

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5907943号
(P5907943)

(45) 発行日 平成28年4月26日 (2016. 4. 26)

(24) 登録日 平成28年4月1日 (2016. 4. 1)

(51) Int. Cl.

F I

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

C O 4 B 35/00 D

C O 4 B 35/632 (2006. 01)

C O 4 B 35/00 F

C O 4 B 35/00 1 0 8

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-500939 (P2013-500939)
 (86) (22) 出願日 平成24年2月7日 (2012. 2. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/052733
 (87) 国際公開番号 W02012/114865
 (87) 国際公開日 平成24年8月30日 (2012. 8. 30)
 審査請求日 平成26年11月18日 (2014. 11. 18)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-34072 (P2011-34072)
 (32) 優先日 平成23年2月21日 (2011. 2. 21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004064
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (74) 代理人 110000017
 特許業務法人アイテック国際特許事務所
 (72) 発明者 平岩 稔久
 名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍
 子株式会社内
 (72) 発明者 中川 日出海
 名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍
 子株式会社内

審査官 相田 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末状の成形原料と、これを分散させるための分散媒と、前記成形原料を前記分散媒中に均一に分散させるための分散助剤と、化学反応によって合成樹脂である有機バインダを生成させるためのバインダ前駆体と、前記化学反応を進行させるための反応進行剤と、を含むスラリーを調製する、スラリー調製工程と、

調製された前記スラリーを所定形状に成形することで一次粉末成形体を得る、成形工程と、

前記一次粉末成形体にて、前記化学反応を進行させて前記スラリーを固化させるとともに前記一次粉末成形体から前記分散媒を揮発除去する、乾燥固化工程と、

を含む、粉末成形体の製造方法において、

前記スラリーは、当該スラリーに擬塑性を付与するための擬塑性付与剤を含み、せん断速度が 1 s e c^{-1} 以下にて粘度が 5000 c P 以上で、せん断速度が 20 s e c^{-1} 以上にて粘度が 1000 c P 以下に調製されたことを特徴とする、

粉末成形体の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の、粉末成形体の製造方法であって、

前記スラリーは、

前記成形原料の添加量を 100 重量部とした場合に、前記擬塑性付与剤を 1 重量部以上 3 重量部未満含むことを特徴とする、

粉末成形体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の、粉末成形体の製造方法であって、

前記スラリーは、

せん断速度が 1 s e c^{-1} 以下にて粘度が 20000 c P 以上に調製されたことを特徴とする、

粉末成形体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の、粉末成形体の製造方法であって、

前記スラリーは、

前記成形原料の添加量を 100 重量部とした場合に、前記擬塑性付与剤を 2 重量部以上 3 重量部未満含むことを特徴とする、

粉末成形体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～請求項 4 のうちのいずれか 1 項に記載の、粉末成形体の製造方法であって、

前記乾燥固化工程にて、ウレタン反応によって前記有機バインダとしてのウレタン樹脂を生成させることを特徴とする、

粉末成形体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ～請求項 5 のうちのいずれか 1 項に記載の、粉末成形体の製造方法であって、

前記成形原料は、

第一の成形原料と、

前記第一の成形原料とは異なる第二の成形原料と、

を含むことを特徴とする、

粉末成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉末状の成形原料を含有するスラリーを用いて粉末成形体を製造する方法、及びかかるスラリーを用いて成形された粉末成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

この種の製造方法として、様々なものが知られている。このうち、従来広く用いられてきたものは、原料粉末と有機バインダと分散媒とを含むスラリーを用いて射出成形やシート成形等の周知の方法により一次成形体（焼成直前の最終的な粉末成形体である後述の「グリーン体」よりも、少なくとも一段階前の成形体）を得て、この一次成形体を乾燥固化させることで焼成前の粉末成形体（以下、「グリーン体」と称することがある。）を得る、というものである（例えば、特開平 $8-238613$ 号公報等参照。）。かかるグリーン体がその後焼成されることで、所望の成形体が製造される。

【0003】

このような従来周知の製造方法においては、複雑な形状の成形が困難であったり、乾燥固化の際にグリーン体に比較的大きな収縮が生じたりするという問題があった。なお、この収縮を、以下、「乾燥収縮」と称する。かかる乾燥収縮は、主として、分散媒の揮発に伴って有機バインダ分子間の距離が縮まることに起因するものである。比較的大きな乾燥収縮が生じるとき、その収縮の度合い（以下、「乾燥収縮率」と称する。）にも当然大きな「ばらつき」が生じる。グリーン体における乾燥収縮率やその「ばらつき」が大きいと、その後焼成により得られた最終成形体の寸法精度が低下してしまう。

