

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7040862号

(P7040862)

(45)発行日 令和4年3月23日(2022.3.23)

(24)登録日 令和4年3月14日(2022.3.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 4 B 35/5833(2006.01)

C 0 4 B 35/5833

C 0 1 B 21/064(2006.01)

C 0 1 B 21/064

Z

C 0 1 B 35/10 (2006.01)

C 0 1 B 35/10

Z

C 0 4 B 35/5835(2006.01)

C 0 4 B 35/5835

C 0 4 B 35/117(2006.01)

C 0 4 B 35/117

請求項の数 12 (全31頁)

(21)出願番号 特願2019-506442(P2019-506442)

(86)(22)出願日 平成29年7月21日(2017.7.21)

(65)公表番号 特表2019-528226(P2019-528226  
A)

(43)公表日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(86)国際出願番号 PCT/US2017/043337

(87)国際公開番号 WO2018/026548

(87)国際公開日 平成30年2月8日(2018.2.8)

審査請求日 令和2年7月20日(2020.7.20)

(31)優先権主張番号 16182962.7

(32)優先日 平成28年8月5日(2016.8.5)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 505005049

スリーエム イノベイティブ プロパティ  
ズ カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3

3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー  
エム センター

(74)代理人 100110803

弁理士 赤澤 太朗

(74)代理人 100135909

弁理士 野村 和歌子

(74)代理人 100133042

弁理士 佃 誠玄

(72)発明者 ツィマー, ヤン

ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール -

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 六方晶窒化ホウ素成形体、熱処理された六方晶窒化ホウ素体及びその製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

材料組成物を含む成形体であって、前記材料組成物は、六方晶窒化ホウ素、水溶性ホウ素化合物、及び更なる無機化合物を含み、

前記更なる無機化合物が、最高で1 0 0 0 の温度における熱処理で気相を分離することができ、

前記更なる無機化合物が、前記水溶性ホウ素化合物と共に、2 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができ、

前記気相が、水であり、

前記水溶性ホウ素化合物がホウ酸又はホウ酸アンモニウムであり、並びに

前記更なる無機化合物がベーマイトであり、及び前記材料組成物において、ベーマイトの前記水溶性ホウ素化合物に対するモル比が、 $\text{AlO(OH)} : \text{H}_3\text{BO}_3$  のモル比として表すとき0.3 : 1 ~ 6 : 1である、

成形体。

## 【請求項 2】

前記材料組成物中の前記更なる無機化合物の含有量が、前記成形体の総重量に基づいて少なくとも0.5重量%である、請求項1に記載の成形体。

## 【請求項 3】

前記窒化ホウ素含有量が、前記材料組成物の総重量に基づいて少なくとも15重量%である、請求項1に記載の成形体。

## 【請求項 4】

前記成形体が、少なくとも  $4 \text{ N/mm}^2$  の圧縮強度を有し、前記圧縮強度が、前記成形体の試験試料の破断前最大力を、荷重がかけられる前記試験試料の面積で除したものとして測定される、請求項 1 に記載の成形体。

## 【請求項 5】

少なくとも 2 H B W 2 . 5 / 2 のブリネル硬度を有し、前記ブリネル硬度が、D I N E N I S O 6 5 0 6 - 1 - 2 0 1 3 に従って測定される、請求項 1 に記載の成形体。

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載の成形体を熱処理した、熱処理された成形体であって、前記熱処理された成形体が、六方晶窒化ホウ素、及び、水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物を含み、

10

前記水溶性ホウ素化合物が、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムであり、並びに前記更なる無機化合物が、ベーマイトであり、及び前記材料組成物において、ベーマイトの前記水溶性ホウ素化合物に対するモル比が、 $\text{AlO}(\text{OH}) : \text{H}_3\text{BO}_3$  のモル比として表すとき  $0.3 : 1 \sim 6 : 1$  であり、並びに

前記反応生成物が、請求項 1 に記載の水不溶性ホウ素化合物である、熱処理された成形体。

## 【請求項 7】

前記水溶性ホウ素化合物と前記更なる無機化合物との間の前記反応生成物がホウ酸アルミニウム  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  である、請求項 6 に記載の熱処理された成形体。

## 【請求項 8】

20

前記熱処理された成形体の圧縮強度が少なくとも  $4 \text{ N/mm}^2$  であり、前記圧縮強度が、前記成形体の試験試料の破断前最大力を、荷重がかけられる前記試験試料の面積で除したものとして測定される、請求項 6 に記載の熱処理された成形体。

## 【請求項 9】

少なくとも 3 H B W 2 . 5 / 2 のブリネル硬度を有し、前記ブリネル硬度が、D I N E N I S O 6 5 0 6 - 1 - 2 0 1 3 に従って測定される、請求項 6 に記載の熱処理された成形体。

## 【請求項 10】

前記熱処理された成形体の総重量に基づいて少なくとも 15 重量%の窒化ホウ素含有量を有する、請求項 6 に記載の熱処理された成形体。

30

## 【請求項 11】

(a) 六方晶窒化ホウ素粉末を含む粉末を準備する工程と、

(b) 工程 (a) の前記粉末を機械的に前処理することによって、かつ/又は、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を工程 (a) で準備された前記粉末に加えることによって、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を生成させ、これによって、六方晶窒化ホウ素粉末及び少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を含む粉末を得る工程であって、前記水溶性ホウ素化合物が、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムである工程と、

(c) 工程 (b) の前記粉末に前記更なる無機化合物を加える工程と、

(d) 工程 (b) の前記粉末と、工程 (c) で加えられた前記更なる無機化合物と、を混合することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、前記前記更なる無機化合物が、ベーマイトであり、及び前記材料組成物において、ベーマイトの前記水溶性ホウ素化合物に対するモル比が、 $\text{AlO}(\text{OH}) : \text{H}_3\text{BO}_3$  のモル比として表すとき  $0.3 : 1 \sim 6 : 1$  である工程と、

40

(e) 任意選択的に、工程 (d) の前記材料組成物を造粒することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、前記材料組成物が造粒される工程と、

(f) 工程 (d) の前記材料組成物又は工程 (e) の前記材料組成物を形状に成形する工程と、

を含む、請求項 1 に記載の成形体の製造方法。

## 【請求項 12】

(a) 六方晶窒化ホウ素粉末を含む粉末を準備する工程と、

50

(b) 工程(a)の前記粉末を機械的に前処理することによって、かつ/又は、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を工程(a)で準備された前記粉末に加えることによって、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を生成させ、これによって、六方晶窒化ホウ素粉末及び少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を含む粉末を得る工程であって、前記水溶性ホウ素化合物が、ホウ酸又はホウ酸アンモニウムである工程と、

(c) 工程(b)の前記粉末に前記更なる無機化合物を加える工程と、

(d) 工程(b)の前記粉末と、工程(c)で加えられた前記更なる無機化合物と、を混合することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、前記更なる無機化合物が、ペーナイトであり、及び前記材料組成物において、ペーナイトの前記水溶性ホウ素化合物に対するモル比が、 $AlO(OH):H_3BO_3$ のモル比として表すと

10

き $0.3:1\sim6:1$ である工程と、

(e) 任意選択的に、工程(d)の前記材料組成物を造粒することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、前記材料組成物が造粒される工程と、

