

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4445495号  
(P4445495)

(45) 発行日 平成22年4月7日(2010.4.7)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 2/18 (2006.01)

C O 8 F 2/18

C O 4 B 38/06 (2006.01)

C O 4 B 38/06

D

B O 1 J 13/14 (2006.01)

C O 4 B 38/06

E

B O 1 D 39/00 (2006.01)

C O 4 B 38/06

G

B O 1 D 39/20 (2006.01)

B O 1 J 13/02

B

請求項の数 2 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-222576 (P2006-222576)

(22) 出願日 平成18年8月17日(2006.8.17)

(62) 分割の表示 特願2002-287592 (P2002-287592)  
の分割

原出願日 平成14年9月30日(2002.9.30)

(65) 公開番号 特開2006-336021 (P2006-336021A)

(43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)

審査請求日 平成18年8月31日(2006.8.31)

(73) 特許権者 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(74) 代理人 110000914

特許業務法人 安富国際特許事務所

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男

(74) 代理人 100119529

弁理士 諸田 勝保

(72) 発明者 大村 貴宏

山口県周南市開成町4560 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 豊川 卓也

滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質中空ポリマー粒子、多孔質中空ポリマー粒子の製造方法、多孔質セラミックフィルタおよび多孔質セラミックフィルタの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多官能モノマーを含む重合用モノマー成分100重量部を重合用モノマーとは反応しない有機溶剤1~400重量部と混合した重合用モノマー溶液を、分散安定剤を含む極性溶媒に懸濁せしめた後、重合用モノマー成分を重合させて、有機溶剤を内包するポリマー粒子を得て、得られたポリマー粒子中の有機溶剤を除去する多孔質中空ポリマー粒子の製造方法であって、

混合される重合用モノマー成分と有機溶剤の溶解度パラメータ(S P 値)の差は $1.5 MP a^{0.5}$ 未満であり、

混合される重合用モノマー成分とS P 値の差が $1.0 MP a^{0.5}$ 未満の時は、重合用モノマー成分に占める多官能モノマーの割合が5重量%以上、50重量%以下であり、 $1.0 MP a^{0.5}$ 以上 $1.5 MP a^{0.5}$ 未満の時は、重合用モノマー成分に占める多官能モノマーの割合が20重量%以上、40重量%以下であることを特徴とする多孔質中空ポリマー粒子の製造方法。

【請求項2】

分散安定剤が部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドンの少なくとも一つである請求項1に記載の多孔質中空ポリマー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、中空ポリマー粒子、該中空ポリマー粒子の製造方法、中空ポリマー粒子を用いて得られる多孔質セラミックフィルタおよび多孔質セラミックフィルタの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、多孔質のセラミックフィルタとして、コーゼライトあるいは炭化ケイ素からなるハニカム構造体の隔壁を多孔質構造と為して、そのような隔壁を通過せしめることにより、ガス等の流体に対してフィルタ機能を持たせた多孔質ハニカムフィルタが種々提案され、例えばディーゼル車から排出される排ガスの微粒子捕集用フィルタ（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）として実用されている。

10

【0003】

このような多孔質ハニカムフィルタにおいては、多孔質の平均細孔径（以下細孔径と呼ぶ）および気孔率がフィルタの性能を決定する非常に重要な因子であり、特にディーゼルパーティキュレートフィルタの如き多孔質セラミックフィルタにあっては、微粒子の捕集効率、圧損、捕集時間の関係から、細孔径が大きく、気孔率の大きいフィルタが望まれている。

【0004】

従来、細孔径の制御は、フィルタの原料となるセラミック組成物中の骨材粒子径を適宜選択することにより行われてきたが、骨材粒子に制限があるため原料コストや生産性の面で問題がある。

20

そこで、特許文献1には骨材粒子の種類に影響されずに、細孔径の制御する方法としてはセラミック組成物に有機高分子を添加する方法などが提案されている。

【0005】

一方、気孔率を向上させるためにはグラファイト粒子などを造孔剤としてセラミック組成物中に添加する方法が一般的である。

しかしながら、気孔率をさらに向上させようとして、造孔剤を多量に使用すると、焼成時間が延長して工数増となると共に、造孔剤の燃焼熱の増加によりフィルタに歪みがかかり、フィルタにクラックが生じるという問題を生ずる。

