤出机，然后经过模头形成生坯来对步
 - 20 骤 a 得到的混合物进行成型，其中在不高于环境温度的温度下进行步骤 a 和 b。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 a 中的各组分保持在不高于 15°C 的温度。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于将混合物通过柱塞式挤出机来进行成型。
- 25 4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于溶剂是水。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于纤维素醚选自甲基纤维素、甲基纤维素衍生物，以及它们的组合。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于粘合剂还包含选自淀粉、聚乙烯醇、聚丙烯酸，以及它们的组合的物质。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于非溶剂包含选自矿物油、脂肪酸甘油酯、一酯、二酯及其组合的组分。

8. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于非溶剂包含选自轻矿物油、玉米油、高分子量的聚丁烯、多元醇酯、蜡乳液-轻矿物油混合物以及它们的组合的组分。

5 9. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于非溶剂包含水, 水含有选自糖、甘油及其组合的溶解的添加剂。

10. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于表面活性剂选自硬脂酸、硬脂酸和十二烷基硫酸铵、月桂酸、油酸, 以及它们的组合。

11. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于表面活性剂还包含选自链长为
10 C_8-C_{22} 的脂肪酯、链长为 C_8-C_{22} 的脂肪醇及其组合的物质。

12. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于非溶剂是轻矿物油和选自月桂酸、硬脂酸、油酸及其组合的表面活性剂。

通过低至中等的剪切挤出
形成和成型塑化混合物的改进方法

5

本申请要求以下申请的利益：美国临时申请 No. 60/057,693，申请日 1997 年 8 月 27 日，题目：通过热激活塑化粘合剂来形成和成型塑化混合物的改进方法；以及 No. 60/057,695，申请日 1997 年 8 月 27 日，题目：通过机械激活塑化粘合剂来形成和成型塑化混合物的改进方法（两个专利都是 Devi Chalasani 的）。

10

发明的领域

本发明涉及使用低至中等的剪切挤出(shear extrusion)技术形成和成型硬的塑化粉末混合物的方法，所述混合物含有粘合剂、粘合剂-溶剂和表面活性剂。用低至中等的剪切挤出方法增强塑化是如下完成的：(1) 提供一种独特的混合物组
15 合物，它允许使用较少的溶剂，(2)在环境温度或环境温度以下配制混合物并挤出，以及(3)通过提高挤出速度和/或增加加入混合物的总加工进料量来提高剪切速率。这些特点使得挤出物的湿生坯强度增加，而压力和扭矩不会成比例地增加。

发明的背景

20 具有纤维素醚粘合剂的粉末混合物可用于形成多种形状的制品。例如，陶瓷粉末混合物可成型为蜂窝状，用作催化和吸附用途的基材。混合物必须是经过良好混合且均匀的，为的是所得坯体具有在尺寸和形状上的良好完整性和均匀的物理性能。混合物除了含有粘合剂以外，还包含有机添加剂。这些添加剂可以是表面活性剂、润滑剂和分散剂，它们用作加工助剂以增强润湿性，从而制得均匀的
25 批料 (batch)。

在由高度填充的粉末混合物挤出坯体，尤其是多孔坯体（如蜂窝体）这一方面，目前主要的需要是能挤出较硬的坯体但不会导致压力成比例地上升。这一需要的重要性与日俱增，因为在各种用途中都越来越需要壁较薄、孔密度较高的多孔状结构。现有技术制得的薄壁产品在不产生变形的情况下很难加工。

30 对于蜂窝状基材而言，快速固化特性是很重要的。如果蜂窝体的孔壁可以在形成之后快速固化，那么生坯的尺寸就不会在随后的切割和加工步骤中发生变化。对于脆性、壁薄或复杂形状的产物，或者具有大面积正面的产品尤其如此。

已有的快速硬化方法包括使用快速固化蜡的时间滞后的硬化（例如披露于美国专利 5,568,652）和/或在模头出口处施加外部场（如电场、超声场或 RF 场）。所有这些方法均涉及到软性批料的挤出。在过去，对于高度填充的陶瓷混合物，软性批料能得到更好的挤出质量。用当前的批料组分（即纤维素醚粘合剂），减少水和/或添加剂（如牛脂钠或硬脂酸钠）的量来挤出较硬的陶瓷批料的尝试并不是非常成功，因为较细颗粒的碰撞会产生较高的挤出压力，并且所使用的材料具有磨蚀性。

对较薄孔壁（1-2 密耳）/高密度的多孔产物挤出成形的需要日益增长，这使得批料必需一从模头中出来就立即硬化。

10 本发明满足以下需求：硬批料的瞬时形成（这特别有利于挤出薄壁蜂窝体）和批料一从模头挤出就立即保持挤出坯体的形状。

发明的概述

根据本发明的一个方面，提供了一种形成和成型粉末混合物的方法，该方法包括将各组分混合、均化并塑化，形成混合物。各组分是粉末材料、粘合剂、粘合剂的溶剂、表面活性剂和至少对于粘合剂、溶剂和粉末材料的非溶剂。该非溶剂的粘度低于与溶剂结合的粘合剂的粘度。选择各组分，以使随后形成的生坯中湿生坯强度有所提高。混合是通过以下步骤来完成的：干混合粉末材料、表面活性剂和粘合剂，形成均匀的混合物，向得到的干混合物中加入溶剂，然后向混合物中加入非溶剂。混合物如下进行成型：使混合物经过低至中等的剪切挤出机，然后经过模头，形成生坯。混合步骤和成型步骤是在不高于环境温度或室温（通常认为约 25℃）的温度下进行。

