

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-509784

(P2004-509784A)

(43) 公表日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int.Cl.⁷

B 2 8 B 3/00

B 3 0 B 11/00

F I

B 2 8 B 3/00

B 3 0 B 11/00

B 3 0 B 11/00

1 0 2

B

H

テーマコード (参考)

4 G 0 5 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2002-529584 (P2002-529584)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月14日 (2001.9.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年3月20日 (2003.3.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/028540
 (87) 国際公開番号 W02002/024997
 (87) 国際公開日 平成14年3月28日 (2002.3.28)
 (31) 優先権主張番号 09/668,329
 (32) 優先日 平成12年9月22日 (2000.9.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

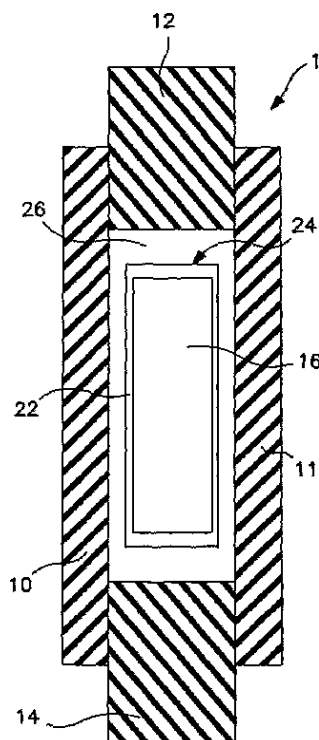
(71) 出願人 392032409
 プラクスエア・テクノロジー・インコーポ
 レイテッド
 アメリカ合衆国 0 6 8 1 0 - 5 1 1 3 コネ
 ティカット州ダンバリー、オールド・リッ
 ジバリー・ロード 3 9
 (74) 代理人 100067817
 弁理士 倉内 基弘
 (74) 代理人 100085774
 弁理士 風間 弘志
 (72) 発明者 プラサード エス. アプテ
 アメリカ合衆国 1 4 0 5 1 ニューヨー
 ク、イースト アマスト、チェシャー レ
 イン 3 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷間等圧プレス成形方法

(57) 【要約】

等圧プレス型内において、少なくとも第1層及び第2層 (16、22; 38、40; 38、46; 38、52) を、等圧加圧することにより、少なくとも第2層 (22、40、46、52) を第1層 (16、38、46) に対して等圧加圧することにより第2層を圧縮する。第1層 (16、38、46) 及び第2層 (22、40、46、52) は互いに異なった、例えば粉末形態又はスラリ形態の材料から製作できる。各層 (52) はさらに異なった材料の領域 (54、56、58) を有することができる。粉末材料は多孔形成材を含有することができる。溝形成材 (50) を等圧プレス成形中に層 (38、46) 管に配置してもよく、或いは第1層を押出成形、スリップ注型、又射出等圧プレス法により成型することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

等圧プレス型（１、２）内において、少なくとも第１層及び第２層（１６、２２；３８、４０；３８、４６；３８、５２）を、等圧加圧することにより、少なくとも第２層（２２、４０、４６、５２）を圧縮して前記少なくとも第１層及び第２層（１６、２２；３８、４０；３８、４６；３８、５２）の積層体を得ることよりなる冷間等圧プレス成形方法。

【請求項 2】

前記第１層及び第２層（１６、２２；３８、４０；３８、４６；３８、５２）は互いに異なった材料から製作される請求項 1 の方法。

【請求項 3】

前記第２層（２２、４０、４６、５２）は粉末形態をなす請求項 1 の方法。

【請求項 4】

前記第２層（２２、４０、４６）はスラリである請求項 1 の方法。

【請求項 5】

前記第１層及び第２層の少なくとも一方（５２）は異なった材料を含む少なくとも２つの領域（５４、５６、５８）を有する請求項 1 の方法。

【請求項 6】

前記等圧プレス型（２）は円筒形である請求項 1 の方法。

【請求項 7】

前記等圧プレス型（２）は円筒形圧力支持部材（３０）内に同軸配置した心棒（３６）を有し、前記第１層（３８）は管状構造体を成形するように前記心棒（３６）の周りで成形される請求項 6 の方法。

【請求項 8】

前記少なくとも第１層及び第２層（３８、４０；３８、４６；３８、５２）はグリーンセラミック材料よりなる請求項 7 の方法。

【請求項 9】

前記第１層は粉末形態の前記第 1 のグリーンセラミック材料（３８）を等圧プレス型（２）に装入して該グリーンセラミック材料（３８）を等圧加圧し、次いで前記第２層は粉末形態の前記第 1 のグリーンセラミック材料（４０）を等圧加圧することにより成形される請求項 8 の方法。

【請求項 10】

前記等圧プレス型（２）は第 1 の円筒形圧力支持部材（３０）を貫通して突出して環状空間を形成する心棒（３６）を有しており、前記第 1 グリーンセラミック材料（３８）を前記環状空間に導入し等圧加圧することにより第 1 層を形成し、次いで前記第 1 の円筒形圧力支持部材（３０）を取り外し、前記第 1 の円筒形圧力支持部材（３０）とは直径の異なる第 2 の円筒形圧力支持部材（４４）を前記少なくとも２つの層の第 1 の層の上に同軸配置して他の環状空間を形成し、前記他の環状空間に粉末形態の前記第 2 グリーンセラミック材料（４６）を導入し、等圧加圧することにより前記第 2 層を形成するものである、請求項 9 の方法。

【請求項 11】

第 1 層は、前記心棒（３６）の表面に、第 1 の前記グリーンセラミック材料（３８）を含有するスラリの乾燥スラリ被覆を施すことにより形成され、前記第 2 層は粉末形態の第 2 のグリーンセラミック材料（４０）を前記乾燥スラリ被覆に対して等圧加圧することにより形成されるものである請求項 8 の方法。

【請求項 12】

前記第 1 層は粉末形態の第 1 の前記グリーンセラミック材料（３８）を等圧プレス型（２）に導入し、次いで該第 1 の前記グリーンセラミック材料（３８）を等圧加圧することにより形成され、前記第 2 層は前記第 1 層上に第 2 の前記グリーンセラミック材料（４０）を含有する乾燥スラリ被覆を施すことにより形成される請求項 8 の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

通路形成部材（５０）を前記第１層（３８）の面に位置づけ、次いで前記第２層（４６）を形成するものである請求項８の方法。

【請求項１４】

少なくともグリーンセラミック材料（３８、４０）の一方は粉末であり多孔形成材を含有する請求項８の方法。

【請求項１５】

前記多孔形成材はでんぷん、グラファイト、ポリエチレンビーズ、ポリスチレンビーズ又はサンドサダストである請求項１４の方法。

【請求項１６】

前記多孔形成材は前記グリーンセラミック材料（３８、４０）の少なくとも一方に、焼成後に多孔が前記少なくとも２つの層の少なくとも一方に約１～９０％存在するような量で存在する請求項１５の方法。 10

【請求項１７】

前記第１層（３８）は押出成形、スリップ注型、ドライプレス、又は射出成形により形成される請求項７の方法。

【請求項１８】

前記第１層及び第２層の少なくとも一方（５２）は、少なくとも２種の異なったグリーンセラミック材料（５４、５６、５８）から形成される請求項８の方法。

【請求項１９】

前記グリーンセラミック材料（３８、４０）の少なくとも一方は式 $A_x A'_x A''_x B_y B'_y B''_y O_{3-z}$ （ここに A 、 A' 、 A'' は IUPAC により採用された周期律表による １、２、３ 族および f ブロックランタニドより選択され、 B 、 B' 、 B'' は d ブロック遷移金属から選択され、また $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq x' \leq 1$ 、 $0 \leq x'' \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq y' \leq 1$ 、 $0 \leq y'' \leq 1$ 、 z は電荷を中性にする数である） 20
で与えられる混合導電酸化物である請求項８の方法。

【請求項２０】

各 A 、 A' 、 A'' はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、又はバリウムである請求項１９の方法。

【請求項２１】

前記グリーンセラミック材料（３８、４０）の少なくとも一つは、式 $A_s A'_t B_u B'_v B''_w O_x$ （ここに A はランタニド、 Y 又はそれらの混合物、 A' はアルカリ土類金属又はそれらの混合物、 B は Fe 、 B' は Cr 、 Ti 、又はそれらの混合物、 B'' は Mn 、 Co 、 V 、 Ni 、 Cu 又はそれらの混合物、 s 、 t 、 u 、 v 及び w は ０～約 １、 s/t は約 ０．０１～約 １００、 u は約 ０．０１～約 １、 x は式中 A 、 A' 、 B 、 B' 、 B'' の電荷を中和する数、及び $0.9 < (s+t)/(u+v+w) < 1.1$ である） 30
で与えられる混合導電酸化物である請求項８の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

（発明の属する技術分野）

本発明は材料が等圧プレス型内で圧縮される冷間等圧プレス成形法に関する。より具体的には本発明は２層以上の材料が等圧プレス型内で形成され、それらの内の第２層が第１層に対して均等な静圧加圧により圧縮されるようにした等圧プレス成形法に関する。 40

【０００２】

（発明の背景）

冷間等圧プレス成形（isopressing）はフィルター、構造部材、及びセラミック膜を形成するために使用されることは良く知られている。冷間等圧プレス成形においては、圧縮すべき粉末形態の材料がバッグと呼ばれることがある弾性の等圧プレス型内に入れられる。粉末材料はセラミック粉末、又はセラミック粉末とバインダと可塑剤の混合物であり得る。

【０００３】

等圧プレス型は次に圧力容器内に装入され、冷水又は温水によるゆっくりとした静圧加圧を受ける。それにより粉末材料は圧縮されてグリーン形態（生形態）に成形され、次いで適宜に焼成及び焼結される。

【0004】

等圧プレス型は円筒形又は板形の物品を製造するために円筒形又は平板形をなし得る。タングステン棒の形成に応用されるこの種の方法の例は米国特許第5631029号に記載されている。同特許ではタングステン微粉が等圧加圧されることによりタングステンインゴットとされる。