【0006】

すなわち、セラミックフィルタにおいては低熱膨張化、耐熱衝撃性の向上が重要である。そこで、燃焼熱を押さえるために、発明者らは造孔剤として中空のポリマー粒子を使用することに着想したが、既存の中空ポリマー粒子では造孔剤としては小さすぎる、また発泡による中空ポリマー粒子では粒子強度が不足してセラミック組成物を混合するとき、あるいは成形するときに、機械的剪断力により粒子が破壊されるという問題を生じ、造孔剤として機能するために適切な粒径および強度を有する中空ポリマー粒子は存在しなかった。

30

【0007】

中空ポリマー粒子の製造方法としては、例えば特許文献2には、親水性モノマー、架橋性モノマーおよび油性物質が一定の割合で共存する分散液を懸濁重合または乳化重合を実施することにより、該油性物質を内孔中に含有するポリマー粒子を得た後、油性物質を除去して中空ポリマー粒子を得る方法が開示されている。

40

しかし、この方法においては、重合分散剤の量を調節し、造孔剤として適当な平均粒径が15  $\mu\text{m}$ 以上の中空ポリマー粒子を得ようとしても、粒子の凝集を招き、所望する粒子を得ることは困難であった。

【0008】

また、特許文献3に開示されているような、ブタンやペンタンといった揮発性物質を封入したマイクロカプセルを加熱し、揮発性物質をガス化膨張させることにより得られる発泡粒子の場合、シェルポリマー層の厚みが非常に薄いものとなり、強度的に満足するものは得られない。

従って、上記セラミック組成物に造孔剤として高充填使用可能な、中空率が高くて燃焼発熱が低く、より高い強度および適度な粒径を有する中空ポリマー粒子が要望されていた。

50

【特許文献1】特開2000-288325号公報

【特許文献2】特公平5-40770号公報

【特許文献3】特開平9-19635号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする課題は以上に述べたように、造孔剤として有効に使用できる一定値以上の強度および適度な粒子径を有する中空ポリマー粒子、その製造方法と、この中空ポリマー粒子を用いて製造される高性能な多孔質セラミックフィルタおよびその製造方法とを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決することを目的として、本発明者らはそれら各種の問題点に関し十分に満足できるような中空ポリマー粒子およびその製造方法について鋭意検討を重ねてきた結果、高い中空率にて一定値以上の強度および適度な粒子径を有する中空ポリマー粒子得ることができ、上記中空ポリマー粒子の骨格となるポリマーを製造する工程で、それほど親水性が強くないモノマーを使用すると、中空ポリマー粒子の内部モルホロジーは単一空孔とはならず、複数孔を有するハニカム状を呈すること、造孔剤として該中空ポリマー粒子とセラミック組成物との混合物からなる賦形物を焼成すればより性能が改善された多孔質セラミックフィルタが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

20

【0011】

すなわち、本発明における請求項1に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子（以下、「請求項1の中空ポリマー粒子」と記す）は、平均粒径が $15\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下、10%圧縮強度が $5.0\text{MPa}$ 以上で、内部に中空部を有する構成とした。

【0012】

本発明における請求項2に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子（以下、「請求項2の中空ポリマー粒子」と記す）は、平均粒径が $15\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、燃焼熱量測定装置を用いて測定された燃焼熱量が $20\text{kJ}/\text{cm}^3$ 以下で内部に中空部を有する構成とした。

【0013】

本発明における請求項3に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子（以下、「請求項3の中空ポリマー粒子」と記す）は、請求項1または請求項2の中空ポリマー粒子において、中空部の体積の割合が50体積%以上であるようにした。

30

【0014】

本発明における請求項4に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子（以下、「請求項4の中空ポリマー粒子」と記す）は、請求項1～3の中空ポリマー粒子において、複数の一次粒子が集合した球状の二次粒子であって、粒子内部に複数の中空部を有するようにした。

【0015】

本発明における請求項5に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子の製造方法（以下、「請求項5の中空ポリマー粒子の製造方法」と記す）は、請求項1～請求項4のいずれかの中空ポリマー粒子を製造するにあたり、多官能モノマーを含む重合用モノマー成分100重量部を重合用モノマーとは反応しない有機溶剤1～400重量部と混合した重合用モノマー溶液を、分散安定剤を含む極性溶媒に懸濁せしめた後、重合用モノマー成分を重合させて、有機溶剤を内包するポリマー粒子を得て、得られたポリマー粒子中の有機溶剤を除去する多孔質中空ポリマー粒子の製造方法であって、混合される重合用モノマー成分と有機溶剤の溶解度パラメータ（SP値）の差が $1.0\text{MPa}^{0.5}$ 未満の時は、重合用モノマー成分に占める多官能モノマーの割合が少なくとも5重量%以上とし、 $1.0$ 以上 $1.5\text{MPa}^{0.5}$ 未満の時は、重合用モノマー成分に占める多官能モノマーの割合が少なくとも20重量%以上となるようにした。

