

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4782282号
(P4782282)

(45) 発行日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日(2011.7.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/632 (2006.01)
B 2 8 B 3/20 (2006.01)C O 4 B 35/00 1 O 8
B 2 8 B 3/20 K

請求項の数 26 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-553383 (P2000-553383)
 (86) (22) 出願日 平成11年6月2日(1999.6.2)
 (65) 公表番号 特表2002-517375 (P2002-517375A)
 (43) 公表日 平成14年6月18日(2002.6.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/012209
 (87) 国際公開番号 W01999/064371
 (87) 国際公開日 平成11年12月16日(1999.12.16)
 審査請求日 平成18年5月19日(2006.5.19)
 (31) 優先権主張番号 60/088,342
 (32) 優先日 平成10年6月6日(1998.6.6)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント 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 ビール, ダグラス エム
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 70 ペインテッド ポスト オーヴァー
 ブルック ロード 39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカムセラミック体用の結合剤系およびそのハニカム体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミック体に使用する結合剤系において、

(i) 結合剤成分、(ii) 該結合剤成分のための溶剤、(iii) 界面活性剤成分、および(iv) 少なくとも前記結合剤成分および溶剤に対して非溶剤であり、該結合剤成分を含有するとき前記溶剤よりも低い粘度を示す成分を含み、該非溶剤成分(iv)が、220から400 までの間の90%回収蒸留温度を有する、ポリアルファオレフィン、軽鉱物油および線状アルファオレフィンからなる群より選択される低分子量油を含むことを特徴とする結合剤系。

【請求項 2】

前記低分子量油が、220から320 までの間の90%回収蒸留温度を示すことを特徴とする請求項 1 記載の結合剤系。

10

【請求項 3】

前記低分子量油が、220から280 までの間の90%回収蒸留温度を示すことを特徴とする請求項 1 記載の結合剤系。

【請求項 4】

100部の無機物に加えるものとして、重量部で表して、15から30部の低分子量油、0.5から10部の界面活性剤成分、2から20部の結合剤成分、および50から75部の溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の結合剤系。

【請求項 5】

重量部で表して、5から10部の低分子量油、1から5部の界面活性剤成分、5から15部の結

20

合剤成分、および60から70部の溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の結合剤系。

【請求項 6】

前記結合剤成分が、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セルロースエーテルを含み、前記非溶剤成分がポリアルファオレフィンであり、前記界面活性剤成分が、ステアリン酸、アンモニウムラウリルスルフェート、ラウリン酸、オレイン酸、パルミチン酸およびそれらの組合せからなる群より選択され、前記溶剤が水であることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の結合剤系。

【請求項 7】

無機粉末成分および結合剤系を含む成形可能な粉末バッチであって、該無機粉末成分が焼結可能な無機粒状材料からなり、

前記結合剤系が、(i)結合剤成分、(ii)該結合剤成分のための溶剤、(iii)界面活性剤成分、および(iv)少なくとも前記結合剤成分および溶剤に対して非溶剤であり、該結合剤成分を含有するときに前記溶剤よりも低い粘度を示す成分を含み、該非溶剤成分(iv)が、220から400 までの間の90%回収蒸留温度を有する、ポリアルファオレフィン、軽鉱物油および線状アルファオレフィンからなる群より選択される低分子量油を含むことを特徴とする成形可能な粉末バッチ。

【請求項 8】

前記低分子量油が、220から320 までの間の90%回収蒸留温度を示すことを特徴とする請求項 7 記載の成形可能な粉末バッチ。

【請求項 9】

前記低分子量油が、220から280 までの間の90%回収蒸留温度を示すことを特徴とする請求項 7 記載の成形可能な粉末バッチ。

【請求項 10】

100重量部の無機粉末成分、2から50重量部の非溶剤成分、0.2から10重量部の界面活性剤成分、2から10重量部の結合剤成分、および6から50重量部の溶剤を含むことを特徴とする請求項 7 から 9 いずれか 1 項記載の成形可能な粉末バッチ。

【請求項 11】

100重量部の無機粉末成分、5から10重量部の非溶剤成分、0.2から2重量部の界面活性剤成分、2.5から5重量部の結合剤成分、および8から25重量部の溶剤を含むことを特徴とする請求項 7 から 9 いずれか 1 項記載の成形可能な粉末バッチ。

【請求項 12】

前記結合剤成分が、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セルロースエーテルを含み、前記非溶剤成分がポリアルファオレフィンであり、前記界面活性剤成分が、ステアリン酸、アンモニウムラウリルスルフェート、ラウリン酸、オレイン酸、パルミチン酸およびそれらの組合せからなる群より選択され、前記溶剤が水であることを特徴とする請求項 7 から 11 いずれか 1 項記載の成形可能な粉末バッチ。

【請求項 13】

可塑化粉末混合物を調製し、成形する方法において、

(a)焼結可能な無機粒状材料からなる無機粉末成分と、(b)(i)結合剤成分、(ii)該結合剤成分のための溶剤、(iii)界面活性剤成分、および(iv)少なくとも前記結合剤成分および溶剤に対して非溶剤であり、該結合剤成分を含有するときに前記溶剤よりも低い粘度を示す成分であって、220から400 までの間の90%回収蒸留温度を有する、ポリアルファオレフィン、軽鉱物油および線状アルファオレフィンからなる群より選択される低分子量油を含む非溶剤成分を含む結合剤系と、を含む成分を配合し、

前記配合した成分を混合し、可塑化して、可塑化混合物を調製し、

該可塑化混合物を成形して、未焼成体を形成する、

各工程を含むことを特徴とする方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 4】

前記低分子量油が、220から320 までの間の90%回収蒸留温度を示すことを特徴とする請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 5】