【0005】

セラミック材料に対する重要な用途はセラミック膜（メンブレイン）要素の製造である。このようなセラミック膜要素は酸素イオン又は水素イオンを高温で導くように選択されたセラミックから製造される。酸素選択性の膜では加熱された膜は膜のカソード側でイオン化する酸素含有ガスにさらされる。酸素の差圧による駆動力により酸素イオンは膜を通して反対側のアノードの表面に輸送され、膜のアノード側で酸素イオンは結合して電子を放出し、それらの電子は膜又は別個の電子通路を通して膜のカソード側に輸送されそこで酸素をイオン化する。

10

【0006】

セラミック膜における最近の進展では多孔質支持体上に薄く且つ稠密な層を形成することを行っている。これらの稠密層はイオンを導く一方、多孔支持体は稠密層に対する構造支持を付加する透過性の多孔網構造として作用する。多孔支持体も、酸素分離において活性

20

【0007】

上記のようなセラミック膜は板又は管状をなし得る。しかし複雑な構造をこれらの膜に与えることは困難である。複合管構造の製造には、管はスリップ注型又は押出成形及び焼成のような方法により形成される。その後稠密層が押出成形物の外面にスパッタ付着される。米国特許第5599385号には稠密層が化学蒸着により形成されることが記載されている。更に複雑な構造体を製造するには、複数の異なった種類の処理技術を適用しなければならない。しかしセラミック材料は本質的に非常に脆いので、処理工程の数を最小にすることが望ましい。

【0008】

上記のように、本発明は複雑な構造が、従来使用された異種の複雑な処理工程を用いないで、直接形成できる冷間等圧成型法を提供する。

30

【0009】

（発明の概要）

本発明は、等圧プレス型内において、少なくとも第1層及び第2層を静的に等圧加圧（isopress）することにより、少なくとも第2層を圧縮（compact）して前記少なくとも第1層及び第2層の積層体を得ることによりなる、冷間等圧プレス成形方法を提供する。第1層及び第2層は互いに異なった2種の材料から製作することができる。例えば第1層は金属管又は予備成形体であり、第2層は管表面のセラミックスラリであり得る。静的等圧プレス後に、スラリ中のセラミック粒子は付き固められているであろう。別法として第1層は金属又はセラミック粒子等の粉末材料でありそれらは等圧プレス型内で圧縮される。得られる圧縮された部材は次にスラリで被覆されて第2層を形成する。或いは第2層は異なった種類の粒子材料であって第1層に対して圧縮される。この圧縮体には更に他の層を追加してもよいし、或いはこの圧縮体は最終製品にするために更に処理されてもよい。例えばセラミック材料の場合には圧縮体は焼成によりバインダーや可塑剤のような有機材料を焼尽し次いで焼結することにより最終製品にされる。

40

【0010】

別法として、第1及び第2層は同一の材料から形成され、例えば厚いセラミック製品が望まれるなら粉末形態の材料を含む第1層は円筒形の等圧プレス型内で圧縮され、次いで同じ材料の第2層が等圧プレス型内に装入され、追加の厚さの形成を開始する圧縮を行うこ

50

とができる。他の可能性としては、第1及び第2層の少なくとも一方を異なった材料を含む少なくとも2つの領域を有するようにしてもよい。

ここに「粉末形態」とは粉末、バインダ又は可塑剤等の他の添加剤と混合した粉末を指す。

【0011】

管状セラミック膜が必要な場合等で管状構造を形成するのに使用できる等圧プレス型は、管状構造を形成するために円筒状支持部材内に同軸の心棒を具備することができる。第1層が心棒の周りに形成され、次いで第2層が第1層の周りに形成される。得られる管状構造は上に記載した型の管状セラミック膜部材にし得る。この点に関して、これらの2層はセラミック粉末又はバインダや可塑剤と混合したセラミック粉末等のグリーンセラミック材料、或いは2層の内的一方をセラミック含有スラリーより構成できる。より具体的に述べると、粉末形態の第1のグリーンセラミックを等圧プレス型に装入し、次いでそれを等圧加圧して第1層を形成し、粉末形態の第2のグリーンセラミックを第1層に対して等圧加圧して第2層を形成する。

10

【0012】

上記したような等圧プレス型では、第1のグリーンセラミック材料は心棒と第1の円筒形圧力支持部材との間に装入されて等圧加圧される。第1層が形成されたら第1の円筒形圧力支持部材は取り外され、第1の円筒形圧力支持部材より直径の大きい第2の円筒形圧力支持部材を元の第1の円筒形圧力支持部材の周りに同軸に配置して他の環状空間を形成する。第2のグリーンセラミック材料をこの環状空間に粉末形態で装入し、等圧加圧して第2層を形成することができる。

20

【0013】

他の方法は、適当な離型剤で被覆された心棒に第1のグリーンセラミック材料を含有する乾燥スラリー被覆を形成することにより第1層を形成し、次いで粉末形態の第2のグリーンセラミック材料をこの乾燥スラリー被覆に対して等圧加圧することにより第2層を形成することである。別法として、粉末形態の第1のグリーンセラミック材料を等圧プレス型内に入れて第1層を等圧プレス成形し、次いで第1層の上に粉末形態の第2のグリーンセラミック材料を含有する乾燥スラリー被覆を施し、次いでこの第2のグリーンセラミック材料を第1のグリーンセラミック材料に対して等圧加圧することも可能である。

【0014】

更に複雑な構造体を成形するには、溝(channel)形成材を層の間に配置することができる。このような溝形成部材は焼成時に焼尽して層間に溝を形成するような紙やその他の熱分解性の材料から製作される。

30

【0015】

他の形態では、粉末形態の1以上のグリーンセラミック材料に多孔形成材を含有させる。このような多孔形成材としては、例えばでんぷん、グラファイト、ポリエチレンビーズ、ポリスチレンビーズ、鋸屑等が使用できる。例えば、グリーンセラミック材料による薄いセラミック層を、例えばスラリー塗布法により、管状部材の内部に形成し、次いで、多孔形成材を含有するグリーンセラミック材料により多孔質支持層を形成することができる。焼成後に、多孔形成材が消尽して多孔を残す。これに関して、好ましくは多孔形成材は焼成後に空孔率約1~90%を生じるに十分な量でグリーンセラミック材料内に存在させる。

40

【0016】

第1層は押出成形、スリップ注型、乾燥プレス、又は射出等圧成形等により成形できる。その後粉末形態の第2層またはスラリー形態の第2層が等圧プレス型内に装入され、第1層に対して等圧加圧される。

【0017】

明らかなように、同一又は異なった材料を含む追加の層が各種の多孔性又は稠密層を形成するために追加されてもよい。さらに、第1層及び第2層の少なくとも一方は少なくとも2種の異なったグリーンセラミック材料から形成することができる。

50

【0018】

これらのグリーンセラミック材料の少なくとも一方は次式で表される混合導電性酸化物から形成することができる。



(ここにA、A'、A''はIUPACにより採用された周期律表による1、2、3族およびfブロックランタニドより選択され、B、B'、B''はdブロック遷移金属から選択され、また $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq x' \leq 1$ 、 $0 \leq x'' \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq y' \leq 1$ 、 $0 \leq y'' \leq 1$ 、zは電荷を中性にする数である)

与えられる混合導電酸化物である。各A、A'、A''はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、又はバリウムであることが好ましい。

10

【0019】

或いは、グリーンセラミック材料の少なくとも一つは、次式で表される混合導電性酸化物であり得る。



(ここにAはランタニド、Y又はそれらの混合物、A'はアルカリ土類金属又はそれらの混合物、BはFe、B'はCr、Ti、又はそれらの混合物、B''はMn、Co、V、Ni、Cu又はそれらの混合物、s、t、u、v及びwは0-約1、s/tは約0.01-約100、約0.01-約1、xは式中A、A'、B、B'、B''の電荷を中和する数、及び $0.9 < (s+t)/(u+v+w) < 1.1$ である)。

【0020】

以下に本発明を図面に関連して詳しく説明する。

本発明は冷間等圧プレス成形により形成されるに適した任意の形状の複合部材を形成するのに適用できる。例えば図1を参照すると、ブロック状の部材を成形するために設計された等圧プレス型1が例示されている。等圧プレス型1は側部圧力支持部材10、11と上部及び底部圧力支持部材12、14を有し、これらは好ましくはポリウレタンから製作されている。さらに、図示はされていないが等圧プレス型1は側部圧力支持部材10、11に直角に追加の圧力支持部材を有することにより等圧プレス型1を完成している。第1層16は粉末形態のセラミック材料、金属粉末、又は他の材料(後で述べる)から圧縮成型しうる。

20

【0021】

等圧プレス型1は次に圧力容器内に置かれ、次いで冷水又は温水による静圧がゆっくりと印加される。静圧を印加すると側部及び頂部圧力支持部材10、11、12、14が内側に撓み、第1層の材料16を圧縮ないし押し固めてブロック状の固まりにする。

30

【0022】

図2を参照すると、第1層の材料16をブロック状塊に圧縮した後には空隙部20が生じる。次いで図3のように空隙20は粉末形態又はスラリー状の第2層の材料22により満たされる。等圧プレス型1は再び圧力容器内に置かれ、冷水又は温水による静圧が印加される。第2層の材料22が第1層の材料16に対して等圧加圧されると、外側の第2層22を有する複合ブロック状の固まり24が得られ、その周りには図4のように空隙26が残る。複合ブロック状塊は焼成又は焼結のために取り出され、或いはこれらの処理の前に追加の材料の層が空隙26に導入されて圧縮される。別法として、等圧プレス型1を炉に入れて焼成してもよい。

40

【0023】

図5を参照すると、円筒形圧力支持部材30と、基部及び端部プラグ32、34と、基部プラグ32に固定した心棒36を有する等圧プレス型2が示されている。この等圧プレス型2は中空管を製造するためのものである。等圧プレス型2には第1層の材料38が充填される。この第1層の材料38は粉末形態のグリーンセラミック材料でもよいし、心棒36の周りに塗布したスラリー被覆でもよい。粉末形態のグリーンセラミック材料はでんぷん、グラファイト、ポリエチレンビーズ、ポリスチレンビーズ、鋸屑、その他の公知の多孔形成材を含んでいてもよい。前例の等圧プレス型1について説明した第1層16及び第2