本方法特别适合于柱塞式挤出(RAM extrusion)。

25 本方法的优点是能够得到较高的挤出速度、生产量和湿生坯强度，而压力和扭矩不会增加。

发明的详细说明

本发明涉及一种形成和成型硬塑化粉末混合物的方法，所述粉末混合物包含粘合剂、粘合剂的溶剂、表面活性剂和一种至少基本上不溶解粘合剂、粘合剂的溶剂和粉末材料的组分。最后的那个组分被称为非溶剂，尽管实际上粘合剂和溶剂在该非溶剂中会有一些溶解度，只要非溶剂的粘度不发生显著的变化，并且由粘合剂和溶剂结合而形成的凝胶不会因为有一些溶解在非溶剂中而变弱。较好的

是粘合剂及其溶剂完全不溶于非溶剂中。这些混合物组分的结合能使生坯的湿生坯强度比其它方式下有所提高。而且，这种湿生坯强度的增加不会成比例地增加形成压力和混合扭矩。同样，在上述混合物的挤出过程中，挤出物或生坯的形状在它们一从模头中出来以后就得以保持，没有滞后的时间。

- 5 在过去，给定组成的混合物或批料可以通过除去液体来变硬。但是挤出这一硬批料会导致挤出压力和扭矩成比例地增加，伴随着流动缺陷的增加，如蜂窝体中的溶胀孔壁或变形孔壁。本发明的方法能够形成（如挤出）硬批料，而不会对诸如压力、扭矩和流动特性这些性能产生不利影响。

10 该方法包括在混合批料的塑化阶段中瞬时形成硬批料。通过提高批料中的粘合剂与溶剂的比值在塑化过程中形成硬批料。这是通过部分除去赋予批料塑性的溶剂来完成的。向批料中补充加入一种至少基本上不溶解粘合剂、溶剂和粉末材料的组分，该组分被称为非溶剂。该非溶剂并不赋予批料以塑性，它补充失去的溶剂。该非溶剂提供了成型所必需的流动性，同时也保持了硬的批料。这不同于溶剂，溶剂既提供了流动性又用作溶解粘合剂的介质，这会得到软性批料。

- 15 通过增强溶剂和批料中粘合剂的凝胶强度来提高硬度。此处的凝胶化是指当粘合剂和它的溶剂混合时发生的增稠现象。通过从批料中部分除去在过去存在的溶剂来提高粘合剂与溶剂的重量比，由此提高粘合剂的凝胶强度。

20 在本发明之前，如果要降低溶剂含量，粘合剂和批料将丧失使粘合剂完全塑化所必需的溶剂。这会导致在溶剂和批料中形成非常硬的强粘合剂凝胶。溶剂中粘合剂有效浓度增加的这一现象会导致当这些批料被成型时压力、扭矩和流动缺陷成比例地增加。

25 在本发明中，通过使用非溶剂来增强失去溶剂的硬批料的可成形性。批料的非溶剂组分提供了挤出所必需的流动性，同时保持溶剂中粘合剂凝胶的硬度。虽然不希望受到理论的限制，但我们认为通过存在于两个关键界面上的非溶剂能增强可成形性：(1)批料和成型设备壁之间的界面，例如在挤出中成型设备壁是模头/挤出机壁、前端金属构件（网叠、均化流动控制部件），和(2)各个粉末颗粒之间的界面。

高度填充的混合物是指混合物中的固体对液体的含量比高。例如，混合物中的粉末材料含量通常至少约为 45%（体积），最典型的至少约为 55%（体积）。

- 30 如前所述，高度填充的混合物或批料的组分是：(1)粉末或粉末的混合物，(2)粘合颗粒的粘合剂，(3)提供塑性的粘合剂溶剂（粘合剂溶解在该溶剂中以提供塑性），(4)至少对于粘合剂、溶剂和粉末材料的非溶剂，和(5)表面活性剂，它

- 用作润滑剂/分散剂将粉末分散在塑化混合物中。当粘合剂溶解在溶剂中，所得的凝胶是粘弹性的，即凝胶的特征是度量硬度的弹性成分和度量体系流动性的粘性成分。弹性成分是典型的似固体行为，而粘性成分是典型的似流体行为。在本发明中，部分除去溶剂会使得粘合剂-溶剂凝胶的弹性成分与已有批料相比有显著的提高。

粉末材料

通常的粉末是无机物质，如陶瓷、玻璃陶瓷、玻璃、分子筛、金属，或者它们的结合。

- 10 本发明尤其适合于与陶瓷一起使用，尤其是与形成堇青石和/或富铝红柱石的原料粉末一起使用。

- 陶瓷、玻璃陶瓷和玻璃陶瓷粉末是指那些材料和它们的预烧制的前体。结合是指物理或化学的结合，如混合物或复合物。这些粉末材料的例子是堇青石、富铝红柱石、粘土、滑石、锆石、氧化锆、尖晶石、氧化铝及其前体、二氧化硅及其前体、硅酸盐、铝酸盐、硅铝酸锂、长石、二氧化钛、熔凝硅石、氮化物、碳化物、硼化物，如碳化硅、氮化硅、碱石灰、硅铝酸盐、硅硼酸盐、苏打硼硅酸钡，或者这些物质的混合物，以及其它物质。

- 特别合适的是陶瓷材料，如烧制时产生堇青石、富铝红柱石或它们的混合物的陶瓷材料，这些混合物的一些例子是约 2-60%富铝红柱石和约 30-97%堇青石，允许存在其它相，通常最多约为 10%(重量)。美国专利 3,885,977（于此参考引用用于本发明中）披露了一些用于形成堇青石的陶瓷批料组合物，这些组合物特别适用于本发明的实践。