40

【0016】

50

本発明における請求項 6 に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子の製造方法（以下、「請求項 6 の中空ポリマー粒子の製造方法」と記す）は、請求項 5 の中空ポリマー粒子の製造方法において、分散安定剤が部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドンの少なくとも一つを使用するようにした。

【 0 0 1 7 】

本発明における請求項 7 に記載の発明にかかる多孔質セラミックフィルタ（以下、「請求項 8 のフィルタ」と記す）は、少なくとも請求項 1 ～ 請求項 4 のいずれかに記載の中空ポリマー粒子が、セラミック組成物中に分散混合された混合物からなる賦形物が、焼成されて得られる構成とした。

【 0 0 1 8 】

本発明における請求項 8 に記載の発明にかかる多孔質セラミックフィルタ（以下、「請求項 8 のフィルタ」と記す）は、セラミック組成物としてコーゼライト化組成物を用いるようにした。

本発明における請求項 9 に記載の発明にかかる多孔質セラミックフィルタ（以下、「請求項 9 のフィルタ」と記す）は、セラミック組成物として炭化ケイ素組成物を用いるようにした。

【 0 0 1 9 】

本発明における請求項 1 0 に記載の発明にかかる多孔質セラミックフィルタ（以下、「請求項 1 0 のフィルタの製造方法」と記す）は、少なくとも請求項 1 ～ 請求項 4 のいずれかに記載の中空ポリマー粒子と、セラミック組成物とを混合混練する混練工程と、混練工程で得られたセラミック組成物中に分散混合された混合物を得ようとするフィルタ形状に賦形する賦形工程と、賦形工程でえられた賦形物を焼成する焼成工程を備えている構成とした。

【 0 0 2 0 】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明の中空ポリマー粒子は、平均粒径が 1 5 以上 5 0 0  $\mu\text{m}$  以下、1 0 % 圧縮強度が 5 . 0 M P a 以上に限定される。平均粒径が 1 5  $\mu\text{m}$  より小さいと、造孔剤として用いた場合得られる多孔質セラミック成形体は、その細孔径が小さくなり、フィルタとして用いたとき、圧力損失が増大して捕集時間が短くなる。一方、平均粒径が 5 0 0  $\mu\text{m}$  より大きいと、造孔剤として用いた場合、得られる多孔質セラミック成形体は、細孔径が大きくなり過ぎて、フィルタとして用いたとき圧力損失は減少するが捕集効率は低下する。

【 0 0 2 1 】

一方、1 0 % 圧縮強度が 5 . 0 M P a 未満である場合、セラミック組成物と混合し、所定の成形体に賦形する段階で、機械的剪断力により中空ポリマー粒子が破壊する恐れがある。

【 0 0 2 2 】

本発明の中空ポリマー粒子をディーゼルパーティキュレートフィルタ等の多孔質セラミックフィルタの造孔剤に用いる場合、平均粒径を 1 5  $\mu\text{m}$  以上 3 0 0  $\mu\text{m}$  以下、燃焼熱量測定装置を用いて測定された燃焼熱量が 2 0 k J / c m <sup>3</sup> 以下とすることがさらに好ましい。燃焼熱量が 2 0 k J / c m <sup>3</sup> を超えるとフィルタにクラックが入る可能性がある。

また、上記のとおり燃焼熱量を抑えるために、本発明の中空ポリマー粒子は、中空部の割合が 5 0 体積 % 以上であることが好ましい。

本発明の中空ポリマー粒子は中空部の割合が高くとも高強度で粒子が破壊しにくい。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の中空ポリマー粒子は、内部に中空部を複数個有する内部モルホロジーを呈することが好ましい。上記のような内部モルホロジーを呈することによって中空部と中空部とを粒子内部で仕切る厚いポリマー隔壁がピラーの働きをして十分な圧縮強度を確保できるためである。よって、安定した圧縮強度の中空ポリマー粒子を歩留りよく得ることができる。

【 0 0 2 4 】

本発明の中空ポリマー粒子は、吸湿板、吸音板等の多孔質セラミック成形体の製造時の造孔剤としても用いることができる。なかでも、特に製造過程で粒子に強い圧縮が加わるセラミックフィルタを製造する際の造孔剤として好適である。