50

層 18 も同様にこうした多孔形成材を含有することができる。

【0024】

図6を参照するに、等圧加圧後に端部プラグ34が取り外され、次いで図7のように等圧プレス型2には第2層の材料40が充填される。この場合にも第2層の材料40は上記の多孔形成材を含む又は含まない粉末形態のグリーンセラミック材料であり得る。

【0025】

別法として、円筒形圧力支持部材30は基部プラグ32から分離でき、圧縮された第1層の材料38にスラリをディップコートにより被覆して第2層を形成してもよい。乾燥後に等圧プレス型2を再び組み立て、第2層の材料40に等圧加圧を行う。スラリにより形成される任意の層（内層又は外層）の厚さはスラリ溶液の複数回の塗布により調節できる。さらにスラリ溶液はそれ自体多孔形成材を含有しうる。これによるとスラリから形成される多層は空孔率の勾配を有するように成形できる。

10

【0026】

さらに他のオプションとして、押出成形、スリップ注型、ドライプレス、又は射出成形により第1層の材料38を形成することができる。等圧プレス型1に関して述べた第1層の材料18に対しても同様なオプションが適用できる。この場合に第1層は等圧プレス型2に単に挿入されるだけである。等圧プレス成形の前に第2層40のような第2層が追加できる。等圧プレス型2は次に密封され、第2層40が第1層に対して等圧加圧される。

【0027】

図8に示したように第2層の材料40は等圧加圧されて複合管42を形成する。その後、等圧プレス型2は分解され、次いで複合管42は焼成、焼結又は追加の層の形成のような後続の工程に付せられる。

20

【0028】

図9を参照するに、図7～8に示された実施例に代わる例では、基部プラグ32は円筒形圧力支持部材30から外され、直径の小さい円筒形圧力支持部材44が代わりに使用される。次いで第2層の材料46が追加される。得られる等圧プレス型2'は端部プラグ48により閉鎖される。等圧プレス成形後に圧縮された第2層の材料46は図8に示した圧縮された第2層の材料40よりも薄い。ところで、工程を逆にして、第1の円筒形圧力支持部材44を使用し、次いで円筒形圧力支持部材30を使用することにより、第2層が第1層よりも薄くなるようにすることも可能である。

30

【0029】

形成された製品がセラミック膜として作用するためには、各層に使用されるセラミック材料は（例えば第1及び第2層16、22又は第1及び第2層38、40）酸素イオン及び電子を導くことができる混合導電性セラミックを使用することができる。このような材料は粉末、粉末と他の有機材料との混合物等である。スラリの場合には、代表的な組成は約120gのセラミック材料、100gのトルエン等の溶剤、及び安定したサスペンションを形成するのに必要な20gの有機バインダ、可塑剤、可塑助剤よりなる。これらの材料の例は次の表に示されている。

【0030】

【表1】

40

表 1

材 料 組 成			
1	$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0.1 \leq y \leq 1$, δ は量論量)		
2	$\text{SrMnO}_{3-\delta}$ $\text{SrMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, δ は量論量) $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3-\delta}$		
3	$\text{BaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{YO}_3$ SrCeO_3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$, δ は量論量)		
4	$\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.6}$; $\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.6}$		
5	$\text{A}_x\text{A}'_{x'}\text{A}''_{x''}\text{B}_y\text{B}'_{y'}\text{B}''_{y''}\text{O}_{3-z}$ ($x, x', x'', y, y', y'', z$ は全て 0-1 の範囲) ここに $\text{A}, \text{A}', \text{A}'' = 1, 2, 3$ 族元素及び f ブロックランタニド元素 $\text{B}, \text{B}', \text{B}'' = \text{d}$ ブロック遷移金属		
6	(a) Co-La-Bi型:	酸化コバルト 酸化ランタン 酸化ビスマス	15-75 mole % 13-45 mole % 17-50 mole %
	(b) Co-Sr-Ce型:	酸化コバルト 酸化ストロンチウム 酸化セリウム	15-40 mole % 40-55 mole % 15-40 mole %
	(c) Co-Sr-Bi型:	酸化コバルト 酸化ストロンチウム 酸化ビスマス	10-40 mole % 5-50 mole % 35-70 mole %
	(d) Co-La-Ce型:	酸化コバルト 酸化ランタン 酸化セリウム	10-40 mole % 10-40 mole % 30-70 mole %
	(e) Co-La-Sr-Bi型:	酸化コバルト 酸化ランタン 酸化ストロンチウム 酸化ビスマス	15-70 mole % 1-40 mole % 1-40 mole % 25-50 mole %
	(f) Co-La-Sr-Ce型:	酸化コバルト 酸化ランタン 酸化ストロンチウム 酸化セリウム	10-40 mole % 1-35 mole % 1-35 mole % 30-70 mole %
7	$\text{Bi}_{2-x-y}\text{M}'_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, δ は量論量) ここに $\text{M}' = \text{Er}, \text{Y}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Tb}, \text{Lu}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Sr}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Sr}, \text{La}$ 又はそれらの混合元素 $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 又はそれらの混合元素		
8	$\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ ここに x は 0 から 約 1		

10

20

30

【表 2】

表 1 の続き

9	$A_s A'_t B_u B'_v B''_w$ (その組成は U.S.P. 5,306,411 (Mazanec et al) 記載されている) ここに A はランタニド元素又は Y 又はそれらの混合元素 A' はアルカリ土類金属又はそれらの混合元素; B は Fe; B' は Cr, Ti, 又はそれらの混合元素; B'' は Mn, Co, V, Ni, Cu, 又はそれらの混合元素; 及び s, t, u, v, w, 及び x は次を満足する。 $s/t = \text{約 } 0.01 \sim \text{約 } 100$; $u = \text{約 } 0.01 \sim \text{約 } 1$; $v = 0 \sim \text{約 } 1$; $w = 0 \sim \text{約 } 1$; x は式中の A, A', B, B', B'' の電荷の値をバランスする数; $0.9 < (s + t)/(u + v + w) < 1.1$
10	$Ce_{1-x} A_x O_{2-\delta}$ ここに: A はランタニド元素、Ru 又は Y、又はそれらの混合元素 x は 0 ~ 約 1; y は 0 ~ 約 1; δ は式中の Ce と A の電荷をバランスする値
11	$Sr_{1-x} Bi_x FeO_{3-\delta}$ ここに: A はランタニド元素、又は Y、又はそれらの混合元素 x は 0 ~ 約 1; y は 0 ~ 約 1; δ は式中 Sr, Bi 及び Fe の電荷をバランスする値
12	$Sr_x Fe_y Co_z O_w$ ここに x は 0 ~ 約 1; y は 0 ~ 約 1; z は 0 ~ 約 1 w は式中 Sr, Fe 及び Co の電荷をバランスする値
13	<u>二相混合導電体 (電子またはイオン性):</u> $(Pd)_{0.5} / (YSZ)_{0.5}$ $(Pt)_{0.5} / (YSZ)_{0.5}$ $(B-MgLaCrO_x)_{0.5} (YSZ)_{0.5}$ $(In_{90\%} Pt_{10\%})_{0.6} / (YSZ)_{0.5}$ $(In_{90\%} Pt_{10\%})_{0.5} / (YSZ)_{0.5}$ $(In_{95\%} Pr_{2.5\%} Zr_{2.5\%})_{0.5} / (YSZ)_{0.5}$ 高温金属相 (例えば Pd, Pt, Ag, Au, Ti, Ta, W) が添加されいる上記 1 ~ 13 のいずれかの材料

10

20

30

【表 3】

表 1 の続き

1 4	$A_{2-x} A'_x B_{2-y} B'_y O_{5+z}$ であって WO 97/41060 (Schwartz et al.) に記載された組成の材料 ここに A はアルカリ土類金属又はそれらの混合元素 ; A' はランタニド元素、Y、又はそれらの混合元素 ; B は 3 d 遷移金属イオン及び 1 3 族の元素 ; B' は 3 d 遷移金属イオン及び 1 3 族の元素、ランタニド元素及びイットリウム $0 < x < 2; 0 < y < 2; z$ は組成物の電荷を中和する値
1 5	$Ln_x A'_x Co_y Fe_{y'} Cu_{y''} O_{3-z}$ であって EP 0 732 305 A1 (Dyer et al.) に記載された組成の材料 ここに : Ln は f ブロックランタニド元素 ; A' は Sr 又は Ca ; ; $x > 0, y > 0, x + x' = 1, y + y' + y'' = 1, 0 < y \leq 0.4$ z は組成物の電荷を中性にする値
1 6	$Ln_x A'_x A''_{x'} B_y B'_y B''_{y'} O_{3-z} O_{3-z'}$ であって EP 0 931 763 A1 (Dyer et al.) に記載された組成 ここに Ln は f ブロックランタニド元素 ; A' は 2 族元素 ; A'' は 1, 2, 3 族及び f ブロックランタニド元素 ; B, B' は d ブロック遷移金属 (Ti, Cr は除く) ; $0 \leq x < 1, 0 < x' \leq 1, 0 < y < 1.1, 0 \leq y' < 1.1, x + x' + x'' = 1.0,$ $1.1 > y + y' > 1.0, z$ は組成物の電荷を中和する値

10

20

【 0 0 3 1 】

図 1 0 を参照するに、図 9 の第 2 層の材料 4 6 のような第 2 層の材料が形成される前に、条带状の溝形成材 5 0 が第 1 層 3 8 及び第 2 層 4 6 の間に配置できる。図 1 1 に示したように、等圧プレス成形後に溝形成材 5 0 は第 1 層 3 8 及び第 2 層 4 6 の間に配置され、最終的には焼尽その他の公知の技術により除去される。

30

【 0 0 3 2 】

図 1 2 を参照するに、図 5 に例示したような第 1 層の材料 3 8 が形成され等圧プレス成形された後に、図 6 に示したような第 2 層 5 2 が追加され次いで等圧プレス成形される。第 2 層 5 2 は 3 つの領域 5 4、5 6、5 8 を有し、成型品の長さに沿って異種の材料からなる。実施において、図 6 のように第 1 層を等圧プレス成形した後、粉末形成領域 5 8 を所望のレベルまで加え、次いで粉末形成領域 5 6 を所望のレベルまで追加し、最後に粉末形成領域 5 4 で上部を閉じる。任意の又は全ての材料の層をこのようにして成形することができる。実施において 1 つの層を 2 種以上 4 種或いはそれ以上の領域で形成することが可能である。

