

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3933690号
(P3933690)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int. Cl.

F I

FO1N 3/28 (2006.01)
 BO1D 39/00 (2006.01)
 BO1D 46/00 (2006.01)
 BO1D 53/86 (2006.01)
 FO1N 3/02 (2006.01)

FO1N 3/28 311N
 BO1D 39/00 B
 BO1D 46/00 302
 BO1D 53/36 ZABC
 FO1N 3/02 301Z

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-505129
 (86) (22) 出願日 平成8年5月24日(1996.5.24)
 (65) 公表番号 特表平11-509287
 (43) 公表日 平成11年8月17日(1999.8.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1996/007763
 (87) 国際公開番号 W01997/002412
 (87) 国際公開日 平成9年1月23日(1997.1.23)
 審査請求日 平成15年5月9日(2003.5.9)
 (31) 優先権主張番号 08/497,671
 (32) 優先日 平成7年6月30日(1995.6.30)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 スリーエム カンパニー
 アメリカ合衆国55144-1000ミネ
 ソタ州 セント・ポール、スリーエム・セ
 ンター
 (74) 代理人
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人
 弁理士 皆崎 英士
 (74) 代理人
 弁理士 山本 宗雄
 (72) 発明者
 ハワース、ゲイリー・エフ
 アメリカ合衆国55133-3427ミネ
 ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス
 ・ボックス33427

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機結合剤を有する膨張シート材とペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) ハウジングと、
 (b) 該ハウジング内に配設される触媒コンバーターまたはディーゼル式パーティキュレイトフィルタ要素と、
 (c) 該触媒コンバータ要素と該ハウジングとの間に配設された可撓性の膨張シート材と、
 を備える触媒コンバータまたはディーゼル式パーティキュレイトフィルタにおいて、
 前記可撓性の膨張シート材が1～70乾燥重量%の少なくとも1種の未膨張の膨張材と、
 20乾燥重量%を超えて50乾燥重量%までの有機結合剤と、5～79乾燥重量%未満の
 無機結合剤と、0～70乾燥重量%の1種以上の充填剤とを含有する触媒コンバータまた
 はディーゼル式パーティキュレイトフィルタ。

【請求項2】

(a) ハウジングと、
 (b) 該ハウジング内に配設された触媒コンバータ要素またはディーゼル式パーティキュ
 レイトフィルタ要素と、を備える触媒コンバータまたはディーゼル式パーティキュレイト
 フィルタにおいて、該触媒コンバータ要素またはディーゼル式パーティキュレイトフィル
 タ要素が、1～70乾燥重量%の少なくとも1種の未膨張の膨張材と、20乾燥重量%を
 超えて50乾燥重量%までの有機結合剤と、5～79乾燥重量%未満の無機結合剤と、0
 ～70乾燥重量%の1種以上の充填剤とを含有するペースト材の継ぎ目なく形成された被
 膜を有する、触媒コンバータまたはディーゼル式パーティキュレイトフィルタ。

10

20

【請求項 3】

1 ~ 70 乾燥重量 % の少なくとも 1 種の未膨張の膨張材と、20 乾燥重量 % を超えて 50 乾燥重量 % までの有機結合剤と、5 ~ 79 乾燥重量 % 未満の無機結合剤と、0 ~ 70 乾燥重量 % の 1 種以上の充填剤とを有し、可撓性のシート材または成形可能なペースト材の形である膨張シート材。

【請求項 4】

(a) 触媒コンバータ要素を提供する工程、および

(b) 1 ~ 70 乾燥重量 % の少なくとも 1 種の未膨張の膨張材と、20 乾燥重量 % を超えて 50 乾燥重量 % までの有機結合剤と、5 ~ 79 乾燥重量 % 未満の無機結合剤と、0 ~ 70 乾燥重量 % の 1 種以上の充填剤とを含有するペーストを射出する工程を含む取付触媒コンバータ要素の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、触媒コンバータおよびディーゼル式パーティキュレイトフィルタなどの高温環境用の取付材に関する。

発明の背景

公害防止装置は、大気汚染を防止するため、自動車両に用いられる。現在、2つの型式の装置、すなわち触媒コンバータとディーゼル式パーティキュレイトフィルタまたはパーティキュレイトトラップとが、よく利用されている。触媒コンバータは触媒体を含有し、この触媒体は一般的には同コンバータ中のモノリシック構造体上に製膜される。触媒体は一酸化炭素と炭化水素とを酸化し、自動車の排気ガス中の窒素酸化物を減少させ、大気汚染を防止する。ディーゼル式パーティキュレイトフィルタまたはパーティキュレイトトラップは壁面流フィルタであって、同壁面流フィルタは内部にハニカム構造体からなるモノリシック構造体を有し、多孔性結晶質セラミック材により作製される。

20

これらの装置の最新状態の技術構成においては、各々の型式の装置は、金属またはセラミックであってもよいが通常はセラミックからなるモノリシック構造体または要素を内部に保持する金属製ハウジングを有する。セラミックモノリス体は一般的に、大表面域となる非常に薄い壁部を有し、脆くて折損しやすい。また、セラミックモノリス体は同モノリス体を収納する金属製（通例ステンレス鋼）ハウジングより一桁程度小さい熱膨張係数を有する。セラミックモノリス体が走行時の衝撃および振動から損傷を受けることがなく、熱膨張差を吸収緩和し、排気ガスがモノリス体と金属ハウジングとの間を通過できないようにするために、セラミックマットまたはペースト材は一般的に、セラミックモノリス体と金属製ハウジングとの間に配設される。モノリス体を前記ハウジング内に取付けるのに有用なセラミック製のマット材、セラミック製のペースト材、および膨張シート材については、例えば、米国特許第3,916,057号（ハッチ（Hatch）、ら）、第4,305,992号（ランガー（Langer）、ら）、および英国特許第1,522,646号（ウッド（Wood））、に記載されている。英国特許第1,513,808号の明細書には、5 ~ 20 % の有機結合剤を有する可撓性の膨張シートについての記載がある。

30

現在利用可能な取付材は一般的に、結合材、膨張剤および繊維を含有する。使用される結合剤は、クレール類、膨張または安定処理パーミキュライトなどを含有する無機系であった。スチレンブタジエン、ゴム、およびアクリル樹脂類などのラテックス等の少量の有機結合剤もまた無機結合剤と共に含有し、ペースト材またはシート材の可撓性および弾力性を改良する。有機系材料は、触媒コンバータまたはディーゼル式フィルタを加熱し始めたときに焼損するため、15重量%未満の量を使用するのが一般的であり、有機結合剤の焼損によってボイドが生じ、取付材が劣化してモノリス体を担持できなくなることにつながると考えられている。最初の加熱処理中に前記カン内の圧力は、有機結合剤の焼損、他の結合剤の脱水および収縮のために一般的に初期において減少し、その後パーミキュライトが膨張する。有機結合剤の量は以前は、取付材が最初の加熱処理の間モノリス体を担持できないのではないかという考えから、約15%未満に抑えられた。

40

EP0 639 700 A1（ストルーム（Stroom）、ら）には、取付用膨張マット材を高温下での侵

50

食から保護するために、同マット材の側縁の少なくとも一部分を被覆する縁部保護材となるガラスおよび他の充填剤の混合物を有機結合剤と併用する方法が記載されている。使用時に、有機結合剤は焼損するが、そのときにガラス粒子は選択された充填剤を稠密に保持し、侵食から保護する隔膜を提供する高温無機結合剤として作用する。同組成物は縁部保護体としての使用に限られ、モノリス構造体の第一次支持体となるには好適ではない。記載の組成物は縁部保護体としてそれ自体有用であるが、同組成物は比較的多量のガラスを含有するため、取付材としては好適ではない。ガラスは硬質で、脆性の固形質量であるため、低温での使用において支持力を発揮しない。ガラスと有機結合材との配合物は、加熱時に金属性ハウジングの膨張によって生じた増間隔を埋める程度に、膨張することができる。しかし、この膨張が起るのは、最初の加熱処理の間だけである。ガラスが再度、同ガラスの軟化点を超える温度に暴露されると、応力解放のために変形し、モノリス体を担持するための支持力を提供できなくなる。

10

繊維類もまた、弾力性および強度を改良し、主に無機材料から作製されるシート材の取り扱いを容易にするために使用される。金属性メッシュ材がこの目的のために用いられている。ケイ酸アルミナから作製された繊維などの耐火セラミック繊維はシート材に必要とされる大きな強度と弾力性を提供するため、同繊維もまた一般的に使用されている。しかし、従来の調合形態によるこれらの材料は、マウント密度が 1.0 gm/cc を超えることが望ましい場合に、被覆加工力を不相応に大きくすることがある。セラミック繊維の従来の湿式の調合法では細粒または高密度の充填剤を含有することは難しい。直径が約 5 マイクロメータ未満の耐火セラミック繊維を使用するのは望ましくない。

20

触媒コンバータおよびディーゼル式パーティキュレイトフィルタ内の、耐火性の小径セラミック繊維を使用しない脆性の構造体の取付に有用な高強度の材料に対しては、相変わらずニーズがある。本発明は 20 重量 % を超える量の有機結合剤を有する取付材を提供するものである。このような高レベルの有機結合剤は予想以上に、取付材に非常に望ましい特性を与える。本発明の幾つかの実施態様の興味深い特性の一つは、1 枚の取付用シート材を、重ね合わすようにしてモノリス体に巻回することができるということである。同取付材は可塑性があるので、重ね合わされたシート材は依然として密閉性を提供することができる。現在利用できる取付マット材はしばしば剛性であるため、マット材を重ね合わせたときには十分な密閉性を提供できない。

