

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/18

B01J 13/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02805739.2

[43] 公开日 2004年9月1日

[11] 公开号 CN 1525982A

[22] 申请日 2002.3.12 [21] 申请号 02805739.2

[30] 优先权

[32] 2001.3.14 [33] JP [31] 072354/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/002320 2002.3.12

[87] 国际公布 WO2002/072671 日 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.29

[71] 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪

共同申请人 德山积水工业株式会社

[72] 发明人 大村贵宏 中田泰诗 川口泰广

吉田敬宏

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李香兰

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 中空聚合物粒子、中空聚合物粒子的制造方法、多孔陶瓷过滤器以及多孔陶瓷过滤器的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种中空聚合物粒子，中空聚合物粒子的制造方法，多孔陶瓷过滤器，以及多孔陶瓷过滤器的制造方法。根据本发明可以得到平均粒径为 15 μm 以上、500 μm 以下，10% 抗压强度是 1.5Mpa 以上的内部具有中空部的中空聚合物粒子。使该中空聚合物粒子分散混合于陶瓷组合物中，将由该混合物构成的成形物烧成，从而得到多孔陶瓷过滤器。

ISSN 1008-4274

1. 一种中空聚合物粒子，其平均粒径为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $500\ \mu\text{m}$ 以下，10%抗压强度是 $1.5\ \text{Mpa}$ 以上，并在内部具有中空部。

2. 一种用于多孔陶瓷过滤器成形用造孔剂的中空聚合物粒子，其平均粒径为 $20\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下，10%抗压强度是 $3.0\ \text{Mpa}$ 以上，并在内部具有中空部。

3. 根据权利要求1或2所述的中空聚合物粒子，在粒子内部具有多个中空部。

4. 根据权利要求3所述的中空聚合物粒子，其中空部直径是粒子外径的0.5倍以下。

5. 根据权利要求1—4中任一项所述的中空聚合物粒子的制造方法，至少包含下列工序：至少将由亲水性单体10%（重量）以上、99.9%（重量）以下，多官能性单体0.1%（重量）以上、30%（重量）以下，以及其它单体0%（重量）以上、89.9%（重量）以下构成的聚合用单体成分100份重量和非聚合性有机溶剂1份重量以上、400份重量以下混合，使混合而成的聚合用单体溶液悬浮在含有胶体状无机系分散稳定剂的极性溶剂中，然后使聚合用单体成分聚合，得到内包上述非聚合性有机溶剂的聚合物粒子的工序；以及，除去所得到的聚合物粒子中的非聚合性有机溶剂的工序。

6. 根据权利要求5所述的中空聚合物粒子的制造方法，其中，所述的胶体状无机系分散稳定剂是胶体二氧化硅和磷酸钙中的至少一种。

7. 根据权利要求5或6所述的中空聚合物粒子的制造方法，其中，相对于100份重量的聚合用单体溶液，使用1份重量以上、20份重量以下的胶体状无机系分散稳定剂。

8. 一种多孔陶瓷过滤器，是将由在陶瓷组合物中至少分散混合有权利要求1—4中任一项所述的中空聚合物粒子而形成的混合物构成的成形物烧成而得到的。

9. 根据权利要求8所述的多孔陶瓷过滤器，其中，所述的陶瓷组合

物是堇青石或者通过烧成可以转变成堇青石的组合物。

- 1 0. 一种多孔陶瓷过滤器的制造方法，该方法至少包括下列工序：
将权利要求 1 — 4 中任一项所述的中空聚合物粒子、陶瓷组合物以及有
机粘合剂以干式混合，然后添加成形助剂进行混合而进行混炼的混炼工
5 序；将由混炼工序得到的陶瓷组合物挤出成形而赋予其过滤器形状的成
形工序；以及将由成形工序得到的成形物脱脂后进行烧成的烧成工序。

中空聚合物粒子、中空聚合物粒子的制造方法、
多孔陶瓷过滤器以及多孔陶瓷过滤器的制造方法

5

技术领域

本发明是关于为制造多孔陶瓷过滤器而作为造孔剂添加到陶瓷组合物中的中空聚合物粒子、该中空聚合物粒子的制造方法、使用中空聚合物粒子得到的多孔陶瓷过滤器以及多孔陶瓷过滤器的制造方法，此外，本发明还
10 涉及用于制造为净化处理由发动机、燃烧炉、焚烧炉等中排出的废气而组装到排气系统中的过滤器的柴油机废气固体颗粒物过滤器用材料及其制造方法。

背景技术

15 近年来，作为多孔陶瓷过滤器提出了各种多孔蜂窝过滤器的技术方案，该过滤器是将由堇青石构成的蜂窝结构体的隔壁作成多孔结构，使气体等流体通过这样的隔壁，从而对于该流体具有过滤器的作用，例如，作为捕集由柴油机车排出的废气中的微粒子用的过滤器（柴油机废气固体颗粒物过滤器）已经达到实用阶段。

20 在这样的多孔蜂窝过滤器中，多孔质的平均细孔径（以下简称细孔径）和孔隙率是决定过滤器性能的非常重要的因素，特别是对于柴油机废气固体颗粒物过滤器等多孔陶瓷过滤器，从微粒子的捕集效率、压力损失和捕集时间等方面考虑，希望研制出细孔径大、孔隙率高的过滤器。