【0004】

これらの課題を解決すべく、本出願人は、いわゆる「ゲルキャスト法」を用いた粉末成形体（グリーン体）の製造方法を既に提案した（例えば、特開平 $11-48222$ 号公報

10

20

30

40

50

、特開平11-302302号公報、特開2001-335371号公報、国際公開第2009/104703号、特開2010-241129号公報、等参照。)。ここで、国際公開第2009/104703号に開示された製造方法は、以下の通りのものである：

(1) 原料粉末と、イソシアネートと、ポリオールと、ウレタン反応触媒と、分散媒と、分散助剤と、を含む、スラリーを作製する。(2) このスラリーを任意の方法により成形する。(3) 得られたスラリー成形体を乾燥固化させる。

【0005】

かかる製造方法においては、スラリー成形体の乾燥固化の際に、未反応のイソシアネート及びポリオールによる化学反応(ウレタン反応)により有機バイндаとしてのウレタン樹脂が生成することで、スラリーがゲル化(固化)する。

10

【0006】

このゲルキャスト法によれば、流動性が高いゲル化前の状態のスラリーを用いて注型することで複雑形状品の成形が容易に行われつつ、注型後のゲル化によって離型後のハンドリングに耐える充分な強度のグリーン体が得られる。さらに、このゲル化の進行に伴って、隣接するウレタン樹脂の分子間において、同分子中にそれぞれ生成されているウレタン基($-O-CO-NH-$)同士を連結するように架橋が発生する。この架橋により、ウレタン樹脂の分子間で強固なネットワークが形成される。この結果、分散媒の揮発が進行しても、ウレタン樹脂の分子間の距離が縮まり難くなり、以て乾燥収縮率が小さくなる。

【発明の概要】

【0007】

20

しかしながら、上述のゲルキャスト法においては、離型やその後のハンドリングに耐える程度に達するまでゲル化が進行するための時間(硬化時間)が必要である。このため、従来のゲルキャスト法においても、硬化時間の間に、スラリー内の成分同士の比重差による(具体的には比重の大きな成分が沈降することによる)組成偏析が生じることがあり得る。かかる組成偏析が生じると、成形体の特性の劣化やばらつきの要因となる。特に、原料粉末が複数種類である場合(例えば異なるセラミック粉末や同じセラミック粉末でも粒径が異なる粉末が原料粉末として用いられる場合)に、上述の組成偏析が顕著に生じる。

【0008】

本発明は、かかる課題を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、いわゆるゲルキャスト法における、スラリー内の成分同士の比重差に起因する組成偏析の発生を可及的に抑制することで、良好な特性の粉末成形体(グリーン体)を製造することにある。

30

【0009】

本発明の粉末成形体は、粉末状の成形原料(例えば、セラミック粉末、金属粉末、セラミックの原料となる遷移金属化合物粉末、又はこれらの混合粉末)と、これを分散させるための分散媒と、前記成形原料を前記分散媒中に均一に分散させるための分散助剤と、化学反応によって有機バイнда(合成樹脂バイнда)を生成させるためのバイнда前駆体と、前記化学反応を進行させるための反応進行剤と、を含むスラリーを用いて成形されたものである。ここで、前記分散媒は、非反応性(前記バイнда前駆体における前記化学反応に直接関与しない)のものであって、前記分散助剤やバイнда前駆体や前記反応進行剤の溶媒としても機能し得るものである。

40

【0010】

なお、前記化学反応には、重合反応、架橋反応、等が含まれ得る。よって、前記反応進行剤としては、触媒あるいは重合開始剤が用いられ得る。前記化学反応がウレタン反応を含む場合、前記バイнда前駆体はウレタン反応により前記有機バイндаとしてのウレタン樹脂を生成するもの(ウレタン前駆体：例えばポリオール及びイソシアネート)であって、前記反応進行剤はウレタン反応触媒である。ここで、イソシアネートとは、イソシアネート基($-N=C=O$)を有する化合物である。また、ポリオール(多価アルコール)とは、アルコール性ヒドロキシル基($-OH$)を複数有する化合物(アミノ基等の他の官能基を有しているものも含む)である。ウレタン反応とは、アルコール性ヒドロキシル基と

50

イソシアネート基との重付加反応である。

【0011】

本発明の粉末成形体の製造方法は、

前記成形原料と、前記分散媒と、前記分散助剤と、前記バインダ前駆体と、前記反応進行剤と、を含む前記スラリーを調製する、スラリー調製工程と、

調製された前記スラリーを所定形状に成形することで一次粉末成形体を得る、成形工程と、

前記一次粉末成形体にて、前記化学反応を進行させて前記スラリーを固化させるとともに前記一次粉末成形体から前記分散媒を揮発除去する、乾燥固化工程（固化にはゲル化と硬化とが含まれる）と、