発明の開示

30

本発明は、(a) ハウジングと、(b) ハウジング内に配設される触媒コンバータ要素またはディーゼル式パーティキュレイトフィルタ要素と、(c) 触媒コンバータ要素とハウジングとの間に配設される可撓性の膨張シート材と、を有する触媒コンバータまたはディーゼル式パーティキュレイトフィルタであって、前記の可撓性のシート材は 1 ~ 70 乾燥重量 % の少なくとも 1 種の未膨張の膨張材と、20 乾燥重量 % を超えて 50 乾燥重量 % までの有機結合剤と、5 ~ 79 未満の乾燥重量 % の無機結合剤と、0 ~ 70 乾燥重量 % の 1 種以上の充填剤とを含有する触媒コンバータまたはディーゼル式パーティキュレイトフィルタを提供するものである。

本発明のさらに別の特徴および利点は以下の記載において示すが、記載により明白なもの他に、発明の実施によって認められるものもあろう。本発明の目的およびその他の利点は、記述および請求の範囲にて特に指摘した方法および記事によって達成される。前述の一般的な記載および以下の詳細な記載の両者により実施例を示して説明し、請求される本発明のさらに詳しい説明を提供しようとするものである。

40

【図面の簡単な説明】

第 1 図は実施例 2 の実条件下の造作試験グラフである。

第 2 図は比較例 C 1 の実条件下の造作試験グラフである。

第 3 図は実施例 1、2、C 1、および C 2 の圧縮試験の結果を示す。

第 4 図は実施例 4 の実条件下の造作試験グラフである。

第 5 図は実施例 5 の実条件下の造作試験グラフである。

第 6 図は実施例 6 の実条件下の造作試験グラフである。

50

第 7 図は実施例 7 の実条件下の造作試験グラフである。

第 8 図は実施例 8 の実条件下の造作試験グラフである。

第 9 図は比較例 C 3 の実条件下の造作試験グラフである。

第 10 図は比較例 C 4 の実条件下の造作試験グラフである。

第 11 図は実施例 9 の実条件下の造作試験グラフである。

[発明の詳細な説明]

本発明は、触媒コンバータ、ディーゼル式パーティキュレイトフィルタ、および高温フィルタなどにおける高温用途に使用する取付材を提供する。特に、本発明は多量の有機結合剤、すなわち、20重量%を超える有機結合剤を有し、触媒コンバータ要素またはディーゼル式パーティキュレイトフィルタ要素を取付けるために使用される取付材を提供するものである。この取付け材は、20重量%を超えて50重量%までの有機結合剤と、1~70重量%の膨張剤と、0~70重量%の充填剤とを含んで成り、繊維、パーティキュレイト等を有する。好適な実施態様において、前記のシート材は15乾燥重量%のガラス粒子を含有する。前記の充填剤は5~30重量%の量において存在するのが好ましい。

本発明の取付材はペースト材、シート材、またはマット材として提供することができる。これらの各々の種類は異なった必須条件を有し、本発明の範囲内において多様な各組成物をこれらの必須条件に適うように使用することができる。例えば、ペースト材組成物は、取付またはキャンニングの作業中に同組成物をモノリス体と金属性ハウジングとの間の空隙にポンピングできるように十分なレオロジー特性を必要とすると共に、使用温度において稠密に保持する弾力性を必要とする。シート材およびマット材は最初に成形され、次いでモノリス体を巻回するので、取り付けに先だって、弾力性ならびに強度、可撓性、なじみ性を必要とする。シート材およびマット材は一般的に、ダイカッティング、出荷作業などのような、取り付けに先立つ他の処理を経るので、稠密に保持されるための十分な内部力を必要とする。更に、マット材はまた、抄紙工程と称される湿式工程によって成形され、マット材の成形時に、一般に多量の水を含有する前記のマット組成物を調合して、成形工程の間に十分にドレン抜きされなくてはならない。

また、各マット組成物を調合して、モノリス体を担持できるだけの十分な圧力となるマウント密度を提供しなければならない。一般に、取付前のマウント密度は約 0.9 g/cm^2 (g/cc) ~ 約 1.2 g/cc の範囲である。シート材およびマット材はまた、担体またはリリースライナーの上に設けることができる。有用な担体はクラフト紙、ポリエチレン製膜クラフト紙、パラフィン紙、などの紙と、二軸延伸配向ポリエステルなどの薄膜を含む。担体は、任意に、市販の過フッ化炭化水素材、タルクなどの好適な離型剤によって処理できる。

好適な有機結合材にはポリマ水エマルジョン、溶媒形ポリマ溶液と100%の固形ポリマが含まれる。ポリマ水エマルジョンはラテックスの形(天然ゴム・ラテックス・スチレンブタジエン・ラテックス、ブタジエン アクリロニトリル・ラテックス、アクリル酸塩とメタクリル酸塩とのポリマおよびコーポリマのラテックス)の有機結合剤ポリマおよびエラストマである。溶媒形ポリマの結合剤は、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、ヘプタン、およびそれらの混合物などの有機溶媒中のアクリル、ポリウレタン、ゴム系有機ポリマなどのポリマが含有されている。100%固形ポリマは、天然ゴム、スチレンブタジエン・ゴムおよび他のエラストマを含有している。アクリル系材料はすぐれた経時特性を有し、使用温度域において焼損が遅く、また燃焼生成物が非腐食性であるために、好ましい。

結合材は、粘着付与剤と、可塑剤とのうちの少なくとも一種、またはその両者を含有することができる。粘着付与剤、または粘着付与樹脂は炭化水素あるいは改質ロジンエステルであってもよく、一般に、接着剤形の特性をポリマに提供することができる。粘着付与剤は結合剤と充填材とを稠密に保持するのを助ける。可塑剤はポリマ・マトリックスを軟化させる傾向があり、それによって前記の組成物から作製されたシート材の可撓性と成形性とに寄与する。また、レオロジー改質剤を、所望の流動特性を提供するために含有してもよい。

10

20

30

40

50

有機結合材は、アクリル樹脂水エマルジョンを含むのが好ましい。有用なアクリル樹脂エマルジョンには、ローム・アンド・ハース社（Rohm and Haas、フィラデルフィア、ペンシルバニア州）製の商品名「ロープレックス・TR-934」（RHOPLEX TR-934）（固形分44.5重量%のアクリル樹脂水エマルジョン）と、商品名「ロープレックス・HA-8」（RHOPLEX HA-8）（固形分44.5重量%のアクリル樹脂コーポリマの水エマルジョン）とが市販されている。好ましいアクリル樹脂エマルジョンについては、アイシーアイ・レジンズ・US社（ICI Resins US、ウィルミントン、マサチューセッツ州）製の商品名「ネオクリル・XA-2022」（NEOCRYL XA-2022）（固形分60.5%のアクリル樹脂水分散液）が市販されている。

有用な有機結合材は、0～80重量%の可塑剤と、0～100重量%の粘着付与剤と、0～100重量%のアクリル樹脂とを含有してもよい。シート材またはマット材の好ましい有機結合材は、得られた分散液の総重量に対して、約25～約50重量%の範囲のアクリル樹脂と、約15～約35重量%の可塑剤（例えば、モンサント社（Monsanto、セント・ルイス、ミズーリ州）製の商品名「サンティサイザー 148」（SANTICIZER 148）（ニリン酸ジフェニルイソデシル）が市販されている。）と、約25～約50重量%の範囲の粘着付与剤（例えば、エカ・ノーベル社（Eka Nobel, Inc.、トロント、カナダ）製の商品名「スノウタック 810A」（SNOWTACK 810A（50重量%のロジン水分散液、ロジンの融点55））などのロジン粘着付与剤）と、を含有する。

これらの範囲の量は、結合材の可撓性を所望のものとし、かつ有機結合剤が使用温度において加熱中に焼損する量を最小限に抑えるための妥協点を提供した。射出ペースト用には、望ましい有機結合剤はより多量のアクリル樹脂を含有する。

好適な無機結合剤はこのような使用目的の技術においては周知であり、モンモリロナイト（ベントナイト、ヘクトライト、サポナイト中に多量に存在している）およびカオリナイトや、水膨潤不交換形の、あるいは二価または多価のカチオンの交換塩としてフロックを形成しているいずれかの、テトラケイ酸フルオリン型マイカなどの水膨潤合成マイカ、および剥離膨張パーミキュライト、未膨張パーミキュライトおよび膨張パーミキュライトのボールミリングや高せん断ミキシングなどによって調製できる微粉碎膨張パーミキュライトなどの水膨潤クレー類が含まれる。

好ましい無機結合剤には、剥離膨張パーミキュライトおよび微粉碎膨張パーミキュライトが含まれる。セラミック繊維、金属繊維、および他のマイカ状材料などの耐火性無機繊維もまた有用である。

有用な繊維には、グラファイト、シリカ、アルミナ-シリカ、カルシア-シリカ、アスベスト、ガラス、そしてインコネル、ステンレス鋼などの金属類、およびレーヨンやアクリルのようなポリマ材料から作製された繊維が含まれる。市販の繊維には、アルミノケイ酸塩系の繊維（例えば、ミネソタ・マイニング&マニュファクチュアリング社（Minnesota Mining & Manufacturing Company）製の商品名「ネクステル 312・セラミックファイバース」（NEXTEL 312 CERAMIC FIBERS）、「ネクステル 550・セラミックファイバース」（NEXTEL 550 CERAMIC FIBERS）、カーボランダム社（Carborundum Company、ナイアガラフォールズ、ニューヨーク州）製の「ファイバーフラックス 7000M」（FIBERFRAX 7000M）、サーマル・セラミックス社（Thermal Ceramics、オーガスタ、ジョージア州）製の「セラファイバー」（CERAFIBER）、およびステンレス鋼繊維（例えば商品名「ベキ・シールドGR90/C2/2」（BEKI-SHIELDGR90/C2/2）、ベカート・スチール・ワイヤ社（Bekart Steel Wire Corp.、アトランタ、ジョージア州）製）がある。好ましい繊維には、ガラス繊維、金属繊維とポリマ繊維が含まれる。