40

【 0 0 3 3 】

好ましくは、円筒形圧力支持部材 3 0 (又は円筒形圧力支持部材 4 4) は、この部材の寸法に対して十分な剛性を与え、円筒形圧力支持部材 3 0 がその形状を保持している間にセラミック材料が等圧プレス型 1、2 に導入できるような 1 種の材料で製作されることが好ましい。これに関して、ここで必要なことはセラミック材料が円筒形圧力支持部材と心棒の間に形成される管状充填空間内にセラミック材料が引っかかることにより、円筒形圧力支持部材 3 0 にしわを生じることを防止することである。さらにこのような剛性は環状空間の横断面積が等圧プレス型の長さ方向に沿って一定となることを保証し、それにより完成したセラミック管を一定の厚さにする。ここで使用される円筒形圧力支持部材のための

50

材料は、等圧プレス成形品から後退または一様に引き離し得るように十分な弾性を有する必要がある、それにより、静圧を除いた後に、完成したグリーンセラミック材料成形体が等圧プレス型から取り外しできるようにする。

【0034】

好ましくは、円筒形圧力支持部材はデュロメータスケールで硬度95Aを有するポリウレタンのような材料から製作される。硬度75Aや75Dの間の硬度を有するものも利用できる。セラミック材料は硬い材料には付着しにくいことが判明したので、より硬い材料は柔らかい材料に対して好ましい。

【0035】

次に本発明に従って製造される複合セラミック管の例を説明する。この実験の目的は閉じた端部を有する管であって、1つは多孔質を有するもの、1つは緻密層を有するものを製作することにあった。さらに、積層構造は管の中間部に限定される一方、開放端及び閉鎖端は稠密構造を有するものを予定した。 10

【0036】

管を製作する円筒形圧力支持部材は硬度95Aを有するポリウレタンから製作され、内径約1.27cm(0.5インチ)であった。外径約1.14cm(0.45インチ)を有する心棒を型の円筒形圧力支持部材の中に配置した。心棒と圧力支持部材との間の環状空隙には型を振動させながら公称組成La[0.2]Sr[0.8]Fe[0.8]Cr[0.2]O[3]を噴霧造粒した粉末で充填した。所望の粉末レベルが達成された時、型を振動器から外し、ポリウレタン製の蓋をした。次いで型を等圧プレス機に置き、加圧圧力275.8MPa(40,000psi)をかけた。型をプレス機から取り外し、蓋を取り除いた。心棒の周りに環状空隙が存在して円筒形圧力支持部材を心棒から外すことが可能なことが分かった。次に、約1.59cm(0.625インチ)の内径を有する新たな円筒形圧力支持部材を心棒の周りに配置した。この円筒形圧力支持部材はその一端に円錐形変形部を有し完成した管に円錐形開放端を与えるようになっていた。 20

【0037】

型を振動器に載せた状態で約5gの上記粉末を環状空隙に注入した。次に上記粉末と約40体積%(約20重量%)の熱分解性多孔形成材(グラファイト等)の混合物約10gを注入した。型の上端部は再び多孔形成材を含有しない材料で満たした。型をポリウレタン製の蓋で閉鎖し、圧力275.8MPa(40,000psi)で約5分間等圧加圧した。所望する構造及び特性に応じて種々の加圧圧力で種々の層をプレスすることができる。型は静等圧プレス型から取りだし、型を分解した。 30

【0038】

このように製作したグリーン管を炉に入れて空气中十分な温度で加熱することによりバインダと多孔形成材を除去し、次いでこの管を最大温度1275℃で窒素を流しながら焼成した。管の焼成後に管は緻密な開放端及び閉鎖端を有した。管の軸部には厚さ約200μm(0.008インチ)の緻密な内層と、厚さ約800μm(0.032インチ)の多孔質外層が存在した。

【0039】

焼結した管は、約1000℃で空気を稠密層側に流し、70%水素と30%CO₂を多孔質層側に流した場合の酸素流速に対して評価した。約25SCCM/cm²の流量が得られた。 40

【図面の簡単な説明】

【図1】

粉末で緩く充填した等圧プレス型の立断面図である。

【図2】

図1に示した等圧プレス型を用いた次工程を示し、緩い粉末は冷間等圧プレス成形により圧縮され、等圧プレス型と圧縮された粉末との間に空隙が形成されている状態を示す立断面図である。

【図3】

図 2 に示した工程に続く工程であり、等圧プレス型が第 2 層の緩い粉末で図 2 に工程で形成された空隙に充填される状態を示す立断面図である。

【図 4】

第 2 層が第 1 層の周りに冷間等圧プレスされた後の等圧プレス型を示す立断面図である。

【図 5】

心棒を有する等圧プレス型の立断面図であり、緩い粉末が等圧プレス型に供給される様子を示す図である。

【図 6】

粉末が冷間等圧プレス成形されて環状空間又は空隙が等圧プレス型と充填された粉末との間に生じた状態を示す図 5 の等圧プレス型の立断面図である。

10

【図 7】

緩い粉末の第 2 層が図 6 に示した状態の等圧プレス型内に形成された環状空間に添加された状態を示す図 6 の等圧プレス型を示す立断面図である。

【図 8】

冷間等圧プレス成形後の図 7 の等圧プレス型の立断面図である。

【図 9】

図 6 の等圧プレス型の円筒状圧力支持部材が異なった直径の円筒形圧力支持部材と交換されて異なった厚さの層を有する複合構造体を形成する様子を示す実施例の立断面図である。

【図 10】

図 7 に示した状態の等圧プレス型を、層間に溝形成材を追加することにより処理する他の実施例の立断面図である。

20

【図 11】

等圧加圧した後の図 10 に示した状態の等圧プレス型を示す立断面図である。

【図 12】

3つの異なる材料領域を有する第 2 層を圧縮し追加した後の図 5 に示したタイプの等圧プレス型を例示する立断面図である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
28 March 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/24997 A1

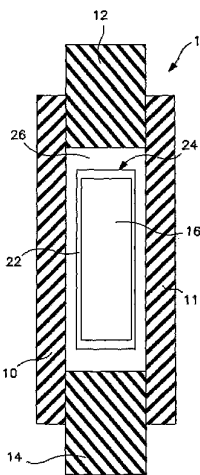
- (51) International Patent Classification: D04H 1/20, B29C 39/00, B28B 1/30
- (72) Inventors: APTE, Prasad, S.; 35 Cheshire Lane, East Amherst, NY 14051 (US); CALLAHAN, Shawn, W.; 70 Mullen Street, Tonawanda, NY 14150 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/28540
- (74) Agents: ROSENBLUM, David, M. et al.; Praxair, Inc., 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06810-5113 (US).
- (22) International Filing Date: 14 September 2001 (14.09.2001)
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/068,329 22 September 2000 (22.09.2000) US
- (84) Designated States (regional): Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW).
- (71) Applicant: PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. [US/US], 39 Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06810-5113 (US).

[Continued on next page]

(54) Title: COLD ISOPRESSING METHOD



WO 02/24997 A1



(57) Abstract: A cold isopressing method in which first and second layers of at least two layers (16, 22; 38, 40; 38, 46; 38, 52) are formed within an isopressing mold (1, 2) and the second of the layers (22; 40; 46; 52) is isostatically pressed against the first of the layers (16; 38; 46) to compact the second layer (22; 40; 46; 52). The layers (16; 22; 38, 40) can be formed from different materials, for instance granular materials or slurries. Each layer (52) can additionally have different levels of materials (54, 56, 58). The granular materials can have pore formers to produce intermediate porous layers. Channels forming materials (50) can be positioned between layers (38, 46) during isopressing. Alternatively, the first layers (16; 38) can be performed by extrusion, slip casting or injection isopressing molding.

WO 02/24997 A1



NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:

— with international search report

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 1 -

COLD ISOPRESSING METHODField of the Invention

The present invention relates to a cold
5 isopressing method in which material is compacted
within an isopressing mold. More particularly, the
present invention relates to such a method in which two
or more layers of material are formed within an
isopressing mold and the second of the layers is
10 isostatically pressed against the first of the two
layers to compact the second layer.

Background of the Invention

Cold isopressing is a well-known technique that is
15 used to form filters, structural elements and ceramic
membranes. In cold isopressing, a granular form of a
material to be compacted is placed within an elastic
isopressing mold that is sometimes called a bag. The
granular material can be a ceramic or metallic powder
20 or a mixture of powder, binder and plasticizing agents.
The isopressing mold is then positioned within a
pressure vessel and slowly subjected to a hydrostatic
pressure with either cold or warm water to compact the
granular material into a green form which subsequently,
25 as appropriate, can be fired and sintered.

The isopressing mold can have a cylindrical or
flat configuration to produce cylindrical or plate-like
articles, respectively. An example of such a process
that is applied to the formation of tungsten rods is
30 disclosed in U.S. Patent No. 5,631,029. In this

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 2 -

patent, fine tungsten powder is isostatically pressed into a tungsten ingot.

An important application for ceramic materials concerns the fabrication of ceramic membrane elements.

5 Such ceramic membrane elements are fabricated from a ceramic that is selected to conduct ions of either oxygen or hydrogen at high temperatures. In an oxygen-selective membrane, the heated membrane is exposed to an oxygen-containing gas that ionizes at a cathode side
10 of the membrane. Under a driving force of a differential oxygen partial pressure, oxygen ions are transported through the membrane to an opposite anode surface. The oxygen ions combine at the anode side of the membrane to give up electrons that are transported
15 through the membrane or a separate electronic pathway to ionize the oxygen at the cathode side of the membrane.

A recent development in ceramic membrane technology is to form a thin dense layer of material on
20 a porous support. The dense layer conducts ions and the supporting structure functions as a percolating porous network to add structural support to the dense layer. The porous support may also be fabricated from a material that is itself capable of transporting ions
25 so as to be active in separating the oxygen.