を含むものである。なお、前記成形原料は、第一の成形原料と、この第一の成形原料とは異なる第二の成形原料と、を含むものであってもよい。

【0012】

本発明の粉末成形体は、前記成形原料と、前記分散媒と、前記分散助剤と、前記バインダ前駆体と、前記反応進行剤と、を含むスラリーを用いて成形されたものである。

【0013】

本発明の特徴は、前記スラリーに、当該スラリーに擬塑性を付与するための擬塑性付与剤が添加されていることにある。ここで、「擬塑性」とは、スラリーに低いせん断速度が付与されている場合には粘度は高くなり、せん断速度が高くなると粘度が急激に低くなる性質である（特開平10-130076号公報参照）。

【0014】

前記成形工程に供される前記スラリー中には、前記バインダ前駆体から前記化学反応によって既に生じた前記有機バインダが含まれていてもよい。すなわち、前記乾燥固化工程に先立って、部分的に前記バインダ前駆体から前記有機バインダが生じていてもよい。また、前記乾燥固化工程は、主として前記化学反応を進行させて前記スラリーを固化させる固化工程と、主として前記分散媒を揮発除去する乾燥工程と、に二分されていてもよい。この場合、前記固化工程と前記乾燥工程との間に、固化した前記一次粉末成形体を型（金型等）から取り出す離型工程が含まれていてもよい。かかる離型工程によって取り出された前記一次粉末成形体（前記固化工程によって固化している）中に残留した、前記分散媒は、続く乾燥工程にて揮発除去される。

【0015】

また、前記乾燥固化工程は、前記一次粉末成形体を加熱する工程であってもよい。かかる加熱工程の一部は、前記成形工程中に行われてもよい。すなわち、前記成形工程にて用いられる型の中あるいは成形機において、前記一次粉末成形体が加熱されてもよい。

【0016】

本発明においては、前記乾燥固化工程により、前記スラリーを用いて成形された前記一次粉末成形体にて、前記反応進行剤の作用で前記バインダ前駆体から前記有機バインダが生成されて前記スラリーがゲル化（固化）するとともに、前記分散媒が揮発除去される。なお、この乾燥固化工程にて、ポリオールとイソシアネートとのウレタン反応によって前記有機バインダとしてのウレタン樹脂が生成されてもよい。

【0017】

本発明においては、ゲルキャスト法に用いられる複合スラリー（有機成分、及び／又は、複数種の前記成形原料が含まれているスラリー）に擬塑性を付与することで、成形時は高いせん断速度の影響でスラリーが成形に適した低粘度となる一方、成形後の静置時はせん断速度が低いために高粘度となる。よって、本発明によれば、良好な成形性を保持しつつ、スラリー内の成分同士の比重差による組成偏析を良好に抑制することができる。

【0018】

ここで、良好な成形性を保持するという観点からは、成形時のスラリー粘度が1000 cP以下であることが好適である。但し、成形時のスラリー粘度が低すぎると、スラリーのハンドリングが困難になる（スラリーの分散安定性が損なわれたり、注型時に型からス

10

20

30

40

50

ラリーが漏出したりする、等)等の問題が生じることがある。一方、組成偏析を良好に抑制するという観点からは、静置時の粘度が5000 cP以上であることが好適である(より好ましくは20000 cP以上)。

【0019】

したがって、前記スラリーは、
せん断速度が 1 sec^{-1} 以下(静置時)にて粘度が5000 cP以上で、
せん断速度が 20 sec^{-1} 以上(成形時)にて粘度が1000 cP以下
に調製されていることが好適である。この場合、具体的には、前記成形原料の添加量を100重量部とした場合に、前記擬塑性付与剤が1重量部以上3重量部未満添加される。

【0020】

また、前記スラリーは、
せん断速度が 1 sec^{-1} 以下にて粘度が20000 cP以上で、
せん断速度が 20 sec^{-1} 以上にて粘度が1000 cP以下
に調製されていることがさらに好適である。この場合、具体的には、前記成形原料の添加量を100重量部とした場合に、前記擬塑性付与剤が2重量部以上3重量部未満添加される。

【0021】

以上のように、本発明によれば、いわゆるゲルキャスト法における、スラリー内の成分同士の比重差に起因する組成偏析の発生を可及的に抑制することで、良好な特性の粉末成形体(グリーン体)を製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本実施形態の製造方法の一例を示す概略図である。