前記低分子量油が、220から280 までの間の90%回収蒸留温度を示すことを特徴とする請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 6】

前記混合および可塑化する工程が、前記無機粉末成分、前記界面活性剤成分および前記結合剤成分を混合して、均質なドライブレンド混合物を調製し、この得られたドライブレンド混合物に前記溶剤を加えて、中間の可塑化混合物を調製し、その後、該中間の可塑化混合物に前記非溶剤成分を加えて、前記可塑化混合物を調製する各工程を含むことを特徴とする請求項 1 3 から 1 5 いずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 1 7】

前記可塑化混合物が、100重量部の無機粉末成分、2から50重量部の非溶剤成分、0.2から10重量部の界面活性剤成分、2から10重量部の結合剤成分、および6から50重量部の溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 3 から 1 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 8】

前記可塑化混合物が、100重量部の無機粉末成分、5から10重量部の非溶剤成分、0.2から2重量部の界面活性剤成分、2.5から5重量部の結合剤成分、および8から25重量部の溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 3 から 1 6 いずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 1 9】

前記成形する工程が、前記可塑化混合物をして二軸スクリー押出機を、次いで、ダイを通過せしめ、未焼成ハニカム構造体を形成することにより行われることを特徴とする請求項 1 3 から 1 8 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 0】

セラミックを製造するための組成物を調製し、成形し、得られた調製され成形された未焼成体を焼成する各工程を含む、セラミック製品を製造する方法において、

前記セラミックを製造するための組成物が、

(a)焼結可能な無機粒状材料からなる無機粉末成分と、

(b)(i)結合剤、(ii)該結合剤のための溶剤、(iii)界面活性剤、および(iv)少なくとも前記結合剤および溶剤に対して非溶剤であり、該結合剤を含有するときに前記溶剤よりも低い粘度を示す成分であって、220から400 までの間の90%回収蒸留温度を有する、ポリアルファオレフィン、軽鉱物油および線状アルファオレフィンからなる群より選択される低分子量油を含む非溶剤成分を含む結合剤系と、を含むことを特徴とする方法。

30

【請求項 2 1】

前記低分子量油が、220から320 までの間の90%回収蒸留温度を示すことを特徴とする請求項 2 0 記載の方法。

【請求項 2 2】

前記低分子量油が、220から280 までの間の90%回収蒸留温度を示すことを特徴とする請求項 2 0 記載の方法。

40

【請求項 2 3】

前記調製する工程が、前記無機粉末成分、前記界面活性剤および前記結合剤を混合して、均質なドライブレンド混合物を調製し、この得られたドライブレンド混合物に前記溶剤を加えて、中間の可塑化混合物を調製し、その後、該中間の可塑化混合物に前記非溶剤成分を加えて、可塑化混合物を調製する各工程を含む混合および可塑化を含むことを特徴とする請求項 2 0 から 2 2 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 4】

前記可塑化混合物が、100重量部の無機粉末成分、2から50重量部の非溶剤成分、0.2から10重量部の界面活性剤、2から10重量部の結合剤、および6から50重量部の溶剤を含むこ

50

とを特徴とする請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 2 5】

前記可塑化混合物が、100重量部の無機粉末成分、5から10重量部の非溶剤成分、0.2から2重量部の界面活性剤、2.5から5重量部の結合剤、および8から25重量部の溶剤を含むことを特徴とする請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 2 6】

前記成形する工程が、前記可塑化混合物をして二軸スクリー押出機を、次いで、ダイを通過せしめ、未焼成ハニカム構造体を形成することにより行われることを特徴とする請求項 2 3 から 2 5 いずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は、概して、セラミックまたはセラミック体の形成の分野に使用するための結合剤系およびそのような結合剤系を用いたセラミックまたはセラミックハニカム体の製造方法に関する。本発明は、特に、低分子量の油ベースの非溶剤を含有する結合剤系およびセラミックハニカム体の製造方法への該結合剤系の使用に関する。

【0002】

2. 関連技術の議論

粉末材料から、例えば、粒状セラミック材料から製品を製造するのに有用な結合剤および結合剤系は、多数の必要条件を満たさなければならない。例えば、その結合剤および結合剤系は、結合剤中にセラミック材料を比較的高充填量で含む流動性分散体が提供されるようにセラミック材料と相溶性がなければならない。加えて、結合剤中のセラミック粉末の分散体を成型することにより製造される「未焼成」プリフォームは、それを取り扱えるようなほどよい強度を有するべきである。結合剤の望ましい「燃えきり」または除去のためには、結合剤は、成型されたセラミック部材の歪みまたは破損を起こさずにその部材から除去可能であるべきである。さらに、結合剤を含まないプリフォームは、少なくとも最小レベルの強度を有するが、欠陥のない固結が容易に達成できるほど十分に結合剤残留物を含まないべきである。

20

【0003】

これらの必要条件を満たす結合剤の配合は複雑であり、多数の異なる結合剤配合物が従来技術において開示されてきた。最近、セルロースエーテル結合剤が、様々な形状の製品、すなわち、ハニカム基体の形成への使用に好まれてきた。混合物は、緊密にブレンドされていて均質であり、その結果、サイズと形状における良好な保全性、並びに均一な物理的特性を有する未焼成物体が得られる。結合剤に加えて、これらの粉末混合物は、一般的に、例えば、界面活性剤、潤滑剤、および湿潤性を向上させ、それによって、均一なバッチを製造するための加工助剤として機能する分散剤を含む、ある有機添加剤を含む。