【0025】

本発明の中空ポリマー粒子を製造方法は、重合過程において粒子径の制御が容易で、有効な中空部を内包する粒子を形成しやすい。

【0026】

請求項5の中空ポリマー粒子の製造方法において、重合用モノマー成分と有機溶剤のSP値の差を $2.0 \text{ MPa}^{0.5}$ 未満とし、重合用モノマー成分に占める多官能モノマーの割合を5重量%することが本発明の特徴である。重合用モノマーと有機溶剤のSP値を近づけることで、重合中にポリマー成分と有機溶剤が相分離することが抑制され、粒子内部に緻密な複数の中空部を有する中空ポリマー粒子を得ることができる。また、球状の粒子構造を重合後も保持するためには、5重量%以上の架橋性多官能性モノマーを使用することが必要である。多官能性モノマーが少ないと、SP値の差が大きいときには粒子が異形化し、SP値の差が小さいときには粒子内部の中空部が収縮する問題が生じる。従って所定の中空度及び強度を発現するための組成として、混合される重合用モノマー成分と有機溶剤の溶解度パラメータ(SP値)の差が $1.0 \text{ MPa}^{0.5}$ 未満の時は、重合用モノマー成分に占める多官能モノマーの割合が少なくとも5重量%以上とし、 $1.0$ 以上 $1.5 \text{ MPa}^{0.5}$ 未満の時は、重合用モノマー成分に占める多官能モノマーの割合が少なくとも20重量%以上となるように制御する必要がある。

【0027】

重合用モノマーを構成する単官能性モノマーとしては、特に限定されないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、クミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の極性基含有(メタ)アクリル系モノマー、スチレン、*n*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン等の芳香族ビニルモノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー、ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、エチレン、プロピレン等が挙げられ、これらは単独または2種類以上を組み合わせ用いることができる。

この中で焼成時にすすや灰分を生じにくい性質からアクリル系モノマーの使用が好ましく、より好ましくは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸が挙げられる。

【0028】

上記重合用モノマー成分を構成する多官能性モノマーは、粒子の収縮を抑制し、耐圧縮強度を改善する目的で添加され、特に種類は限定されないが、例えば、以下に示すようなジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、ジアリル化合物、トリアリル化合物、ビニル化合物が挙げられ、これらは単独または2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0029】

ジ(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

トリ(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエ

リスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0030】

ジもしくはトリアリル化合物としては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

ジビニル化合物としては、ジビニルベンゼン、ブタジエンが挙げられる。

【0031】

上記非重合性有機溶剤は、重合用モノマー溶液とのSP値の差が $1.5 \text{ MPa}^{0.5}$ 未満となり、且つ重合系の媒体である水等の極性溶媒と相溶しないものから適宜選択され、特に種類は限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等が挙げられる。

非重合性有機溶剤の添加量は、少なすぎると粒子の空隙率が低くなり、多すぎると空隙率が大きくなりすぎて粒子の強度が低下するため、重合用モノマー成分100重量部に対して1重量部以上400重量部以下の割合で添加されることが好ましく、さらに好ましくは10重量部以上200重量部以下である。

【0032】

また、本発明の中空ポリマー粒子の製造方法においては、上記モノマー溶液を極性溶媒中で懸濁重合する際に、分散安定剤として、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドンの少なくとも一つを添加することが特徴である。

上記水溶性高分子系分散安定剤を使用することにより、粒子のセラミックに対する混和性が改良され、セラミック組成物の混合・成形時において粒子が破壊されにくくなる。

【0033】

水溶性高分子系分散安定剤の使用量は、多すぎても少なすぎても重合用モノマー溶液の油滴の安定性が十分でなく、重合中に粒子凝集が発生するため、重合用モノマー溶液100重量部に対して0.1重量部以上20重量部以下の割合で使用されるのが好ましく、より好ましくは0.3重量部以上5重量部以下である。

【0034】

上記懸濁重合に用いられる極性溶媒は、上記重合用モノマー溶液と非相溶である必要があり、特に種類は限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられ、扱いが容易なことから水を使用することが好ましい。

【0035】

上記懸濁重合に用いられる重合開始剤は、上記重合用モノマー溶液と相溶する油性のフリーラジカルを発生する化合物、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジブチルパーオキシジカーボネート、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカノエート等の有機系過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤、レドックス開始剤等が挙げられる。

【0036】

上記懸濁重合においては、重合用モノマー溶液の油滴以外の場所で重合が生じることによる新粒子の発生を抑制するために、極性溶媒に無機塩や水溶性重合禁止剤が添加されても良い。無機塩は極性溶媒中に溶解して、極性溶媒に対する重合用モノマー成分の溶解度を低下させ、極性溶媒での重合を抑制する働きがあり、例えば、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。また、水溶性重合禁止剤はやはり極性溶媒での重合を抑制する目的で添加され、例えば、亜硫酸ナトリウム、塩化銅、塩化鉄、塩化チタン、ヒドロキノンなどが挙げられる。