(f) 工程(d)の前記材料組成物又は工程(e)の前記材料組成物を形状に成形することによって、成形体を得る工程と、

(g) 工程(f)の前記成形体を $200\sim1000$ の温度で熱処理する工程と、

を含む、請求項6に記載の熱処理された成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、良好な機械的安定性を有する六方晶窒化ホウ素成形体と、水溶性ホウ素化合物の含有量が低く、良好なシール性を有する熱処理された六方晶窒化ホウ素成形体と、このような六方晶窒化ホウ素成形体を製造するための材料組成物と、このような六方晶窒化ホウ素成形体及びこのような熱処理された六方晶窒化ホウ素成形体の製造方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

六方晶窒化ホウ素は高温安定性を有し、電気絶縁性であり、固体潤滑剤であり、高い熱伝導性を有する。更に、六方晶窒化ホウ素は、立方晶窒化ホウ素の製造のための原料として用いられ、美容目的のため、また、冶金用途の離型剤として、及び例えば冶金の分野における更なる用途のために用いることができる。十分な機械的安定性の、及び任意選択的に、十分な密度の成形体を得るために、六方晶窒化ホウ素は、ホットプレスにより高密度化される。ホットプレスされた成形体は、通常、最終形状に機械加工される。

30

【0003】

六方晶窒化ホウ素粉末は、窒素源の存在下でホウ酸の窒化によって技術的に合成される。窒素源としてアンモニアを用いることができ、通常はリン酸カルシウムがホウ酸の担体材料として用いられる。メラミン及び尿素などの有機窒素源を用いることもでき、これらは窒素下でホウ酸又はホウ酸塩と反応し得る。窒化は通常 $800\sim1200$ の温度で実施され、これによって得られた窒化ホウ素は実質的に非晶質であり、乱層窒化ホウ素としても知られている。非晶質窒化ホウ素は、最高で約 $2100$ のより高温で、好ましくは窒素雰囲気下において、六方晶の、結晶性窒化ホウ素に変態される。この高温処理の場合、結晶化添加剤が非晶質窒化ホウ素に加えられることが多い。

40

【0004】

高温処理において、六方晶窒化ホウ素(hBN)は、プレートレット状の形態を有する一次粒子の形態で形成される。窒化ホウ素プレートレットの典型的なサイズは、 $1\sim20\mu m$ の範囲であるが、最大 $50\mu m$ のプレートレットサイズも可能である。通常、六方晶窒化ホウ素は、様々な用途のために更に処理され得る粉末を得るため、高温処理後に粉碎又は粒塊を解凝集する。更なる工程において、不純物を選択的に除去し、高純度の六方晶窒化ホウ素を得ることができる。

【0005】

機械的に強い本体を得るため、六方晶窒化ホウ素粉末を金型に充填してホットプレスする

50

ことにより、高温で高密度化する。非造粒六方晶窒化ホウ素粉末は、通常、約  $0.1 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$  の低いかさ密度を有するため、六方晶窒化ホウ素粉末は、かさ密度を増加させるため及び金型のより高い充填を可能にするため、ホットプレスされる前に造粒されることが多い。このように製造されたホットプレス体は、通常、機械加工によって行われる、固体形状を製造するのに十分な機械的安定性を有する。

【0006】

窒化ホウ素のホットプレスは費用のかかる加工であり、ホットプレスには特殊な設備が必要であり、この設備では、 $1800$  より高く最高で約  $2200$  の高温、及び約  $20 \text{ MPa}$  の高い一軸圧力が保護ガス雰囲気中で加えられる場合がある。

【0007】

欧州特許第  $0939066 (A1)$  号は、高純度の六方晶窒化ホウ素粉末から製造される高密度窒化ホウ素のペレット又は粒塊を形成する方法を開示しており、ペレット又は粒塊の密度が  $1.86 \text{ g/cm}^3$  より高くなるまで、コールドプレス及び造粒の操作を繰り返す。得られたペレットは、六方晶窒化ホウ素を立方晶窒化ホウ素に変換するために用いることが意図されており、機械的に弱い。

【0008】

ドイツ特許第  $19750107 (C1)$  号は、乾式プレスのためにバインダーが加えられて機械加工ホットプレスされた六方晶窒化ホウ素を用いて製造された、窒化ホウ素シール体を開示している。バインダーとしては、リン酸アルミニウムを用いることができる。

【0009】

ドイツ特許公開第  $102014222365 (A1)$  号は、センサエレメント用のシールの製造方法であって、以下の工程、すなわち、少なくとも窒化ホウ素及び三酸化ホウ素を有するセラミック材料であって、セラミック材料に対する三酸化ホウ素の割合が  $2.0 \text{ 重量}\% \sim 6.0 \text{ 重量}\%$  であるセラミック材料を準備する工程と、ガasketにプレスすることによってセラミック材料を形成する工程と、シールを  $475 \sim 1250$  の温度で熱処理する工程と、を含む、方法を開示している。この開示された方法に用いられる窒化ホウ素材料は、例えば、ホットプレスされた焼結パーツのミリング加工又は機械加工によって得ることができる。

【0010】

ドイツ特許公開第  $102008062155 (A1)$  号は、常圧熱処理において固結性であり、六方晶窒化ホウ素と、ケイ素及びアルミニウムの、並びにアルミニウムの、酸化物、水酸化物、オキシハイドレート、又は熱処理下でケイ素及びアルミニウムの、並びにアルミニウムの、酸化物を生成する化合物に基づくナノスケール粉末と、を含む、六方晶窒化ホウ素焼結体を製造するためのセラミック塊体 (ceramic mass) を開示している。セラミック塊体の成形は、 $30 \sim 34 \text{ 重量}\%$  の水分含有量で押し出すことによって行う。

【0011】

米国特許第  $5,320,989$  号は、窒化ホウ素粉末を酸化アルミニウムの供給源、例えば、水系コロイド状酸化アルミニウム又は解膠された酸化アルミニウム-水和物液と混合することによって乾燥したケーキを形成する材料及び方法を開示している。乾燥したケーキは、続いて約  $500 \sim 1000$  の温度で常圧焼結することができる。

【0012】

日本国特許第  $61132564$  号は、 $40 \sim 80 \text{ 重量}\%$  の窒化ホウ素と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$  との重量比  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 100 : 10 \sim 5$  の組成の  $20 \sim 60 \text{ 重量}\%$  の混合物と、から製造され、噴霧乾燥によって造粒され、未焼結状態で成形され、非酸化性雰囲気において  $1600 \sim 1800$  の温度で常圧焼結された、標準圧力での焼結体を開示している。焼結中、ホウ酸アルミニウム  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 (\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33})$  が生成されることが報告されている。

【0013】

非公開の欧州特許出願第  $16174825.6$  号は、六方晶窒化ホウ素を含む成形体であって、該成形体が少なくとも  $2 \text{ HBW } 2.5/2$  のブリネル硬度を有し、該成形体が最

10

20

30

40

50

高で 100 の温度における処理によって得られる、成形体を開示している。該成形体は、水溶性ホウ素化合物を更に含み得る。

【0014】

酸化ホウ素又はホウ酸などの水溶性ホウ素化合物を含有する窒化ホウ素成形体を湿気に暴露すると、水溶性ホウ素化合物が浸出される。特定の用途、例えばセンサ用のシール部材において、ホウ酸は環境に有害であるため望ましくなく、浸出した材料の多孔率 (porosity) が増加するため、機械的安定性が低下する。