30

【0004】

最近、壁がより薄く、セル密度がより高いセルラ構造体、複雑な形状の製品、および前面積の大きい製品の需要が増加してきた。現在の結合剤技術、すなわち、セルロースエーテル結合剤を用いて製造された、壁が薄く複雑な形状の製品は、「未焼成」プリフォームの強度が低いために、形状を歪めずに取り扱うのが非常に難しい。特に、高充填セラミック粉末混合物から構成される、マルチセルラハニカム体のための、押出技術における解決法 / 最近の動向の 1 つは、圧力を比例して増加させずにより剛性の高い物体を押し出すことである。しかしながら、現在のバッチ成分を有する、すなわち、より少ない量の水と組み合わせられ、および / またはナトリウムタロウエート(sodium tallowate)またはステアリン酸ナトリウムのような添加剤を含む上述したセルロースエーテル結合剤を使用した、より剛性の高いセラミックバッチを押し出す試みが、より微細な粒子の衝突から生じた高い押出圧、および含まれる材料の摩耗性のために押出圧が高くなったので、まったくうまくいっていない。

40

50

【 0 0 0 5 】

別の試みられた解決策は、高速硬化技法を使用する、すなわち、形成直後にハニカムのセル壁を硬化させる、したがって、未焼成物品の寸法がその後の切断および取扱い段階中に確実に変えられないようにすることである。以前的高速硬化方法は、例えば、米国特許第5,568,652号に開示されているような高速硬化ワックスを使用する、および/またはダイの出口で高周波（RF）場のような外部場を施すことによる、時間遅延硬化を含む。これらの高速硬化方法は、高充填セラミック混合物について、歴史的に良好な押出品質が得られている柔軟バッチの押出しを含むが、これらの方法は、壁の薄いセルラ構造体にはあまりうまくいっていない。

【 0 0 0 6 】

10

共に譲渡された米国仮特許出願第60/069,637号（Chalasanani等）に開示された最近の解決策には、ハニカム構造体を形成するための粉末混合物が、粉末材料、結合剤、結合剤のための溶剤、界面活性剤、および結合剤と、溶剤、粉末材料とに対して非溶剤である成分を含有することが含まれている。この粉末混合物は、混合され、可塑化され、成型されて、改良された湿潤未焼成強度を有する未焼成セラミックプリフォーム体を形成し、したがって、薄壁ハニカム構造体の加工に使用するのに特に適している。さらに、Chalasananiは、水、セルロースエーテルおよび疎水性非溶剤を含有する好ましい水性結合剤系混合物が開示されている。

【 0 0 0 7 】

このChalasanani等の文献は、複雑な薄壁セラミックハニカム体を押出しにより形成するための従来技術の能力における著しい進歩を提供しているが、粉末中にこの非溶剤、例えば、軽鉱物油を含有すると、結合剤の「燃えきり」または除去がさらに複雑になってしまう。特に、成型されたセラミック部材を歪めたり破損したりせずにその部材から結合剤成分を除去することは困難である。薄壁セラミックハニカム体の強度が減少し、それに対応して、その油の除去の発熱特性のために結合剤除去中の寸法変化が増加するので、セラミック体の亀裂を避けるために、セラミックハニカムの焼成を特別に配慮しなければならない。上述した結合剤を含む薄壁セラミックハニカムの焼成中に経験される収縮差および高い亀裂形成頻度を減少させるために用いられてきた数多くの手段の中に、特別に設計されたキルン、揮発性物質除去装置、酸素含有量の少ない雰囲気および増加した複雑な焼成サイクルがある。

20

30

【 0 0 0 8 】

従来技術において経験された上述した不都合の観点から、セラミック体を形成し、大きな収縮差がなく、亀裂または欠陥が発生しない所望のセラミック製品に焼成でき、かつセラミック体から迅速で容易に除去できる結合剤系を開発する必要が依然としてある。

【 0 0 0 9 】

発明の概要

したがって、本発明の目的は、形成された未焼成体の湿潤強度が十分に高くなるセラミックまたは他の無機ハニカム体の形成に使用できる結合剤系であって、該結合剤系の少なくとも一部が、乾燥工程中の除去の結果として大きい発熱反応を生じずに除去でき、したがって、焼成中の亀裂の形成および収縮差の量を減少させることのできる結合剤系を提供することにある。

40

【 0 0 1 0 】

本発明の上述した目的は、結合剤成分、該結合剤成分のための溶剤、界面活性剤成分、および該結合剤成分と溶剤とに対して非溶剤である成分の必須成分から構成される、セラミックまたは他の無機粉末から形成された未焼成物品の形成に使用するための結合剤系を提供する本発明により達成されるであろう。前記非溶剤成分は、前記結合剤を含有する場合に溶剤よりも低い粘度を示し、約220から400 までの間の90%回収蒸留温度範囲を有する低分子量油、すなわち、低分子量油を含む。

【 0 0 1 1 】

本発明の別の実施の形態によれば、焼結可能な無機粒状材料、および上述した結合剤系が

50

らなる、無機粉末成分を含む成形可能な粉末バッチが提供される。

【0012】

本発明の別実施の形態によれば、可塑性粉末混合物を調製し、造型する方法であって、焼結可能な無機粒状材料混合物および本発明の結合剤系からなる無機粉末成分を配合し、その後、該成分を可塑性して、可塑性混合物を調製し、次いで、該可塑性混合物を造型して、未焼成体を形成する各工程を含む方法が提供される。