- 根据较佳的实施方案，烧制时最终形成堇青石的组合物具有如下的重量百分数，但是应该理解本发明不限于此：约 33-41、最好约为 34-40 的氧化铝，约 46-53、最好约为 48-52 的二氧化硅，以及约 11-17、最好约 12-16 的氧化镁。

粉末可以是合成制得的材料，如氧化物、氢氧化物等，或者它们可以是天然矿物，如粘土、滑石或这些物质的组合。本发明不局限于粉末或原料的类型。它们可根据坯体需要的性能进行选择。

- 以下给出了一些典型类型的粉末材料。粒度是用 Sedigraph 分析法测得的粒径中间值，表面积是 N_2 BET 表面积。

一些类型的粘土是非分层高岭土(non-delaminated kaolinite)原料，如 Hydrite MPTM 粘土或 Hydrite PXTM 粘土，分层高岭土(delaminated kaolinite)，如

KAOPAQUE-10™ (K10)粘土和煅烧粘土, 如 Glomax LL。所有以上指出的材料是由 Dry Branch Kaolin, Dry Branch, Georgia 出售的。

一些典型类型的滑石是表面积约为 5-8 米²/克的滑石, 如 Barretts Minerals 以 MB 96-67 牌号提供的产品。

- 5 一些典型的氧化铝是粗粒氧化铝, 例如 Alcoa 公司的 Alcan C-700 系列 (如 C-701™) 或者细粒氧化铝, 如 A-16SG。

一种典型的二氧化硅是粒度约为 9-11 微米、表面积约为 4-6 米²/克的二氧化硅, 如 Unimin Corporation 出售的 IMSIL™。

- 在过滤材料的用途中 (如柴油机粒状过滤材料), 通常在混合物中混入烧毁剂(burnout agent), 烧毁剂的用量能有效地随后得到高效过滤所需的多孔性。烧毁剂是在烧制步骤中生坯中烧毁的任何粒状物质 (不是粘合剂)。可以使用的一些类型的烧毁剂是在室温下为固体的非蜡质有机物质, 元素碳, 以及这些物质的组合, 但是应该理解本发明不局限于这些例子。一些例子是石墨、纤维素、面粉等。较好的是粒状元素碳。石墨是特别好的, 因为它对于加工的不利影响最小。
- 15 例如, 在挤出工艺中, 当使用石墨时混合物的流变性能良好。石墨的用量通常约为 10-30%, 更好约为 15-30%(重量), 以粉末材料计。

- 分子筛也可以成型为本发明的生坯。分子筛是具有其大小适合于吸附分子的孔的结晶物质。分子筛可以是结晶形式或铵型或氢型, 或者与阳离子进行离子交换或者浸渍阳离子。分子筛在形成坯体之前或形成产物体之后可以是离子交换的形式, 或者浸渍阳离子。离子交换和浸渍方法是熟知的方法。这些处理方法都在本发明的范围内。
- 20

较适宜本发明实践的一些类型的分子筛是碳分子筛、沸石、金属磷酸盐、硅铝磷酸盐, 以及这些物质的组合。碳分子筛具有用碳材料制造的很好限定的微孔。

- 尤其适合于本发明的分子筛是沸石。一些合适的沸石是 pentasil, 如 ZSM-5, Y, 如超稳定 Y, β , 丝光沸石, X, 如 13X, 或它们的混合物。
- 25

- 任何可烧结的金属或金属组合物都可用于本发明的实践。尤其适合的是铁族金属、铬、和铝组合物, 较好的铁族金属是铁。特别好的是 Fe、Al 和 Cr。例如, Fe5-20Al5-40Cr 和 Fe7-10Al10-20Cr 粉末和其它可能的添加剂是特别适合的。一些典型的金属粉末组合物揭示于美国专利 4,992,233、4,758,272 和 5, 427,601 中,
- 30 这三篇专利于此参考引用于本发明中。美国专利 4,992,233 涉及由 Fe 和 Al 以及可任选的 Sn、Cu 和 Cr 添加剂的金属粉末组合物制备多孔的烧结坯体的方法。美国专利 5,427,601 涉及多孔的烧结坯体, 它基本上由以下物质组成 (以重量百

分数计)：约 5-40 铬、约 2-30 铝、0-约 5 的特殊金属、0-约 4 的稀土氧化物添加剂和余量的铁族金属以及不可避免的杂质(如 Mn 或 Mo)，较佳的铁族金属是铁。当存在稀土氧化物时，特殊金属是 Y、镧系元素、Zr、Hf、Ti、Si、碱土金属、B、Cu 和 Sn 中的至少一种。当不存在稀土氧化物时，特殊金属是 Y、镧系元素、Zr、Hf、Ti、Si 和 B 中的至少一种，可以任选地加入碱土、Cu 和 Sn。

一般来说，粉末材料是细粉末(不同于粗粒材料)，其中的一些组分可以当例如与水混合时提供塑性(如粘土)，或者当与有机粘合剂混合时能够提供塑性。

粘合剂、溶剂和非溶剂的重量百分数是作为对非有机固体物质的添加物用下式计算得到的：

10

$$\frac{\text{粘合剂、溶剂、非溶剂或其它添加剂的重量}}{\text{粉末材料的重量}} \times 100$$

粘合剂

粘合剂的功能是粘合无机粉末，当与溶剂混合时赋予批料以塑性。用于本发明较好的粘合剂是水基的，即能够与极性溶剂形成氢键。粘合剂的例子是纤维素、淀粉、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、树胶(如瓜耳树胶、黄原胶、角叉菜胶(carageenan)等)、藻酸盐、聚环氧乙烷、聚酰胺和/或聚丙烯酸酯。粘合剂和交联剂的组合也可以用作粘合剂组分(如聚乙烯醇和硼砂、聚丙烯酸酯和聚乙烯醇)。也可以使用经过疏水改性的含水粘合剂。