【0015】

このため、機械的に安定であり、ホットプレスを必要とせずに、費用効果の高い加工によって製造することができ、シール部材として用いることができ、水溶性ホウ素化合物の含有量が低下した、六方晶窒化ホウ素成形体が必要とされている。

10

【0016】

本明細書で用いる場合、「a」、「an」、「the」、「少なくとも1」、及び「1以上」は、互換的に用いられる。用語に「(s)」を追記することは、その用語が単数形及び複数形を含むことを意味する。例えば、用語「化合物 (compound(s))」は、1種の化合物及びより多くの化合物 (例えば2種、3種、4種など) を意味する。用語「含む (comprise)」は、用語「本質的に～からなる (consist essentially of)」及び「～からなる (consists of)」を含むものとする。

【発明の概要】

【0017】

20

この必要性は、請求項1の特徴を有する材料組成物、請求項7の特徴を有する成形体、請求項11の特徴を有する熱処理された成形体、請求項17の特徴を有する、請求項7の成形体の製造方法、請求項18の特徴を有する、請求項11の熱処理された成形体の製造方法、及び請求項20の特徴を有する成形体又は熱処理体の使用によって満たされる。好ましい特に有利な実施形態は、従属請求項2～6、8～10、12～16及び19に規定する。

【0018】

したがって、本発明の対象は、六方晶窒化ホウ素、水溶性ホウ素化合物及び更なる無機化合物を含み、更なる無機化合物が、最高で1000 の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物が、水溶性ホウ素化合物と共に、200～1000

30

の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる、材料組成物である。

【0019】

本発明の対象は、更に、本発明に係る材料組成物を含む成形体である。本発明に係る成形体は、六方晶窒化ホウ素、水溶性ホウ素化合物及び更なる無機化合物を含み、更なる無機化合物は、最高で1000 の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物は、水溶性ホウ素化合物と共に、200～1000 の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる。

【0020】

本発明の対象はまた、本発明に係る成形体を200～1000 の温度で熱処理することによって得られた、熱処理された成形体であって、熱処理された成形体は、上記のように、六方晶窒化ホウ素、及び、水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物を含み、反応生成物は水不溶性ホウ素化合物である。

40

【0021】

本発明に係る熱処理された成形体は、六方晶窒化ホウ素、及び、水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物を含み、更なる無機化合物は、最高で1000 の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物は、水溶性ホウ素化合物と共に、200～1000 の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができ、反応生成物は、反応相手が200～1000 の温度で熱処理される場合に生成される。

50

## 【 0 0 2 2 】

本発明の対象はまた、本発明に係る成形体の製造方法であって、本方法は、

( a ) 六方晶窒化ホウ素粉末を含む粉末を準備する工程と、

( b ) 工程 ( a ) の粉末を機械的に前処理することによって、かつ / 又は、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を工程 ( a ) で準備された粉末に加えることによって、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を生成させ、これによって、六方晶窒化ホウ素粉末及び少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を含む粉末を得る工程と、

( c ) 工程 ( b ) の粉末に更なる無機化合物を加える工程であって、更なる無機化合物が、最高で 1 0 0 0 の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物が、水溶性ホウ素化合物と共に、2 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる工程と、

( d ) 工程 ( b ) の粉末と、工程 ( c ) で加えられた更なる無機化合物と、を混合することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程と、

( e ) 任意選択的に、工程 ( d ) の材料組成物を造粒することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、材料組成物が造粒される工程と、

( f ) 工程 ( d ) の材料組成物又は工程 ( e ) の材料組成物を形状に成形する工程と、を含む。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の対象はまた、熱処理された成形体の製造方法であって、本方法は、

( a ) 六方晶窒化ホウ素粉末を含む粉末を準備する工程と、

( b ) 工程 ( a ) の粉末を機械的に前処理することによって、かつ / 又は、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を工程 ( a ) で準備された粉末に加えることによって、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を生成させ、これによって、六方晶窒化ホウ素粉末及び少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を含む粉末を得る工程と、

( c ) 工程 ( b ) の粉末に更なる無機化合物を加える工程であって、更なる無機化合物が、最高で 1 0 0 0 の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物が、水溶性ホウ素化合物と共に、2 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる工程と、

( d ) 工程 ( b ) の粉末と、工程 ( c ) で加えられた更なる無機化合物と、を混合することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程と、

( e ) 任意選択的に、工程 ( d ) の材料組成物を造粒することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、材料組成物が造粒される工程と、

( f ) 工程 ( d ) の材料組成物又は工程 ( e ) の材料組成物を形状に成形することによって、成形体を得る工程と、

( g ) 工程 ( f ) の成形体を 2 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度で熱処理する工程と、を含む。

## 【 0 0 2 4 】

本発明に係る成形体及び熱処理された成形体は、機械的に安定である。本発明に係る成形体及び熱処理された成形体は、高度な外形精度及び高い縁部安定性を有する。機械的に安定である成形体及び熱処理された成形体を、費用のかかる高温のホットプレス加工を必要とせずに、製造することができる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明に係る熱処理された成形体は、水不溶性ホウ素化合物の形成によって水溶性ホウ素化合物の含有量が低減されるため、成形体よりも水溶性ホウ素化合物の含有量が少ない。

## 【 0 0 2 6 】

本発明に係る熱処理された成形体及び本発明に係る成形体は、良好なシール能力及び低いガスの漏出速度を有する。

## 【 0 0 2 7 】

本明細書で用いる場合、「水溶性ホウ素化合物」は、水溶性ホウ素化合物由来の少なくとも 4 . 5 g のホウ酸が、2 3 の水 1 0 0 m L に 1 時間の間に溶解され得ることを意味す

10

20

30

40

50

る。本明細書で用いる場合、「水不溶性ホウ素化合物」は、水不溶性ホウ素化合物由来の 4.5 g 未満のホウ酸は、23 の水 100 mL に 1 時間の間に溶解され得ることを意味する。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明に係る材料組成物及び成形体は、六方晶窒化ホウ素、水溶性ホウ素化合物及び更なる無機化合物を含む。

【0029】

更なる無機化合物は、最高で 1000 の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物は、水溶性ホウ素化合物と共に、200 ~ 1000 の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる。これは、更なる無機化合物が、最高で 1000 の温度で熱処理を実施する際、気相を分離し、更なる無機化合物は、水溶性ホウ素化合物と共に、200 ~ 1000 の温度で熱処理を実施する際、水不溶性ホウ素化合物を形成するが、本発明に係る材料組成物又は成形体を得るために熱処理を実施する必要はないという意味である。本発明に係る熱処理された成形体を得るために、熱処理を実施する。

【0030】

好ましくは、気相は水及び/又は二酸化炭素である。より好ましくは、気相は水である。

【0031】

水溶性ホウ素化合物は、ホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 及びホウ酸アンモニウムなどの、酸素含有ホウ素化合物とすることができる。ホウ酸アンモニウムの例は、五ホウ酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_5\text{B}_5\text{O}_{14}$ ) 又はその水和物である。これらの水溶性ホウ素化合物のうちの少なくとも 1 種が材料組成物及び成形体中に存在しており、これらの水溶性ホウ素化合物の混合物が、材料組成物及び成形体中に存在することも可能である。