同組成物は15重量%までのガラス繊維またはガラス粒子を含むことができる。好ましくは、ガラス繊維は5重量%未満の量において使用し、組成物のガラス内容物の総量、すなわち、ガラス繊維とガラス粒子との総量が約15%未満になるようにする。

有用な種類のガラスには、ホウケイ酸アルミン酸カルシウムのようなホウケイ酸カルシウム系のガラス、ホウケイ酸アルミン酸マグネシウム、およびアルカリホウケイ酸塩系のガラスが含まれる。好ましいガラスはアルカリホウケイ酸塩系およびケイ酸アルミン酸マグ

ネシウムのガラスである。「ガラス」という用語はここでは非晶質（すなわち拡散X線回折図形に結晶相の存在を示す明確な線がみられない材料）無機酸化物材をさしている。好適なガラス繊維は使用温度付近に軟化点を有する。この温度は一般的には約900 未満、好ましくは約850 未満、最も好ましくは約800 未満である。「軟化点」という用語は直径が均一な繊維状ガラスが自重により一定速度で流動する温度をさす。好適なガラス繊維は、シュラー・インターナショナル社（Schuller International, Inc.）製の商標名「マイクロ・ストランド・マイクロ・ファイバーズ」（Micro-StrandTM Micro-FibersTM）が市販されている。

有用な膨張材には、未膨張のパーミキュライト、すなわち、パーミキュライト鉱と、ユニオン・カーバイド社（Union Carbide Co., Inc.）製の商品名「ユーシーエーアール」（UCAR）のインターカレートグラファイトなどの膨張グラファイト、ハイドロバイオタイト、米国特許第3,001,571号記載の水膨潤合成テトラケイ酸フルオリン型マイカが含まれる。好ましい膨張材には、パーミキュライト鉱、未膨張パーミキュライト、膨張グラファイトが含まれる。膨張材の選択は所望の最終用途に応じて変えることができる。約500 を超える高温では、パーミキュライト材は約285 で膨張し始めて膨張金属ハウジングとモノリス体の間の拡大した空隙を埋めるので、これが好ましい。ディーゼル式パーティキュレイトフィルター内のように、約500 未満の比較的低い温度では、膨張グラファイトは約210 において膨張し始めるので、これが好ましい。

本発明のシート状取付材は、ステンレス鋼メッシュなどのメッシュ材や、織布あるいは不織布、または金属箔などの補強シート材を使用して補強し、取扱特性を改良したり、高温性能を高めたり、あるいはその両者が可能である。スクリムを取付材を補強するために使用してもよい。スクリムは触媒コンバータ要素と直接に接触しないシート材の側面にあるのが好ましい。有用なスクリムには、不織ポリエチレン材、ナイロン材、ポリエステル材などが含まれる。

粉碎可能な低密度の材料もまた、充填材として使用できる。粉碎可能な充填材を使用して、取付材の重量を減少させると共に、触媒コンバータを加熱する初期段階で、膨張剤が膨張して取付材がハウジングに対して圧力を及ぼし始める時、その圧縮圧を下げるができる。粉碎可能な充填材は圧壊して、過度の圧力がかかるのを防ぐ。好適な粉碎可能な充填材には、空洞ガラス泡、非・剥離膨張パーミキュライト、およびパーライトが含まれる。

他の好適な充填材には、水に難溶性の不活性材がある。この材料には、水和金属酸化物（アルミナ、ケイ酸ナトリウムなど）、ホウ酸塩（ホウ酸、ホウ酸亜鉛など）、炭酸カルシウム、タルク、長石、炭化ケイ素とケイ砂が含まれる。

この目的に好適な量において含むことができる他の混合剤は消ほう剤、界面活性剤、殺菌剤と殺細菌剤である。

本発明の取付材は更に、触媒コンバータ内の脈動熱排気ガスによる侵食を抑えるために、縁部保護材の細板を有してもよい。縁部保護板に有用な材料としては、米国特許第5,008,086号（メリー（Merry））において開示されているようなワイヤーメッシュファブリックがあり、欧州特許第0 639 700 A1号（ストルーム（Stroom）、ら）において開示されているガラス充填板材もまた使用してもよい。

もしシートあるいはマット状取付材が有機結合剤が原因で粘つくなら、シート材またはマット材にタルクもしくは他の細かく砕かれた無機系または有機系の微片を散布して、粘性を減少させることが望ましい。

本発明の実施において、前記の結合材と、任意の膨張剤と、任意の繊維とを混合する。任意に、水と、分散剤と、粘着付与剤と、可塑剤、および界面活性剤が別々に添加され、各成分の混合を促進し、かつ／または混合物の粘性を調節することができる。前記の成分の混合は、マニュアル式か、またはムーガル型ミキサおよびロス（Ross）ミキサのような商用の機械ミキサによる攪拌を含む任意の利用しやすい手段によって行うことができる。このようにして得られた粘性の混合物は次いで、最終用途に好適な所望の形に成形できる。例えば、得られた混合物をシート材に押出し成形したり、または特定の形および寸法に成

10

20

30

40

50

型することができる。同混合物をモノリス体の周りに成型することができ、これについての記載は、係属中の出願でPCT出願番号・代理人整理番号が5 1 7 4 7 PCT7Aの「触媒コンバータまたはディーゼル式パーティキュレイトフィルタの製造方法 (METHODS OF MAKING A CATALYTIC CONVERTER OR DIESEL PARTICULATE FILTER)」にある。また、同混合物をペーストの形で使用することもでき、モノリス体とハウジングの間からハウジング内に直接に送り込むことができ、またはそれを好適な型枠に送入することができる。任意に、シート材または成型品を乾燥することができる。本発明のシート材および成型品は未乾燥状態ならびに乾燥状態において、優れた取扱特性を示すことが判明している。

別の調合形態においては、十分な無機結合剤および繊維を使用して、湿式工程によってマット材に成形できる組成物を提供することができる。

10

別の態様において、この発明は、本発明の取付材を使用する触媒コンバータまたはディーゼル式パーティキュレイトフィルタを提供する。触媒コンバータまたはディーゼル式パーティキュレイトフィルタは一般的に、ハウジングと、触媒体またはフィルタ要素を支持するための要素と、この構造体と同構造体を収納するハウジングとの間に配設される取付材とを備える。

カンまたはケーシングとも称される金属製ハウジングは、この種の使用目的の技術に周知の好適な材料から作製することができる。ハウジングはステンレス鋼により作製するのが好ましい。モノリス体とも称される好適な触媒コンバータ要素は当技術においては周知であるが、金属またはセラミックから作製される。このモノリス体または要素は触媒材をコンバータに担持するために使用される。有用な触媒コンバータ要素は、例えば、米国再発行特許第27,747号 (Johnson) において開示されている。

20

セラミック触媒コンバータ要素の市販のものとしては、例えば、ニューヨーク州コーニング (Corning, New York) のコーニング社 (Corning Inc.) や、日本国、名古屋の日本ガイシ株式会社 (NGK Insulator Ltd.) の製のものがある。ハニカム・セラミック触媒担体については、コーニング社 (Corning Inc.) の製品「セルコー」 (CELCOR) および名古屋ガイシ株式会社 (NGK Insulator Ltd.) の「ハニセラム」 (HONEYCERAM) が市販されている。金属性触媒コンバータ要素は、ドイツ (Germany) のベア・ゲーエムベーハー社 (Behr GmbH and Co.) 製の市販品がある。

触媒モノリス体について更に詳しい記事の参考例を挙げると、『自動車触媒コンバータの実装設計へのシステムアプローチ』 (Stroom, et al., Paper No. 900500, SAE Technical Paper Series, 1990)、『モノリシック触媒担体としての薄厚セラミックス』 (Howitt, Paper 800082, SAE Technical Paper Series, 1980)、『モノリシック・ハニカム・自動車触媒コンバータにおける流量効果』 (Howitt, et al., Paper No. 740244, SAE Technical Paper Series, 1974) などがある。

30

触媒コンバータ要素上に製膜される触媒材には、当技術においては周知の材料 (例えば、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、プラチナなどの金属類、および五酸化バナジウムや二酸化チタンなどの金属酸化物) が含まれる。触媒製膜について更に詳しくは、米国特許第3,441,381号 (Keith、ら) などを参照のこと。

従来のモノリシック型ディーゼル式パーティキュレイトフィルタは、透過性の結晶質ハニカム・セラミック (コージライト等) からなる壁面流フィルタである。同ハニカム構造体の交互に並ぶセル同士は一般的に閉路を成して、排気ガスが1つのセルに流入し、同セルの透過壁を介して圧入され、別のセルを通過して同構造体の外にでるようになっている。ディーゼル式パーティキュレイトフィルタ要素の寸法は、個々の使用上のニーズによって決まる。有用なディーゼル式パーティキュレイトフィルタの市販品には、例えば、コーニング社 (Corning Inc., コーニング、ニューヨーク州) や、日本ガイシ株式会社 (NGK Insulator Ltd., 名古屋、日本) の製品がある。また、有用なディーゼル式パーティキュレイトフィルタを論じたものに、『多孔質セラミック製ディーゼル式パーティキュレイトフィルタ』 (Howitt et al., Paper No.810114, SAE Technical Paper Series, 1981) がある。