以往，细孔径的控制是通过适当选择作为过滤器原料的陶瓷组合物中的
25 骨料粒径来实现的，但由于对骨料粒子有限制，因而原料成本和生产率等方面存在一些问题。

为此，作为可以不受骨料粒子种类的影响而控制细孔径的方法，有人提出了在陶瓷组合物中添加有机高分子的方法（特开2000-28832
5号公报）。

30 另一方面，为了提高孔隙率，通常采用在陶瓷组合物中添加石墨等造孔

剂的方法。

但是，如果想要进一步提高孔隙率而使用大量的造孔剂时，烧成时间将会延长，工时数增加，同时，由于造孔剂的燃烧热增加，过滤器发生变形或者出现裂纹，产生很多问题。

5 也就是说，对于陶瓷过滤器来说，减小热膨胀和提高耐热冲击性是十分重要的。

为了抑制燃烧热，本发明人曾经设想使用中空聚合物粒子作为造孔剂，但现有的中空聚合物粒子作为造孔剂用太小，而经过发泡形成的中空聚合物粒子，其粒子强度不够，在与陶瓷组合物混合时或者进行成形时，由于机械剪切力的作用，粒子发生破碎，目前还没有能起到造孔剂作用而具有适当粒径和强度的中空聚合物粒子。

10 即，如同特公昭36-9168和特公昭37-14327中所述，作为中空聚合物粒子的制造方法，人们早就知道在不溶于水的非聚合性有机溶剂的存在下进行悬浮聚合或乳化聚合而得到内孔中含有该溶剂的聚合物粒子的方法。

但是，这种方法也存在一些缺点，例如，不能令人满意地得到所希望的内包溶剂的粒子，或者粒径和中空部（内孔）径的分布非常宽等缺点，即使除去这些内包物，也不能得到满意的中空聚合物粒子。

20 另外，作为改进上述缺点的措施，在特公平5-40770公报中公开了一种方法，通过将亲水性单体、交联性单体和油性物质共存的分散液进行悬浮聚合或乳化聚合，得到内孔中含有该油性物质的聚合物粒子，然后除去油性物质，得到中空聚合物粒子。

25 这种方法试图通过调节聚合分散剂的量来得到适合作为造孔剂的、平均粒径 $15\mu\text{m}$ 以上的中空聚合物粒子，但却导致粒子的凝集，难以得到所希望的粒子。

另外，特开平9-19635中公开了一种方法，将封入丁烷或戊烷等挥发性物质的微胶囊加热，使挥发性物质气化、膨胀，从而得到发泡粒子，在这种情况下，壳聚合物层的厚度非常薄，不能得到强度满足要求的粒子。

30 此外，还知道有几种不使用这类有机溶剂而制造含有中空部的聚合物粒子的方法。

例如特开昭 5 6 - 3 2 5 1 3 中公开了一种方法，使碱性物质对由碱膨
润性的芯部和覆盖该芯部的壳部构成的聚合物粒子产生作用，使该芯部膨
润、膨胀，干燥后得到形成中空部的粒子。另外，特开平 2 - 1 7 3 1 0
1 中公开了一种与特开昭 5 6 - 3 2 5 1 3 中所述方法类似的方法，该方
5 法是使芯部由醋酸乙烯酯聚合物构成的芯 / 壳型聚合物的芯部水解。

但是，在这些方法中，要想使芯部膨胀，壳部也必须是可塑性的，因而
难以得到强度良好的具有中空部的聚合物粒子，或者难以除去被芯部的聚
合物吸收的水分，因此供给特定的用途使用时干燥性很差，存在许多问题。

因此，迫切需要能够作为造孔剂用于上述陶瓷组合物的、具有一定值以
10 上的强度和适度的粒径的中空聚合物粒子。

发明内容

如上所述，本发明所要解决的任务是，提供能有效地用来作为造孔剂的
具有一定值以上的强度和适度的粒径的中空聚合物粒子、其制造方法、使
15 用该中空聚合物粒子制成的高性能的多孔陶瓷过滤器及其制造方法。

为了解决上述任务，本发明人对于能充分满足上述各种要求的中空聚合
物粒子及其制造方法反复进行了深入的研究，结果发现，可以得到具有一定
20 值以上的强度和适度的粒径的中空聚合物粒子，在制造作为上述中空聚
合物粒子的骨架的聚合物的工序中，如果使用亲水性不那么强的单体，中
空聚合物粒子的内部形态就不会成为单一空穴，而是呈现具有许多孔的蜂
窝状，将由作为造孔剂的该中空聚合物粒子与陶瓷组合物的混合物构成的
成形物烧成，就可以得到性能进一步改善的多孔陶瓷过滤器。基于这一发
现而完成了本发明。

25 即，本发明之 1 所述的中空聚合物粒子（以下称之为“权利要求 1 的中
空聚合物粒子”），其特征在于，平均粒径为 $1.5 \mu\text{m}$ 以上、 $500 \mu\text{m}$ 以
下，10% 抗压强度是 1.5Mpa 以上，内部具有中空部。