Ceramic membranes such as have been described above, may be in the form of plates or tubes. It is difficult, however, to impart a complex architecture to such membranes. In the manufacture of composite
30 tubular structures, the tube is formed by a process such as slip casting or extrusion and sintered.

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 3 -

Thereafter, a dense layer can be sputter deposited on the outside of the extrusion. In U.S. Patent No. 5,599,383, the dense layer is applied by chemical vapor deposition. In order to produce an even more complex architecture, several different types of processing techniques must be applied. It is desirable, however, that the number of processing steps, be minimized in that ceramic materials are, by their very nature fragile.

As will be discussed, the present invention provides a cold isopressing method in which complex structures may be directly formed without the type of complex processing stages that have been used in the prior art.

Summary of the Invention

The present invention provides a cold isopressing method in which at least first and second layers are isostatically pressed within an isopressing mold so that at least the second layer is compacted and the first and second layers are laminated. The first and second layers can be formed of two different materials. For instance, the first layer could be a metal tube or other pre-form and the second layer could be a ceramic slurry coating on the tube. After the isostatic pressing, the ceramic particles within the slurry would be compacted. Alternatively, the first layer could be a granular material for instance a metallic or ceramic powder that is compacted within the isopressing mold.

The resultant compacted element could then be coated with a slurry to form a second layer or the second

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 4 -

layer could be another granular material to be compacted against the first layer. Other layers could be added or the compacted form could be further processed into a finished article. For instance in

5 case of ceramic materials, the compacted form could be subjected to firing to burn out organic materials, such as binders and plasticizing agents, followed by sintering to produce the finished article.

Alternatively, the first and second layers can be

10 formed of the same material, for instance, if a thick ceramic article were desired, the first layer containing the material in granular form could be compacted in a cylindrical isopressing mold.

Thereafter, a second layer of the same material could

15 be placed within the isopressing mold and compacted to begin to form an additional thickness. A further possibility is to form at least one of the first or the second of the layers with at least two regions containing different materials. It is to be noted that

20 the term "granular form" as used herein and in the claims to mean either a powder or a powder mixed with other agents such as binder or plasticizing agents.

An isopressing mold that can be used to form a tubular structure, such as required for a tubular

25 ceramic membrane element, can be provided with a mandrel coaxially located within the cylindrical pressure bearing element to form a tubular structure. The first layer is formed about the mandrel and the second layer is formed about the first layer. The

30 resultant tubular structure could be a tubular ceramic membrane element of the type described above. In this

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 5 -

regard, the two layers can consist of green ceramic materials such as ceramic powders or ceramic powders mixed with other agents such as plasticizers, binders and etc. or one of the two layers could be in the form of a ceramic containing slurry. Specifically, the first layer could be formed by introducing the first of a green ceramic materials in granular form into the isopressing mold and then isostatically pressing the first of the green ceramic materials. Thereafter, the second layer could be formed by isostatically pressing the second of the green ceramic materials in granular form onto the first of the layers.

In an isopressing mold, such as has been described above, the first green ceramic material is introduced into an annular space between the mandrel and a first cylindrical pressure bearing element for isostatic pressing. After the formation of the first layer, the first cylindrical pressure bearing element can be removed and a second cylindrical pressure bearing element, having a different diameter than that of the first cylindrical pressure bearing element can be coaxially positioned over the first of the at least two layers to form another annular space. The second of the green ceramic materials is introduced into this other annular space in granular form for isopressing and formation of the second layer.

An alternative manner of forming the first layer is forming a dry slurry coating on the mandrel which has been coated with a suitable release agent, the slurry containing the first green ceramic material. The second of the two layers can then be formed by

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 6 -

isopressing a second of the green ceramic materials in granular form against the dry slurry coating.

Alternatively, the first layer can be formed by introducing a first of the green ceramic materials in granular form into the isopressing mold and isostatically pressing the first of the green ceramic materials. The second layer can then be formed by forming a dry slurry coating on the first layer, the dry slurry coating containing a second of the green ceramic materials. Thereafter, the second of the green ceramic materials is isopressed against the first of the green ceramic materials.

In order to form still more complex architectures, channel-forming elements can be positioned between the layers. Such channel-forming elements can be formed from paper or other pyrolyzable materials that will burn out during firing to produce the channels between the layers.

Another alternative is to provide one or more of the green ceramic materials in granular form with pore formers. Such pore formers might, for example, be starch, graphite, polyethylene beads, polystyrene beads or sawdust. Thus, a thin ceramic layer could be formed on the inside of a tubular membrane by, for instance, a slurry coating on the mandrel. Thereafter, the porous support layer could be formed by a green ceramic material containing the pore formers. After firing, the pore formers would burn out to leave the pores. In this regard, preferably the pore formers are present within the green ceramic materials in amounts

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 7 -

sufficient to produce a porosity of between about 1% and about 90% after firing.

The first layer can be formed by extrusion, slip casting, dry pressing or injection isopressing molding.

5 Thereafter, the second layer in granular form or in the form of a slurry can be introduced into the isopressing mold and isostatically pressed against the first layer.

As may be apparent, additional layers containing the same or different materials can be added to form a variety of porous or dense layers. Furthermore, at least one of the first and the second layers can be formed from at least two levels of different green ceramic materials.

At least one of the green ceramic materials can be a mixed conducting oxide given by the formula:

15 $A_xA'_x A''_x B_y B'_y B''_y O_{3-z}$, where A, A', A'' are chosen from the groups 1, 2, 3 and the f-block lanthanides; and B, B', B'' are chosen from the d-block transition metals according to the Periodic Table of the Elements adopted by the IUPAC. In the formula, $0 < x \leq 1$, $0 < x' \leq 1$, $0 < x'' \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < y' \leq 1$, $0 < y'' \leq 1$ and z is a number which renders the compound charge neutral. Preferably, each of A, A', and A'' is magnesium, calcium, strontium or barium.

As an alternative, at least one of the green ceramic materials can be a mixed conducting oxide given by the formula: $A'_s A''_t B_u B'_v B''_w O_x$ where A represents a lanthanide, Y, or mixture thereof; A' represents an alkaline earth metal or mixture thereof; B represents Fe; B' represents Cr, Ti, or mixture thereof and B'' represents Mn, Co, V, Ni, Cu or mixture thereof. Each of s, t, u, v, and w represent a number from 0 to about

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 8 -

1. Further, s/t is between about 0.01 and about 100, u is between about 0.01 and about 1, and x is a number that satisfies the valences of A, A', B, B', and B'' in the formula. Additionally, $0.9 < (s + t)/(u + v + w) < 1.1$.

5

Brief Description of the Drawings

While the specification concludes with claims distinctly pointing out the subject matter than Applicants regard as their invention, it is believed the invention will be better understood when taken in connection with the accompanying drawings in which:

Figure 1 is a sectional, schematic elevational view of an isopressing mold filled with loose powder;

Figure 2 is a subsequent processing step involving the isopressing mold illustrated in Figure 1 in which the loose powder has been compacting by cold isopressing to reveal a gap between the isopressing mold and the powder;

Figure 3 is a processing step subsequent to that illustrated in Figure 2 in which the isopressing mold is then filled with a second layer of loose powder within the gap formed in the step shown Figure 2;

Figure 4 illustrates isopressing mold 1 after the second layer has been cold isopressed about the first layer;

Figure 5 is a sectional, schematic elevational view of an isopressing mold having a central mandrel in which loose powder is added to the isopressing mold;

Figure 6 is a view of the isopressing mold of Figure 5 after the powder has been subjected to cold

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 9 -

isopressing to reveal a gap or an annular space between the isopressing mold and the packed powder;

Figure 7 illustrates the isopressing mold shown in Figure 6 after a second layer of loose powder has been added to the annular space produced within the isopressing mold in the state shown in Figure 6;

Figure 8 is a schematic illustration of the isopressing mold shown in Figure 7 after cold isopressing;

Figure 9 is a schematic illustration of an embodiment of the present invention in which the cylindrical pressure bearing element of the isopressing mold of Figure 6 has been replaced with a cylindrical pressure bearing element having a different diameter to produce a composite structure having layers of different thicknesses;

Figure 10 is a schematic illustration of an alternative embodiment for processing the isopressing mold in the state shown in Figure 7 by adding a channel forming material between layers;

Figure 11 illustrates the isopressing mold in the state shown in Figure 10 after having been subjected to isostatic pressure;

Figure 12 is a schematic, sectional illustration of an isopressing mold of the type shown in Figure 5 after compaction and the addition of a second layer having three different levels of material added.

Detailed Description

The present invention can be applied to form a composite element of any shape that is amenable to

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 10 -

being formed by cold isopressing. For instance, with reference to Figure 1 an isopressing mold 1 is illustrated that is designed to form a block-like element. Isopressing mold 1 is provided with lateral pressure bearing elements 10 and 11 and top and bottom pressure bearing elements 12 and 14 preferably fabricated from polyurethane. Although not shown in the illustration, isopressing mold 1 is provided with additional lateral pressure bearing elements at right angles to lateral pressure bearing elements 10 and 11 to complete mold 1. First layer 16 could be a ceramic material in granular form or a metallic powder or other material (as will be discussed) to be compacted.

Isopressing mold 1 is then placed within a pressure vessel and then slowly subjected to hydrostatic pressure with cold or warm water. Upon application of hydrostatic pressure, lateral and top and bottom pressure bearing elements 10, 11, 12 and 14 inwardly flex to effect the compaction of first layer of material 16 into a block-like mass.

With reference to Figure 2, after compaction of first layer of material 16 into the block-like mass, a gap 20 is produced. With added reference to Figure 3, isopressing mold 1 is then filled with a second layer of material 22 which can either be in granular form or a slurry located within gap 20. Isopressing mold 1 is again placed within a pressure vessel and subjected to hydrostatic pressure with cold or warm water. After the second layer of material 22 has been compacted against the first layer of material 16, a composite block-like mass 24 is produced having an outer second

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 11 -

layer 22 to reveal a gap 26 surrounding the two-layered mass of compacted material - See Figure 4. The composite block-like mass can then be removed for further processing such as firing or sintering or prior to such further processing, additional layers of material can be introduced into gap 26 for further compaction. Alternatively, it is possible to simply place the isopressing mold 1 within a furnace and allow it to burn off.