【0013】

本発明の最後の実施の形態によれば、セラミック製品を製造する方法であって、前記無機粉末および結合剤系組成物を調製し、造型する各工程を含み、その後、該結合剤系を除去し、形成されたセラミック体を焼成し、それによって、焼成セラミック体を得られるように所望の形状を有するこのセラミック未焼成体を加熱する追加の工程を含む方法が提供される。

【0014】

この結合剤系の有利な特徴は、壁が薄く、多数のセルを有するコージエライトハニカム構造体を製造するのに有用であることである。特に、そのように形成された未焼成体は、非常に薄い壁を有するセラミックハニカム構造体におけるスランプ(s slump)を避けるのに必要な高い程度の剛性を示す。それらの壁は150 μ m未満の厚さを有する。本発明のさらなる利点は、以前の結合剤系の押出しに関する利点をそれでもまだ維持しながら、この以前の結合剤系に関連する焼成亀裂が減少されることである。特に、本発明に用いられる低分子量油は、以前に用いられた油ベースの非溶剤成分と比較した場合、それらの除去に関連する発熱量が低い。

【0015】

発明の詳細な説明

本発明によれば、後で焼成されるセラミックまたは他の無機体の未焼成物品加工工程に使用する結合剤系は、以下の成分、結合剤、結合剤のための溶剤、界面活性剤、および少なくとも該結合剤成分および溶剤に対して非溶剤である成分を含む。この非溶剤は、前記溶剤を含有する場合の結合剤よりも低い粘度および約220から400、好ましくは、約220から320、より好ましくは、約220から280までの間の90%回収蒸留温度の両方を示す低分子量油である。以後、これを低分子量油と称する。

【0016】

この低分子量油は、上述したChalasananiの出願に記載されたようにも機能する。手短に言えば、低分子量油は、溶剤の一部を置き換え、かつ可塑性には寄与しないが、バッチを剛性のままにしながら造型に必要な流動性を提供する。それ自体、本発明の結合剤系は、加工の難しさを比例して増大させずに、従来の結合剤により達成されたものよりも優れた湿潤未焼成強度を同様に所望に増大させる。言い換えれば、本発明の結合剤系により、押出圧、トルクおよび流動特性のような加工性能に悪影響を及ぼさずに、剛性バッチを押し出すことができる。

【0017】

上述したChalasananiの出願に記載されたような一般的な油ベースの非溶剤は、湿潤未焼成状態にある薄壁セラミックに関する形状維持の重要な利点を提供する。しかしながら、これらの不混和性流体/水性ベースの高充填セラミック系は、亀裂を形成せずに焼成することが比較的難しい。部材の亀裂形成は、一部には、比較的高温(150-500)で、系中に存在する他の有機物とともに、非溶剤として一般的に用いられる多量の標準的な油ベースの流体を除去するのが難しいことによるものである。これらの有機物の除去には、例えば、酸化、揮発、および有機物の熱分解を含む、かなり複雑な一連の同時反応が含まれる。これらの標準的な油ベースの非溶剤成分含有結合剤系の使用に関連する結合剤の燃えきり減少のために、ハニカム部材は大きな熱勾配および劇的な寸法変化を示す。非溶剤成分として低分子量油を含有する結合剤系を使用することは、上述した文献に開示されたものを含む、以前に開示された標準的な非溶剤含有結合剤系のいずれよりも優れている。本発明の結合剤系は、結合剤系中の低分子量油が、標準的な油ベースの非溶剤成分含有結合剤系

を除去するために必要とされるよりもずっと少ない発熱焼成反応である蒸発により除去されるという利点を提供する。本発明の結合剤系に必要とされる除去手段の結果として、本発明の結合剤系を含有する未焼成体は、その後に形成されるハニカムセラミック体の亀裂の形成を減少させそうな、焼成中の減少した発熱を示す。

【0018】

前記低分子量油が、ASTM D 86により測定され、定義された約220-400 の間の90%回収蒸留温度範囲を示すという必要条件により、この油が、非溶剤として一般的に用いられる標準的な油ベースの流体、例えば、軽鉱物油に関するよりも大きさの小さい、除去に関連する発熱燃えきりを確実に示す。一般的に、低分子量油は、14から24までの範囲の分布を有する、好ましくは、炭素鎖長分布の少なくとも70%、より好ましくは、炭素鎖長分布の90%が14から24までの範囲内にある炭素鎖長を示す、枝分れまたは直鎖の飽和または不飽和炭化水素から主になる油である。低分子量油が示すべき望ましい特徴は、形成/押出工程中に液体性質を維持する能力である。加えて、低分子量油は、「Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters」, CRC Press, pp 95-111, 2nd ed., 1991においてAllan F.M.Burtonにより定義された、以下のハンセン(Hansen)パラメータによる溶解度パラメータ：(1)約12から20まで、好ましくは、約14から19までに亘る分散パラメータ、 δ ；(2)2以下、好ましくは、1以下の極性、 δ_p ；(3)4以下、好ましくは2以下の水素結合パラメータ、 δ_H ；および(4)約12から20まで、好ましくは、約14から19までに亘る合計パラメータ、 δ_T を示すべきである。

【0019】

許容される非溶剤低分子量油としては、ポリアルファポリオレフィン、必要とされる90%回収蒸留温度を示す軽鉱物油および線状アルファオレフィンが挙げられる。

【0020】

本発明に用いられる好ましい結合剤は、水性ベース、すなわち、極性溶剤と水素結合することができる。本発明への使用に許容される結合剤は、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、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、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、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である。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、本発明を実施する上での有機結合剤として特に適しており、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。セルロースエーテルの好ましい供給源は、ダウケミカル社からのメトセル(Methocel) A 4 M、F 4 M、F 2 4 0、およびK 7 5 Mセルロース製品である。メトセルA 4 Mはメチルセルロースである。メトセルF 4 M、F 2 4 0、およびK 7 5 Mセルロース製品はヒドロキシプロピルメチルセルロースである。