【0037】

本発明の中空ポリマー粒子の製造方法の好ましい例としては、油性重合開始剤を用いる場合には、攪拌機、温度計などを備えた容器に極性溶媒として例えば水、水溶性高分子分

10

20

30

40

50

散安定剤および必要に応じて補助安定剤、pH調整剤、水溶性重合禁止剤などを添加し、重合用モノマー成分または非重合性有機溶剤、あるいはそれらの混合した重合用モノマー溶液に開始剤を予め溶解しておき、これらを初期仕込物に添加し、開始剤が実質的に作用しない温度において所定時間撹拌した後、開始剤が作用する温度以上に昇温するか還元剤を添加し、所定時間撹拌を続けて重合を完結させるという方法をとることができる。重合用モノマー成分および非重合性有機溶剤はそのまま初期仕込物に添加しても良いが、予め分散媒中に微分散したものを添加することが好ましい。あるいはそのまま初期仕込物に添加し、機械的撹拌力の作用により系内で微分散することが好ましい。

【0038】

重合用モノマー成分および非重合性有機溶剤を予め分散媒中に微分散する方法の例としては、ホモキサー、バイオキサーなどの機械的分散機あるいは超音波ホモジナイザーなどを用いる方法がある。

10

重合の結果得られる中空ポリマー粒子の粒子径は分散媒中に微分散された重合用モノマー溶液の油滴径に依存するため、分散安定剤の種類や量、あるいは機械的分散機の撹拌力により容易にコントロールできる。

【0039】

本発明の方法における反応系の温度設定は、用いる重合用モノマー成分の組成や分子量、開始剤の種類および量などによって異なるが、通常は30以上100以下の範囲で行なわれる。

重合を実施する際あるいは実施した後に各種の添加剤を用いることはなんら差し支えない。このような添加剤としては、pH調整剤、老化防止剤、酸化防止剤、防腐剤などが挙げられる。

20

【0040】

また、重合が実質的に完結した状態においては、ポリマー粒子の中空部（内孔）には用いた非重合性有機溶剤が内包された状態で残存している。

この内包された溶剤は必要に応じて、得られたポリマー粒子の分散液にスチームあるいは窒素や空気などの気体を吹き込むという方法、系を減圧条件下におく方法などにより除去することができる。さらに本発明の製造方法により得られた中空ポリマー粒子は乾燥させ、粉体として用途に供することもできる。

【0041】

30

本発明の多孔質セラミックフィルタは、混合された中空ポリマー粒子を焼失させるようにセラミック組成物を焼成されることにより得られる。なお、セラミック組成物はコーゼライト組成物であっても炭化ケイ素組成物であってもよい。

【0042】

コーゼライト組成物は、 $\text{SiO}_2$ が42重量%以上56重量%以下、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が30重量%以上45重量%以下、 $\text{MgO}$ が12重量%以上16重量%以下の配合組成のものを意味し、コーゼライト組成物の調製に際し、そのセラミック原料は特に限定されないが、例えば、タルクや焼タルクなどのタルク粉末成分、非晶質シリカにて代表されるシリカ粉末、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム等を配合して調製することができる。

40

【0043】

また、炭化ケイ素組成物も同様に、炭化ケイ素粉末に無機質結合材としてタルクや焼タルクなどのタルク粉末成分、非晶質シリカにて代表されるシリカ粉末、カオリン、仮焼カオリン、酸化硼素、アルミナ、水酸化アルミニウム等適宜を配合して、炭化ケイ素粉末を主成分とするセラミック組成物が調製される。

【0044】

本発明の多孔質セラミックフィルタを製造するに際し、上記セラミック組成物と中空ポリマー粒子との混合物中、中空ポリマー粒子の添加量は、特に限定されないが、少なすぎると増孔効果が見られず、多すぎると焼成後のセラミック成形体の強度が低下するため、混合物中10重量%以上90重量%以下の割合が好ましい。

50

## 【 0 0 4 5 】

請求項 10 のフィルタの製造方法において、混合物の賦形方法としては、特に限定されないが、例えば、得ようとする賦形物の断面形状をした柱状をした連続賦形物を押出成形法で賦形し、この連続賦形物を賦形物寸法に切断する方法、プレス成形法で賦形する方法等が挙げられる。