With reference to Figure 5 an isopressing mold 2 is illustrated having a cylindrical pressure bearing element 30, base and end plugs 32 and 34 and a mandrel 36 attached to base plug 32 so as to produce a hollow tube. Isopressing mold 2 can be filled with a first layer of material 38. First layer of material 38 could be a green ceramic material in granular form or a slurry coating on the mandrel 36. The green ceramic material in granular form might contain pore forming material such as starch, graphite, polyethylene beads, polystyrene beads, sawdust, and other known pore forming materials. First and second layers 16 and 18 discussed above with respect to isopressing mold 1 might also be provided with such pore forming material.

With added reference to Figure 6, after isostatic compaction, end plug 34 can be removed and as shown in Figure 7, isopressing mold 2 can be filled with a second layer of material 40, again possibly of a green ceramic material in granular form with or without the pore forming materials outlined above.

Alternatively, cylindrical pressure bearing element 30 can be separated from base plug 32 and the

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 12 -

compacted first layer of material 38 could be dip-coated with a slurry to form second layer of material 40. Once dry, isopressing mold 2 could be reassembled to subject second layer of material 40 to isostatic compaction. It is to be noted that the thickness of any layer formed by a slurry (either as an inner or outer layer) can be controlled by multiple applications of slurry solutions. Additionally, the slurry solutions can themselves contain pore formers. As such, multiple layers formed from slurries can be produced having graded porosities.

Still further options would be to pre-form first layer of material 38 by extrusion, slip casting, dry pressing or injection. A like option could be exercised for first layer of material 16 outlined above for isopressing mold 1. In such case the first layer would simply be placed within isopressing mold 2. Prior to any isostatic pressing, a second layer of material such as second layer 40 could be added. The isopressing mold 2 would then be sealed and the second layer 40 compacted against the first layer.

As illustrated in Figure 8, second layer of material 40 has been compacted by isostatic pressure to form a composite tube 42. Thereafter, isopressing mold 2 can be broken down and the composite tube 42 be removed for subsequent processing such as by firing or sintering or the application of additional layers.

With reference to Figure 9, as an alternative to the processing shown in Figures 7 and 8, base plug 32 can be removed from cylindrical pressure bearing element 30 and a cylindrical pressure bearing element

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 13 -

44 of reduced diameter can be substituted. A second layer of material 46 can then be added. The resultant isopressing mold 2' is then sealed with an end plug 48. After isostatic pressing, the compacted second layer of material 46 would have less of a thickness than the compacted second layer of material 40 shown in Figure 8. As may be appreciated the process could be reversed by using first cylindrical pressure bearing element 44 and then a cylindrical pressure bearing element 30 so that the second layer were thicker than the first layer.

In the event that the formed article is to function as a ceramic membrane element, the ceramic materials utilized for the layers (for instance, first and second layers 16 and 22 or first and second layers 38 and 40) can be a mixed conducting ceramic capable of conducting oxygen ions and electrons. Such materials could be in the form of powders or powders mixed with other organic agents. In case of a slurry, a typical composition might include about 120gm of ceramic material, 100gm of a solvent such as toluene and 20gm of organic binder, plasticizer, coplasticizer material required to make a stable suspension. Examples of such materials are set forth in the following table.

EXAMPLES OF MIXED CONDUCTING SOLID ELECTROLYTES

Material composition	
1.	$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, δ from stoichiometry)
2.	$\text{SrMnO}_{3-\delta}$ $\text{SrMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, δ from stoichiometry) $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
3.	$\text{BaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{YO}_3$ SrCeO_3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$, δ from stoichiometry)
4.	$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$
5.	$\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{B}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_{2-z}$ (x, x', y, y' and z all in 0-1 range) where: A, A', B, B' = from groups 1, 2, 3 and f-block lanthanides B, B', B'' = from d-block transition metals
6.	(a) Co-La-Bi type: Cobalt oxide 15-75 mole % Lanthanum oxide 13-45 mole % Bismuth oxide 17-50 mole % (b) Co-Sr-Ce type: Cobalt oxide 15-40 mole % Strontium oxide 40-55 mole % Cerium oxide 15-40 mole % (c) Co-Sr-Bi type: Cobalt oxide 10-40 mole % Strontium oxide 5-50 mole % Bismuth oxide 35-70 mole % (d) Co-La-Ce type: Cobalt oxide 10-40 mole % Lanthanum oxide 10-40 mole % Cerium oxide 30-70 mole % (e) Co-La-Sr-Bi type: Cobalt oxide 15-70 mole % Lanthanum oxide 1-40 mole % Strontium oxide 1-40 mole % Bismuth oxide 25-50 mole % (f) Co-La-Sr-Ce type: Cobalt oxide 10-40 mole % Lanthanum oxide 1-35 mole % Strontium oxide 1-35 mole % Cerium oxide 30-70 mole %
7.	$\text{Bi}_{1-x-y}\text{M}'_x\text{M}''_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, δ from stoichiometry) where: M' = Er, Y, Tm, Yb, Tb, Lu, Nd, Sm, Dy, Sr, Hf, Th, Ta, Nb, Pb, Sn, In, Ca, Sr, La and mixtures thereof M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and mixtures thereof
8.	$\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ where, x equals from zero to about 1.

9.	One of the materials of $A_s A'_t B_u B'_{v'} B''_w O_x$ family whose composition is disclosed in U.S. Patent 5,306,411 (Mazanec <i>et al.</i>) as follows: A represents a lanthanide or Y, or a mixture thereof; A' represents an alkaline earth metal or a mixture thereof; B represents Fe; B' represents Cr or Ti, or a mixture thereof; B'' represents Mn, Co, V, Ni or Cu, or a mixture thereof; and s, t, u, v, w, and x are numbers such that: s/t equals from about 0.01 to about 100; u equals from about 0.01 to about 1; v equals from zero to about 1; w equals from zero to about 1; x equals a number that satisfies the valences of the A, A', B, B', B'' in the formula; and $0.9 < (s+t)/(u+v+w) < 1.1$
10.	One of the materials of $Ce_{1-x} A_x O_{2-\delta}$ family, where: A represents a lanthanide, Ru, or Y; or a mixture thereof; x equals from zero to about 1; y equals from zero to about 1; δ equals a number that satisfies the valences of Ce and A in the formula.
11.	One of the materials of $Sr_{1-x} Bi_x Fe O_{3-\delta}$ family, where: A represents a lanthanide or Y, or a mixture thereof; x equals from zero to about 1; y equals from zero to about 1; δ equals a number that satisfies the valences of Ce and A in the formula.
12.	One of the materials of $Sr_x Fe_y Co_z O_w$ family, where: x equals from zero to about 1; y equals from zero to about 1; z equals from zero to about 1; w equals a number that satisfies the valences of Sr, Fe and Co in the formula.
13.	Dual phase mixed conductors (electronic/ionic): (Pd) _{0.5} /(YSZ) _{0.5} (Pt) _{0.5} /(YSZ) _{0.5} (B-MgLaCrO ₃) _{0.5} /(YSZ) _{0.5} (In ₈₀ %Pt ₁₀ %) _{0.5} /(YSZ) _{0.5} (In ₈₀ %Pt ₁₀ %Zr ₁₀ %) _{0.5} /(YSZ) _{0.5} (In ₈₅ %Pt ₁₅ %Zr ₁₅ %) _{0.5} /(YSZ) _{0.5} Any of the materials described in 1-13, to which a high temperature metallic phase (e.g., Pd, Pt, Ag, Au, Ti, Ta, W) is added.
14.	One of the materials of $A_{2-x} A'_x B_{2-y} B'_y O_{1+z}$ family whose composition is disclosed in WO 97/41060 (Schwartz <i>et al.</i>) as follows: A represents an alkaline earth metal or a mixture thereof; A' represents a lanthanide or Y, or a mixture thereof; B represents a metal ion or mixtures of 3d transition metal ions and group 13 metals; B' represents a metal ion or mixtures of 3d transition metal ions and group 13 metals, the lanthanides and yttrium; $0 < x < 2$; $0 < y < 2$; z renders the compound charge neutral

- 16 -

15.	One of the materials of $\text{Ln}_x\text{A}'_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{3-z}$ family whose composition is disclosed in EP 0 732 305 A1 (Dyer <i>et al.</i>) as follows: Ln represents a f block lanthanide; A' represents Sr or Ca; $x > 0, y > 0, x + x' = 1, y + y' + y'' = 1, 0 < y \leq 0.4$ z renders the compound charge neutral
16.	One of the materials of $\text{Ln}_x\text{A}'_x\text{A}''_x\text{B}_y\text{B}'_y\text{B}''_y\text{O}_{3-z}$ family whose composition is disclosed in EP 0 931 763 A1 (Dyer <i>et al.</i>) as follows: Ln represents a f block lanthanide; A' from groups 2; A'' from groups 1, 2, 3 and f-block lanthanides B, B' from d-block transition metals excluding Ti and Cr $0 \leq x < 1, 0 < x' \leq 1, 0 < y < 1.1, 0 \leq y' < 1.1, x + x' + x'' = 1.0,$ $1.1 > y + y' > 1.0, z$ renders the compound charge neutral

With additional reference to Figure 10, between the time the second layer of material is added, such as second layer of material 46 in Figure 9, a channel forming material 50, in the form of strips, can be positioned between first and second layers 38 and 46. As illustrated in Figure 11, after isostatic pressing, channel forming material 50 is located between first and second layers of materials 38 and 46 for eventual removal by burn out and other conventional techniques.

With reference to Figure 12, after a first layer 38 is provided, such as illustrated in Figure 5, and compacted, a second layer 52 can be added and compacted as shown in Figure 6. Second layer 52 can have three regions of material 54, 56, and 58 to vary the type of material along the length of the molded article. In practice, after the compaction of the first layer as shown in Figure 6, powder forming region 58 is added to the mold to the desired level. Thereafter, the powder forming region 56 is added to its desired level and the mold is topped off with the powder forming region 54. Any and all of the layers of material can be formed in such manner. As may be appreciated, embodiments are

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 17 -

possible in which a layer is formed with two regions or four or more regions.