【0032】

酸化ホウ素は、好ましくは、材料組成物に加えられず、成形体の製造方法によって生成されないため、材料組成物及び成形体は、好ましくは、酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) を含有しない。これは、X 線測定により、酸化ホウ素の回折線を示さないことで確認される。

【0033】

更なる無機化合物は、金属水酸化物又は金属オキシ水酸化物とすることができ、金属は、好ましくは、アルミニウム、カルシウム及びマグネシウム、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される。これらの無機化合物は、最高で 1000 の温度における熱処理で水を分離する。更なる無機化合物はまた、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩、例えば、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸ナトリウム若しくは炭酸水素ナトリウム、又はこれらの組み合わせとすることもできる。これらの無機化合物は、最高で 1000 の温度における熱処理で二酸化炭素を分離する。更なる無機化合物として、最高で 1000 の温度における熱処理で水を分離する化合物及び二酸化炭素を分離する化合物の組み合わせを用いることも可能である。

【0034】

好ましくは、合成無機化合物が、更なる無機化合物として用いられる。合成無機化合物が高純度であり、粒径の特性及び粒子形態が明らかであると、成形体及び熱処理された成形体の、再現性のある微細構造及び電気絶縁性及びシール性が保証される。

【0035】

好ましくは、更なる無機化合物は、アルミニウム、カルシウム又はマグネシウムの水酸化物又はオキシ水酸化物である。例えば、更なる無機化合物は、水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、又はペーマイト ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) とすることができる。より好ましくは、ペーマイトが更なる無機化合物として用いられる。更により好ましくは、ナノスケール粒子の形態のペーマイトが、更なる無機化合物として用いられる。ナノスケール粒子の平均粒径は、最大 100 nm である。

【0036】

10

20

30

40

50

ペーマイトのナノスケール粒子は、Sasol Germany GmbHのDisperal及びDisperal P2などの噴霧乾燥された製品として市販されており、酸の存在下で解膠によって水に分散させることができる。得られる生成物は、分散された粒子の平均粒径が100nm未満のペーマイトゾルである。Disperal及びDisperal P2は、オキシ水酸化アルミニウムペーマイトの化学的結合水に加えて物理的結合水を有する水和ペーマイトである。好ましくは、水和ペーマイトが更なる無機化合物として用いられ、より好ましくは、ナノスケール粒子の形態である。ナノスケール粒子の平均粒径は最大100nmである。

#### 【0037】

材料組成物及び成形体は、六方晶窒化ホウ素、水溶性ホウ素化合物及び更なる無機化合物の他に、追加の成分を含有してもよい。追加の成分は、例えば、成形体の用途に応じ、典型的な粒径( $d_{50}$ )が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の鉱物粉末又はセラミック粉末の形態の無機添加剤とすることができる。例えば、追加の成分は、酸化物セラミックス、例えば、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )及び酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、炭化物セラミックス、例えば、炭化ケイ素( $\text{SiC}$ )、並びに窒化物セラミックス、例えば、窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )及び窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )、並びにこれらの混合物とすることができる。

#### 【0038】

材料組成物及び成形体は、材料組成物又はそれぞれの成形体の総重量に基づいて、少なくとも15重量%、好ましくは少なくとも35重量%、より好ましくは少なくとも55重量%の窒化ホウ素含有量を有する。材料組成物及び成形体は、材料組成物又はそれぞれの成形体の総重量に基づいて、最大95重量%、より好ましくは最大90重量%、より好ましくは最大85重量%の窒化ホウ素含有量を有する。いくつかの実施形態において、材料組成物及び成形体は、材料組成物又はそれぞれの成形体の総重量に基づいて、少なくとも55重量%かつ最大85重量%の窒化ホウ素含有量を有する。

#### 【0039】

成形体の密度は、少なくとも $1.3 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは少なくとも $1.6 \text{ g/cm}^3$ である。いくつかの実施形態において、成形体の密度は、少なくとも $1.8 \text{ g/cm}^3$ である。

#### 【0040】

成形体の相対密度は、好ましくは、成形体の理論密度の少なくとも50%である。より好ましくは、成形体の相対密度は、成形体の理論密度の少なくとも60%、より好ましくは少なくとも70%である。典型的には、成形体の相対密度は、成形体の理論密度の99%以下、又は95%以下、又は90%以下であり得る。

#### 【0041】

成形体の多孔率は、下記の式により、相対密度から算出することができる。

$$\text{多孔率} [\%] = (100 - \text{相対密度}) [\%]$$

#### 【0042】

六方晶窒化ホウ素成形体の理論密度は、純粋な六方晶窒化ホウ素粉末の粉末密度 $2.25 \text{ g/cm}^3$ と、他の成分の理論密度と、成形体の組成物中のこれらのそれぞれの割合と、によって算出される。

#### 【0043】

成形体は機械的に安定であり、良好な機械的特性を有する。したがって、成形体は輸送の際に安定である。成形体の圧縮強度は、好ましくは少なくとも $4 \text{ N/mm}^2$ である。より好ましくは、成形体の圧縮強度は、少なくとも $8 \text{ N/mm}^2$ 、より好ましくは少なくとも $10 \text{ N/mm}^2$ である。いくつかの実施形態において、成形体の圧縮強度は少なくとも $15 \text{ N/mm}^2$ である。いくつかの実施形態において、成形体の圧縮強度は少なくとも $25 \text{ N/mm}^2$ である。

#### 【0044】

成形体の圧縮強度は、成形体の試験試料の破断前最大力を、荷重がかけられる試験試料の

10

20

30

40

50



面積で除したものとして測定する。圧縮強度は、圧力試験で測定する。圧力試験は、典型的には、寸法  $20 \times 20 \times 10$  mm を有する試験試料で実施し、 $1250$  バールの圧力で軸方向にプレスする。圧力試験は、万能材料試験機によって、例えば、Zwick GmbH & Co. KG (Germany) の万能材料試験機  $1474.100$  型によって実施することができる。圧力試験は、室温 ( $23$ ) で実施する。圧力試験は、DIN 51104 に従って実施することができるが、以下の違いがある。すなわち、圧力試験を実施する試料は試験機の圧力板に直接接触しており、圧力板の材料はセラミック材料ではなく超硬合金であり、圧力試験を実施する試料のサイズは  $20 \times 20 \times 10$  mm である。

#### 【0045】

成形体の硬度は、DIN EN ISO 6506 - 1 ( $2013$ ) に従い、ブリネル法によって測定することができる。成形体のブリネル硬度は、少なくとも  $2$  HBW  $2.5/2$  である。表記「HBW  $2.5/2$ 」は、測定を、直径  $2.5$  mm のブリネル球及び  $2$  kP の荷重で実施したという意味である。好ましくは、成形体のブリネル硬度は、少なくとも  $3$  HBW  $2.5/2$ 、より好ましくは少なくとも  $4$  HBW  $2.5/2$  である。いくつかの実施形態において、成形体のブリネル硬度は、少なくとも  $5$  HBW  $2.5/2$ 、又は少なくとも  $7$  HBW  $2.5/2$  である。ブリネル硬度測定用の試料のサイズは、 $20 \times 20 \times 10$  mm とすることができる。