40

実施に当たっては、本発明の取付材をモノリス体とハウジングとの間に、触媒コンバータ

50

またはディーゼル式パーティキュレイトフィルタのいずれかの場合と同様に、配設する。これを行うには、モノリス体を1枚のシート状の取付材で巻回して巻回されたモノリス体をハウジング内に挿入したり、前記取付材をモノリス体を収納するハウジング内にポンプで注入し、同取付材をモノリス体の周りに製膜し、または同取付材をモノリス体の周りに成型して同複合材をハウジング内に挿入してもよい。モノリス体が取付けられているハウジングを最初に加熱する時、膨張剤が膨張するにつれて圧縮力が増す。最新技術の状態の取付材は弾力性に富み、モノリス体を担持するための弾性によって決まる。しかし、圧力がハウジング内において、特にハウジングとモノリス体との間の空隙が小さいところにおいて増すにつれて、圧縮力がモノリス体の強度を越えてモノリス体を粉砕する可能性がある。本発明の取付材は乾燥状態および加熱中に塑性変形を示し、同取付材は塑性降伏点

10

にまでだけ圧縮力を及ぼし、モノリス体に対する力がそれを越えることはない。更に、有機結合剤が焼損した後、前記取付材は優れた耐侵食性を示すことが判っている。本発明の目的および利点を更に以下に示す事例によって説明するが、事例に挙げた個々の材料およびその分量ならびに他の諸条件と詳細な記述は、本発明をはなはだしく制限するものと解すべきでない。特に指示がない限り、すべて重量部および重量%が用いられている。

試験方法

熱間シェイク試験

熱間シェイク試験は、取付材を有する触媒コンバータをガソリンエンジンからの振動と熱排気ガスに晒すことによって、触媒コンバータ用の取付材を評価するために使用される。

20

試験アセンブリは、幅2.54 cm、長さが試験に使用するモノリス体の周径と同じに取付材の細板を切り分け、それを大きさ14.6 cm (5.75 inch) × 8.1 cm (3.3 / 16 inch)、長さ方向が8.9 cm (3.1 / 2 inch)の楕円形セラミック製モノリス体(マラumont社(Maramont)製、ルードン、テネシー州)の中央部に巻回して調製する。次いで、同シート材とモノリス体とを、2つに分かれる煉瓦クラムシェル型の触媒コンバータ用ハウジングであって、試験用の煉瓦またはモノリス体を収納するために半分に割られている同ハウジングの一方の半割材内に配置する。同ハウジングの半割材のおよその大きさは、長さ方向が17.5 cm (6.75 inch)で、楕円形断面が15.2 cm (6 inch) × 8.9 cm (3.1 / 2 inch)、厚さ1.40 mm (0.055 inch)である。前記クラムシェルの2つの半割材同士を締着し、溶接して継ぎ目を封止し、試験アセンブリを成形する。次いで、同フランジ形アセンブリをコンバータのテーパ状端部に付着させ、溶着する。セラミック製モノリス体を内部に固定した前記の触媒コンバータをシェーカ台(アンホルツ・ディッキー社(Unholtz-Dickie Corp.、ウォーリンフォード、コネチカット州)製の「モデル・TC 208 エレクトロダイナミック・シェーカテーブル(Model TC 208 Electrodynamic Shaker Table)」)上の一体型造作に取付ける。次に、コンバータをたわみ継手によってフォード自動車(Ford Motor Co.) 7.5リットル排気量V-8ガソリン駆動式内燃機関の排気装置に接続する。同コンバータを、シェーカ台により、振動数100ヘルツ、加速度30 gにおいて加振した状態で、イートン(Eaton) 8121エディ-カレント・ダイナモメータを使用して吸排気温度が900、エンジン回転数が毎秒2200回転、荷重が30.4 kg-mにおいて試験を行う。同コンバータを100時間または障害が生じるまで加振し、その後、分解して取付材の目視検査を行う。目視検査により、モノリス体がクラックを生じているかどうか、またはモノリス体がハウジング内で移動していないかを調べる。

30

40

実条件下の造作試験(RCFT)

RCFTは、通常使用での触媒コンバータの現状を代表する条件下で、取付材が及ぼす圧力を測定する試験である。

取付材を切り分けて44.5 mm × 44.5 mmの方形の試料とし、これを装入フレームに付属の50.8 mm × 50.8 mmの大きさの2枚の金属製熱板の間に配置する。各々の熱板は別々に加熱処理を制御し、異なった温度に加熱して金属製ハウジングとモノリス

50

体との温度をシュミレートする。同時に、同熱板の間隔を一般的な触媒コンバータの温度および熱膨張係数から算出された値だけ開ける。熱板の温度と間隔の変化を以下の表 1 に示す。取付材が及ぼす力を、シンテック・ID・コンピュータ (Sintech ID computer) 制御の装入フレームに付属の伸縮計 (MTSシステムズ社 (MTS Systems Corp.) 製、リサーチ・トライアングル・パーク、ノースカロライナ州) により測定する。試験結果を圧力対温度および間隔距離のグラフで示す。

表 1

上側熱板温度 (°C)	下側熱板温度 (°C)	間隔変化 (mm)
25	25	0
50	25	0
100	30	0
150	33	0
200	35	0
250	38	0
300	40	0
350	45	0
400	50	0
450	60	0
500	70	0
550	85	0.0127
600	100	0.0254
650	125	0.0381
700	150	0.0508
750	185	0.0762
800	220	0.1016
850	325	0.1651
900	430	0.2286
900	480	0.2667
900	530	0.3048
850	502	0.2921
800	474	0.2794
750	443	0.2540
700	416	0.2286
650	387	0.2159
600	358	0.2032
550	329	0.1905
500	300	0.1778
450	275	0.1651
400	250	0.1524
350	210	0.1270
300	180	0.1016
250	155	0.0889
200	130	0.0762
150	95	0.0508
100	60	0.0254
50	43	0.0127
25	25	0

この試験は、どの程度の圧力が、ハウジング内にモノリスをキャンニングまたは取付中に生じるかを示す。高圧が生じると、キャンニング中にモノリス体に損傷を与える原因になるので、過度の圧力が生じるのは望ましくない。

取付材を直径が 5 . 0 8 cm のディスクに切り分け、これを伸張試験器 (MTSシステムズ社 (MTS Systems Corp.、リサーチ・トライアングル・パーク、ノースカロライナ州) 製のモデル 4 4 2 コントローラ、モデル 4 1 3 コントロールパネル、モデル 4 3 0 デジタルインジケータ付属の「MTSモデル 8 1 2 . 2 1・ハイドロリックロードフレーム」(MTS model 812.21 Hydraulic Load Frame) 上の直径が 1 0 . 5 cm の 2 枚の可動板の間に取付ける。同可動板を間隔が 2 . 2 9 mm (0 . 0 9 inch) になるまで毎分 2 . 5 4 mm (0 . 1 inch) の速度において接近させる。得られた増大圧力を圧力対間隔距離のグラフに記録する。

高温下での繰返し圧縮試験

この試験により、取付け材を高温下で繰返し機械的圧縮にかけた時の取付材の耐久性を測定する。

同試験は上記の圧縮試験器上の垂直管型炉内において「4 1 0 デジタルジェネレータ」(4 1 0 Digital Generator、MTSシステム社 (MTS Systems Corp) 製) を使用して行う。5 . 0 8 cm のディスクを、外側の装入フレームに接続されている前記の垂直管型炉内の水晶板の間に取り付ける。同ディスクを、水晶板の間の 3 . 3 4 mm (0 . 1 3 1 5 inch) に設定した開放間隔にまで圧縮してから、垂直管型炉を 650 に加熱する。次に、同間隔を 2 . 9 6 mm (0 . 1 1 6 5 inch) の距離に閉じ、直ぐに前記の開放間隔に戻す。各々の

サイクルは30秒を要する。

前記の試料を、1000サイクルの間隔の開閉の繰り返しにかける。各サイクルは、間隔の開・閉プロセスからなる。

間隔の開閉時に取付材が及ぼす力は、1000サイクル毎にニュートン(N)単位で報告する。支持力の保持率パーセントは、1000サイクル後の支持力を初期支持力で割って算出する。

柔軟性試験

この試験により、取付材の可撓性と弾性エネルギー容量を測定し、同材料がシート材またはマット材として使用できるかどうか、示すことができる。

試験は、幅が2.54cmの細板状にした乾燥シート材またはマット材を用いて、これを直径20mmの部材の周りに巻回し、同シート材またはマット材がクラックを生じるかどうかを調べる。もしマット材またはシート材が、試験時に折損しないで無損傷のままであれば、試験は合格となる。実施例のシート材とマット材とは全てはこの試験に合格した。