【図2A】図1に示されているスラリーの概略構成を示す断面図である。

【図2B】図2Aに示されているスラリーの成分であるバインダ前駆体から、有機バインダとしてのウレタン樹脂が生成される化学反応の概略を示す図である。

【図3】図1に示されている実施形態の製造方法の一変形例を示す概略図である。

【図4】図1に示されている実施形態の製造方法の他の変形例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の好適な実施形態を、実施例及び比較例を用いつつ説明する。なお、以下の実施形態に関する記載は、法令で要求されている明細書の記載要件(記述要件・実施可能要件)を満たすために、本発明の具体化の単なる一例を、可能な範囲で具体的に記述しているものにすぎない。

【0024】

よって、後述するように、本発明が、以下に説明する実施形態や実施例の具体的構成に何ら限定されるものではないことは、全く当然である。本実施形態や実施例に対して施され得る各種の変更の例示(変形例:modification)は、当該実施形態の説明中に挿入されると、一貫した実施形態の説明の理解が妨げられるので、主として末尾にまとめて記載されている。

【0025】

<製造方法の概要>

図1は、本実施形態の製造方法の一例を示す概略図である。図2Aは、図1に示されているスラリーSの概略構成を示す断面図である。図1及び図2Aを参照すると、本実施形態においては、以下の手順に従って、粉末成形体(セラミックグリーン体)PCが製造される。

【0026】

(工程1:スラリー調製工程)

粉末状のセラミック原料1(図2Aに示されているように2種以上のセラミック原料1a, 1b…が含まれることがあり得る)と、バインダ前駆体であるイソシアネート2a及

10

20

30

40

50

びポリオール 2 b と、触媒 3 と、分散媒 4 と、を少なくとも含むスラリー S を調製する。セラミック原料 1 は、分散媒 4 中に分散される。イソシアネート 2 a 及びポリオール 2 b、並びに触媒 3 は、分散媒 4 に溶解される。このとき、セラミック原料 1 (1 a, 1 b) を分散媒 4 中に安定的かつ均一に分散させるために、分散助剤 5 が添加される。

【0027】

さらに、本実施形態においては、スラリー S には、成形時（せん断速度が高い時）に成形に適した低粘度となる一方、成形後の静置時（せん断速度が低い時）に高粘度となるように、擬塑性付与剤 6（「レオロジーコントロール剤」とも称され得る。）が添加されている。具体的には、擬塑性付与剤 6 は、せん断速度が 20 sec^{-1} 以上にてスラリー S の粘度が 1000 cP 以下であり、且つせん断速度が 1 sec^{-1} 以下にてスラリー S の粘度が 5000 cP 以上（より好ましくは 20000 cP 以上）となるように添加されている（擬塑性付与剤 6 の種類や添加量の具体例については後述する）。

10

【0028】

（工程 2：成形工程）

工程 1 にて調製されたスラリー S を、周知の成形法により任意の形状に成形することで、一次粉末成形体 PC1 を得る（図 1 における (ii) 参照）。このとき、スラリー S は、成形時に加えられるせん断速度によって、複雑な形状の成形にも適した良好な流動性を示す。よって、一次粉末成形体 PC1 の成形が良好に行われる。

【0029】

（工程 3：乾燥固化工程）

20

上述の成形法により得られた一次粉末成形体 PC1 を、常温にて放置する（図 1 における (iii) 参照）。これにより、イソシアネート 2 a とポリオール 2 b との化学反応（ウレタン反応：図 2 B 参照）が進行して、有機バインダとしてのウレタン樹脂 2 が生じ、一次粉末成形体 PC1 を構成するスラリー S が固化（ゲル化）する。このとき、一次粉末成形体 PC1 を構成するスラリー S は、ゲル化開始時点にて、静置時であるために高粘度を示す。よって、ゲル化中のセラミック原料 1 の沈降が、良好に抑制され得る。特に、2 種以上のセラミック原料 1 a, 1 b … が含まれている場合に、相互の比重の違いによる偏析が、良好に抑制され得る。

【0030】

その後、成型型から離型し、乾燥機にて所定時間加熱した（図 1 における (iv) 参照）。これにより、分散媒 4 が揮発除去される。このようにして一次粉末成形体 PC1 が加熱されて乾燥固化されることで、セラミック原料 1 (1 a, 1 b) とウレタン樹脂 2 と触媒 3 と分散助剤 5 と擬塑性付与剤 6 とが含まれる粉末成形体 PC が得られる。なお、粉末成形体 PC 中の有機成分（ウレタン樹脂 2 や触媒 3 や分散助剤 5 や擬塑性付与剤 6 等）は、その後の焼結時において分解・飛散等することで除去される。