#### 【0046】

本発明に係る材料組成物及び成形体中の水溶性ホウ素化合物の総含有量は、成形体の総重量に基づいて、ホウ酸の含有量として重量%で表すことができる。材料組成物及び成形体の水溶性ホウ素化合物の総含有量は、好ましくは少なくとも  $3$  重量%、より好ましくは少なくとも  $5$  重量%、より好ましくは少なくとも  $8$  重量%であり、水溶性ホウ素化合物の含有量は、材料組成物又はそれぞれの成形体の総重量に基づいて、ホウ酸の含有量として重量%で表される。いくつかの実施形態において、材料組成物及び成形体の水溶性ホウ素化合物の総含有量は、好ましくは少なくとも  $15$  重量%であり、水溶性ホウ素化合物の含有量は、材料組成物又はそれぞれの成形体の総重量に基づいて、ホウ酸の含有量として重量%で表される。

#### 【0047】

水溶性ホウ素化合物の含有量は、ホウ酸 ( $H_3BO_3$ ) の含有量として重量%で表すことができ、水溶性ホウ素化合物を室温で水によって溶出させた後、以下に記載の方法に従い、ICP-OES (誘導結合プラズマ発光分析) によって分析することにより、求めることができる。通常、試料は、提供されたままの状態で行う。成形され、熱処理された成形体を、ミリング加工し、 $300 \mu m$  ( $50$  メッシュ) のふるいを通させる。ミリング加工中、エネルギー入力は可能な限り低くして試料の酸化を最小化し、ミリング加工工具からのホウ素の混入が発生しないよう、注意を払う必要がある。均質化した試料 (必要であれば、上記のようにミリング加工する) 約  $1$  g を、 $100$  mL のメスフラスコに量り取る。脱イオン水約  $80$  mL を加えた後、メスフラスコを密栓し、振盪によって内容物を混合する。メスフラスコに脱イオン水を加えて定容量とし、振盪によって内容物を再度混合する。懸濁液が入ったメスフラスコを室温で  $1$  時間放置し、 $10$  分ごとに振盪する。懸濁液を、孔径  $0.45$  ミクロンのメンブランフィルターで濾過する。透明な濾液を脱イオン水で  $100$  倍に希釈する。この試料溶液のホウ素濃度を、ICP-OES によって測定する。このホウ素濃度を用い、以下の式

#### 【数1】

$$w(H_3BO_3) = \frac{5.72 \cdot C_M \cdot f \cdot V}{10 \cdot m_F}$$

[式中、

$w(H_3BO_3)$  は水溶性ホウ素化合物の含有量であり、ホウ酸 ( $H_3BO_3$ ) の含有量として重量%で表され、

10

20

30

40

50

$C_M$  は試料溶液中のホウ素濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) であり、  
 $V$  は懸濁液の体積 ( $\text{mL}$ ) であり、  
 $f$  は試料溶液の希釈倍率であり、  
 $m_E$  は試料質量 ( $\text{mg}$ ) であり、  
 $5.72$  は  $B$  から  $H_3BO_3$  への換算係数である。]  
 に従って試料中のホウ酸の含有量を重量%で算出する。

【0048】

成形体は、ホウ酸アンモニウムなどの他の水溶性ホウ素化合物を更に又は代わりに含有する場合があるが、結果は、ホウ酸 ( $H_3BO_3$ ) の含有量として重量%で表される。

【0049】

本発明に係る材料組成物及び成形体中の更なる無機化合物の含有量は、材料組成物又はそれぞれの成形体の総重量に基づいて、好ましくは少なくとも  $0.5$  重量%、より好ましくは少なくとも  $4$  重量%、より好ましくは少なくとも  $15$  重量%、より好ましくは少なくとも  $25$  重量%である。いくつかの実施形態において、成形体中の更なる無機化合物の含有量は、材料組成物又はそれぞれの成形体の総重量に基づいて少なくとも  $50$  重量%である。

【0050】

既に上述したように、材料組成物及び成形体中の更なる無機化合物として、好ましくはペーマイトが用いられる。ペーマイトを更なる無機化合物として用いる場合、材料組成物中及び成形体中のペーマイトと水溶性ホウ素化合物とのモル比は、 $0.3:1 \sim 6:1$ 、より好ましくは  $1:1 \sim 2:1$  である。ペーマイトと水溶性ホウ素化合物とのモル比は、 $AlO(OH):H_3BO_3$  のモル比として表すことができる。

【0051】

本発明に係る熱処理された成形体は、六方晶窒化ホウ素、及び、水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物を含む。更なる無機化合物は、最高で  $1000$  の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物は、水溶性ホウ素化合物と共に、 $200 \sim 1000$  の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる。水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物は、反応相手が  $200 \sim 1000$  の温度で熱処理された場合に生成される。

【0052】

熱処理された成形体は、本発明に係る成形体を  $200 \sim 1000$  の温度で熱処理することによって得られる。熱処理された成形体は、上記のように、六方晶窒化ホウ素、及び、水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物を含む。水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物は、水不溶性ホウ素化合物となる。

【0053】

好ましくは、気相は水及び/又は二酸化炭素である。より好ましくは、気相は水である。

【0054】

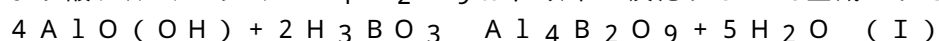
水溶性ホウ素化合物及び更なる無機化合物は、材料組成物及び成形体について上述したように、選択することができる。

【0055】

水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物として形成される水不溶性ホウ素化合物は、好ましくは水不溶性ホウ酸塩、好ましくはアルミニウム、カルシウム又はマグネシウムのホウ酸塩である。ペーマイト ( $AlO(OH)$ ) を更なる無機化合物として用いると、水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物は、ホウ酸アルミニウム  $Al_4B_2O_9$  となる。好ましくは、水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物は、ホウ酸アルミニウム  $Al_4B_2O_9$  である。ホウ酸アルミニウム  $Al_4B_2O_9$  は、水不溶性ホウ素化合物である。

【0056】

ホウ酸アルミニウム  $Al_4B_2O_9$  は、以下の反応によって生成される。



【0057】

水酸化アルミニウム ( $Al(OH)_3$ ) が更なる無機化合物として用いられる場合においても、ホウ酸アルミニウム  $Al_4B_2O_9$  が生成される。カルシウム又はマグネシウムの水酸化物又はオキシ水酸化物を更なる無機化合物として用いると、ホウ酸カルシウム又はホウ酸マグネシウムが、水不溶性ホウ素化合物として形成される。

【0058】

アルミニウムの水酸化物又はオキシ水酸化物が更なる無機化合物として用いられている場合、空気中で少なくとも730 の2時間の滞留時間の熱処理後に、 $Al_4B_2O_9$  相をX線回折分析によって検出することができる。

【0059】

熱処理された成形体はまた、水溶性ホウ素化合物を含有していてもよい。熱処理された成形体中の水溶性ホウ素化合物の総含有量は、ホウ酸の含有量として重量%で表すことができ、水溶性ホウ素化合物を室温で水によって溶出させた後、成形体について上述した方法に従い、ICP-OESによって分析することにより、求めることができる。

10

【0060】

熱処理された成形体中の水溶性ホウ素化合物の総含有量は、熱処理された成形体の総重量に基づいてホウ酸の含有量として重量%で表すとき、好ましくは最大15重量%である。より好ましくは、熱処理された成形体中の水溶性ホウ素化合物の総含有量は、熱処理された成形体の総重量に基づいてホウ酸の含有量として重量%で表すとき、最大10重量%、更により好ましくは最大8重量%、最も好ましくは最大5重量%である。