特别可用于本发明实践的是用于含水体系的纤维素醚粘合剂。

本发明的一些典型的纤维素醚粘合剂是甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丁基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠，以及它们的混合物。甲基纤维素和/或甲基纤维素衍生物特别适合于用作本发明实践的有机粘合剂，较好的是甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素，或者它们的混合物。纤维素醚的较佳来源是来自 Dow Chemical Co.的 Methocel A4M、F4M、F240 和 K75M 纤维素产物。Methocel A4M 纤维素是甲基纤维素。Methocel F4M、F240 和 K75M 纤维素产品是羟丙基甲基纤维素。

较佳的纤维素醚粘合剂(如甲基纤维素)的性能是保水性、水溶性、表面活性或润湿能力，增稠混合物，向生坯提供湿或干的生坯强度、热胶凝(thermal gelation)和在含水环境中的疏水缔合(hydrophobic association)。较好的是纤维素醚粘合剂能促进与非溶剂的疏水缔合和与溶剂的氢键相互作用。提供与非溶剂进行

疏水缔合的取代基团的例子是甲氧基、丙氧基和丁氧基。这些提供疏水缔合的取代基还有助于粘合剂的凝胶强度。能使与极性溶剂（如水）的氢键相互作用最大化的取代基是羟丙基和羟乙基，程度较小的是羟丁基。以上这些性能的结合使得粘合剂能够存在于溶剂和非溶剂的界面。

- 5 能提供特别好的疏水-亲水平衡的纤维素醚是羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素，羟乙基或羟丙基与甲基、乙基、丙基和丁基纤维素的结合。

取代基沿聚合物链的分布（无规对嵌段）也对决定粘合剂凝胶强度起到了关键作用。嵌段取代比无规取代提供了更高的凝胶强度。

- 10 随着溶剂中粘合剂浓度的增加，凝胶强度也增加。溶剂中粘合剂浓度的这一增加降低了热胶凝的温度。

有机粘合剂通常占粉末材料的约 2-12%(重量)，更好的约 2-4%(重量)。

溶剂

- 15 溶剂提供了溶解粘合剂的介质，从而向批料提供了塑性并能润湿粉末。溶剂可以是水基的，通常是水或可水混溶的溶剂；或者是有机基的。最有用的是提供粘合剂和粉末颗粒水合作用的水基溶剂。

非溶剂

- 20 非溶剂至少不是粘合剂、溶剂和粉末材料的溶剂。非溶剂的粘度低于粘合剂-溶剂结合的粘度。纤维素醚粘合剂部分地溶解在非溶剂中会使得非溶剂的粘度增加，成型硬批料所需的润滑性能丧失。这会使得成型压力和扭矩增加。非溶剂的作用是提供成型所必需的流动性，同时保持溶剂中的粘合剂强度。非溶剂可以具有溶解的表面活性剂、辅助粘合剂、润滑剂和增强流变性能的添加剂。溶解的
- 25 物质的量应该不会对混合物的流变性能产生不利影响。

在含水粘合剂体系的情况下，非溶剂是比溶剂（如水）中的粘合剂更疏水的。一种较佳的粘合剂-溶剂组合是纤维素醚在水中。在这种组合中，非溶剂通过粘合剂的甲氧基取代基发生疏水性的缔合。这一组合对于形成堇青石和/或富铝红柱石的原料粉末是特别有利的。

- 30 对于水基的粘合剂溶剂（如水），非溶剂可以选自合成物质和天然物质。

这些非溶剂的例子是烃、硅氧烷、氟化合物、磷酸酯、酯类、液态 CO_2 、超临界流体（如超临界 CO_2 ）和温度在给定纤维素醚热胶凝温度以上的热水，以

及它们的混合物。当热水用作非溶剂时，它与至少一种其它非溶剂组分组合。

有用的烃的例子是烷烃、烯烃、炔烃、环脂族化合物、合成的润滑剂基原料（工业、汽车业、农业）、聚烯烃和芳族化合物。这些类型的材料的例子是石蜡油，如矿物油、氢化聚丁烯、 α -烯烃、内烯烃、聚苯醚、聚丁烯和聚异丁烯。

5 酯的例子是合成的一酯和二酯，和天然脂肪酸酯（甘油酯）。一酯和二酯的例子是己二酸酯、邻苯二甲酸酯、多元醇酯（如三羟甲基丙烷和季戊四醇）。脂肪酸酯的例子是天然植物和动物的甘油酯，如大豆油、向日葵、棕榈、玉米、椰子、棉籽、蓖麻油、花生油、香精油（玫瑰、茉莉、柑桔、酸柠檬等）、大豆脂肪酸、牛脂、腊肉油脂、猪油和鱼油。

10 非溶剂也可以是固体，只要它们在固体的熔点或以上进行加工。例如，碳链长度大于 22 个的脂肪酸和脂肪醇可以单独使用或者与其它非溶剂组分结合使用。

一些特别有用的非溶剂是烃、分子链具有大于 22 个碳原子的脂肪酸、分子链具有大于 22 个碳原子的脂肪醇、分子链具有 14 个或更多个碳原子的天然酯、

15 合成酯，以及它们的组合。

特别好的非溶剂是矿物油、脂肪酸甘油酯、一酯、二酯，以及它们的组合。

最好的是轻矿物油、玉米油、高分子量的聚丁烯、多元醇酯、轻矿物油和蜡乳液的混合物、石蜡在玉米油中的混合物，以及它们的组合。

也可以通过在批料中使用添加剂将用于粘合剂的溶剂制成起粘合剂的部分非
20 溶剂和部分溶剂的作用。例如，在水基溶剂（如水）和纤维素醚粘合剂的情况下，对水的亲合力大于对纤维素醚粘合剂的亲合力的添加剂能使纤维素醚脱水。添加剂可用来改变水的溶剂-非溶剂特性。脱水的程度取决于添加剂的浓度。水的溶剂/非溶剂平衡可以用添加剂的类型和浓度加以调节，这些添加剂如甘油、玉米浆、槭糖浆、蔗糖、山梨醇和电解质（如碱金属和碱土金属的盐）。