30

【0031】

以下、各工程について、より詳細に説明する。

【0032】

（工程 1 の詳細）

本発明の「成形原料」に相当するセラミック原料 1 (1 a, 1 b) としては、酸化物系セラミックが使用されてもよいし、非酸化物系セラミックが使用されてもよい。例えば、焼成により所望組成のセラミックを構成するための金属化合物粉末 (ZrO_2 、 Al_2O_3 、 NiO 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SnO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 PZT 、 SiC 、 TiC 、 Si_3N_4 、 TiN 、等) が用いられ得る。セラミック原料 1 (1 a, 1 b) の粒子径については、スラリー S を調製可能（すなわち分散媒 4 中に安定的に分散可能）な限りにおいて、特に限定はない。

40

【0033】

イソシアネート 2 a としては、イソシアネート基を官能基として有する物質であれば、特に限定はない（図中に例示されているような、イソシアネート基を複数有するポリイソ

50

シアネートが、特に好適に用いられ得る。)。具体的には、例えば、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、あるいは、これらの変性体、等が用いられ得る。なお、分子内にイソシアネート基以外の反応性官能基を有するものも、用いることができる。

【0034】

ポリオール 2 b としては、複数のアルコール性ヒドロキシル基を官能基として有する物質であれば、特に限定はない。例えば、エチレングリコール (EG)、ポリエチレングリコール (PEG)、プロピレングリコール (PG)、ポリプロピレングリコール (PPG)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG)、ポリヘキサメチレングリコール (PHMG)、ポリビニルブチラール (PVB)、等が用いられ得る。

10

【0035】

触媒 3 としては、ウレタン反応を促進させる物質であれば、特に限定はない。例えば、トリエチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、等が用いられ得る。

【0036】

分散媒 4 としては、イソシアネート 2 a、ポリオール 2 b、触媒 3、及び分散助剤 5 を溶解するものであって、分子量が 150 以上 (より好適には 160 以上) のものであれば、特に限定はない。例えば、エステル (グルタル酸ジメチル、トリアセチン、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、等)、等が用いられ得る。特に、多塩基酸エステル (グルタル酸ジメチル等)、多価アルコールの酸エステル (トリアセチン等)、等の、2 以上のエステル結合を有するものが、好適である。

20

【0037】

分散助剤 5 としては、例えば、ポリカルボン酸系共重合体、ポリカルボン酸塩、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、リン酸エステル塩系共重合体、スルホン酸塩系共重合体、3級アミンを有するポリウレタンポリエステル系共重合体、等が用いられ得る。特に、ポリカルボン酸系共重合体、ポリカルボン酸塩、等が好適である。この分散助剤 5 を添加することで、成形前のスラリー S を、低粘度とし、且つ高い流動性を有するものとすることができる。

【0038】

擬塑性付与剤 6 は、周知であり且つすでに多くが市販されていて、例えば、変性ポリアクリル系、変性ウレア系、ポリアマイド系、等の各種のものから、分散媒 4 の種類等に応じて適宜選択して用いられ得る。具体例としては、擬塑性付与剤 6 として、サンノブコ株式会社製「SNシクナー 630」、「SNシクナー 634」、「SNシクナー 636」、「SNシクナー 641」、及び「SNシクナー 4050」、ビッケミー社製「BYK-410」、「BYK-425」、及び「BYK-430」、等を、擬塑性付与剤 6 として用いることが可能である。

30

【0039】

(工程 2 の詳細)

図 1 における (ii) には、代表例として、スラリー S を金型 D における上型 D1 と下型 D2 との間に設けられたキャビティ内に注入する工程が示されている。この工程によって得られる一次粉末成形体 PC1 には、少なくとも、セラミック原料 1 (1a, 1b)、イソシアネート 2 a、ポリオール 2 b、触媒 3、分散媒 4、分散助剤 5、及び擬塑性付与剤 6 が含まれているが、イソシアネート 2 a 及びポリオール 2 b の一部が反応することで生じたウレタン樹脂 2 が含まれている可能性もある。すなわち、工程 1 及び／又は工程 2 の間に、ウレタン反応が部分的に進行していることがあり得る。

40

【0040】

(工程 3 の詳細)

ゲル化の進行に伴って、隣接するウレタン樹脂 2 の分子間において、同分子中にそれぞれ生成されているウレタン基 ($-O-CO-NH-$) 同士を連結するように架橋が発生す

50

る。この架橋により、ウレタン樹脂 2 の分子間で強固なネットワークが形成される。この結果、一次粉末成形体 P C 1 中に残存する分散媒 4 の加熱による揮発が進行しても、ウレタン樹脂 2 の分子間距離の収縮の発生が、可及的に抑制される。これにより、工程 3 によって一次粉末成形体 P C 1 から粉末成形体 P C を得る際の、乾燥収縮率及びそのばらつきを、可及的に抑制することができる。