【0061】

20

熱処理された成形体中の水溶性ホウ素化合物は、メタホウ酸若しくは酸化ホウ素などの、ホウ酸及びホウ酸アンモニウムの分解生成物、又は、酸化ホウ素の加水分解によって生成され得たホウ酸であり得る。

【0062】

熱処理された成形体はまた、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を含有していてもよい。酸化アルミニウムは、成形体の熱処理によりペーサイトから生成させることができ、水溶性ホウ素化合物と反応し得なかった化学量論的過剰量として、熱処理された成形体中に存在し得る。酸化アルミニウムの含有量は、熱処理された成形体の総含有量に基づいて、好ましくは最大35重量%、より好ましくは最大20重量%、より好ましくは最大5重量%、最も好ましくは最大2重量%である。アルミニウム以外の他の金属の水酸化物又はオキシ水酸化物を更なる無機化合物として用いると、これらの他の金属の金属酸化物、例えば酸化カルシウム又は酸化マグネシウムも、熱処理された成形体中に存在し得る。

30

【0063】

六方晶窒化ホウ素、水不溶性ホウ素化合物、水溶性ホウ素化合物及び酸化アルミニウムに加え、熱処理された成形体は、他の無機非金属成分を含有してもよい。例えば、熱処理された成形体は、酸化物セラミックス、例えば、酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) 及び酸化マグネシウム ( $MgO$ )、炭化物セラミックス、例えば、炭化ケイ素 ( $SiC$ )、並びに窒化物セラミックス、例えば、窒化ケイ素 ( $Si_3N_4$ ) 及び窒化アルミニウム ( $AlN$ )、並びにこれらの混合物などの、鉍物粉末又はセラミック粉末を含有してもよい。典型的には、鉍物粉末又はセラミック粉末の平均粒径 ( $d_{50}$ ) は、 $0.5 \sim 10 \mu m$  である。

40

【0064】

既に上述したように、水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物は、反応相手が200~1000 の温度で熱処理された場合に生成される。好ましくは、熱処理は、300~900 、より好ましくは400~850 、最も好ましくは600~850 の温度で実施する。

【0065】

熱処理された成形体は、熱処理された成形体の総重量に基づいて、少なくとも15重量%、好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも60重量%の窒化ホウ素含有量を有する。熱処理された成形体は、熱処理された成形体の総重量に基づいて、好ましくは最大95重量%、より好ましくは最大90重量%、より好ましくは最大85重量%

50

の窒化ホウ素含有量を有する。いくつかの実施形態において、熱処理された成形体は、熱処理された成形体の総重量に基づいて、少なくとも60重量%かつ最大85重量%の窒化ホウ素含有量を有する。

【0066】

熱処理された成形体の密度は、少なくとも $1.3 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは少なくとも $1.4 \text{ g/cm}^3$ である。いくつかの実施形態において、熱処理された成形体の密度は、少なくとも $1.5$ 又は $1.6 \text{ g/cm}^3$ である。

【0067】

熱処理された成形体の相対密度は、好ましくは、熱処理された成形体の理論密度の少なくとも50%である。より好ましくは、熱処理された成形体の相対密度は、熱処理された成形体の理論密度の少なくとも55%、より好ましくは少なくとも60%である。典型的には、熱処理された成形体の相対密度は、熱処理された成形体の理論密度の99%以下、又は95%以下、又は90%以下であり得る。

10

【0068】

熱処理された成形体の多孔率は、下記の式により、相対密度から算出することができる。  

$$\text{多孔率} [\%] = (100 - \text{相対密度}) [\%]$$

【0069】

六方晶窒化ホウ素の熱処理された成形体の理論密度は、純粋な六方晶窒化ホウ素粉末の粉末密度 $2.25 \text{ g/cm}^3$ と、他の成分の理論密度と、成形体の組成物中のこれらのそれぞれの割合と、によって算出される。

20

【0070】

熱処理された成形体は機械的に安定であり、良好な機械的特性を有する。したがって、熱処理された成形体は輸送の際に安定である。熱処理された成形体の圧縮強度は、好ましくは少なくとも $4 \text{ N/mm}^2$ である。より好ましくは、熱処理された成形体の圧縮強度は、少なくとも $10 \text{ N/mm}^2$ 、より好ましくは少なくとも $15 \text{ N/mm}^2$ である。いくつかの実施形態において、熱処理された成形体の圧縮強度は、少なくとも $20 \text{ N/mm}^2$ 又は少なくとも $25 \text{ N/mm}^2$ である。圧縮強度は、熱処理された成形体の試験試料の破断前最大力を、荷重がかけられる試験試料の面積で除したものと測定する。圧縮強度は、成形体について上述したように、圧力試験において測定する。

【0071】

熱処理された成形体の硬度は、DIN EN ISO 6506-1 (2013)に従い、ブリネル法によって測定することができる。熱処理された成形体のブリネル硬度は、少なくとも2 HBW 2.5/2である。表記「HBW 2.5/2」は、測定を、直径2.5 mmのブリネル球及び2 kPの荷重で実施したという意味である。好ましくは、熱処理された成形体のブリネル硬度は、少なくとも3 HBW 2.5/2、より好ましくは少なくとも5 HBW 2.5/2、最も好ましくは8 HBW 2.5/2である。ブリネル硬度測定用の試料のサイズは、 $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}$ とすることができる。

30

【0072】

室温において、水溶性ホウ素化合物であるホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )及びホウ酸アンモニウムは固体である。ホウ酸アンモニウムは、約100℃でホウ酸及びアンモニアに分解する。約100℃で、ホウ酸は、水和水を放出し始める。ホウ酸は放出された水中に溶解され得、水蒸気揮発性化合物として水蒸気中で運搬され得る。最高で約170℃のより高温で、ホウ酸は融解し、メタホウ酸( $\text{HBO}_2$ )に変態し始める。メタホウ酸自体は、約200℃で固体である。温度を更に上昇させることにより、メタホウ酸は約236℃で融解し、300℃より高くなると脱水し始め、最終的に約400℃で酸化ホウ素に変態する。変態温度は、加熱速度及び水の分圧によって異なる。更に、ホウ酸からの水和水の放出に加え、材料組成物中にベーマイト、好ましくは水とベーマイト、及びホウ酸を有することにより、更なる水が、水とベーマイトから放出される。ベーマイトの物理的結合水の脱水は約100℃で起こり、ベーマイトの化学分解は、約400~450℃で起こる。ベーマイト又は他の水酸化物若しくはオキシ水酸化物の放出された水によって、成形体中のホウ酸及

40

50

びメタホウ酸の移動度が上昇する。材料組成物中にベーマイト又は他の水酸化物若しくはオキシ水酸化物、好ましくは水和ベーマイト、及びホウ酸を有することにより、水分含有量及び高温における水の分圧が上昇し、これによってメタホウ酸などのホウ酸の分解生成物の逆反応が補助される。この逆反応によって、ホウ素化合物を高移動度に改質する温度間隔が広がり、成形体が例えばシール部材として用いられた場合に、メタホウ酸及びホウ酸などの高移動度のホウ素化合物が成形体の外側領域に拡散する時間が長くなる。高移動度のホウ素化合物は、温度によって、液相又は気相のいずれかである。シール部材の外側領域にある高移動度のホウ素化合物は、シール部材と、シール部材の周囲の構造との間の間隙を埋め、これによってシール性及び気密性を向上させる。高移動度のホウ素化合物によるシール処理の後、高移動度のホウ素化合物は600より高い温度でベーマイトと反応し、ホウ酸アルミニウム( $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ )を生成する。水不溶性ホウ素化合物 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ はまた、シール部材と周囲の構造との境界面でも形成される。シール部材と周囲の構造との境界面における水不溶性化合物のこの形成により、シール部材の気密性が改善され、シール部材の水分に対する安定性も改善される。