なお、セラミック組成物には、従来と同様に可塑剤や粘結剤等が加えられて可塑化される。

## 【 0 0 4 6 】

上記のようにして賦形された賦形物は、通常、乾燥されたのち、焼成される。焼成温度は、セラミック組成物の組成によっても異なり、コーゼライト組成物を用いる場合は、1 3 8 0 以上 1 4 4 0 以下が好ましく、炭化ケイ素組成物を用いる場合は、1 6 0 0 以上 2 2 0 0 以下が好ましい。

10

## 【発明の効果】

## 【 0 0 4 7 】

以上のように、本発明の中空ポリマー粒子は、多孔質セラミックフィルタを製造するためにセラミック組成物に添加される造孔材用中空ポリマー粒子として特に好適である。本発明の中空ポリマー粒子を用いて焼成すれば、気孔率が高いセラミック多孔体を得ることができる。

## 【 0 0 4 8 】

そして、本発明の中空ポリマー粒子は、高強度でありながらも焼成時の燃焼発熱が低く抑えることができるので、特に耐熱性を要求されるディーゼルパティキュレートフィルタの製造に用いられる造孔剤として好適である。

20

## 【 0 0 4 9 】

本発明の中空ポリマー粒子の製造方法は、上記本発明の中空ポリマー粒子を効率よく得ることができる。すなわち、高い中空度を保ちながら、内部モルホロジーをコントロールして、粒子の高強度化を図ることができる。

## 【 0 0 5 0 】

本発明の多孔質セラミックフィルタは、セラミック組成物と造孔剤として本発明の中空ポリマー粒子との混合物からなる賦形物を焼成するようにしたので、得られる多孔質セラミックフィルタは、気孔率の向上と低熱膨張化、耐熱衝撃性の向上がなされ、フィルタ高捕集効率を維持しつつ、圧力損失の上昇を抑制し、捕集時間の効果的な延長が可能なフィルタとなる。すなわち、従来の造孔剤である有機粒子を同重量の中空ポリマー粒子に置き換えることによって、造孔剤が占める体積は増大し、気孔率の向上を図ることができる。また、同体積の中空ポリマー粒子で置き換えた場合、焼成時における粒子の燃焼熱は減少し、セラミック成形品にかかる歪みが小さくなるため、低熱膨張化が図られ耐熱衝撃性は向上する。また、焼成時間を短縮できるので焼成にかかる燃料費の削減および生産性が向上し、結果としてフィルタの製造コストを削減できる。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 5 1 】

以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

40

## 【 0 0 5 2 】

( 実施例 1 ~ 3 、 比較例 1 ~ 3 )

表 1 に示した配合組成に基づいて、下記の手順で中空ポリマー粒子を得た。

重合用モノマー成分 ( 単官能モノマー、多官能性モノマー ) 、有機溶剤、開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル ( 表 1 では「 A I B N 」と記す ) を混合・攪拌し、重合用モノマー溶液を調製した。ついで極性溶媒としてのイオン交換水 ( 全使用量の 5 0 重量 % ) および水溶性高分子水溶液を添加、ホモジナイザーにて攪拌し、懸濁液を調製した。一方、攪拌機、ジャケット、還流冷却器、および温度計を備えた 2 0 リットルの重合器に、残りのイオン交換水、水溶性重合禁止剤としての亜硫酸ナトリウムを入れて、攪拌を開始し

50

た。重合器内を減圧して容器内の脱酸素をおこなった後、窒素により圧力を大気圧まで戻して、内部を窒素雰囲気とした後、上記懸濁液を重合槽に一括投入したのち、重合槽を60℃まで昇温し重合を開始した。4時間で重合を終了し、その後1時間の熟成期間をおいた後、重合槽を室温まで冷却した。スラリーをセントルにて脱水し、その後真空乾燥により有機増剤を除去し中空ポリマー粒子を得た。

【0053】

(実施例4)

分散剤として無機系分散安定剤を表1に示す配合組成で用いた以外は実施例1と同様に中空ポリマー粒子を製造した。

【0054】

10

(比較例4)

表1に示すように松本油脂製薬社製熱膨張性マイクロカプセルF-85Dを170℃で1分間加熱して中空ポリマー粒子を製造した。

【0055】

上記実施例1～4で得られた中空ポリマー粒子および比較例1～4で得られたポリマー粒子についてそれぞれ粒子内部モルホロジー、平均粒径、空隙率、10%圧縮強度を調べその結果を併せて表1に示した。