【0041】

なお、図 1 に示されているように、かかる工程 3（乾燥固化工程）は、主として化学反応を進行させてスラリーをゲル化（固化）させるゲル化工程（図中（iii）参照）と、主として分散媒を揮発除去する乾燥工程（図中（iv）参照）と、に二分することが可能である。この場合、ゲル化工程は、一次粉末成形体 P C 1 を金型 D から取り出す前に行われる。また、ゲル化工程と乾燥工程との間に、ゲル化して金型 D から取り出されても形状が安定化した一次粉末成形体 P C 1 を金型 D から取り出す離型工程が行われる。そして、かかる離型工程によって取り出された一次粉末成形体 P C 1 中に残留した分散媒は、続く乾燥工程にて揮発除去される。

10

【0042】

<具体例>

次に、上述の製造方法の一具体例について、その評価結果とともに説明する。

【0043】

N i O と Y₂ O₃ の混合粉末（N i O と Y₂ O₃ のモル比は 2 : 1）100 重量部と、分散助剤としてのポリカルボン酸系共重合体 3 重量部と、分散媒としてのトリアセチン及び有機二塩基酸エステルの混合物（混合比が 1 : 9）28 重量部とを、ボールミルで 14 時間混合した。次に、この一次混合液に対して、擬塑性付与剤としてのビッケミー社製「B Y K - 4 3 0」を所定量（後述）添加して混合することで、二次混合液を得た。この二次混合液に対して、ウレタン前駆体 5 重量部と、触媒 0.2 重量部とを添加し、さらに混合、真空脱泡することで、擬塑性を有するセラミックスラリーを調製した。なお、ウレタン前駆体（バインダ前駆体）として、イソシアネート及びポリオールを用いた。イソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた。ポリオールとしては、エチレングリコール（E G）を用いた。

20

【0044】

このセラミックスラリーを用いて、上述の注型法により、100×100 mm の正方形で厚さ 2 mm の一次粉末成形体を作製した。成形後、その一次粉末成形体を常温で 2 時間放置し、成形型から離型後、乾燥機にて、加熱により 80℃で 12 時間に亘って十分に乾燥固化することで、セラミックグリーン成形体を得た。

30

【0045】

表 1 は、擬塑性付与剤の添加量（セラミック混合粉末 100 重量部に対する重量比：％表示）と組成偏析量とせん断速度 1 s e c⁻¹ 時及び 20 s e c⁻¹ 時における粘度との関係についての実験結果を示すものである。すなわち、表中、「擬塑性付与剤添加量 [重量 %]」が「0.5」である場合、擬塑性付与剤の添加量が 0.5 重量部であることを意味する。また、「組成偏析量 [重量 %]」は、上述のセラミックグリーン成形体を焼成した後、焼成体の表裏面を研磨加工し、研磨加工後の焼成体の表裏それぞれの元素組成を蛍光 X 線により分析し、その表裏の差から算出したものである。

40

【0046】

【表 1】

擬塑性付与剤 添加量[重量%]	0	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
組成偏析量 [重量%]	1.36	1.16	1.03	0.63	0.13	0.12
粘度[cP] (せん断速度:1sec ⁻¹ 時)	1500	2300	3100	5000	20200	38100
粘度[cP] (せん断速度:20sec ⁻¹ 時)	600	600	700	800	1000	2700

10

【0047】

表1の結果から明らかなように、擬塑性付与剤の添加量が増加するにしたがって、組成偏析が抑制されることが確認できた。特に、添加量が1.0以上の場合に、組成偏析が非常に良好に抑制された。すなわち、添加量が「0.5」以下である場合に比べて、添加量が「1.0」である場合に組成偏析量がほぼ半減し、添加量が「2.0」である場合に組成偏析量が1割程度となるという、極めて良好な結果が得られた。なお、添加量が「1.0」である場合の、せん断速度20sec⁻¹における粘度は800cP（粘度測定はBROOKFIELD社製粘度計 製品名DV-III+を用いて行った）であり、せん断速度1sec⁻¹における粘度は5000cPであった。また、添加量が「2.0」である場合の、せん断速度20sec⁻¹における粘度は1000cPであり、せん断速度1sec⁻¹における粘度は、20200cPであった。

20

【0048】

但し、添加量が「3.0」である場合、せん断速度20sec⁻¹における粘度が高くなった（2700cP）。この場合、注型圧力が高くなるため、均一に連続的な注型が困難となる。その結果、成形体表面に波形状が発生してしまい、平滑な成形体を得ることが難しくなる。