10

#### 【0073】

水酸化物及びオキシ水酸化物のような、水を放出する化合物を、本明細書に開示の材料組成物中の更なる無機化合物としての、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩のような、二酸化炭素を放出する化合物と併用すると、ホウ酸及びメタホウ酸の移動度を、更に増加させることができる。

#### 【0074】

20

成形体及び熱処理された成形体のシール性を評価するため、気密性試験を実施した。この試験の試験手順は、下記の実験項に記載されている。この試験手順による測定で、成形体及び熱処理された成形体の漏出速度は、典型的には1000  $\mu\text{L}$ /分未満、好ましくは500  $\mu\text{L}$ /分未満、より好ましくは100  $\mu\text{L}$ /分未満、最も好ましくは40  $\mu\text{L}$ /分未満である。

#### 【0075】

成形体及び熱処理された成形体の気密性は、当業者には予想外のものである。従来の、プレスされた、又は、等方圧プレスされた窒化ホウ素粉末は、典型的には、30～50%の多孔率を有する。本明細書に開示の成形体の多孔率は、4000パールにおける等方圧プレスの後であっても、典型的には約10～30%である。ベーマイト及び特に水和ベーマイトの分解生成物は、典型的には、30～50%の多孔率を有するため、多孔率は、400より高い温度における熱処理中にベーマイトの分解によって増加する。本明細書で用いられる他の更なる無機化合物の分解生成物も、高い多孔率を有する。得られた成形体及び熱処理された成形体の高い多孔率のため、当業者は、このような種類の材料組成物をシールエレメント用に選択してこなかった。驚くべきことに、本明細書に開示の材料組成物は、成形体及び熱処理された成形体の高い気密性をもたらす。成形体及び熱処理された成形体は、例えばシール部材として、室温(23)、室温～100、100～400、400～700、700～800、600～850及び800～1000の温度で用いることができる。

30

#### 【0076】

40

本発明に係る成形体は、

(a) 六方晶窒化ホウ素粉末を含む粉末を準備する工程と、

(b) 工程(a)の粉末を機械的に前処理することによって、かつ/又は、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を工程(a)で準備された粉末に加えることによって、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を生成させ、これによって、六方晶窒化ホウ素粉末及び少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を含む粉末を得る工程と、

(c) 工程(b)の粉末に更なる無機化合物を加える工程であって、更なる無機化合物が、最高で1000の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物が、水溶性ホウ素化合物と共に、200～1000の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる工程と、

50

(d) 工程(b)の粉末と、工程(c)で加えられた更なる無機化合物と、を混合することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程と、

(e) 任意選択的に、工程(d)の材料組成物を造粒することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、材料組成物が造粒される工程と、

(f) 工程(d)の材料組成物又は工程(e)の材料組成物を形状に成形することによって、成形体を得る工程と、

を含む方法によって得られる。

#### 【0077】

本発明に係る熱処理された成形体は、

(a) 六方晶窒化ホウ素粉末を含む粉末を準備する工程と、

(b) 工程(a)の粉末を機械的に前処理することによって、かつ/又は、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を工程(a)で準備された粉末に加えることによって、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を生成させ、これによって、六方晶窒化ホウ素粉末及び少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を含む粉末を得る工程と、

(c) 工程(b)の粉末に更なる無機化合物を加える工程であって、更なる無機化合物が、最高で1000の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物が、水溶性ホウ素化合物と共に、200~1000の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる工程と、

(d) 工程(b)の粉末と、工程(c)で加えられた更なる無機化合物と、を混合することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程と、

(e) 任意選択的に、工程(d)の材料組成物を造粒することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、材料組成物が造粒される工程と、

(f) 工程(d)の材料組成物又は工程(e)の材料組成物を形状に成形することによって、成形体を得る工程と、

(g) 工程(f)の成形体を200~1000の温度で熱処理することによって、熱処理された成形体を得る工程と、

を含む方法によって得られる。

#### 【0078】

本発明に係る成形体を得るため、六方晶窒化ホウ素粉末を含む材料組成物は、形状に成形される。成形体の製造に適した材料組成物は、

(a) 六方晶窒化ホウ素粉末を含む粉末を準備する工程と、

(b) 工程(a)の粉末を機械的に前処理することによって、かつ/又は、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を工程(a)で準備された粉末に加えることによって、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を生成させ、これによって、六方晶窒化ホウ素粉末及び少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を含む粉末を得る工程と、

(c) 工程(b)の粉末に更なる無機化合物を加える工程であって、更なる無機化合物が、最高で1000の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物が、水溶性ホウ素化合物と共に、200~1000の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる工程と、

(d) 工程(b)の粉末と、工程(c)で加えられた更なる無機化合物と、を混合することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程と、

(e) 任意選択的に、工程(d)の材料組成物を造粒することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、材料組成物が造粒される工程と、

を含む方法によって得られる。

#### 【0079】

造粒工程(e)は、任意選択的な工程である。したがって、本発明に係る成形体の製造に好適な六方晶窒化ホウ素粉末を含む材料組成物は、造粒工程(e)が実施された材料組成物であり得るが、工程(a)~(d)によって得られた材料組成物を用い、成形体を製造することも可能である。

#### 【0080】

10

20

30

40

50

工程 ( a ) で準備される出発粉末として、好ましくは  $1 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積 ( B E T ) を有する、市販の六方晶窒化ホウ素粉末を用いてもよい。また、より高い又はより低い比表面積を有する粉末を用いてもよい。六方晶窒化ホウ素粉末の平均粒径 (  $d_{50}$  ) は、 $0.2 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 25 \text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは  $1 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ 、更により好ましくは  $1 \sim 15 \text{ }\mu\text{m}$  であり得る。平均粒径 (  $d_{50}$  ) は、レーザー回折 ( 湿式測定、Master Sizer 2000, Malvern ) によって測定することができる。好ましくは、六方晶窒化ホウ素粉末の総酸素含有量は、最大  $10 \%$ 、より好ましくは最大  $8 \%$ 、更により好ましくは最大  $6 \%$  である。いくつかの実施形態において、六方晶窒化ホウ素粉末の酸素含有量は、窒化ホウ素の格子に結合した酸素に部分的に関連する。追加の酸素源は、ホウ酸 (  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ) 及びホウ酸アンモニウムなどの水溶性ホウ素化合物に関連する。

10

#### 【 0 0 8 1 】

工程 ( a ) で準備される出発粉末の黒鉛化指数は、好ましくは少なくとも  $1$ 、より好ましくは少なくとも  $1.5$ 、より好ましくは少なくとも  $2$  である。黒鉛化指数は、粉末 X 線回折によって測定する。