本发明之 2 所述的中空聚合物粒子（以下称之为“本发明之 2 的中空聚
合物粒子”），其特征在于，适合用于多孔陶瓷过滤器成形用造孔剂，其平
30 均粒径为 $20 \mu\text{m}$ 以上、 $300 \mu\text{m}$ 以下，10% 抗压强度是 3.0Mpa

a 以上，内部具有中空部。

本发明之 3 所述的中空聚合物粒子（以下称之为“本发明之 3 的中空聚合物粒子”），其特征在于，在本发明之 1 或本发明之 2 的中空聚合物粒子中，粒子内部设置多个中空部。

5 本发明之 4 所述的中空聚合物粒子（以下称之为“本发明之 4 的中空聚合物粒子”），其特征在于，在本发明之 3 的中空聚合物粒子中，中空部的直径是粒子外径的 0.5 倍以下。

上面所述的中空部直径，表示各个中空部的最大直径与最小直径的平均值，上面所述的粒子外径，表示粒子外径的最大直径与最小直径的平均值。

10 本发明之 5 所述的中空聚合物粒子的制造方法（以下称之为“本发明之 5 的中空聚合物粒子的制造方法”），其特征在于，在制造本发明之 1—4 中任一项的中空聚合物粒子时，至少包含下列工序：至少将由亲水性单体 10%（重量）以上、99.9%（重量）以下、多官能性单体 0.1%（重量）以上、30%（重量）以下、其它单体 0%（重量）以上、89.9%（重量）以下构成的聚合用单体成分 100 份重量和非聚合性有机溶剂 1 份重量以上、400 份重量以下混合，使上述混合而成的聚合用单体溶液悬浮在含有胶体状无机系分散稳定剂的极性溶剂中，然后使聚合用单体成分聚合，得到内包上述非聚合性有机溶剂的聚合物粒子的工序；以及，除去所得到的聚合物粒子中的非聚合性有机溶剂的工序。

20 本发明之 6 所述的中空聚合物粒子的制造方法（以下称之为“本发明之 6 的中空聚合物粒子的制造方法”），其特征在于，在本发明之 5 的中空聚合物粒子的制造方法中，作为胶体状无机系分散稳定剂使用胶体二氧化硅和磷酸钙中的任一种。

25 本发明之 7 所述的中空聚合物粒子的制造方法（以下称之为“本发明之 7 的中空聚合物粒子的制造方法”），其特征在于，在本发明之 6 的中空聚合物粒子的制造方法中，相对于 100 份重量的聚合用单体溶液，使用 1 份重量以上、20 份重量以下的胶体状无机系分散稳定剂。

30 本发明之 8 所述的多孔陶瓷过滤器（以下称之为“本发明之 8 的过滤器”），其特征在于，该过滤器是将在陶瓷组合物中至少分散混合本发明之 1—4 中任一项所述的中空聚合物粒子而形成的混合物构成的成形物烧成

而得到。

本发明之 9 所述的多孔陶瓷过滤器（以下称之为“本发明之 9 的过滤器”），其特征在于，所述的陶瓷组合物使用堇青石或者通过烧成可以转变成堇青石的组合物。

5 本发明之 10 所述的多孔陶瓷过滤器的制造方法（以下称之为“本发明之 10 的过滤器的制造方法”），其特征在于，该方法至少包括下列工序：将本发明之 1—4 中任一项所述的中空聚合物粒子、陶瓷组合物以及有机粘合剂干式混合，然后添加成形助剂进行混合、混炼的混炼工序；将由混炼工序得到的陶瓷组合物挤出成形而赋予其规定的形状的成形工序；由
10 成形工序得到的成形物脱脂后进行烧成的烧成工序。

下面进一步详细地说明本发明。

本发明的中空聚合物粒子，如本发明之 1 的中空聚合物粒子那样，平均粒径限定为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $500\ \mu\text{m}$ 以下， 10% 抗压强度限定为 $1.5\ \text{MPa}$ 以上，其原因是，平均粒径小于 $1.5\ \mu\text{m}$ 时，用来作为造孔剂所得
15 到的多孔陶瓷成形体的细孔径较小，用来作为过滤器时，压力损失增大，捕集时间缩短；反之，平均粒径如果大于 $500\ \mu\text{m}$ ，用来作为造孔剂时，所得到的多孔陶瓷成形体的细孔径过大，用来作为过滤器时，虽然压力损失减小，但捕集效率降低。

另一方面， 10% 抗压强度低于 $1.5\ \text{MPa}$ 时，在与陶瓷组合物混合、
20 赋形成为规定的成形体的阶段，由于机械剪切力的作用，中空聚合物粒子有可能破碎。

在将本发明的中空聚合物粒子用于柴油机废气固体颗粒物过滤器等多孔陶瓷过滤器的造孔剂的情况下，如同权利要求 2 的中空聚合物粒子那样，平均粒径在 $20\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下， 10% 抗压强度为 $3.0\ \text{MPa}$
25 Pa 以上。

另外，本发明的中空聚合物粒子，如同本发明之 3 的中空聚合物粒子那样，最好是呈现内部具有许多中空部的内部形态，这是因为，通过形成上面所述的内部形态，在粒子内部将中空部与中空部隔开的隔壁起到支柱的作用，从而提高了抗压强度。