Cylindrical pressure bearing element 30 (or cylindrical pressure bearing element 44 for that matter) is preferably made of a material, that for the given dimensions of such elements, will result in a sufficient rigidity thereof that ceramic materials can be introduced into isopressing molds 1 and 2 while cylindrical pressure bearing element 30 retains its shape. In this regard, the concern here is to prevent wrinkling of cylindrical pressure bearing element 30 that could produce a hang up of ceramic material within an annular filling space formed between the cylindrical pressure bearing elements and their associated mandrels. Furthermore, such rigidity insures that the transverse cross-section of such an annular filling space will remain constant along the length of the isopressing mold so that the finished ceramic tube will be of constant thickness. A further material consideration for a cylindrical pressure bearing element used herein is that the material must be sufficiently resilient to retract or equally pull away from the isopressing molded article to allow the finished green ceramic form to be removed from the isopressing mold after the relaxation of hydrostatic pressure.

Preferably, cylindrical pressure bearing elements are fabricated from materials such as polyurethane with a hardness of 95A on the durometer scale. Hardnesses of between 75A and 75D on the durometer scale are also useful. Harder materials are preferred over softer

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 18 -

materials because it has been found that ceramic materials tend not to adhere to harder materials.

The following is an example of a composite ceramic tube fabricated in accordance with the present

5 invention. The object of the experiment was to make a closed end tube with one porous and one dense layer. Further the layered structure was to be restricted to the middle portion of the tube while the open and the closed ends were to have a dense structure.

10 The cylindrical pressure bearing element of the mold for making the tube was made from a 95A durometer polyurethane and had an inside diameter of about 0.5". A steel mandrel with an outside diameter of about 0.45" was placed in the cylindrical pressure bearing element
15 of the mold. The annular gap between the mandrel and the cylindrical pressure bearing element was filled with spray granulated powder of a nominal composition $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3.0}$ while the mold was vibrated. Once the desired powder level was reached,
20 the mold was taken off the vibrator and capped with a polyurethane cap. The mold was then placed in an isostatic press and subjected to a compaction pressure of 40,000 psi. The mold was removed from the press and the cap was removed. This revealed an annular gap
25 around the mandrel allowing the cylindrical pressure bearing element could be removed easily therefrom. A new cylindrical pressure bearing element within an inner diameter of about 0.625" was then positioned on the mandrel. This cylindrical pressure bearing element
30 additionally had a conical modification on one end to produce a cone shaped open end on the final tube.

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 19 -

About 5gm of the powder mentioned above was poured into the annular gap while the mold was held on a vibrator. This was followed by about 10gm of a powder mixture containing the above mentioned powder and about 5 40% by volume [20wt%] of a pyrolyzable pore former like graphite. The top end of the mold was again filled with the original powder without the pore former. The mold was closed with a polyurethane cap and isostatically compacted to a pressure of 40,000 psi for 10 about 5 minutes. It is possible and may be desirable to press the different layers at different compaction pressures depending on the required structures and properties. The mold was removed from the isostatic press and the mold was disassembled.

15 The green tube thus produced was placed in a furnace, the binder and pore formers were removed by heating in air for a sufficient time and temperature and the tube was then sintered in flowing nitrogen at a maximum temperature of 1275 celsius degrees. After 20 sintering the tube had dense open and closed ends. In the shank of the tube there was a dense inside layer of about 0.008" [200 micron] and a porous outside layer of about 0.032" [800 micron].

The sintered tube was evaluated for oxygen flux at 25 about 1000°C with air on the dense side and a mixture of 70% hydrogen and 30% CO₂ on the porous side. A flux of about 25 sccm/sq. cm was obtained.

While the present invention has been described with reference to preferred embodiments, as will occur 30 to those skilled in the art, numerous changes,

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 20 -

additions and omissions may be made without departing
from the spirit and scope of the present invention.

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 21 -

Claims

1. A cold isopressing method comprising
isostatically pressing at least first and second layers
5 (16, 22; 38, 40; 38, 46; 38, 52) within an isopressing
mold (1, 2) so that at least the second layer (22; 40,
46, 52) is compacted and the first and second layers
(16, 22; 38, 40; 38, 46; 38, 52) are laminated.
- 10 2. The method of claim 1, wherein the first and
second layers (16, 22; 38, 40; 38, 46; 38, 52) are
formed from two different materials.
3. The method of claim 1, wherein the second
15 layer (22; 40; 46, 52) is in granular form.
4. The method of claim 1, wherein the second
layer (22; 40; 46) is a slurry.
- 20 5. The method of claim 1, wherein at least one
of the first and second layers (52) has at least two
(54, 56, 58) regions containing different materials.
6. The method of claim 1, wherein the
25 isopressing mold (2) is cylindrical.
7. The method of claim 6, wherein the
isopressing mold (2) has a mandrel (36) coaxially
located within a cylindrical pressure bearing element
30 (30) and the first layer (38) is formed about a mandrel
(36) to form a tubular structure.

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 22 -

8. The method of claim 7, wherein said at least two layers (38; 40; 38, 46; 38, 52) consists of green ceramic materials.
- 5 9. The method of claim 8, wherein:
the first layer is formed by introducing a first of said green ceramic materials (38) in granular form into the isopressing mold (2) and isostatically pressing said first of the green ceramic materials
10 (38); and
the second layer is formed by isostatically pressing a second of the green ceramic materials (40) in granular form.
- 15 10. The method of claim 9, wherein:
the isopressing mold (2) has a first cylindrical pressure bearing element (30) through which said mandrel (36) projects form an annular space into which said first green ceramic material (38) is added
20 for isostatic pressing; and
after the formation of the first layer, the first cylindrical pressure bearing element (36) is removed and a second cylindrical pressure bearing element (44), having a different diameter than that of
25 said first cylindrical pressure bearing element (36), is coaxially positioned over the first of the at least two layers to form another annular space into which said second of said green ceramic materials (46) in granular form is introduced for isopressing and
30 formation of the second layer.

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 23 -

11. The method of claim 8, wherein:
the first layer is formed by forming a dry
slurry coating on said mandrel (36), the dry coating of
slurry containing a first of the green ceramic
5 materials (38); and
the second layer is formed by isopressing a
second of the green ceramic materials (40) in granular
form against the dry slurry coating.
- 10 12. The method of claim 8, wherein:
the first layer is formed by introducing a
first of the green ceramic materials (38) in granular
form into the isopressing mold (2) and isostatically
pressing said first of the green ceramic material (38);
15 said second layer is formed by forming a dry
slurry coating on said first layer, the dry slurry
coating containing a second of the green ceramic
materials (40); and
isopressing said second of the green ceramic
20 materials.
13. The method of claim 8, further comprising
positioning channel forming elements (50) on the first
layer (38) prior to formation of the second layer (46).
25
14. The method of claim 8, wherein at least one
of the green ceramic materials (38, 40) is in granular
form and contains pore formers.

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 24 -

15. The method of claim 15, wherein said pore formers are starch, graphite, polyethylene beads, polystyrene beads or sawdust.
- 5 16. The method of claim 15, wherein said pore formers are present within said at least one of the green ceramic materials (38, 40) in an amount sufficient to produce a porosity in at least one of said at least two layers of between about 1% and about 10 90% after firing.
17. The method of claim 7, wherein the first layer (38) is formed by extrusion, slip casting, dry pressing or injection molding.
- 15 18. The method of claim 8, wherein at least one of the first and the second layers (52) is formed from at least two levels of different green ceramic materials (54, 56, 58).
- 20 19. The method of claim 8, wherein at least one of the green ceramic materials (38, 40) is a mixed conducting oxide given by the formula:
 $A_x A'_x A''_x B_y B'_y B''_y O_{3-z}$, where A, A', A'' are chosen from
 25 the groups 1, 2, 3 and the f-block lanthanides; and B, B', B'' are chosen from the d-block transition metals according to the Periodic Table of the Elements adopted by the IUPAC wherein $0 < x \leq 1$, $0 < x' \leq 1$, $0 < x'' \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq y' \leq 1$ and $0 \leq y'' \leq 1$ and z is a number which renders the
 30 compound charge neutral.

WO 02/24997

PCT/US01/28540

- 25 -

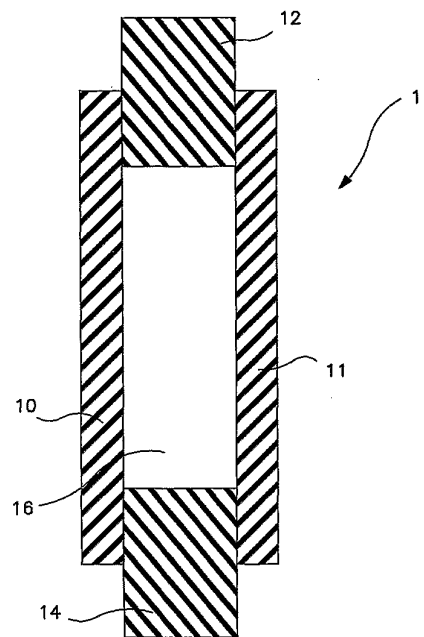
20. The method of claim 19, wherein, each of A, A', and A'' is magnesium, calcium, strontium or barium.

21. The method of claim 8, wherein at least one
5 of the green ceramic materials (38, 40) is a mixed
conducting oxide given by the formula:
 $A'_s A''_t B_u B'_v B''_w O_x$ where A represents a lanthanide, Y,
or mixture thereof, A' represents an alkaline earth
metal or mixture thereof; B represents Fe; B'
10 represents Cr, Ti, or mixture thereof and B'' represents
Mn, Co, V, Ni, Cu or mixture thereof, s, t, u, v, and w
each represents a number from 0 to about 1, s/t is
between about 0.01 and about 100, u is between about
0.01 and about 1, x is a number that satisfies the
15 valences of A, A', B, B', and B'' in the formula, and
 $0.9 < (s + t) / (u + v + w) < 1.1$.