実施例1と比較例C1

膨張取付材組成物は、3003gの#5膨張バーミキュライト(W. R. グレイス社(W. R. Grace Co.)製、ケンブリッジ、マサチューセッツ州)、2000gの水、2,896gの固形分60.5%のアクリル樹脂ラテックス(「ネオクリル2022」(NeocrylTM 2022)、ゼネカ・レジンズ社(Zeneca Resins、ウィルミントン、マサチューセッツ州)製)と、16gの殺細菌剤(「ブーサン1024」(Busan1024)、バックマン・ラボラトリーズ(Buckman Laboratories、メンフィス、テネシー州)製)とを、プラネタリ・ブレードおよび高せん断分散ブレードの両方を備えるロスミキサ(Ross Mixer)(「モデル・PD4・ミキサ」(Model PD4 Mixer)、チャールズ・ロス&サン社(Charles Ross & Son Co.、Hauppauge、ニューヨーク州)製)に加えて調製する。同ミキサは密閉され、15インチ水銀(in.Hg)(50.7のキロパスカル(kPa)の真空下に配置された。前記膨張取付材を、コントロールパネル上でプラネタリ・ブレードおよび分散ブレードの速度を20に設定して20分間混合する。真空中に空気を流入させてミキサを開け、1,944gの板状アルミナ(-48+200メッシュのアルミナ、アルコア、ボーキサイト、アーカンソー州産)、および1,944gの可塑剤(「サンティサイザ148」(SantitizerTM 148)、モンサント社(Monsanto Co.、ブリッジポート、ニュージャージー州)製)を前記のバッチに加えた。ミキサを密閉し、15in.Hg(50.7kPa)の真空下に配置し、前記のバッチを更に20分間、プラネタリ・ブレードおよび分散ブレードを20の値に設定して使用し、混合する。速度試験を使うことに対して混ぜられた。空気を真空内に流入させ、ミキサを開けた後、2,896gの粘着性付与剤(「スノウタック810A」(SnowtackTM 810A)、エカ・ノーベル・カナダ社(Eka Nobel Canada, Inc.、トロント、オンタリオ州)製)、6,362gのバーミキュライト鉱(コメタルズ社(Co metals, Inc.、ニューヨーク、ニューヨーク州)製)とを、バッチに加えた。再び、同ミキサを密閉し、15in.Hg(50.7kPa)の真空内に配置する。更に20分間、プラネタリ・ブレードおよび分散ブレードの速度設定値を20にして、バッチを混合した。空気を真空内に流入させた後、ミキサを開け、得られた組成物を5ガロン(18.9リットル)のプラスチック容器にいれて密閉した。同組成物は、乾燥重量比で、約30.6%の膨張剤、8.4%のアクリル樹脂ポリマー、9.4%の可塑剤、7.1%の粘着性付与剤、14.4%の無機結合剤、0.08%の殺細菌剤と30%の充填材(アルミナ)であった。アクリル樹脂ポリマ、可塑剤および粘着性付与剤は共に、有機結合剤(24.9乾燥重量%)である。

シート材を230mm×305mm×6.35mm厚(9inch×12inch×1/4inch)の大きさに切り分け、薄膜剥離ライナ上に配置し、対流形炉内で95において一晩乾燥させる。次に、同シート材を固定式可動圧延ロール(「シールズ25・シーラー」(Seal eze 25 sealer)、シール・プロダクツ社(Seal Products, Inc.、ノーガラック、コネチカット州)製)の間のスクイズロールニップに通して圧延し、3.18mm(1/8inch)の厚さにした。次いで、この方法で作製した可撓性のシート材を、幅25.4mm(

10

20

30

40

50

1 inch)、長さ394 mm (15・1/2 inch)の細板に切り分け、上記の熱間シェイク試験を行う。

比較例C1は、市販の取付材(「インテラム・オートモーティブ・マウント・マット・タイプ100」(INTERAMTM Automotive Mount Mat Type 100)、3100 g/平方メートル、ミネソタ・マイニング&マニュファクチャリング社(Minnesota Mining & Manufacturing Co.、セントポール、ミネソタ州)製)の幅25・4ミリ(1 inch)の細板を取付け、比較するために同じ方法で試験を行った。本発明の可撓性のシート材は試験の100時間をフルで持ちこたえた。比較用マット材は試験100時間をフルに持ちこたえた。実施例1と比較例1は高温下での繰り返し圧縮試験(Heated Cyclic Compression Test)で試験した。試験結果を表2に示す。

10

表2

支持力—ニュートン単位

サイクル数	実施例1		比較例1	
	閉	開	閉	開
1	3362	462	4151	1034
100	3300	150	4000	600
200	3230	120	3830	560
300	3140	110	3830	560
400	3190	110	3730	560
500	3190	110	3700	550
600	3170	100	3680	550
700	3120	100	3650	550
800	3020	100	3600	540
900	3070	100	3550	540
1000	3070	90	3530	550
力保持率%	91	22	85	53

20

30

表2のデータは、本発明の取付材が圧縮下において有意な大きさの支持力を維持することを示している。

40

実施例2

膨張取付材組成物を、191・6 gのアクリル樹脂・ラテックス(「ネオクリル2022」(NeocrylTM 2022)と、191・6 gの粘着性付与剤(「スノウタック810A」(SnowtackTM 810A)と、0・9 gの殺菌剤(「ブーサン1024」(BusanTM 1024)と、128・6 gの可塑剤「サンティサイザ148」(SantitizerTM 148)とを、1ガロン(3・8リットル)のシグマ・ブレード・ムーガル型ミキサ(Model 4 AN2、ベーカー・パーキンス社(Baker Perkins)、現在はAPVケミカル・マシナリ社(APV Chemical Machinery Inc.、サギノー、ミシガン州)製)に加え、3分間混合して調製する。次に、198・5 gの膨張パーミキュライト(#5 Expanded Vermiculite)を添加し、10分間混合した後、412・5 gのシリカ(「クリスタルグレイド」、米国産シリカ、パークレ

50

イスプリングズ、ウエストバージニア州)を加えて20分間混合する。最後に、376.3gのコメタルズ社(Cometals, Inc.)製のパーミキュライト鉱を添加して5分間混合し、弾力性に富むペースト状取付材を作製する。同取付材組成物は、乾燥重量比で、約8.7%のアクリル樹脂ポリマーと、7.3%の粘着性付与剤と、9.7%の可塑剤と、0.06%の殺細菌剤と、14.9%の無機結合剤と、31%の充填剤(シリカ)と、28%の膨張剤とから成る。アクリル樹脂ポリマーと、粘着性付与剤と、可塑剤とは共に有機結合剤(25.7乾燥重量%)である。

同組成物を、パラフィン紙上に厚さ4.76mm(3/16inch)のシート状にして展伸し、対流形炉内で95℃において一晚乾燥させ、次いでこれを44.5mm×44.5mm(1.3/4inch×1.3/4inch)の方形に切り分けて、上述の実条件造作試験(RCFT)の試験用とし、試験開始時の間隔を3.3mmにした。試験を6回繰り返し行い、その試験結果を図1のグラフに示す。

10

また、比較例C1の試験を開始時間隔3.1mmで行い、比較および結果は、図2のグラフに示すように、

本発明の取付材は市販の材料と比較して使用温度においてモノリス体を担持するのに要する保持力を提供するのに十分な圧力を示した。

実施例3および比較例C2

膨張取付材組成物を、実施例2の装置および方法に従って実施例1の組成物を混合して調製した。得られたシート材は厚さが4.32mmであった。

増加する材料は例2とともに圧縮試験に従って試験された、そしてそれはもまた4.32mmの厚さと比較例C1(Comparison Examples C1)とC2を有した。

20

比較例C2は厚さ3.68mmのシート材に成形されたペースト状取付材(ペースト#2、ミネソタ・マイニング&マニュファクチャリング社製、セントポール、ミネソタ州)であった。

試験結果を図3のグラフに示す。マット状およびペースト状取付材は、前記のプレート間の間隔が閉じるに従い、圧力を指数関数的に増加させた。本発明の取付材は、圧縮中、最初の25%は前記のマット材と同等の圧力の増加を示した。しかし、その増加率はC2のマット材とペースト材よりかなり低い。本発明の取付材が示す塑性変形は、キャンニング中の圧力増大を抑える点でまさっている。

実施例4

30

膨張取付材組成物を、47gのアルミナと、13.6gのベントナイト・クレイ(200メッシュのクレイ、ワイオミング・ベントナイト・ブラックヒルズ・ベントナイト社(Wyoming Bentonite Black Hills Bentonite Co., キャスパー、ワイオミング州)製)と、13.6gの処理グラファイト(プロダクト・ナンバー533-61-26、ユーカー・カーボン社(Ucar Carbon Co., ダンバリー、コネチカット州)製)と、53.8gの細断インコネル601ワイヤ(ベキ・シールド(Beki-Shield)、ベカート社(Bekaert Corp., マリネット、ジョージア州)製)と、13.6gの水と、22.0gのアクリル樹脂ラテックス「ネオクリル2022」(NeocrylTM 2022)と、22gの粘着性付与剤「スノウタック810A」(SnowtackTM 810A)と、14.4gの可塑剤「サニティサイザ148」(SanitisizerTM)とを、ポリエチレン製ビーカに加え、各成分が十分に分散するまで金属べらを用いてマニュアルで混合する。同組成物は、乾燥重量比で約28.2%の充填剤(アルミナ)と、8.1%のクレイ結合剤と、32.2%の金属繊維と、8.1%の膨張剤と、8%アクリル樹脂ポリマーと、6.7%の粘着性付与剤と、8.6%の可塑剤であった。アクリル樹脂ポリマーと、粘着性付与剤と、可塑剤とは共に、有機結合剤(23.3乾燥重量%)である。

40

同組成物をパラフィン紙上に展伸して厚さ5.0mm(3/16)のシート材に成形し、対流型炉内で95℃において72時間乾燥させた。次に、試料を44.5cm×44.5cmの大きさに切り分け、RCFT試験を、開始時間隔3.25mmで行った。図4のグラフに示す結果は、前記の取付材は使用温度において十分な支持力を有したことを示す。