30 本发明的中空聚合物粒子，主要是在采用本发明之 10 的过滤器制造方

法制造本发明之 8 和本发明之 9 的过滤器时用来作为造孔剂，此外还可以用于其它用途，如在制造吸湿板、吸音板等多孔陶瓷成形体时用来作为造孔剂。

5 本发明的中空聚合物粒子的制造方法没有特别的限制，本发明之 5 的中空聚合物粒子制造方法是一种有效的方法。

即，在上述聚合过程中对于聚合方法没有特别的限制，从容易控制粒径和容易形成内包有效的中空部的粒子的角度考虑，最好是向本发明之 5 的中空聚合物粒子制造方法那样采用悬浮聚合法。

10 在本发明之 5 的中空聚合物粒子制造方法中，构成聚合用单体成分的亲水性单体与有机溶剂相比对于极性溶剂的亲水性较高，因而在聚合用单体溶液的悬浮油滴中局部存在于油滴界面上，结果，经过聚合后形成粒子的外壁面。

因此，作为亲水性单体没有特别的限制，优选的是对于水的溶解度在 1 %（重量）以上，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酸酰胺、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、乙烯基吡啶、2-丙烯酰氧基乙基苯二甲酸、衣康酸、富马酸、甲基丙烯酸二甲氨基甲酯等，优选的是甲基丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸、甲基丙烯酸 2-羟乙酯。这些单体可以单独使用或者 2 种以上组合使用。

20 亲水性单体过少时，不能充分形成粒子外壁面，粒子的孔隙率降低，因而，在聚合用单体成分中其使用比例在 10 %（重量）以上、99.9 %（重量）以下为宜，更优选的是 30 %（重量）以上、99.9 %（重量）以下。

25 上述构成聚合用单体成分的多官能性单体是为了改善粒子的耐抗压强度而添加的，其种类没有特别的限制，例如可以举出下面所述的二（甲基）丙烯酸酯、三（甲基）丙烯酸酯、二烯丙基化合物、三烯丙基化合物、乙烯基化合物，这些化合物可以单独使用或者 2 种以上组合使用。

30 作为二（甲基）丙烯酸酯可以举出乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯等。

作为二（甲基）丙烯酸酯可以举出作为三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯等。

5 作为二烯丙基化合物或三烯丙基化合物可以举出季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、富马酸二烯丙基酯、琥珀酸二烯丙基酯、异氰酸三烯丙基酯等。

作为二乙烯基化合物可以举出二乙烯基苯、丁二烯。

10 多官能性单体的用量过少时，粒子的耐抗压强度不足，反之，其用量过多时，在聚合过程中粒子发生凝集，因而在聚合用单体成分其使用比例在0.1%（重量）以上、30%（重量）以下为宜，更优选的是0.3%（重量）以上、5%（重量）以下。

15 上述构成聚合用单体成分的其他单体是为了改善机械强度、耐化学药品性和成形性的目的而添加的，其种类没有特别的限制，例如可以举出：（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸枯基酯、（甲基）丙烯酸环己基酯、（甲基）丙烯酸十四烷基酯、（甲基）丙烯酸十六烷基酯、（甲基）丙烯酸十八烷基酯等（甲基）丙烯酸烷基酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯等芳香族乙烯基单
20 体；醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯；氯乙烯、偏氯乙烯等含卤的单体；乙烯、丙烯、丁二烯等，这些单体可以单独使用或者2种以上组合使用。

上述单体的用量过多时，聚合用单体成分的亲水性降低，阻碍粒子外壁的形成，因而在聚合用单体成分中其使用比例在0以上、89.9%（重量）以下为宜，更优选的是0以上、69.9%（重量）以下。

25 上述非聚合性有机溶剂最好是，在聚合用单体溶液的悬浮油滴中局部存在于油滴的中心部，并且显示出对于水的溶解度为0.2%（重量）以下的疏水性。其种类没有特别的限制，例如可以举出丁烷、戊烷、己烷、环己烷、甲苯、二甲苯等，优先选用挥发性高的丁烷、戊烷、己烷、环己烷。

30 非聚合性有机溶剂的添加量过少时，粒子的孔隙率降低，其添加量过多时，孔隙率过大，粒子的强度降低，因此，相对于100份重量的聚合用单体成分其添加量在1份重量以上、400份重量以下为宜，更优选的是

10 份重量以上、200 份重量以下。

另外，本发明的中空聚合物粒子的制造方法的特征是，在极性溶剂中将上述单体溶液悬浮聚合时，添加胶体状无机系分散稳定剂。

5 胶体状无机系分散稳定剂，可以有效地使含有非聚合性有机溶剂、极易凝集的 $15\ \mu\text{m}$ 以上、 $500\ \mu\text{m}$ 以下的聚合用单体溶液的油滴在聚合过程中稳定地分散，这种效果是单独使用聚乙烯醇、纤维素等高分子分散剂和有机表面活性剂所无法得到的。

10 上述的胶体状无机系分散稳定剂例如可以举出胶体二氧化硅、磷酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化铁、硫酸钡、硫酸钙、硫酸钠、草酸钙、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁等，这些化合物可以单独使用或者2种以上组合使用，优选的是象本发明之6的中空聚合物粒子制造方法那样，使用胶体二氧化硅和磷酸钙。