25

表面活性剂

表面活性剂在决定无机粉末之间、无机物质和有机物质之间以及有机体系组分之间的界面性能上起到了重要的作用。表面活性剂在决定粘合剂的凝胶强度、
30 粘合剂凝胶对无机物质的粘合力以及非溶剂对粘合剂的粘合力方面有着最大的影响。它能促进溶剂和非溶剂之间的乳化。较好的表面活性剂在溶剂和非溶剂之间的界面上与粘合剂共存。在形成的混合物中，表面活性剂是至少部分混溶于溶剂和非溶剂中的。它分散/润湿无机粉末。

一般来说，表面活性剂本身（不含其它物质）是较好的，它于室温不溶于溶剂中。

可用于本发明实践的一些表面活性剂是 C₈-C₂₂ 脂肪酸和/或它们的衍生物。可以与这些脂肪酸一起使用的其它表面活性剂组分是 C₈-C₂₂ 脂肪酯、C₈-C₂₂ 脂肪醇，以及它们的组合。较好的表面活性剂是硬脂酸、月桂酸、油酸、亚油酸、棕榈油酸以及它们的衍生物，硬脂酸和十二烷基硫酸铵的组合，以及这些物质的组合。最好的表面活性剂是月桂酸、硬脂酸、油酸，以及它们的组合。与后一组表面活性剂一起使用的特别好的非溶剂是轻矿物油。

一些典型的批料组合物的例子由下表 1 给出。

10

	表 1		
	1	2	3
滑石 96-67	40.78	40.79	40.86
Glomax LL	26.48	27	29.71
Hydrite MP	15.37	-	-
K-10	-	14.82	11.69
Alcan C701	15.34	15.4	-
A-16	-	-	15.74
IMSIL	2.03	2	2
METHOCEL (F240)	2.7	2.7	2.7
硬脂酸	0.6	0.6	0.6
轻矿物油	9.2	9.2	9.2
水 (%)	23-24	23-24	23-24

对硬度有贡献的主要的相互作用是粘合剂与(1)溶剂、(2)表面活性剂、(3)表面活性剂-溶剂、(4)无机物质-溶剂和(5)无机物质-表面活性剂-溶剂的相互作用。

15

粘合剂-溶剂

当溶剂中粘合剂的浓度增加时，观察到来自粘合剂-溶剂相互作用的硬化。粘合剂浓度可以通过部分除去溶剂或者进一步增加粘合剂用量来提高。在本发明中，通常是通过部分除去溶剂来提高粘合剂浓度。当部分除去溶剂时，粘合剂被

剥夺了完全塑化所需的溶剂。这导致非常强的粘合剂凝胶，它非常硬，但不具有过度的塑性。无机颗粒和强粘合剂凝胶的粘合导致非常硬的批料。

粘合剂-表面活性剂和粘合剂-表面活性剂-溶剂

- 5 表面活性剂的类型和用量对于决定塑化粘合剂所需的溶剂量很重要。如果表面活性剂使得粘合剂过度地溶于溶剂中，它会导致弱凝胶。当表面活性剂阻碍粘合剂（化学、机械或热方面的粘合剂）溶于溶剂中时也会形成弱凝胶。这会导致非塑化的批料。

10 粘合剂-无机物质-溶剂和粘合剂-无机物质-表面活性剂-溶剂

无机物质的类型和浓度对液体总体要求有影响，总的液体要求又影响到粘合剂可得到的溶剂的用量。同样，表面活性剂的类型对于分散颗粒和影响批料的溶剂总体要求起着重要的作用。

- 一些有用的混合物组成是（以占粉末材料的重量百分数计）：约 2-50%非溶剂、约 0.2-10%表面活性剂、约 2-10%纤维素醚粘合剂和约 6-50%水。更有利的混合物组成是（以占粉末材料的重量百分数计）是约 5-10%非溶剂、约 0.2-2%表面活性剂、约 2.5-5%纤维素醚粘合剂和约 8-25%水。应该理解，对于具有非常高表面积(如 $>20 \text{ 米}^2/\text{克}$)的粉末材料，需要更多的水。然而，根据本发明，水的所需用量小于其它方式所需的用量。

20

形成批料的技术方法

为了得到最佳的结果，确保批料的均匀性和塑化，加入各种批料组分的次序是很重要的。较好的是以两步法形成批料，然后进行成型步骤。

- 25 在形成批料的第一步或润湿步骤中，例如在 Littleford 混合机中干混合粉末颗粒、表面活性剂和粘合剂，然后加入溶剂。溶剂的加入量少于塑化批料所需的用量。将水用作溶剂，水与粘合剂和粉末颗粒进行水合。然后，向混合物中加入非溶剂以润湿粘合剂和粉末颗粒。非溶剂的表面张力通常低于水的表面张力。因此，非溶剂比溶剂润湿颗粒更容易得多。在这一步骤中，粉末颗粒被表面活性剂、溶剂和非溶剂包覆并通过它们进行分散。

- 30 较好的是在第二步中发生塑化。在该步骤中，将第一步中得到的湿的混合物在任何合适的混合机中进行剪切，在混合机中批料将被塑化。所述混合机例如是双螺杆挤出机/混合机、螺旋混合机、研磨混合机或双臂混合机等。塑化的程度