実施例5

50

膨張取付材組成物を、172.0 gのアクリル樹脂ラテックス「ネオクリル2022」(NeocrylTM 2022)と、172.0 gの粘着性付与剤「スノウタック810A」(Snow tackTM 810A)と、115.0 gの可塑剤「サンティサイザ148」(SantitizerTM 148)とを、1ガロンのムーガル型ミキサに加え、次いで178.0 gの膨張パーミキュライト(#5)をゆっくりと添加する。約20分間混合し、93.5 gのガラス微粒体「W-1600 Zライト・マイクロスフィアズ」(W1600 Z-Light Spheres Microspheres、ズィーラン・インダストリー社(Zeelan Industries, Inc.、セントポール、ミネソタ州)製)を添加し、5分間混合する。次に、337.0 gのコメタルズ社(Cometals Inc.)製のパーミキュライト鉱を添加して5分間混合する。得られた取付材は、乾燥重量比で11.4%アクリル樹脂ポリマーと、9.6%の粘着性付与剤と、12.6%の可塑剤と、19.4%の無機結合剤と、36.8%の膨張材と、10.2%のガラス微粒体との組成物を有した。アクリル樹脂ポリマーと、粘着性付与剤と、可塑剤とは共に、有機結合剤(33.6乾燥重量%)である。

厚さ5.0ミリの1枚のシート材を実施例4と同様に調製し、RCFT試験を3.7 mmの開始間隔で行なった。結果は図5に示す。

実施例6

実施例2の湿潤取付材組成物をメーテックス社(METEX、エジソン、ニュージャージー州)製の3次元ワイヤーメッシュ(直径0.11、密度48、クランプ#12)に押圧した。同複合物を95において対流炉内で一晚乾燥させ、次いでRCFT試験を5.27 mmの開始間隔で行なった。結果を図6のグラフに示す。

実施例7

膨張マット組成物を、46 gのセラミック繊維「7000Mアルミナ・シリカ・セラミック繊維」(7000M Alumina Silica Ceramic Fiber、カーボランダム社(Carborundum、ナイアガラフォールズ、ニューヨーク州)製)と2500ミリリットルの水とを、ブレンダー「ウォーリング・CB-6モデル32BL39・ブレンダー」(Waring CB-6 Model 32BL39 Blender)に加え、20秒間、低速度で混合して調製した。次いで、混合物を円筒型容器の中へ、前記のブレンダー容器を洗浄するための1000ミリリットルの水と共に注いだ。同混合物を、実験室用攪拌機(「ヤマト・ラボ・スティラー、モデルLR-41D」(Yamato Labo-Stirrer, Model LR-41D)の速度設定値4で混合し、懸濁させた。次に、75 gのアクリル樹脂ラテックス(「ロープレックスHA-8・アタリリックラテックス」(RhoplexTM HA-8 Acrylic Latex)、ローム・アンド・ハス社製、フィラデルフィア、ペンシルベニア州)と、1.9 gのアルミン酸ナトリウム(「ナルコ2372」(Nalco2372)、ナルコ・ケミカル社(NalcoTM Chemical Co.、シカゴ、イリノイ州)製)とを同混合物に添加して、1分間、混合する。更に、16.7 gの50%の固溶硫酸アルミニウム(製紙メカ用リキッド・アルミニウム・サルフェイト(Liquid Aluminium Sulfate)、アメリカン・シアナミッド社(American Cyanamid Co.、クロケット、ミネソタ州)製)を添加し、1分間、混合する。その後、77.1 gのパーミキュライト鉱(Cometals, Co.)を加える。前記のミキサの速度設定値を1分間、6に増やした。次いでミキサを止め、同混合物をすばやく20.3 cm×20.3 cm(8 inch×8 inch)大の40メッシュ・スクリーンを有する手漉き成形機(ウィリアムズ・アパレイタス社(Williams Apparatus Co.、ウォータータウン、ニューヨーク州)製)に注ぎ、ドレン抜きする。成形されたシート材を吸収紙の間に配置し、413.7キロパスカル(60 psi)の圧力で空気プレス機(ミード・フルイド・ダイナミクス社(Mead Fluid Dynamics)製、シカゴ、イリノイ州)上で押圧した。その後、成形マット材を1~2時間加熱板の上で乾燥させた。

取付マット材は、RCFT試験を3.8 mmの開始間隔で行なった。結果を図7のグラフに示す。

実施例8

実施例5の膨張材組成物を編組金属製メッシュ(「ニットド・インコネル・ワイヤ・メッシュ」(Knitted Inconel Wire Mesh)(インコネル600、ワイヤ直径0.006 inch、N34、11 cpiメッシュ、幅1.5 inch(3.8 cm)、ACS・インダストリーズ社(A

10

20

30

40

50

CS Industries, Inc.、ウンソケット、ロードアイランド州) 製) に押圧し、厚さ 6 mm の取付用複合材を成形する。同取付用複合材を、44.5 mm × 44.5 mm の方形に切り分ける。次いで、44.5 mm × 38 mm の 2 枚の同じ金属メッシュの細板を各々が 17 mm だけ重なり合うようにして前記の方形の対向する 2 つの端縁の周りに巻回した。取付材にワイヤメッシュを埋め込むと共に、ワイヤメッシュで 2 つの端縁を巻回した同複合材試料に、開始間隔 4.78 mm で RCFT 試験を行なった。試験結果を図 8 のグラフに示す。付け加えると、同ワイヤメッシュは、前記の試料が膨張するときに、巻回された端縁に沿って生じるブローアウトとフォールアウトとを減少させるのが観察された。

比較例 C3

膨張材組成物を 1315.4 g のアクリル樹脂ラテックスと 389.7 g の膨張バーミキュライトとを 1 ガロン (3.8 リットル) のムーガル型ミキサ内で約 45 分間、混合して調製した。次いで 294.9 g のバーミキュライト鉱を加え、約 8 分間、混合した。得られたペースト材は、53.8 % 有機的結合剤と、26.3 % の無機結合剤と、19.9 % の膨張材との組成物を含有した。同組成物をパラフィン紙上に 4 mm (0.16 inch) の厚さに展伸してシート材を成形し、対流型炉内で一晚 95 °C において乾燥させた。同シート材は、開始間隔が 3.61 mm で RCFT 試験にかけられた。図 9 の結果により、有機結合剤の量が約 50 % を超えると、第 1 回目の繰り返し試験の冷却期間に支持力を失うことが示された。

比較例 C4

膨張材組成物を、以下のように調製した。2300 g の水と、3185.5 g のアクリル樹脂ラテックス (NeocrylTM 2022) と、2141.8 g の可塑剤 (SantisizerTM 148) と、16 g の殺細菌剤 (BusanTM 1024) と、2433.4 g のセラミック繊維 (7000M Ceramic Fibers、カーボランダム社 (Carborundum、ナイアガラフォールズ、ニューヨーク州) 製) と、25 g の消ほう剤 (「フォームスター 111・デフォーマー」 (Foamaster111 defoamer)、ヘンケル・プロセス・ケミカルズ社 (Henkel Process Chemicals, Inc) 製、モリスタウン、ニュージャージー州) とを、ロス (Ross) ミキサで 20 分間、混合した。次に、1094.8 g の膨張バーミキュライト (#5) と、65.7 g の「メソセル・K4M」 (Methocel K4M) (ヒドロプロピルメチルセルロース、ダウ・ケミカル社 (Dow Chemical、ミッドランド、ミシガン州) 製) とを添加して 10 分間、混合した。次いで 1338.6 g の「デイクシー・クレイ」 (Dixie Clay) (R.T. ヴァンダービルト社 (R.T. Vanderbilt Co., Inc.、ノーウォーク、コネチカット州) 製) と、5475.2 g の「シープリー・C200 ガラス」 (Ceepree C200 Glass) (ブルナー・モンド社 (Brunner Mond & Co., Ltd.、チェシャー、英国) 製) と、5475.2 g の板状アルミナ (-48 + 200 メッシュ、アルミナ、アルコア、ボーキサイト、アーカンソー州産) とを添加し、15 分間混合した。更に、3185.5 g の粘着性付与剤 (SnowtackTM 810A) と 25 g の消ほう剤 (Foamaster 111) とを添加し、10 分間混合した。ミキサから取り出した後、150 g の同混合物を 500 ml ビーカーに入れ、50 g の D 型バーミキュライト鉱とマニュアルにて混合した。厚さ 5 mm のシート材をパラフィン紙上で注型し、対流型炉内で一晚かけて乾燥した。同シート材を 44.5 mm × 44.5 mm の方形に切り分け、4.1 mm の開始間隔にて RCFT 試験を行なった。成分の一部の乾燥重量 % を示すと、以下の通りである。18.3 % のガラス結合剤、19.0 % の有機結合剤、8.2 % のセラミック繊維および無機質粘結剤、3.7 % のマイカ状無機質粘結剤。

繰り返し試験の 1 回目において、バーミキュライトが膨張する間および冷却中間隔が狭まり試料を圧縮するとき、支持力は維持された。ガラス繊維は弾力性に乏しいので、高温下では 2 回目の繰り返し試験でガラス繊維結合剤が役に立たなくなり、支持力はなくなった (ゼロに下がった)。有意な量のセラミック繊維とマイカ状結合剤とが調合されていても、この障害は生じた。試験結果を図 10 に示す。

実施例 9

膨張材組成物を以下のように調製した。341.1 g のアクリル樹脂ラテックス (NeocrylTM 2022) と、191.6 g の粘着性付与剤 (SnowtackTM 810A) と、128.6 g