【0021】

メチルセルロースのような好ましいセルロースエーテル結合剤の特性は、保水性、水溶性、界面活性または湿潤性、混合物の増粘、未焼成体への湿潤と乾燥の未焼成強度の提供、熱ゲル化および水性環境における疎水性会合である。非溶剤との疎水性会合および溶剤との水素結合相互作用を促進させるセルロースエーテル結合剤が望ましい。非溶剤との疎水性会合を提供する置換基の例としては、メトキシ基、プロポキシ基、およびブトキシ基が挙げられる。疎水性会合を提供するこれらの置換基は、結合剤のゲル強度にも寄与する。極性溶剤、例えば、水との水素結合相互作用を最大化させる置換基は、ヒドロキシプロピル基およびヒドロキシエチル基と、小さな程度であるが、ヒドロキシブチル基である。この特性の組合せにより、結合剤を、溶剤と非溶剤との間の界面に存在させることができる。

【0022】

本発明の結合剤系に使用するための許容される溶剤は、水性ベースであり、かつ結合剤成分と無機粒状成分との水和を提供すべきである。溶剤として特に好ましいのは、水または水混和性溶剤である。

【0023】

本発明の結合剤系に使用するたの許容される界面活性剤の例としては、C8 - C22脂肪酸および/またはそれらの誘導体、C8 - C22脂肪エステル、C8 - C22脂肪アルコール、ステアリン酸、ラウリン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、アンモニウムラウリルスルフェートと組み合わせられたステアリン酸が挙げられ、ステアリン酸、ラウリン酸およびオレイン酸が特に好ましい。

【0024】

特に好ましい結合剤系の実施の形態は、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セルロースエーテルを含む結合剤成分と、ポリアルファオレフィンを含む非溶剤と、ステアリン酸、アンモニウムラウリルスルフェート、ラウリン酸、オレイン酸、パルミチン酸およびそれらの組合せからなる群より選択される界面活性剤と、溶剤水としての水とを含む。

10

【0025】

本発明は、セラミックバッチ配合物に限定されないが、粉末形成プロセス、すなわち、微粉砕された形態で入手できるかまたはその形態に転換可能な実質的に任意の粒状の焼結可能な無機材料からの、製品または製品のプリフォームの形成に一般的に適用される。本発明が適している粉末から形成される材料としては、結晶質セラミック材料を含む粒状セラミック、粒状形態にあるガラス、および結晶化可能なガラス（ガラスセラミック）が挙げられる。

【0026】

20

セラミック、ガラスセラミックおよびガラスセラミック粉末により意味されるものは、それらの材料並びにそれらの焼成前の前駆体である。組合せは、物理的または化学的組合せ、例えば、混合物または複合体を意味する。これらの粉末材料の例としては、コージエライト、ムライト、クレー、タルク、ジルコン、ジルコニア、尖晶石、アルミナとそれらの前駆体、シリカとそれらの前駆体、ケイ酸塩、アルミン酸塩、アルミノケイ酸リチウム、アルミナシリカ、長石、チタニア、熔融シリカ、窒化物、炭化物、ホウ化物、例えば、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ソーダ石灰、アルミノケイ酸塩、ホウケイ酸塩、ホウケイ酸バリウムソーダまたはこれらの混合物、並びに他のものが挙げられる。

【0027】

前記結合剤系は、従来の無機形成プロセスにおいて重大な利点を提供するが、セラミック材料、特に、焼成により、コージエライト、ムライト、またはこれらの混合物を生成するものにとって独特の加工上の利点を提供する。そのような混合物の例は、約2%から約60%までのムライト、および約30%から約97%までのコージエライトであり、一般的に約10重量%までの他の相が許容される。本発明の実施に特に適した、コージエライトを形成するためのいくつかのセラミックバッチ材料組成物が、ここに引用する、米国特許第3,885,977号に開示されたものである。

30

【0028】

特に好ましいセラミック材料および焼成により最終的にコージエライトを形成するものは、100部の無機物とすると、重量部で表して、以下のとおりである：約33部から約41部まで、最も好ましくは、約34部から約40部までの酸化アルミニウム、約46部から約53部まで、最も好ましくは、約48部から約52部までのシリカ、および約11部から約17部まで、最も好ましくは約12部から約16部までの酸化マグネシウム。

40

【0029】

本発明を実施する上で、結合剤系と、焼結可能な無機粒状材料、例えば、セラミック粉末材料、からなる無機粉末成分とを含む成形可能な粉末バッチ組成物は、前記成分を選択された任意の所望の量で用いることにより調製することができる。

【0030】

好ましい実施の形態において、前記組成物は、100重量部の無機粉末、約2重量部から約50重量部までの低分子量油成分、約0.2重量部から約10重量部までの界面活性剤成分、約2重量部から約10重量部までの結合剤成分、および約6重量部から約50重量部までの溶剤成分

50

を含む。

【0031】

特に好ましい実施の形態において、前記組成物は、100重量部の無機粉末、約5重量部から約10重量部までの低分子量油成分、約0.2重量部から約2重量部までの界面活性剤成分、約2.5重量部から約5重量部までの結合剤成分、および約8重量部から約25重量部までの溶剤成分を含む。