なお、平均粒径、内部モルホロジー、空隙率、10%圧縮強度は、以下のようにして評価した。

【0056】

20

〔平均粒径〕

堀場製作所社製レーザー回折粒度分布計LA-910にて体積平均粒径を測定した。粉末の任意の場所から3カ所サンプリングし、その平均値を用いた。

【0057】

〔内部モルホロジー観察〕

粒子の赤道断面を薄膜にカットし、透過型電子顕微鏡にて内部モルホロジーを観察した。

【0058】

〔空隙率〕

アムコ社性ポロシメーター2000にて測定した。封入水銀圧力は2000 kg/cm<sup>2</sup>であった。任意の場所から0.5 g サンプリングしたサンプルを評価に用いた。

30

【0059】

〔10%圧縮強度〕

島津製作所社製微小圧縮試験機MCTM-500にて、粒子の10%圧縮強度を測定した。

【0060】

〔燃焼熱量〕

吉田製作所製熱量測定装置にて、単位重量あたりの燃焼熱量を測定し、粒子の真比重で除した値を用いた。粒子の真比重はミラージュ社製比重計MD-200Sで計測した。

【0061】

【表 1】

|            |          | 実施例 1              | 実施例 2              | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4                      |     |
|------------|----------|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|-----|
| 重合組成       | 単官能性モノマー | 重量部                | 28                 | 21    | 15    | 28    | 35    | 56    | F-85D<br>加熱<br>170℃<br>1分間 |     |
|            | IBM      | 重量部                | 12                 | 9     |       | 12    | 14    | 24    |                            |     |
|            | 多官能性モノマー | 重量部                | 10                 | 20    | 15    | 10    | 1     | 20    |                            |     |
|            |          | 重量部                |                    |       |       | 50    |       |       |                            |     |
|            | 有機溶剤     | 重量部                |                    | 50    |       |       |       |       |                            |     |
|            |          | 重量部                | 50                 |       | 35    |       | 50    |       |                            |     |
|            |          | 重量部                |                    |       | 35    |       |       |       |                            |     |
|            | 開始剤      | 重量部                | 0.25               | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  |                            |     |
|            |          | 重量部                | 10                 |       | 10    | 10    | 10    | 10    |                            |     |
|            | 分散剤      | 重量部                |                    | 5     |       |       |       |       |                            |     |
|            |          | 重量部                |                    |       |       | 40    |       |       |                            |     |
|            |          | 重量部                |                    |       |       | 20    |       |       |                            |     |
|            | 添加剤      | 重量部                | 0.05               | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  |                            |     |
|            |          | 重量部                |                    |       |       | 0.2   |       |       |                            |     |
|            | 水        | 重量部                | 290                | 295   | 290   | 240   | 290   | 290   |                            | 290 |
|            | 評価       | モノマーと有機溶剤のSP値の差    | MPa <sup>0.5</sup> | 0.4   | 1.2   | 0.6   | 0.4   | 1.6   |                            | 0.4 |
| 平均粒径       |          | μm                 | 37.6               | 40.9  | 38.2  | 36.9  | 28.4  | 32.7  | 44.7                       |     |
| 粒子内部モルホロジー |          | —                  | 多孔                 | 多孔    | 多孔    | 多孔    | 非球状   | 無孔    | 無孔                         |     |
| 空隙率        |          | %                  | 53.2               | 51.8  | 72.6  | 51.5  | 2.8   | 4.5   | 1.1                        |     |
| 10%圧縮強度    |          | MPa                | 7.9                | 8.3   | 6.7   | 9.8   | 3.5   | 14.5  | 34.5                       |     |
| 燃焼熱量       |          | kJ/cm <sup>3</sup> | 14.4               | 14.0  | 9.2   | 14.3  | 21.8  | 24.5  | 27                         |     |

脚注)

メチルメタクリレート

メタクリル酸

イソブチルメタクリレート

トリメチロールプロパントリアクリレート

ジ・ペンタエリスイトールヘキサグリレート

部分ケン化ポリ酢酸ビニル20重量%水溶液

ヒドロキシプロピルセルロース5重量%水溶液

塩酸は35重量%水溶液

40

【 0 0 6 2 】

表 1 から本発明の製造方法によれば、内部に多くの中空部を備えている強度的に優れ、大粒径の空隙率も高い中空ポリマー粒子が得られることがわかる。また、比較例 1 のように、 $SP$  値の差が  $1.5 \text{ MPa}^{0.5}$  より大きいと、粒子が稲モミ状に異形化し中空率も低下した。また、比較例 2 のように、 $SP$  値の差が小さくても多官能性モノマーの使用量が

少ないと、粒子が収縮し中空率が低下することがわかる。

#### 【0063】

(実施例5～7、比較例5～7)