取决于各组分（粘合剂、溶剂、表面活性剂、非溶剂和无机物质）的浓度、各分组的温度、加入批料的加工进料量、剪切速率和挤出速度。在塑化过程中，粘合剂溶解在溶剂中，形成凝胶。所形成的凝胶是硬的，因为体系非常缺乏溶剂。表面活性剂使得粘合剂-凝胶能够附着在粉末颗粒上。非溶剂部分地迁移到颗粒聚集集体外部（颗粒之间区域）以及批料和盛装批料的容器（如混合机或挤出机或模头）壁之间的界面。这得到内部硬、外部润滑的批料。

因此，批料是被溶剂/表面活性剂/非溶剂分开的颗粒体系，颗粒粘合/粘结有粘合剂凝胶，粘合剂凝胶还进一步包覆有非溶剂和表面活性剂的膜。不希望受到理论的限制，认为该体系最重要的部分是粘合剂/表面活性剂在溶剂和非溶剂润滑液体之间的界面上共存。在该界面上的粘合剂和表面活性剂与溶剂形成氢键，与非溶剂疏水缔合。如果表面活性剂代替了界面上的粘合剂，它会得到软的批料或非塑化的批料。

使用提供低至中等剪切的设备来完成挤出。例如，较好的设备是液压柱塞式挤出压机(hydraulic ram extrusion press)，或者两段脱气单螺旋挤出机，它们是低剪切设备。单螺杆挤出机是中等剪切的设备。挤出可以是垂直或水平的。

当硬批料经过挤出机和模头时，颗粒间区域中和批料与挤出机/模头壁间界面上的润滑液膜提供了保持硬批料较低挤出压力所必需的润滑能力。如果在第二步即塑化步骤中(如在研磨混合机、双臂或螺旋或柱塞式混合机中)的混合过程不是高度剪切的，那么在经过模头挤出时会发生塑化，因为批料在开始经过模头时（如在形成蜂窝体的过程中经过槽和孔）受到高度剪切。模头中的批料塑化是不希望的，因为它通常会使得蜂窝体具有挤出缺陷，如溶胀孔壁、缺失孔壁(missing webs)等。

本发明提供了一种用低剪切塑化工艺的方法，其中通过在环境温度或以下的温度混合批料组分并挤出而从温度上增强塑性。较好的是批料被冷却至室温以下，通常冷却至 $<15^{\circ}\text{C}$ 。在双螺杆挤出中使用室温以下的温度与室温或以上温度相比，能明显地增强粘合剂的水合作用。在较低温度下粘合剂成为溶剂化物的能力增强使得批料能够塑化，并促进疏水非溶剂液体能部分地迁移到批料-混合机的界面上。其次，用于低剪切塑化的批料中粘合剂的浓度高于用于双螺杆挤出批料中粘合剂的浓度，而压力并没有成比例地增加；再与较低的温度相结合，使得粘合剂能够水合以便挤出。通过将溶剂量从占批料的约 30-32%(重量)的过去量降低至约 20-22%(重量)来提高粘合剂对溶剂的相对量。溶剂量的这一降低将粘合剂对溶剂的重量比从目前的 12-13 提高至 14-15。第三，低剪切的均化和塑化可以

通过将批料多路通过挤出机来增强，如通过合成模头或蜂窝体模头，然后挤出批料，形成最终的生坯挤出产物。

经过模头的总挤出压力是由进入模头的压力和经过模头的压力降组成的。由于硬批料产生的较高入口压力被经过模头的大得多的压力降所抵销。结果，经过
5 模头的挤出总压力不比在过去批料中的挤出总压力大。

由非溶剂提供的润滑作用使得硬批料在模头/挤出机的壁上滑移。当硬批料挤出时，在经过模头的高剪切位置处，非溶剂部分地从批料中挤出到批料和模头/挤出机壁之间的界面上。非溶剂比溶剂优先地迁移到界面上的驱动力是来自：(1)非溶剂的粘度显著地低于粘合剂-溶剂凝胶或混合物的粘度，(2)非溶剂与溶剂不相容，即在水基溶剂的情况下对溶剂的疏水性，以及(3)溶剂通过水合作用被粘
10 合剂和无机物质约束，与之相反，非溶剂可以自由地迁移。

本发明一个出人意料的益处是可以在大大低于已有可能温度的温度下进行成型（如挤出）。

本发明的可挤出性优点是：(1)成型坯体周边处的孔正交性，以及(2)光滑的
15 表层。

本发明的硬批料显示了良好的模头处形状保持性。在多孔结构的情况下，在接近表层的坯体周边处的孔正交性大大地提高了。

硬批料影响可挤出性的一个部分是表层恶化。非常硬的批料以较低的速度（ $<1.52 \text{ cm/sec}$ 或 $<0.67/\text{秒}$ ）挤出容易在批料从模头中出来时发生分离和裂开。
20 表层恶化可以通过增加塑化时的剪切速率加以克服。通过提高挤出速度可以提高该过程中的剪切速率。在 RAM 中，可以通过提高活塞速度来提高挤出速度。

较高的剪切速率/挤出速度是非溶剂部分迁移至批料一壁界面而提供光滑表层的驱动力。本发明非常硬的批料在较高的挤出速度（即 $>1.52 \text{ 厘米/秒}$ ($>.67/\text{sec}$ ））时显示优良的光滑表层流。

此外，本发明提供了一种纤维素醚粘合剂（在作为溶剂的水中）可以以较高的速度(生产量)、较高的凝胶强度进行加工的方法。这与过去的批料形成直接对比，过去批料较高的生产能力是通过使用低凝胶强度的纤维素醚而得到的，它们
25 在高频干燥时会转化成干泡。