【0032】

結合剤系の個々の成分は、セラミック材料および結合剤系の緊密な混合物を調製するために、適切な既知の様式で、多量の無機粉末材料、例えば、セラミック粉末材料と混合される。例えば、結合剤系の全ての成分は、事前に互いに混合されてもよく、その混合物がセラミック粉末材料に加えられる。この場合、結合剤系の全部分は一度に加えられても、または結合剤系の小分けされた分量が適切な間隔で次々に加えられてもよい。あるいは、結合剤系の成分は、セラミック材料に次々に加えられても、または結合剤系の2つ以上の成分の事前に調製された混合物の各々がセラミック粉末材料に加えられてもよい。さらに、結合剤系は、セラミック粉末材料の一部と最初に混合されてもよい。この場合、セラミック粉末の残りの分量は、調製された混合物にその後加えられる。いずれにせよ、結合剤系は、所定の部分セラミック粉末材料と均一に混合されなければならない。結合剤系およびセラミック粉末材料の均一な混合は、高温での既知の混練プロセスで行ってもよい。

【0033】

特に、セラミック製品用のバッチの場合には、バッチの調製は、成形工程の前に二段階で行われる。バッチ調製の第1段階または湿潤段階において、無機粉末粒子、界面活性剤および結合剤成分をドライブレンドし、その後、リトルフォード(Littleford)ミキサのようなミキサ中で溶剤を添加する。その溶剤は、バッチを可塑化するのに必要な量よりも少ない量で加えられる。溶剤としての水に関して、水は結合剤および粉末粒子を水和させる。次いで、低分子量油を混合物に加えて、結合剤および粉末粒子を浸す。低分子量油は、一般的に、水よりも表面張力が小さい。その結果、溶剤よりも非溶剤のほうがずっと容易に粒子を湿らせる。この段階で、粉末粒子は、界面活性剤、溶剤、および低分子量油により被覆され、分散される。

【0034】

好ましい実施の形態において、可塑化が第2段階で行われる。この段階において、第1段階からの湿った混合物が、例えば、二軸スクリー押出機/ミキサ、オーガーミキサ、マラー式ミキサ、または二腕ミキサ等のような、バッチが可塑化される任意の適切なミキサ中で剪断される。

【0035】

次いで、得られた剛性バッチを、例えば、押出し、射出成形、スリップ注型、遠心注型、加圧注型、乾式加圧成形等のような、可塑化混合物を形成するための任意の既知の方法により未焼成体に成形する。本発明は、ダイを通す押出しに最も適している。

【0036】

垂直または水平いずれかの押出操作は、油圧ラム押出成形機、または二段式脱気一軸オーガー押出機、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ーミキサを用いて行うことができる。後者において、バッチ材料をダイに押し通すのに十分な圧力を作り出すために、材料および他の加工条件にしたがって、適切なスクリー部材を選択する。

【0037】

次いで、調製されたセラミック未焼成体を、所望のセラミックの焼成体を得られるように、組成、サイズおよび幾何学形状に依存する時間に亘り適切な雰囲気下の選択された温度で焼成する。例えば、主にコージエライトを形成するための組成物に関して、温度は一般的に約1300 から約1450 までに及び、これらの温度での保持時間は約1時間から約8時間までに及び。焼成時間および温度は、材料の種類と量および用いられる装置の種類のような要因に依存するが、一般的な全焼成時間は約20時間から約80時間までに及び。

【0038】

本発明の結合剤系を使用することにより得られる利点は、セラミック未焼成体の調製および成形に非溶剤を使用することを詳述した、上述した共に譲渡された同時係属出願に記載された利点と似ている。特に、それらの利点として以下が挙げられる：(1)成形、例えば、押出しが、従来の結合剤系により達成されたよりも、少なくとも約25%低い、著しく低い温度で行うことができる；(2)製品の品質をまだ維持しながら、従来の結合剤系により可能であったよりも低い加工温度およびしたがって低い混合トルク、このことによって、より速い供給速度で押出しができる（少なくとも2倍、一般的には約2-2.5倍速い）；(3)より高い処理能力が、低ゲル強度を有するセルロースエーテルの使用および誘電乾燥中に形成される乾燥ふくれにより達成されていた従来のバッチと比較した場合、セラミックバッチ混合物のより低い加熱速度およびより高い処理料でより高いゲル強度を生じる、溶剤として水を用いたセルロースエーテル結合剤を含む加工；(4)形成された物体の周囲でのセルの直交性、並びに滑らかな表皮の押出加工の利点；および(5)ダイから排出された後に形状が良好に維持されること、特に、マルチセルラ構造体の場合において、表皮に近い部分の周囲でのセルの直交性の改良。

10

【0039】

上述したように、この方法は、前記同時係属出願に開示された上述した非溶剤結合剤系の同一の利点の多く、例えば、増大した湿潤強度および増加した押出速度を示すが、焼成中に、非溶剤の燃えきりに関連する大きな発熱により、収縮差および亀裂が生じたことが、これらの一般的な油ベースの非溶剤および他の従来の結合剤系の使用に固有なことである。本発明の結合剤系は、非溶剤成分として、約220-320 の90%回収分布温度範囲を示す低分子量油を含めることにより以前の結合剤のこの欠点を克服する。以前の非溶剤含有結合剤系を含む、以前の結合剤よりも優れた本発明の結合剤系の示す主な利点として以下が挙げられる：(1)該結合剤系が発熱の減少した反応により除去され、このことにより、焼成中の亀裂または欠陥の発生が減少し、したがって、焼成体を容易に形成できる；(2)低分子量油を使用することにより、焼成中に除去する必要のある流体/結合剤の量が減少する；(3)水のものよりもわずかに高い低分子量油の低粘度、およびある組成物において低下した表面張力、すなわち、適切な界面活性剤の使用により、押出し中の混合トルクが減少し、最小の変形/最大の剛性の向上が示される；(4)本発明の結合剤系を含む物体により焼成中に示される寸法変化は、非油ベースの流体を有する未焼成体のものと似ている；および(5)本発明の結合剤系は、比較的高速で容易に除去することができ、したがって、焼成体の生産性を増加させることができる。