WO 02/24997

PCT/US01/28540

1 / 7



WO 02/24997

PCT/US01/28540

2/7

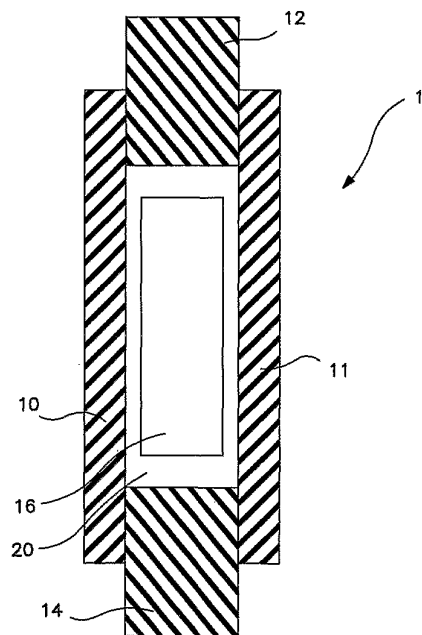
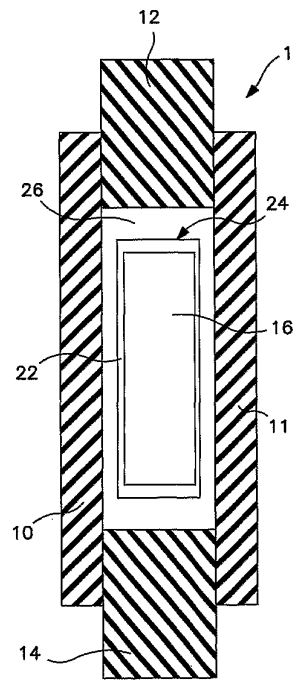
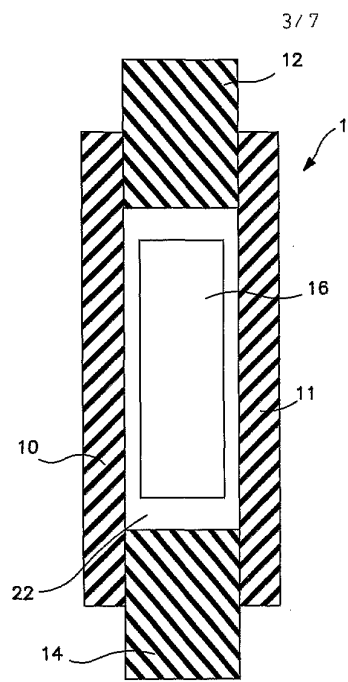


FIG. 2

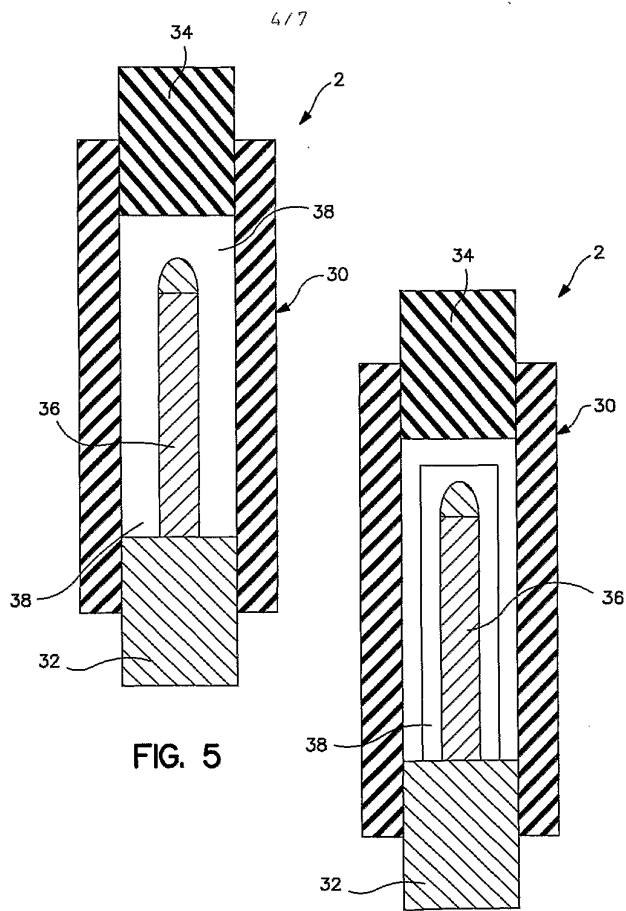
WO 02/24997

PCT/US01/28540



WO 02/24997

PCT/US01/28540



WO 02/24997

PCT/US01/28540

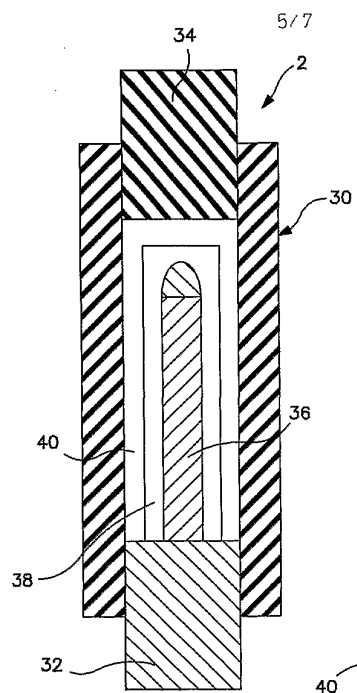


FIG. 7

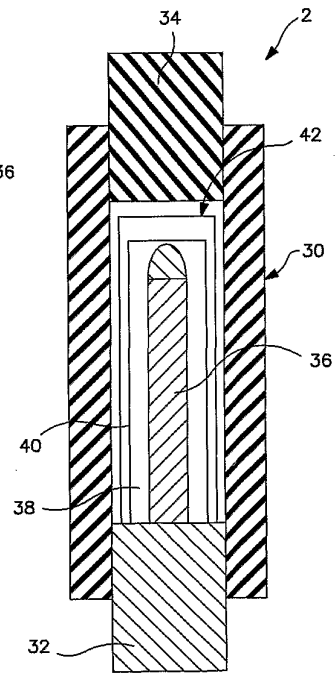


FIG. 8

WO 02/24997

PCT/US01/28540

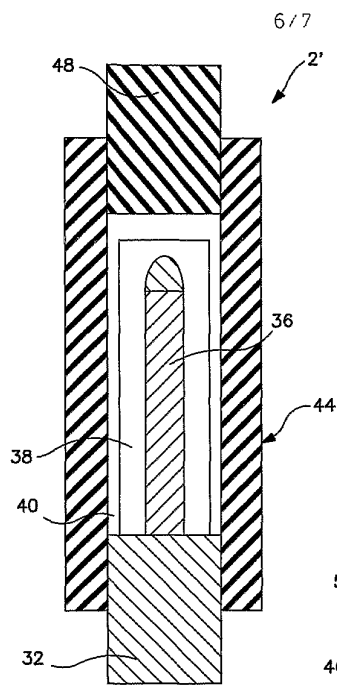


FIG. 9

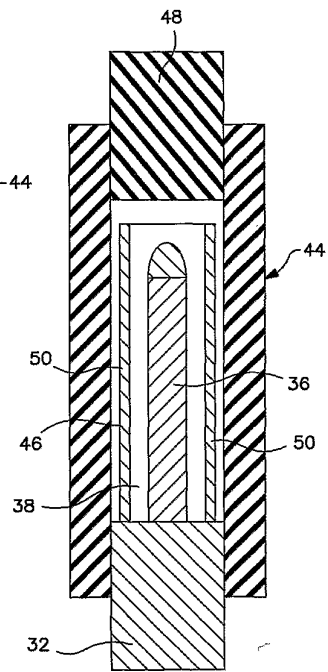


FIG. 10

WO 02/24997

PCT/US01/28540

7/7

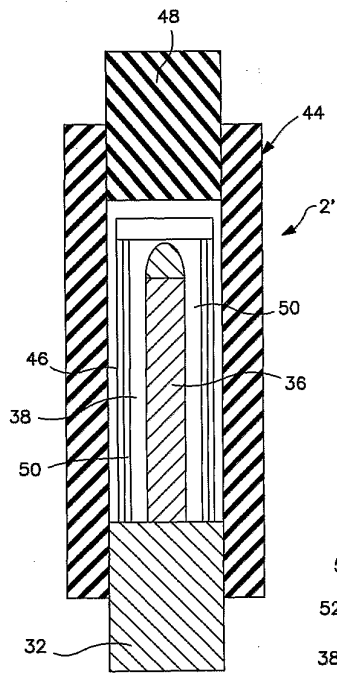


FIG. 11

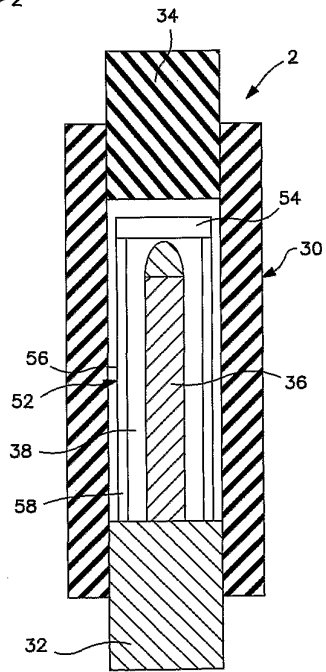


FIG. 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/28540
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : D04H 1/20; B29C 59/00; B24B 1/30 US CL : 264/112, 122, 259, 604, 635, 667, 668 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 264/112, 122, 259, 604, 635, 667, 668 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched None Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,372,178 A (CLAAR et al.) 13 December 1994 (13.12.1994), entire document.	1-4
X	US 5,505,158 A (MURRAY) 07 April 1970 (07.04.1970), entire document.	1-3, 5-9, 11, 12, 14

Y		1-3, 5-21
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier application or patent published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, test, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other cited documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art *R* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 November 2001 (30.11.2001)		Date of mailing of the international search report 20 DEC 2001
Name and mailing address of the ISA/US Comptroller of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20531 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Christopher A. Fiedler Telephone No. 703-308-4651

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/28540

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:
EAST
search terms: isopress\$, ceramic, mandrel

フロントページの続き

(81)指定国 EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,L C,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ショーン ダブリュー. カラハン

アメリカ合衆国 1 4 1 5 0 ニューヨーク、トナワンダ、マレン ストリート 7 0

Fターム(参考) 4G054 AA06 AA09 AA11 BE02