15 胶体状无机系分散稳定剂的用量过多或过少时，聚合用单体溶液的油滴的稳定性都不理想，在聚合过程中粒子发生凝集，因而，相对于100份重量的聚合用单体溶液，其用量在0.1份重量以上、20份重量以下为宜，更优选的是0.5份重量以上、10份重量以下。

在上述胶体状无机系分散稳定剂中，作为助稳定剂例如可以使用聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧乙烷、聚乙烯亚胺、二乙醇胺与脂肪族二羧酸的缩合物、尿素与甲醛的缩合物、聚乙烯醇、纤维素等。

20 对于含有上述胶体状无机系分散稳定剂的极性溶剂，最好是根据聚合时使用的胶体状无机系分散稳定剂的种类适当调整pH值。例如，在使用胶体二氧化硅的情况下调整为酸性环境，在使用磷酸钙、氢氧化镁的情况下调整为碱性环境。

25 上述悬浮聚合所使用的极性溶剂，必须是与上述聚合用单体溶液不相溶的，其种类没有特别的限制，例如可以举出水、甲醇、乙醇、二甲亚砷、二甲基甲酰胺等，从便于操作的角度考虑优先选用水。

30 上述悬浮聚合所使用的聚合引发剂，是与上述聚合用单体溶液相溶的油溶性的产生自由基的化合物，例如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化二碳酸二丁基酯、过氧化新癸酸 α -枯基酯等有机过氧化物，偶氮二异丁腈等偶氮类引发剂，氧化还原引发剂等。

在上述悬浮聚合中，为了抑制由于在聚合用单体溶液的油滴以外的地方发生聚合而产生新粒子，可以在极性溶剂中添加无机盐或水溶性聚合抑制剂。无机盐溶解在极性溶剂中，降低了聚合用单体成分对于极性溶剂的溶解度，具有抑制在极性溶剂中聚合的作用，例如可以举出氯化钠、氯化钙、
5 碳酸钠等。

另外，水溶性聚合抑制剂也是为了抑制在极性溶剂中的聚合的目的而添加的，例如可以举出亚碳酸钠、氯化铜、氯化铁、氯化钛、对苯二酚等。

作为本发明的中空聚合物粒子制造方法的优选的例子，在使用水溶性聚合引发剂的情况下，可以采用下面所述的方法，即，在配备有搅拌器和温度计的容器中添加作为极性溶剂的水、胶体状无机系分散稳定剂以及根据
10 需要使用的助稳定剂、pH调节剂、水溶性聚合抑制剂等，预先在聚合用单体成分或非聚合性有机溶剂或者它们混合而成的聚合用单体溶液中溶解引发剂，然后将其添加到上述初期装入物料中，在引发剂基本上不发生作用的温度下搅拌一定时间后，升温至引发剂产生作用的温度以上，或添加
15 还原剂，继续搅拌一定的时间，完成聚合。聚合用单体成分和非聚合性有机溶剂可以原封不动地添加到初期装入物料中，不过最好是先将其微分散到分散介质中然后在添加，或者也可以将其原封不动地添加到初期装入的物料中，利用机械搅拌力的作用使其在系统内微分散。

作为预先将聚合用单体成分和非聚合性有机溶剂微分散到分散介质中的
20 方法的例子，有使用高速搅拌器、混合器等机械分散机或超声波均化器等的方法。

聚合得到的中空聚合物粒子的粒径取决于微分散在分散介质中的聚合用单体溶液的油滴直径，因而可以通过分散稳定剂的种类和数量或者机械分散机的搅拌力容易地加以控制。

在本发明的方法中，反应系的温度设定根据所使用的聚合用单体成分的组成及分子量、引发剂的种类和数量等而有所不同，通常是在30℃以上、
25 100℃以下的范围。

在进行聚合时或进行聚合之后，可以使用各种添加剂，所述的添加剂可以举出pH调节剂、防老化剂、防氧化剂、防腐剂等。

30 另外，在聚合已基本结束的状态下，所使用的非聚合性有机溶剂被内

包在聚合物粒子的中空部（内孔）中残留下来。

5 根据需要，可以采用向所得到的聚合物粒子的分散液中吹入蒸气或者氮气、空气等气体的方法，或者采用使系统保持在减压条件下的方法等，将上述内包的溶剂除去。另外，用本发明的制造方法得到的中空聚合物粒子，也可以经过干燥制成粉末后使用。

本发明的多孔陶瓷过滤器，最好是按权利要求8所述那样，通过将至少混合了上述本发明的中空聚合物粒子的陶瓷组合物烧成，烧掉中空聚合物粒子而制得，所述的陶瓷组合物，最好是象本发明之9所述那样，使用堇青石或者通过烧成可以转变成堇青石的组合物。