30

【0049】

<変形例の例示列举>

なお、上述の実施形態や具体例は、上述した通り、出願人が取り敢えず本願の出願時点において最良であると考えた本発明の具現化の一例を単に示したものにすぎないのであって、本発明はもとより上述の実施形態や具体例によって何ら限定されるべきものではない。よって、上述の実施形態や具体例に対して、本発明の本質的部分を変更しない範囲内において、種々の変形が施され得ることは、当然である。

40

【0050】

以下、変形例について幾つか例示する。以下の変形例の説明において、上述の実施形態における各構成要素と同様の構成・機能を有する構成要素については、本変形例においても同一の名称及び同一の符号が付されているものとする。そして、当該構成要素の説明については、上述の実施形態における説明が、矛盾しない範囲で適宜援用され得るものとする。

【0051】

もっとも、変形例として、下記のものに限定されるものではないことは、いうまでもない。本発明を、上述の実施形態や下記変形例の記載に基づいて限定解釈することは、（特に先願主義の下で出願を急ぐ）出願人の利益を不当に害する反面、模倣者を不当に利するも

50

のであって、許されない。

【0052】

また、上述の実施形態の構成、及び下記の各変形例に記載された構成の全部又は一部が、技術的に矛盾しない範囲において、適宜複合して適用され得ることも、いうまでもない。

【0053】

ウレタン前駆体は、上述の具体例に何ら限定されない。例えば、ポリオールには、イソシアネート基と反応し得る他の官能基（カルボキシル基、アミノ基、等）が導入されていてもよい。あるいは、ポリオールに代えて、又はこれとともに、上述のカルボキシル基やアミノ基等を有する物質（これにはアルコール性ヒドロキシル基が1つ含まれていてもよい）が用いられ得る。また、成形前のウレタン反応の進行を抑制するために、スラリー中にブロック剤が添加されたり、ウレタン前駆体（例えばイソシアネート）にブロック作用が付与されたりしてもよい。

10

【0054】

本発明は、図2Aに示されているように2種以上のセラミック原料1a, 1b…が含まれている場合に限定されない。すなわち、セラミック原料1が一種類しか含まれていない場合であっても、本発明によれば、当該セラミック原料1と有機成分との間の比重差による偏析が可及的に抑制され得る。有機バインダも、ウレタン樹脂に限定されない。また、有機バインダを生成させる化学反応として、周知の他の反応（例えばラジカル重合等）も好適に用いられ得る。

20

【0055】

工程3（乾燥固化工程）は、上述の具体例のように、その一部が工程2とほぼ同時に行われてもよいし、そのすべてが工程2とほぼ同時に行われてもよい。あるいは、工程2と工程3とは、別々に（すなわち互いにオーバーラップしないように）行われてもよい。

【0056】

工程3は、加熱によって固化と乾燥とを一度に行う工程であってもよい。あるいは、工程3は、加熱を行わずに常温で行われてもよい。すなわち、有機バインダを生成させるための化学反応は、反応進行剤（反応促進剤）と、加熱以外のエネルギー付与と、によって進行（促進）されるようになっていてもよい。

【0057】

図3は、図1に示されている実施形態の製造方法の一変形例を示す概略図である。図3における(iii)に示されているように、本変形例においては、金型D内にて一次粉末成形体PC1を加熱することで、ゲル化をより速く進行させることが可能になる。

30

【0058】

図4は、図1に示されている実施形態の製造方法の他の変形例を示す概略図である。図4における(ii)に示されているように、本変形例においては、工程2（成形工程）は、スラリーSをドクターブレード法によって薄膜状に成形する工程である。

【0059】

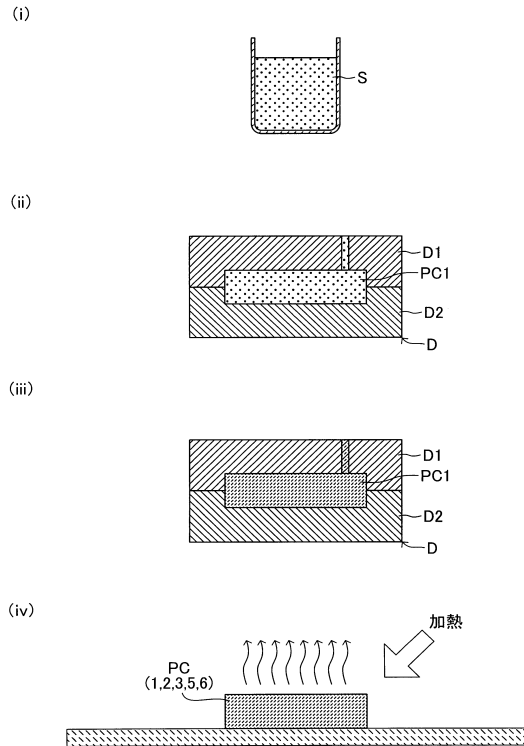
その他、特段に言及されていない変形例についても、本発明の本質的部分を変更しない範囲内において、本発明の技術的範囲に含まれることは当然である。