下記および表2の組成に基づいて、多孔質セラミックフィルタを作成した。

タルク40重量%、カオリン20重量%、アルミナ18重量%、水酸化アルミニウム12重量%、シリカ10重量%からなるセラミック組成物と実施例1～4、比較例3～4で得られた粒子を表2の組成割合で混合した混合物100重量部に対し、メチルセルローズ4.0重量部及び添加水を加え、混練し、押出成形可能な坯土とした。次いで、それぞれのバッチの坯土を、公知の押出成形法により、リブ厚：430 $\mu$ m、セル数：16個/cm<sup>2</sup>を有する直径：118mm、高さ：152mmの円筒形ハニカム構造体を成形した。そして、それぞれのバッチによるハニカム構造体を乾燥した後、昇温速度40 / h、最高温度1410、保持時間6時間にて焼成して多孔質セラミックフィルタを得た。

#### 【0064】

(実施例8～10、比較例8～10)

下記および表3の組成に基づいて、多孔質セラミックフィルタを作成した。

SiC90重量%、酸化硼素5重量%、カオリン2重量%、アルミナ3重量%からなるセラミック組成物と実施例1～4、比較例3～4で得られた粒子を表2の組成割合で混合した混合物100重量部に対し、メチルセルローズ15重量部及び添加水を加え、混練し、押出成形可能な坯土とした。次いで、それぞれのバッチの坯土を、公知の押出成形法により、リブ厚：430 $\mu$ m、セル数：16個/cm<sup>2</sup>を有する直径：118mm、高さ：152mmの円筒形ハニカム構造体を成形した。そして、それぞれのバッチによるハニカム構造体を乾燥した後、昇温速度40 / h、500にて1時間脱脂工程を行い、さらに不活性ガス雰囲気下2100、保持時間2時間にて焼成した。

#### 【0065】

実施例5～10および比較例5～10で得られた多孔質セラミックフィルタのひずみ割れについて目視にて調べ、その結果を気孔率と共に表2及び表3に示した。なお、気孔率は以下のようにして評価した。

#### 【0066】

〔気孔率〕

アムコ社製ポロシメーター2000にて測定した。封入水銀圧力は2000kg/cm<sup>2</sup>であった。サンプルはフィルタをそのまま使用した。

#### 【0067】

##### 【表2】

| 組成  | 造孔剤       | 種類    | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 |
|-----|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|
|     |           |       | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例3 | 比較例4 |
|     |           | (重量%) | 30   | 30   | 15   | 30   | 30   | 10   |
|     | コーゼライト組成物 | (重量%) | 70   | 70   | 85   | 70   | 70   | 90   |
| 物性  | ひずみ割れ     |       | 無し   | 無し   | 無し   | 無し   | 無し   | 有り   |
| 気孔率 |           | (%)   | 63   | 64   | 65   | 59   | 57   | 51   |

#### 【0068】

##### 【表3】

| 組成  | 造孔剤      | 種類    | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 比較例8 | 比較例9 | 比較例10 |
|-----|----------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
|     |          |       | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3  | 実施例4 | 比較例3 | 比較例4  |
|     |          | (重量%) | 50   | 50   | 30    | 50   | 50   | 10    |
|     | 炭化ケイ素組成物 | (重量%) | 50   | 50   | 70    | 50   | 50   | 90    |
| 物性  | ひずみ割れ    |       | 無し   | 無し   | 無し    | 無し   | 無し   | 有り    |
| 気孔率 |          | (%)   | 74   | 74   | 76    | 68   | 67   | 61    |

#### 【0069】

表2及び表3から本発明の製造方法で得られた中空ポリマー粒子を造孔剤として用いて多孔質セラミックフィルタを製造するようにすれば、中実粒子や発泡粒子を用いた場合に比べ、歪みの少ない耐熱衝撃性に優れ、気孔率の高い多孔質セラミックフィルタを得られ

ることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明によれば、造孔剤として有効に使用できる一定値以上の強度および適度な粒子径を有する中空ポリマー粒子、その製造方法と、この中空ポリマー粒子を用いて製造される高性能な多孔質セラミックフィルタおよびその製造方法を提供することができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 0 1 D 39/00 B  
B 0 1 D 39/20 D

(72)発明者 前中 寛  
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

審査官 船岡 嘉彦

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 6 5 5 2 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 F 2 / 1 8  
B 0 1 D 3 9 / 0 0  
B 0 1 D 3 9 / 2 0  
B 0 1 J 1 3 / 1 4  
C 0 4 B 3 8 / 0 6