本发明的另一个优点是它提供了能即刻增强湿生坯强度而不会伴随有历来方法特有的混合扭矩或挤出压力增加的方法。也就是说，对于给定的挤出压力或扭矩，本发明提供了明显较高的湿生坯强度。这是提高薄坯料、高孔密度基材的挤出能力的关键。这一特征的结果是对于给定的生坯湿强度，可以实现挤出压力的
30

降低。这是一个重要的优点，因为它使得可以得到较高的生产量。一般来说，最大的生产量受到挤出机产生的功率密度的限制。在例如从批料中除去水的过去方法中，生坯湿强度增加，而生产量可以通过提高挤出物的速度来加以提高，但是最终会达到一点，即挤出机不再能够产生足够的压力，这样就达到了生产量的极限。5 本发明降低了挤出压力和扭矩，这样在达到挤出机的压力极限之前可以实现明显更高的生产量。这意味着对于给定的产物，即使是那些不需要增加湿生坯强度的产物，例如壁较厚（如约.14 毫米(7 密耳)或更厚）的蜂窝体，本发明与过去方法相比，能够得到更高的最大生产量。这一提高使得能够提高生产能力并降低生产成本。

10 本发明的还有一个优点是它减少了挤出模头和螺杆部件的磨损，从而延长了它们的寿命。

本发明特别好的是以通常约为 2.54-12.7 厘米/秒(1-5? /sec)的速度柱塞式挤出蜂窝体。

15 本发明的坯体可以具有任何合适的尺寸和形状，本发明适用于所有成型塑性粉末混合物的方法。该方法特别适用于制备多孔整块坯体（如蜂窝体）。多孔坯体可用于多种场合，如催化、吸附、电加热的催化剂、过滤材料（如柴油机粒状过滤材料）、熔融金属过滤材料、再生器芯等。

20 蜂窝体的密度通常在约 235 孔/厘米²(1500 孔/英寸²)至约 15 孔/厘米² (100 孔/英寸²) 的范围内。用本发明方法制得的蜂窝体的例子是那些具有约 94 孔/厘米² (约 600 孔/英寸²) 或者约 62 孔/厘米² (约 400 孔/英寸²)，并且壁厚都约为 0.1 毫米（4 密耳）的蜂窝体，但是应该理解本发明不局限于这些例子。一般的壁厚约为 0.07-0.6 毫米（约 3-25 密耳），但是使用较好的设备时厚度也可以约为.02-.048 毫米（1-2 密耳）。该方法特别适合于挤出薄壁/高孔密度的蜂窝体。

本发明的固有的材料硬度或湿生坯强度通常约为过去混合物的 2-2.5 倍。

25 除了批料的硬度，本发明另一个重要的优点是生坯的形状保持性得到了改进。形状保持性在形成复杂结构体时是特别有利的。薄壁多孔基材（如 3-6 密耳或更薄）的形状在柱塞式挤出的挤出速度较高时得以保持。

30 对于具有大正面的蜂窝体，硬化是重要的。例如，通常直径约 12.7-22.9 厘米（5-9?）、孔密度较低且壁非常薄（如.07-.12 毫米(3-5 密耳)）的蜂窝体当离开挤出模头时是很脆弱会变形的。根据本发明，在坯体的周边处没有孔变形，并且形状有显著的改进。因此，本发明的快速硬化效应对于上述结构体是特别有利的。

然后, 可以按照已知技术干燥和烧制挤出物, 不同的是干燥时间会由于生坯中的水分较少而缩短。同样, 与过去批料相比, 需要的干燥能量较小。这在高频干燥操作中是特别有利的。

5 温度和时间这些烧制条件取决于坯体的组成、大小和几何形状, 本发明不局限于特定的烧制温度和时间。例如, 对于主要用于形成堇青石的组合物来说, 温度通常约为 1300-1450°C, 这些温度下的保持时间约为 1-6 小时。对于主要用于形成富铝红柱石的混合物来说, 温度是约 1400-1600°C, 这些温度下的保持时间是约 1-6 小时。对于得到上述堇青石-富铝红柱石组合物的形成堇青石-富铝红柱石的混合物而言, 温度约为 1375-1425°C。烧制时间取决于诸如材料的类型和用
10 量以及设备的性能这些因素, 但是总烧制时间通常约为 20-80 小时。对于金属坯体, 温度约为 1000-1400°C, 在还原气氛(较好的是氢气)中烧制。烧制时间取决于如上所述的因素, 但是通常至少约为 2 小时, 通常约为 4 小时。对于沸石坯体, 温度约为 400-1000°C, 在空气中烧制。烧制时间取决于如上所述的因素, 但是通常约为 4 小时。

15 给出以下实施例来更全面地说明本发明, 但是这些实施例没有限制作用。除非另外指出, 所有的份、部分和百分数都是以重量计的。

用于比较本发明例子和过去批料的参数是棒和带的挤出压力, 以及带子硬度(ribbon stiffness)(负荷/形变(L/D))。在扭矩流变仪/布拉本德混合机中混合批料, 通过毛细管流变仪挤出成棒和带。

20 本发明中所用的固有的材料硬度或湿生坯强度被称为负荷对形变的比(L/D)。硬度(L/D)如下测量: 首先用毛细管流变仪挤出厚度约为 3.1 毫米(1/8")的带子。然后, 以给定的速度向活塞施加负荷, 测量带子的形变, 如此测得带子的硬度。负荷对形变的比是固有的材料硬度的量度。L/D 越高, 批料的硬度就越大。