20

30

【0040】

したがって、本発明は、押出しにより通常形成される複雑な形成体、特に、セラミックの製造、および高セル密度を有し、セル壁の寸法が薄いマルチセルラセラミックハニカム構造体のような対応する焼成体の製造に適切に適用される。

【0041】

実施例

本発明の原理をさらに説明するために、本発明による結合剤系のいくつかの実施例を記載する。しかしながら、それらの実施例は説明のみを目的としたものであり、本発明はそれらに制限されず、本発明の精神から逸脱せずに、様々な改変および変更が本発明に行ってもよいことが理解されよう。

40

【0042】

具体例1-11

コージェライトセラミック体の形成に適した様々な無機粉末バッチ混合物が、重量部で表され、表Iに列記されている。組成物1-11の各々は、表Iに列記された指定の無機混合物の成分を組み合わせ、互いにドライブレンドすることにより調製した；YおよびZは、アルミナ成分に用いられる微細および粗いアルミナの比率が異なっている。次いで、表IIに列記された量の結合剤系を無機乾燥混合物の各々の加え、その後、さらに混合して、可塑化セラミックバッチ混合物を調製する。11の組成物の内の2つは、比較目的のため

50

に含まれていた。これらの 11 の異なる可塑化セラミックバッチ混合物は、100重量部の無機粉末バッチ混合物および35.9重量部までの、異なる量の、表IIに詳述された結合剤系成分からなるものであった。表IIIは、A - F により示される、具体例に用いられた様々な非溶剤（すなわち、様々な油の種類）成分を列記している。これらの非溶剤の、炭素鎖分布および90%回収蒸留温度、Durasyn 162に関しては95%回収蒸留温度が表IIに列記されている。非溶剤A、CおよびDの各々は、14から24までの範囲の主な炭素鎖長および220 よりも少なくとも高い90%回収蒸留温度を示す低分子量油からなる；Durasyn 162の230 の95%回収蒸留温度は、220 よりも高い90%回収蒸留温度に相当する。

【0043】

様々な可塑化混合物の各々を二軸スクリュウ押出機に通して押し出して、5.66インチ（約14.4cm）の直径、5.5ミル（約0.14mm）のセル壁サイズおよび4インチ（約10.2cm）の長さを示すセラミックハニカム基体を形成した；組成物10は、4.162インチ（約10.6cm）の直径、4ミル（約0.10mm）のセル壁サイズおよび4.5インチ（約11.4cm）の長さを示した例外である。押出し中に維持された条件は、150-170kgの押出圧範囲および23-25 の押出温度範囲を含む。約90のセラミックハニカム未焼成体を、11のバッチ組成物の各々から形成し、この11の組成物の各々についての90のセラミックハニカムの各々に、ハニカム基体から有機結合剤系を除去し、それを焼結するのに十分な加熱および焼成サイクルを施した。11の焼成の各々に関する端面および側部の亀裂の総数（組成物の各々についての1つの合計）を計数した。次いで、各々の組成物についての端面と側部の亀裂の総数を、その組成物について焼成した基体の総数で割り、その組成物についての端面および側部亀裂百分率を得た；その値が表IIに%で記録されている。

【0044】

【表1】

表I

無機組成 無機成分	X	Y	Z
タルク	40.79	40.67	40.67
クレー	41.82	26.81	26.82
アルミナ	15.40	22.29	22.30
シリカ	2.00	10.24	10.22

【表2】

10

20

30

表II

組成物番号	無機組成	F240 メトセル	ステアリン酸 ¹	非溶剤 種類 ²	量	水	%
1	X	2.7	0.6	F	9.2	23.4	119
2	X	2.7	0.5	A	9.2	23.4	2
3	Y	2.7	0.8	A	5.0	21.5	0
4	X	2.7	0.5	A	8.0	23.4	0
5	X	2.7	0.6	B	8.0	22.9	93
6	Y	2.7	0.8	D	5.0	21.4	0
7	Y	3.2	0.6	E	8.0	22.8	2
8	X	2.9	0.7	A	6.0	24.2	0
9	Z	3.2	0.5	A	7.0	21.3	8
10	Z	3.2	0.5	C	7.0	20.5	11
11	Z	2.9	0.8	C	5.0	22.2	0

¹ 組成物 1 ではINDUSTRENE 9018ステアリン酸を用いたが、組成物 2 - 1 3 のステアリン酸は、EMORSOL E-120からなる。

両方とも直鎖のステアリン酸である。

² 表III参照

【表 3】

表III

油の符号	油の種類	炭素鎖分布	90%回収蒸留温度 (°C)
A	アモコケミカルス DURASYN 162	(90%C20, 10%C30)	230 ¹
B	アモコケミカルス DURASYN 164	(84%C30, 15%C40, 0.5%C50)	468
C	PENNZOIL PENRECO 2260	(0.2%C11-C12, 4.6%C13-C14, 41.1%C15-C16, 51.8%C17-C18, 1.9%C19-C20, 0.5%C21-C22)	300.6
D	PENNZOIL PENRECO 6970	(2%C15-C16, 3.6%C17-C18, 20.9%C19-C20, 53%C21-C22, 18.7%C23-C24)	390
E	オイルアソシエーツ OA-60T	C15-C27	369
F	オイルアソシエーツ OA-372	C18-C36	462