10

20

30

40

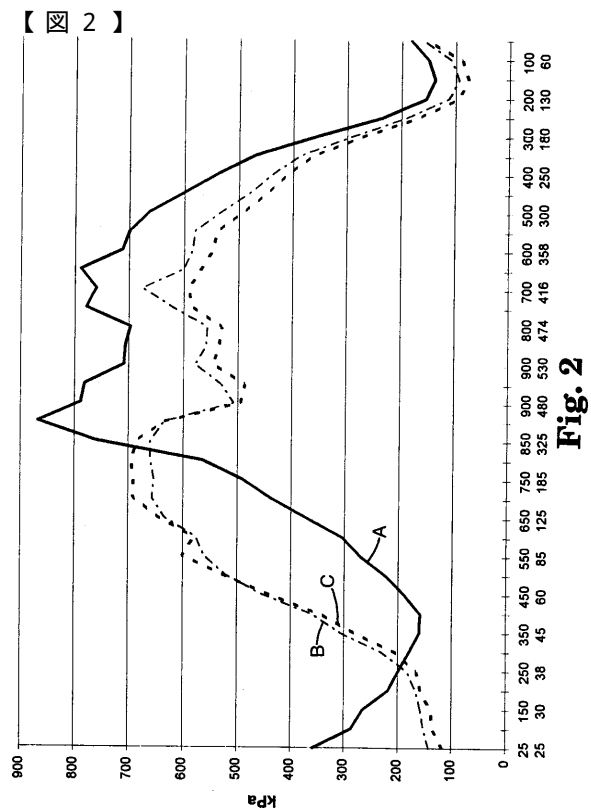
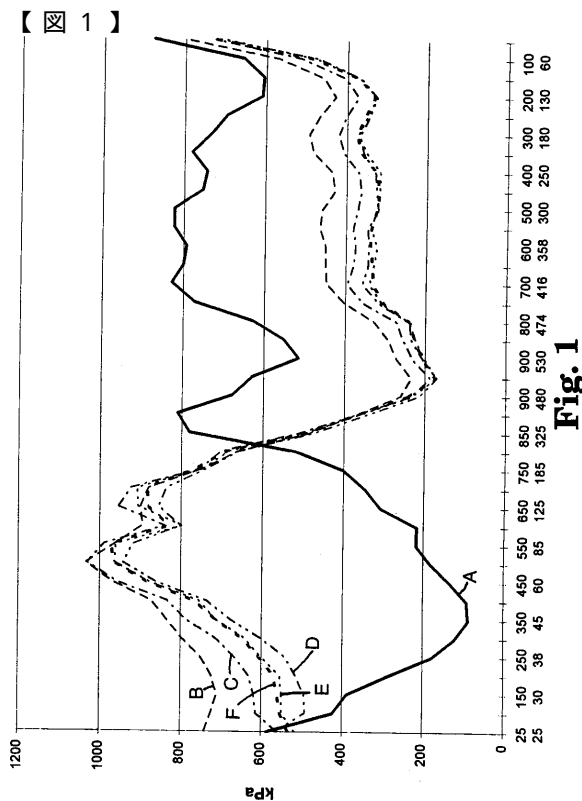
50

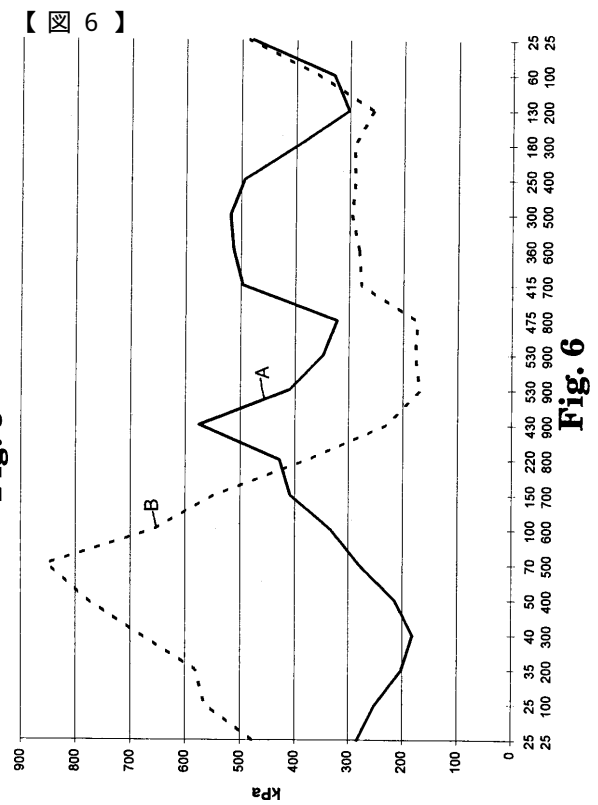
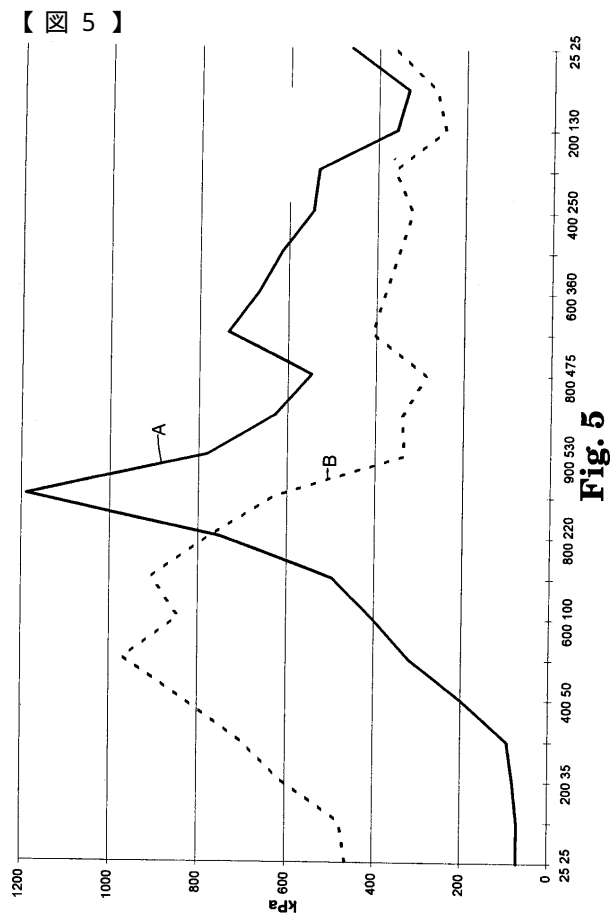
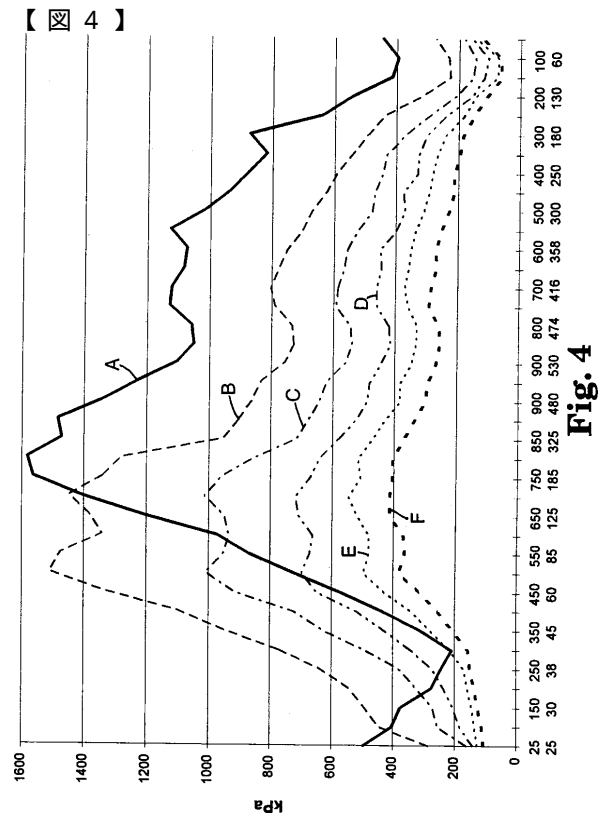
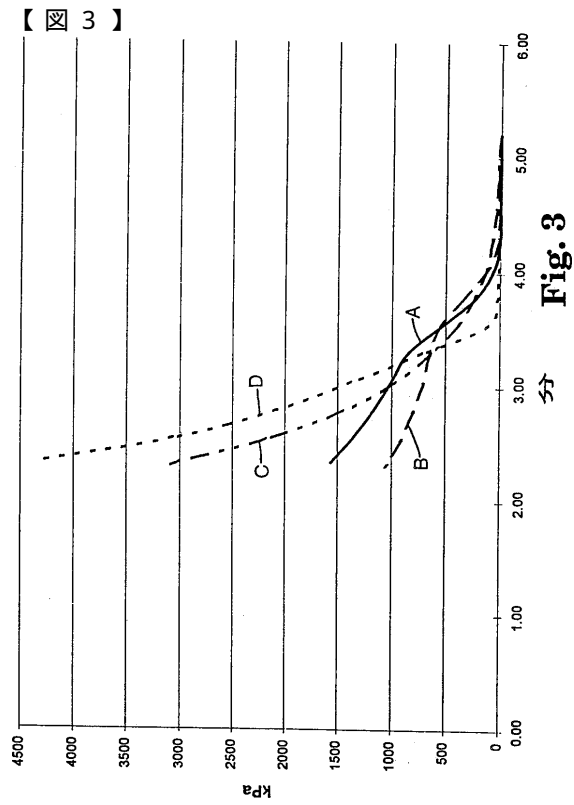
の可塑剤（SantisizerTM 148）と、305.5gのセラミック繊維（7000M）と、305.5gのアルミナ、および50gのベントナイトをムーガル型ミキサに加えて40分間混合するが、その際にセラミック繊維は最初の5分間にゆっくりと添加した。次いで376.3gのD型パーミキュライトを添加し、そして10分間混合した。厚さ5ミリのシート材をパラフィン紙上で注型し、対流型炉内で95℃において一晩かけて乾燥させた。同シート材を44.5ミリ×44.5mmの大きさに切り分け、3.2mmの開始間隔でRCFT試験を行なった。