用于测量蜂窝体湿强度的硬度的第二度量标准被称为落球法硬度。用适合于
25 此类试验的费歇尔科学针入式硬度计(Fischer Scientific Penetrometer)进行落球试验。将固定在冲杆底部的一个给定重量的球释放, 使其落到试验样品上。测量落球在样品上形成的凹坑。凹陷的程度是样品的硬度或缺乏硬度的量度。对于给定的负荷, 落球值越小, 批料的硬度就越大, 落球值小于约 80 被认为是硬的批料。

每种组合物的结果总结于表 2、3、4 和 5。

30 表 2 示出了本发明中得到的挤出压力和材料硬度与过去批料的比较。过去或非本发明的批料被称为比较例。结果表明, 在试验误差范围内, 棒和带的挤出压力等于或低于比较例。本发明的材料硬度(L/D)是比较例的 2 倍。换句话说, 本

发明在与比较例相等或更低的挤出压力下能够挤出较硬的批料。

表 3 示出了代表本发明和非本发明例子的硬度和形变的数据，这些数据是在批料一从模头中出来就立即对挤出的湿蜂窝体（如 62 孔/厘米²，壁厚为 0.1 毫米(400 孔/英寸²和壁厚为 4 密耳))测量得到的。表 3 示出的本发明批料的落球值
5 较低，表明批料较硬，并且本发明批料以低于比较例批料的挤出压力进行挤出。此外，本发明的蜂窝体周边孔坍塌现象较非本发明例子有明显概述。

表 4 示出了非溶剂情况的例子，非溶剂由轻矿物油和石蜡乳状液组成。挤出压力和落球硬度的比较表明，本发明批料的硬度大大高于比较例，同时保持了较低的挤出压力。

10 表 5 中将本发明材料的烧制性能与比较例进行了比较。观察到物理性能中孔隙度有明显的变化。本发明一个不同寻常的方面是观察到本发明的孔隙度比过去批料有所增加，而 MOR 没有成比例的降低，并且热膨胀没有明显的变化。

表 2
毛细管流变仪评价

挤出参数	比较例	本发明
	滑石 96-67	40.86
	煅烧粘土	32.6
	含水粘土	12.82
	A-16 SG (氧化铝)	13.72
	Methocel F240	4.0
	硬脂酸钠	1.0
	水	29.5
	轻矿物油	12
棒挤出压力(Kg)	249	201
带挤出压力(Kg)	144	146
硬度测量		
(L/D, Kg/mm)		
负荷(Kg)	2.07	2.52
形变(mm)	1.17	0.7
硬度		
负荷/形变(L/D, Kg/mm)	1.76	3.6
L/D-标准偏差. (n=5)	0.06	0.27

这些数据适用于大柱塞式挤出 (62 孔/厘米², 壁厚.096 毫米, 直径 10.16 厘米)
原料于<15℃在扭矩流变仪中进行混合。

表 3
柱塞式硬化圆柱形蜂窝体

挤出说明、参数	比较例	本发明
	滑石 96-67	滑石 96-67
	40.86	40.86
	煅烧粘土	煅烧粘土
	32.6	32.6
	含水粘土	含水粘土
	12.82	12.82
	A-16 SG (氧化铝)	A-16 SG (氧化铝)
	13.72	13.72
	F240	F240
	4.0	3.0
	硬脂酸钠	硬脂酸
	1.0	1.0
	水	水
	30.3	22.8
		轻矿物油
		11.6
预挤出压力	2100-2350	1700-2000 本发明样品的压力较低
硬度		
模头 1		
落球法 (100 克负荷)		
(第一片 = 于模头)	106,96,114	62,66, 本发明样品的硬度更大
	107,109	68,69
(压的最后一片)	89	62,57, 66,67
模头 2		
(第一片 = 于模头)	115,117,115	66,66, 本发明样品的硬度更大
		56
(压的最后一片)	98,97	51,59 61
所有的无机物质筛至-200 目		
62 孔/厘米 ² , 壁厚.096 毫米, 直径 10.16 厘米。		

5

表 4 和表 5 还示出了本发明的批料的落球值较低, 表明其硬度较大, 并能用低于比较例批料的压力挤出。

表 4	比较例	本发明
组分	百分数	百分数
无机物质		
滑石 96-67	40.86	40.86
煅烧粘土	32.6	32.6
含水粘土	12.82	12.82
A-16 SG (氧化铝)	13.72	13.72
有机物质		
Methocel F240	4	4
牛脂钠	1	-
硬脂酸	-	0.5
轻矿物油	-	14
石蜡乳液	-	1
水	31	18
挤出 (孔壁厚度 - 0.02 cm, Mask - 2.54 cm))		
模头压力 (psi)	920	680
落球法硬度 ($\times 10^{-3}$ 毫米)	43,46,46,45,46	27,37,27,33

表 5
烧制基材固有的材料性能

物理性能	比较例		本发明	
	滑石 96-67	39	滑石 96-67	39
	煅烧粘土	15	煅烧粘土	15
	含水粘土	20	含水粘土	20
	Alcan A17	10.5	Alcan A17	10.5
	Al-三水合物	10.5	Al-三水合物	10.5
	Imsil	5.0	Imsil	5.0
	A4M	4.0	F240	4.0
	硬脂酸钠	1.0	硬脂酸	1.75
	水	25	水	18.0
			轻矿物油	7.0
CTE* 10-7 /°C	5.0		3.9	
MOR (psi)	3398 ± 184		3194 ± 59	
总孔隙度%	30.1		34.7	
孔尺寸中间值 (微米)	2.67		2.0	

应该理解，尽管本发明对特定的说明性具体实施方案作了详细描述，然而不能认为本发明局限于这些实施方案，本发明可以以其它方式进行应用，只要不偏离本发明的精神和所附权利要求书的范围。