1 ... 9 5 %回収蒸留温度

表IIに報告された亀裂値を考察すると、結合剤系の成分として、低分子量油、Durasyn 162またはPenreco 2260/6970を使用すると、9.2重量部までの油を含有する組成物においてさえも、ゼロに近い端面および側部の亀裂百分率を示す焼成ハニカム基体が製造されるこ

とが分かった。全てがその結合剤系中に8部の油を含有する、本発明の組成物4を、比較の組成物5および7と比較すると、組成物4に関する0%の端面および側部の亀裂百分率は、それぞれ、93%および2%である組成物5および7に関する亀裂百分率に好ましく匹敵する。端面および側部の亀裂の減少効果は、結合剤系中に9.2部の油を含有する組成物においてより大きい；組成物2は2%の端面および側部の亀裂百分率値を示し、一方で、組成物1は119%の値を示す。本発明の低分子量油含有結合剤系の組成物により示されたこの亀裂百分率の減少効果は、図1により明白に示されている；組成物の表示は、表Iの表示に対応する。

【0045】

本発明のバッチ系を含有するハニカムセラミック基体の焼成中に減少した亀裂形成は、従来の油含有結合剤系を含むものと比較した場合、上述したように、結合剤系の有機物である低分子量油が、焼成中に未焼成体からの除去によりずっと小さい発熱反応を示すという事実によるものである。この蒸発および減少した発熱条件は、上述した組成物のうちの3つのDTA結果を示す図2から分かるデータにより支持される。図2にプロットされたデータにより、標準的な油含有結合剤系、すなわち、軽鉱物油含有結合剤系を含有する組成物である組成物1は、100-500 の温度範囲に亘り相当な発熱を示すことが分かる。このことは、除去の際に結合剤系が、100-200 の間の吸熱反応と、それに続く、200-300 の温度範囲におけるわずかな発熱反応を示すことが分かる組成物3および4のプロットとは対照的である。この図は、組成物3および4の結合剤系が、組成物1に関する除去機構であるように思われる熱分解とは反対に、蒸発およびその後のある期間の揮発により除去されることを示唆している。組成物3および4のプロットは、単に、結合剤成分、該結合剤成分のための溶剤および界面活性剤、例えば、メチルセルロース、水およびステアリン酸を含有する標準的な結合剤系を含む標準的な未焼成体について予測されるものと似ていることに留意すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、油ベースの非溶剤を含む結合剤系を含有するセラミック体と比較した場合の、低分子量油を含む本発明の結合剤系を含有するセラミック体に関する減少した端面および側部の亀裂百分率を示すグラフである

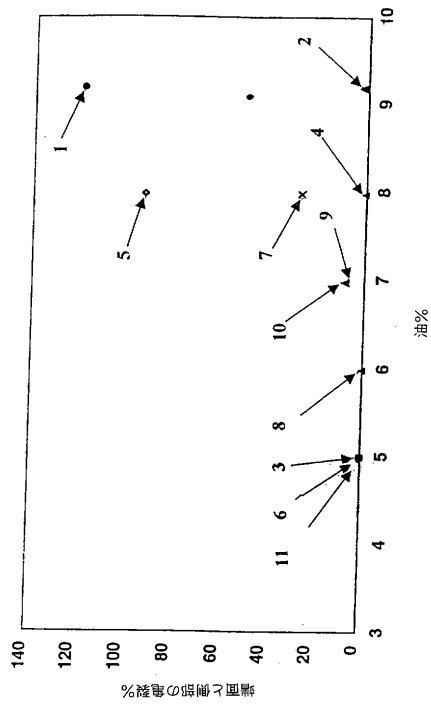
【図2】 図2は、本発明の結合剤系の除去の発熱の大きさを、標準的な油ベースの非溶剤成分を含有する結合剤系の除去に関連する発熱の大きさを比較したグラフである

10

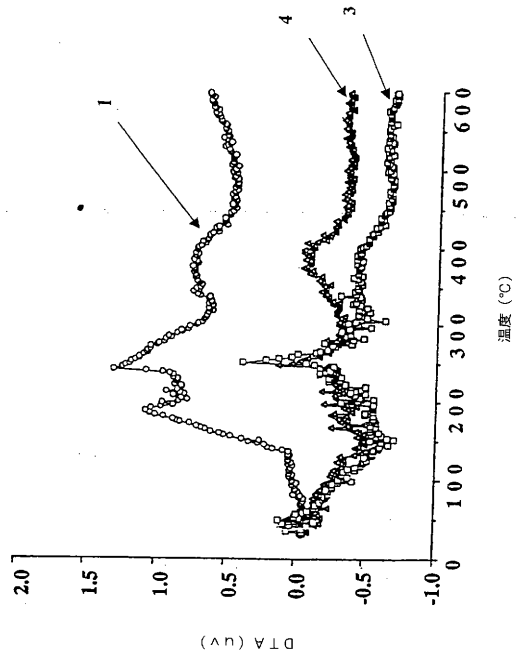
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 チャラサーニ, デヴィ
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 ドリーム ノース 8
(72)発明者 マラーキー, クリストファー ジェイ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ウェルチ ロード 1 0 0 5 5

審査官 武石 卓

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 1 1 8 5 6 9 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 5 3 6 2 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 0 4 0 8 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C04B 35/632
B28B 3/20