10 堇青石是天然的矿物，其热膨胀系数较小，具有良好的耐热冲击性，基于这些特性对通过烧成可以转变成堇青石的组合物进行了研究，弄清楚了可以进行工业合成的组成。即，其配合组成一般是 SiO_2 ：42%（重量）以上、56%（重量）以下， Al_2O_3 ：30%（重量）以上、45%（重量）以下， MgO ：12%（重量）以上、16%（重量）以下。在制备
15 通过烧成可以转变成堇青石的组合物时，其陶瓷原料没有特别的限制，例如可以将滑石或烧滑石等滑石粉末成分、以无定型二氧化硅为代表的二氧化硅粉末、高岭土、煅烧高岭土、氧化铝、氢氧化铝等配合来制备。另外，该组合物中也可以含有堇青石。

20 在制造本发明的多孔陶瓷过滤器时，在上述堇青石或通过烧成可以转变成堇青石的组合物和中空聚合物粒子以及有机粘合剂的组合物中，中空聚合物粒子的添加量过少时，造孔效果较小，其添加量过多时，烧成后的陶瓷成形体的强度降低。但是，陶瓷成形体为蜂窝结构的情况下，中空聚合物粒子的添加量较多时，有时强度也会提高，因而对于中空聚合物粒子的添加量没有特别的限制。

25 在制造本发明的多孔陶瓷过滤器时，在上述堇青石或通过烧成可以转变成堇青石的组合物和中空聚合物粒子以及有机粘合剂的混合物中，有机粘合剂的添加量在1%（重量）以上、10%（重量）以下为宜，优选的是3%（重量）以上、7%（重量）以下。其添加量过少时，不能充分发挥粘合剂的粘结作用；反之，添加量过多时，烧成后的陶瓷成形体的强度有
30 可能降低。

作为有机粘合剂，可以举出以甲基纤维素为代表的粘合剂，另外，作为成形助剂可以举出水和甘油等，它们可以单独使用或者2种以上混合使用。

5 本发明之10的过滤器的制造方法没有特别的限制，通常，首先进行下面所述的工序，即，将上述堇青石或通过烧成可以转变成堇青石的组合物、有机粘合剂以及中空粒子进行干式混合，在该混合物中添加水与甘油以适当比例混合而成的混合物，进一步混合，进行混炼。混合物的成形方法没有特别的限制，例如可以采用在上述混炼后将混合物挤出成形，把出口模头做成蜂窝形状，将该连续成形物切断成赋形物尺寸，或者采用压制成形法赋形的方法等。

10 按上面所述成形的赋形物，通常在干燥之后进行烧成。另外，也可以在干燥之后经过脱脂工序（煅烧工序）再进行烧成工序。烧成的温度根据陶瓷组合物的组成而有所不同，在陶瓷组合物使用堇青石或通过烧成可以转变成堇青石的组合物的情况下，最好是1380℃以上、1440℃以下。

15 发明的优选实施方式

下面说明本发明的实施例，但本发明不受下述实施例的限制。

实施例1—4

按照表1中所示的配合组成，通过下述工序制成中空聚合物粒子。将聚合用单体成分（亲水性单体、其它单体、多官能性单体）、有机溶剂以及作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈（在表1中记作“AIBN”）混合、搅拌，制备聚合用单体溶液。然后添加作为极性溶剂的离子交换水（总使用量的50重量%）和作为胶体状无机系分散稳定剂的胶体二氧化硅或磷酸钙，用调整搅拌器搅拌，制成悬浮液。另外，在配备有搅拌器、夹套、回流冷却器和温度计的20升的聚合反应器中，装入其余的离子交换水、作为聚合抑制用的无机盐的氯化钠、作为水溶性聚合抑制剂的亚硫酸钠、作为pH调节剂的盐酸或氢氧化钠，开始搅拌。将聚合反应器内减压，进行容器内的脱氧，然后利用氮气使压力恢复到大气压，容器内形成氮气氛，然后将上述悬浮液一次性投入聚合槽中，将聚合槽升温至80℃开始聚合。5小时后终止聚合，进行1小时的熟成，然后使聚合槽冷却至室温。将淤浆

脱水，然后真空干燥，除去有机试剂，得到中空聚合物粒子。

比较例 1

5 作为分散剂，按表 1 所示的配比使用聚乙烯醇（KURARAY 社制“KURARAY POVAL L - 8”）代替无机分散稳定剂，除此之外与实施例 1 同样操作，制造中空聚合物粒子。如表 1 所示，在聚合过程中观察到粒子的凝集，不可能以粉末的形式取出中空聚合物粒子。

比较例 2

10 如表 1 所示，相对于 10 份重量的聚合用单体成分添加 90 份重量的非聚合性有机溶剂，除此之外，与实施例 1 同样操作制造聚合物粒子。在该系统中，聚合时观察到有机溶剂的分离。

比较例 3

15 如表 1 所示，不添加非聚合性有机溶剂，并且改变聚合用单体成分的配比，除此之外，与实施例 1 同样操作制造聚合物粒子。

对于上述实施例 1 - 4 得到的中空聚合物粒子和比较例 2、3 得到的聚合物粒子，分别测定粒子内部的形态，平均粒径、孔隙率以及 10% 抗压强度，测定结果汇总示于表 1 中。