40

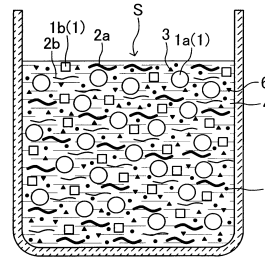
【0060】

また、本発明の課題を解決するための手段を構成する各要素における、作用・機能的に表現されている要素は、上述の実施形態や変形例にて開示されている具体的構造の他、当該作用・機能を実現可能ないかなる構造をも含む。さらに、本明細書にて引用した先行出願や各公報の内容（明細書及び図面を含む）は、本明細書の一部を構成するものとして適宜援用され得る。

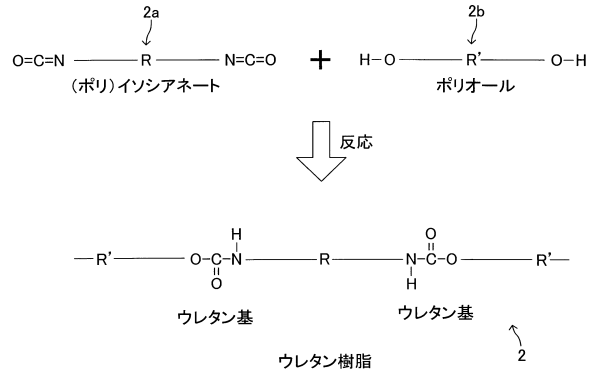
【図 1】



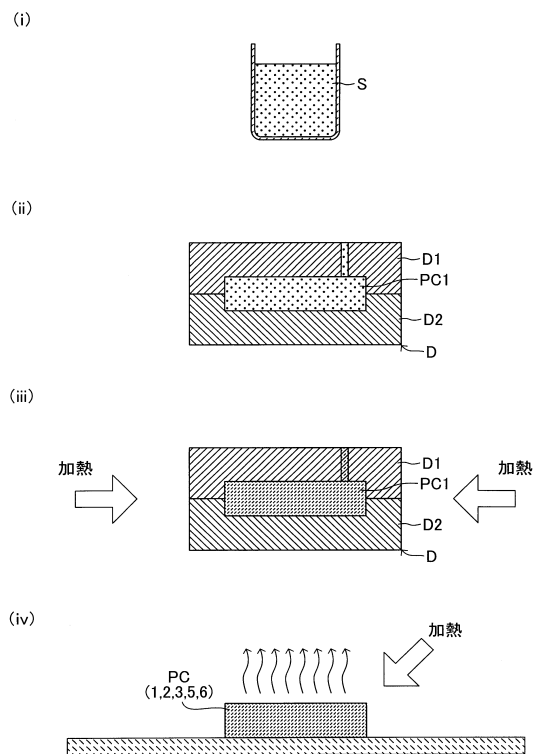
【図 2 A】



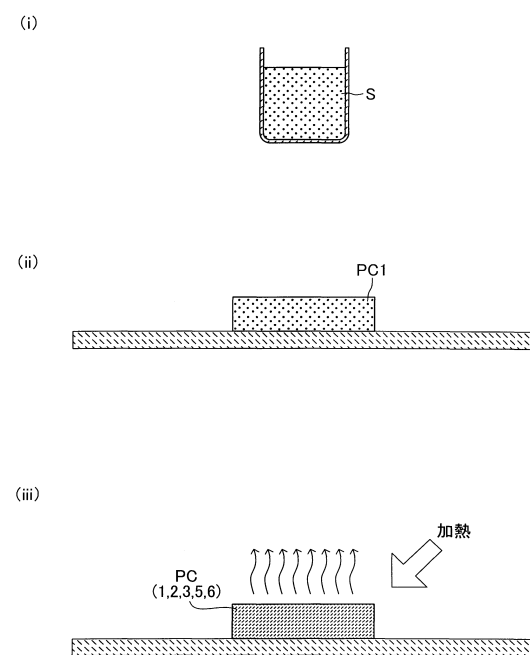
【図 2 B】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-130076 (JP, A)
特開平11-048222 (JP, A)
特開2005-193573 (JP, A)
特開2003-147495 (JP, A)
特開平07-186116 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B28B 1/00～ 5/12
B28B 11/00～19/00
C04B 35/622