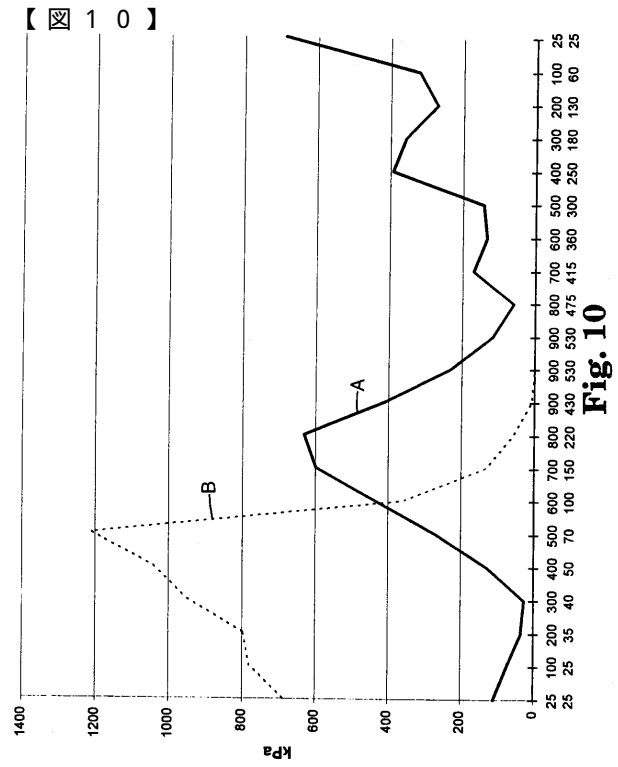
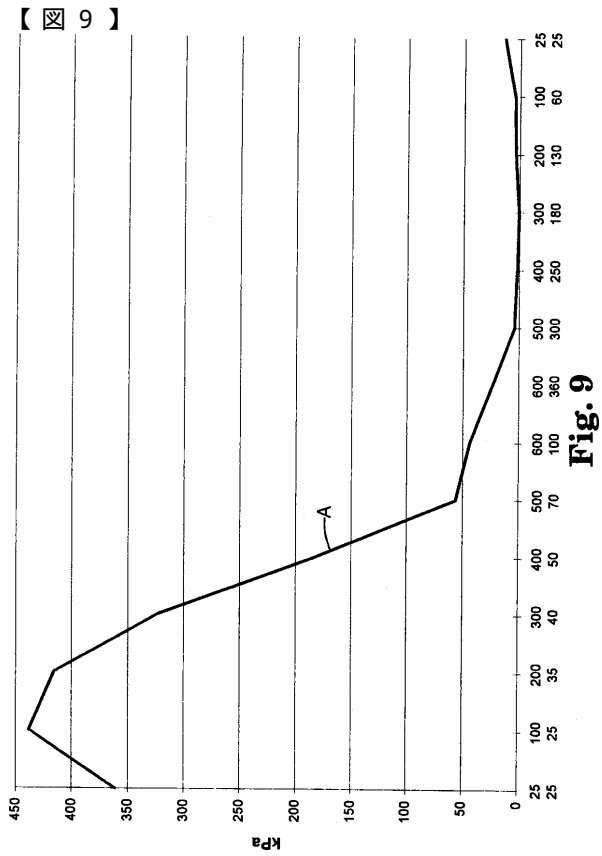
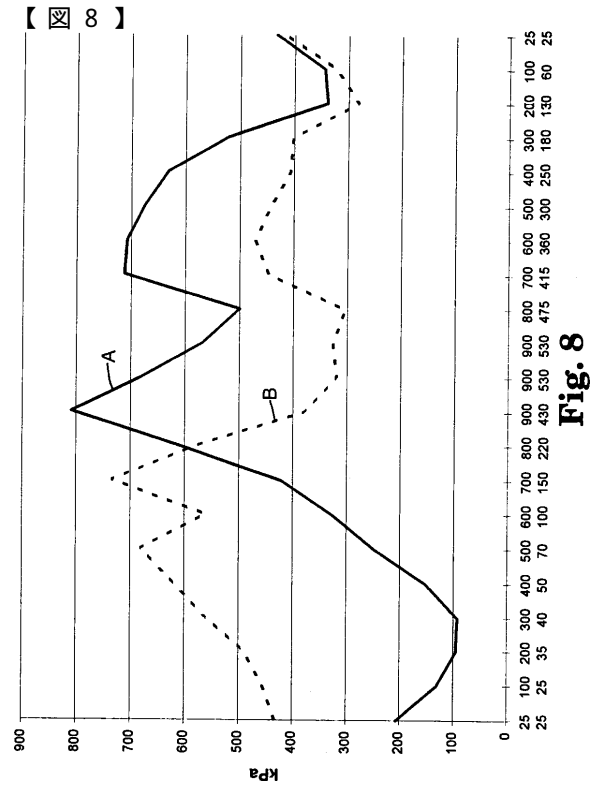
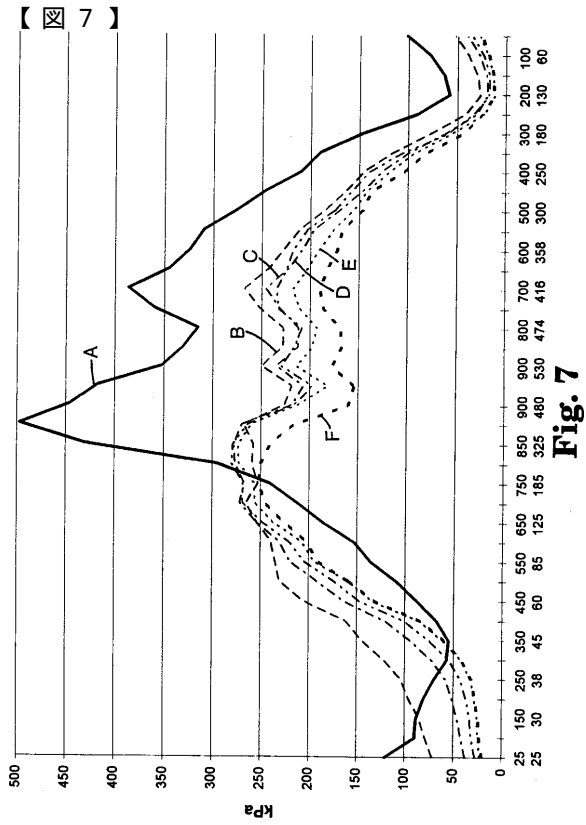
有機結合剤の乾燥重量％は29.4％（アクリル樹脂14.1％、粘着性付与剤6.5％、可塑剤8.8％）であった。無機結合剤の乾燥重量％は24.2％（セラミック繊維20.8％、ベントナイト3.4％）であった。充填剤の乾燥重量％は20.8％（アルミナ）であった。D型パーミキュライトの乾燥重量％は25.7％であった。試験結果は図11に示す通りである。

10

本発明の方法および記事に様々な修正および変更をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは、当業者には明白であろう。このようにして、本発明は、添付したクレームおよびその均等物の範囲内に包含される限り、その修正および変更を保護しようとするものである。







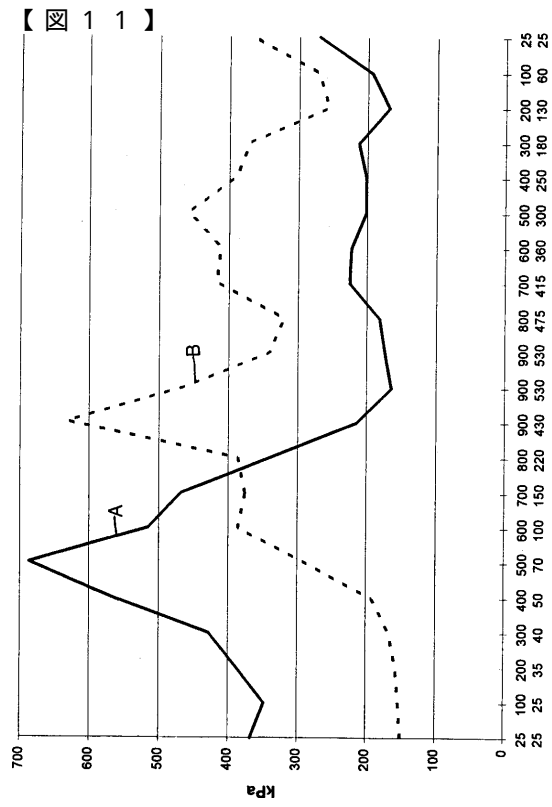


Fig. 11

フロントページの続き

(72)発明者 ロジャーズ, ジョン・ジェイ
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7

(72)発明者 ワタナベ, トシユキ
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3
3 4 2 7

審査官 亀田 貴志

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

F01N 3/28

B01D 39/00

B01D 46/00

B01D 53/86

F01N 3/02