20 另外，按下面所述评价平均粒径、内部形态、（中空部直径 / 粒子外径）比、孔隙率、10% 抗压强度。

平均粒径

25 使用堀場制作所制造的激光衍射粒度分布仪 LA - 910 测定体积平均粒径。由粉末的任意位置上取样 3 个，采用其平均值。

内部形态观察

在粒子的赤道断面上切取薄膜，用透射电子显微镜观察其内部形态。

（中空部直径 / 粒子外径）比

30 对于任意选取的 10 个粒子，在粒子的赤道断面上切取薄膜，用透射电

子显微镜观察，以各粒子的最大中空部的最长直径与最短直径的平均值作为最大中空部直径，求出该最大中空部直径的平均值，用按上述方法测定的平均粒径除以该平均值即可求出（中空部直径 / 粒子外径）比。

5 孔隙率

用 AMCO 公司制造的孔度计 2 0 0 0 进行测定。封入水银压力是 2 0 0 0 k g / c m²。从任意位置取 0 . 5 g 样品用于评价。

1 0 % 抗压强度

10 使用岛津制作所制造的微型压缩试验机 M C T M - 5 0 0 ， 测定粒子的 1 0 % 抗压强度。

由表 1 可以看出，采用本发明的制造方法可以得到内部有许多中空部的，强度良好、大粒径、孔隙率也高的中空聚合物粒子。另外，由比较例 15 2 可以看出，非聚合性有机溶剂的添加量过多时得到的聚合物粒子，内部没有中空部，孔隙率也低。

实施例 5 - 8

按表 2 所示的配比，使用混合器（宫崎铁工制造：MHS-100），将通过烧成可以转变成堇青石的组合物（丸ノ内药公司制造的 S S - 4 0 0 :
20 SiO₂49.0±2.0、Al₂O₃35.0±2.0、MgO13.0±1.0）、有机粘合剂（信越化学工业公司制造的甲基纤维素：METROSE 65SH-4000）和实施例 1 - 4 得到的作为造孔剂的中空聚合物粒子干式混合 5 分钟，然后，一边搅拌、一边添加按表 2 所示的配比适当混合的作为成形助剂的水和甘油，进行 1 0 分钟的
25 搅拌。使用混炼机（宫崎铁工社制造：MP-30-1），将其制成杯土。制作杯土时，如果混炼不充分，杯土表面就会出现散乱的裂纹，因此反复进行多次混炼，观察表面的状态，确认是否已经混炼。然后，将各批次的杯土放入真空挤出成形机（宫崎铁工社制造：FM-30-1）中进行成形，该成形机的出口模头为圆柱形。取出杯土样品，测定作为杯土硬度标准的针入度和杯土
30 的重量，计算出密度（气孔率）。作用该标土的评价，可以表征充分烧成

后的陶瓷成形体的性能。另外，除了上述试验机外，使用大型的混合器、混炼机、真空成形机，制成具有肋厚： $430\mu\text{m}$ 、孔数： $16\text{个}/\text{cm}^2$ 的直径： 118mm 、高度： 152mm 的圆筒形蜂窝结构的的多孔陶瓷过滤器。将各批次的蜂窝结构体干燥，然后以 $40^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速度升温至最高温度 1410°C ，并保温6小时进行烧成，得到多孔陶瓷过滤器。

比较例 4

按表 2 所示，使用比较例 3 得到的实心的聚合物粒子代替中空聚合物粒子，除此之外与实施例 5—8 同样操作，得到杯土和多孔陶瓷过滤器。

10

比较例 5

使用将发泡粒子（松本油脂社制造的“F—50”）在 170°C 加热1分钟而发泡的粒子作为造孔剂，除此之外与实施例 5—8 同样操作，得到杯土和多孔陶瓷过滤器。

15

针入度

使用实施例 5—8 和比较例 4—5 得到的杯土试样进行针入度测定（日本油试验机工业社制造：AN—201 针入度试验机）。载荷为 200g ，根据针能否在5秒钟内侵入杯土试样进行判断。该测定是用于测定杯土的硬度，与烧成后的陶瓷特性相对应。

20

密度

将实施例 5—8 和比较例 4—5 得到的杯土试样切断成一定的体积，使用该试片进行各种重量测定（重量法）。然后用测定的重量除以体积，计算出密度，在本实验中，由于构成组合物的各重量是相同的，因而每单位体积的密度越小，孔隙率越大，表明造孔效果越好。

25

过滤器热膨胀系数

使用 Seiko instrument 社制造的 TMA 100，测定高度方向（A轴）和圆筒直径方向（B轴）的热膨胀系数。测定温度为 40°C — 800°C ，

30

升温速度是 $40\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{小时}$ 。

由表 2 可以看出，使用按本发明的制造方法得到的中空聚合物粒子作为造孔剂制造多孔陶瓷过滤器，与使用实心粒子或发泡粒子的情况下相比，所得到的多孔陶瓷过滤器的热膨胀系数较小，变形也小，具有良好的耐热冲击性，孔隙率比较高。

产业上的应用

如上所述，本发明的中空聚合物粒子由于粒径在 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下， 10% 抗压强度在 1.5 MPa 以上，因而用来作为造孔剂制造多孔陶瓷过滤器等陶瓷多孔体时，可以得到孔隙率高、耐热冲击性高的适合作为多孔陶瓷过滤器的陶瓷多孔体。

而且，本发明之 2 的中空聚合物粒子特别适合在制造柴油机废气固体颗粒物过滤器时作为造孔剂。

权利要求 3 的中空聚合物粒子，其粒子内的中空部与中空部之间的隔壁起到支柱的作用，因而抗压强度提高。另外，本发明之 4 的中空聚合物粒子，中空部周围的聚合物的厚度可以达到能确保充分的抗压强度的厚度，即，可以以良好的成品率得到稳定的抗压强度的中空聚合物粒子。

本发明的中空聚合物粒子的制造方法，能够以良好的效率得到上述本发明的中空聚合物粒子。即，能够任意地控制孔径和中空部的大小。

本发明的多孔陶瓷过滤器的制造方法，是将由陶瓷组合物和作为造孔剂的本发明的中空聚合物粒子的混合物构成的成形物烧成，因而所得到的多孔陶瓷过滤器，孔隙率提高，热膨胀降低，耐热冲击性得到改善，可以保持过滤器的高捕集效率，同时抑制压力损失上升，有效地延长了捕集时间。也就是说，将以往作为造孔剂的有机粒子换成同样重量的中空聚合物粒子，造孔剂所占的体积增大，从而提高孔隙率。另外，用同样体积的中空聚合物粒子代替以往的造孔剂的情况下，烧成时粒子的燃烧热减少，陶瓷成形品所产生的变形也相应减小，因而可以实现低热膨胀化，提高耐热冲击性。此外，由于烧成时间缩短，烧成所需要的燃料费用降低并且提高了生产率，从而降低了过滤器的生产成本。

表 1

聚合组成	亲水性单体		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
	MMA (重量份)	HEMA (重量份)	49	25	49	59.1	49	7	70
其它单体	IBM (重量份)	IBM (重量份)	20.3	14.2					
	TMP (重量份)	TMP (重量份)		10	15.3		20.3	2.7	29
	DPE (重量份)	DPE (重量份)	0.7	0.8		0.9			
	戊烷 (重量份)	戊烷 (重量份)	30	30	30	40	30	0.3	1
非聚合性有机溶剂	己烷 (重量份)	己烷 (重量份)		20				90	
	AIBN (重量份)	AIBN (重量份)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
分散剂	胶体二氧化硅*1 (重量份)	胶体二氧化硅*1 (重量份)	30		30	40		30	30
	磷酸钙*1 (重量份)	磷酸钙*1 (重量份)		30					
	PVA*2 (重量份)	PVA*2 (重量份)					167		
	PVP (重量份)	PVP (重量份)	0.3	0.3	0.3	0.4		0.3	0.3
添加剂	NaCl (重量份)	NaCl (重量份)	20	20	20	20	20	20	20
	NaNO ₂ (重量份)	NaNO ₂ (重量份)	00.5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	盐酸*3 (重量份)	盐酸*3 (重量份)	0.2		0.2	0.2		0.2	0.2
	NaOH (重量份)	NaOH (重量份)		0.1					
离子交换水	平均粒径 (μm)	平均粒径 (μm)	209	209	209	201	71	209	209
	粒子内部形态 (中空部径/粒子外径)	粒子内部形态 (中空部径/粒子外径)	52.1 多孔	144 多孔	65.3 多孔	32.9 多孔	聚合过程中	24.5 无孔	45.6 无孔
评价	孔隙率 (%)	孔隙率 (%)	00.4	0.24	0.04	0.09	凝聚	—	—
	10%抗压强度 (MPa)	10%抗压强度 (MPa)	32.2	48.7	29.6	43.5	4.5	4.5	2.5
MMA	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	5.92	3.56	15.3	4.97	24.2	24.2	33.5
HEMA	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	甲基丙烯酸 2-羟乙酯							
IBM	甲基丙烯酸异丁基酯	甲基丙烯酸异丁基酯							
TMP	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯							
DPE	二季戊四醇六丙烯酸酯	二季戊四醇六丙烯酸酯							
PVA	聚乙烯醇	聚乙烯醇							
PVP	聚乙烯吡咯烷酮	聚乙烯吡咯烷酮							
	* 1 : 20 重量%水溶液								
	* 2 : 3 重量%水溶液								
	* 3 : 35 重量%水溶液								

表 2

组	堇青石	种类	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 4	比较例 5
		重量(g)	SS-400 405.42	SS-400 405.42	SS-400 405.42	SS-400 4054.2	SS-400 405.42	SS-400 405.42
成	造孔剂	种类	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 3	发泡粒子
		重量(g)	60.81 65SH-4000	60.81 65SH-4000	60.81 65SH-4000	60.81 65SH-4000	60.81 65SH-4000	60.81 65SH-4000
	有机粘合剂	重量(g)	20.28	20.28	20.28	2028	20.28	20.28
		重量(g)	101.34	101.34	101.34	101.34	101.34	101.34
物	水	重量(g)	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15
		甘油	15.6	15.3	15	15.2	11.8	14
性	针入度	mm	1.76	1.76	1.76	1.8	2.0	1.92
		密度	0.62/1.12	0.50/0.92	0.61/1.15	0.55/1.03	0.76/1.30	0.64/107.
过滤器热膨胀系数(A轴/B轴)		($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)						