#### 【 0 0 8 2 】

工程 ( a ) で準備される出発粉末は、出発粉末の総体積に基づいて、 $50$  体積 % 未満、好ましくは  $20$  体積 % 未満の、ホットプレスされた六方晶窒化ホウ素焼結パーツの機械加工又はミリング加工によって得られた粉末を含む。より好ましくは、工程 ( a ) で準備される出発粉末は、ホットプレスされた六方晶窒化ホウ素焼結パーツの機械加工又はミリング加工により得られた粉末を含まない。したがって、成形体は、成形体の総体積に基づいて、 $50$  体積 % 未満、好ましくは  $20$  体積 % 未満、より好ましくは  $0$  体積 % の、ホットプレスされた六方晶窒化ホウ素焼結パーツの機械加工又はミリング加工によって得られた粉末を含む。ホットプレスされた六方晶窒化ホウ素焼結パーツの機械加工又はミリング加工により得られた粉末の黒鉛化指数は、典型的には  $2$  未満である。ホットプレスされた六方晶窒化ホウ素焼結パーツから機械加工又はミリング加工によって得られた六方晶窒化ホウ素粉末は、不純物及び硬質粒塊を含有することが多く、粒径及び粒度分布は明らかでない。既に上記で説明したように、六方晶窒化ホウ素のホットプレスは、費用のかかる加工である。本明細書に開示の成形体の製造方法では、ホットプレス及びミリング加工又は機械加工の、費用のかかる加工によって製造された粉末を用いる必要はない。

20

30

#### 【 0 0 8 3 】

好ましくは、工程 ( a ) で準備された六方晶窒化ホウ素粉末に、工程 ( b ) で前処理を行う。前処理は、材料へのエネルギー入力、好ましくは機械的エネルギー入力を含む。機械的エネルギー入力は、振動又は衝撃又は衝突によって行ってもよい。機械的前処理は、乾式ミリング加工、例えば乾式ボールミリング加工であってもよい。乾式ミリング加工の場合、任意の乾式ミル、例えば、ボールミル、乾式攪拌ボールミル又は振動ミルを用いることができる。ボールミリング加工の雰囲気は、酸素含有であっても、酸素を含まなくてもよい。乾式ミリング加工は、典型的には、少なくとも  $30$  分間かつ最長  $5$  時間実施する。前処理により、六方晶窒化ホウ素粉末の平均粒径 (  $d_{50}$  ) は減少し得るが、平均粒径を無変化のままとするか、又は、わずかしき変化させないことも可能である。平均粒径は、レーザー回折 ( 湿式測定、Master sizer 2000, Malvern ) によって測定する。前処理された六方晶窒化ホウ素粉末の平均粒径 (  $d_{50}$  ) は、 $0.2 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ 、又は  $0.5 \sim 25 \text{ }\mu\text{m}$ 、又は  $1 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ 、又は  $3 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$  であり得る。

40

#### 【 0 0 8 4 】

前処理された粉末の粉末 X 線回折測定は、六方晶窒化ホウ素結晶構造の回折パターンを示す。

#### 【 0 0 8 5 】

六方晶ホウ素粉末の比表面積 ( B E T ) は、工程 ( b ) の前処理により、工程 ( a ) で準備された出発材料の比表面積 ( B E T ) の少なくとも  $1.5$  倍増加する。好ましくは、比

50

表面積の増加率は、少なくとも2、より好ましくは少なくとも5、最も好ましくは少なくとも10である。工程(b)で得られた前処理された粉末の比表面積(BET)は、少なくとも $12\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $15\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $25\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $30\text{ m}^2/\text{g}$ である。いくつかの実施形態において、比表面積(BET)は、少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は少なくとも $60\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は少なくとも $70\text{ m}^2/\text{g}$ の値を有する。他の実施形態において、比表面積(BET)は、少なくとも $75\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は少なくとも $80\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は少なくとも $90\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は少なくとも $110\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は少なくとも $120\text{ m}^2/\text{g}$ の値を有する。

【0086】

10

工程(b)の機械的前処理によって得られた前処理された粉末は、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を含む。水溶性ホウ素化合物は、主として、ホウ酸及びホウ酸アンモニウムなどの酸素含有ホウ素化合物である。前処理された粉末に存在するホウ酸アンモニウムの例は、五ホウ酸アンモニウム( $\text{NH}_4$ ) $\text{B}_5\text{O}_8$ 又はその水和物である。ホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )及び五ホウ酸アンモニウム( $\text{NH}_4$ ) $\text{B}_5\text{O}_8$ は、X線回折測定により検出することができる。好ましくは、前処理された粉末は酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )を含有しない。これは、酸化ホウ素が好ましくは前処理された粉末に加えられず、前処理工程によって生成されないためである。これは、X線測定により、酸化ホウ素の回折線を示さないことで確認される。

【0087】

20

水溶性ホウ素化合物の含有量が、工程(b)の前処理中に増加するのを観察することができる。工程(b)の前処理による水溶性ホウ素化合物の含有量の増加は、水溶性ホウ素化合物の含有量を、前処理された粉末の総重量に基づいてホウ酸の含有量として重量%で表すとき、少なくとも1、2、5、6又は10重量%の程度であり得る。

【0088】

工程(b)の機械的前処理は、任意選択的な処理である。好ましくは、機械的前処理を実施する。工程(a)で準備された六方晶窒化ホウ素粉末に、工程(b)で前処理を行わない場合、六方晶窒化ホウ素粉末、例えばホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、又は五ホウ酸アンモニウム( $\text{NH}_4$ ) $\text{B}_5\text{O}_8$ 若しくはその水和物などのホウ酸アンモニウムに、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を加える。これらの水溶性ホウ素化合物は、粉末の形態で、又は、水溶液として加えることができる。また、水溶性ホウ素化合物は、工程(c)で加えられた更なる無機化合物との混合物として加えることも可能である。

30

【0089】

工程(a)で準備された六方晶窒化ホウ素粉末に、工程(b)で前処理を行う場合、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物を、前処理された粉末に、前処理の前又は後に加えることも可能である。

【0090】

工程(b)の前処理された粉末の黒鉛化指数は、好ましくは少なくとも1、より好ましくは少なくとも1.5、より好ましくは少なくとも2、より好ましくは少なくとも2.5である。黒鉛化指数を前処理によって増加させることができ、前処理された粉末の黒鉛化指数は、 $0.2 + \text{出発粉末の値}$ 、又は $0.5 + \text{出発粉末の値}$ 、又は $1.0 + \text{出発粉末の値}$ である値を有することができる。黒鉛化指数は、粉末X線回折によって測定する。

40

【0091】

工程(b)の前処理により、 $1\text{ }\mu\text{m}$ をはるかに下回る粒径の小さな粒子が形成される。前処理による微細粒の形成は、走査電子顕微鏡法(SEM)によって観察することができる。微細粒は、サブミクロンからナノスケールのサイズである。微細粒子の多くは、 $200\text{ nm}$ 以下の粒径を有する。

【0092】

工程(b)における前処理後の六方晶窒化ホウ素粉末及び工程(b)で得られた粉末の、水溶性ホウ素化合物の総含有量は、工程(b)における前処理後の六方晶窒化ホウ素粉末

50



又は工程（b）で得られたそれぞれの粉末の総重量に基づいてホウ酸の含有量として重量％で表すとき、好ましくは少なくとも1重量％、より好ましくは少なくとも2重量％、より好ましくは少なくとも6重量％、より好ましくは少なくとも10重量％、より好ましくは少なくとも15重量％である。水溶性ホウ素化合物の総含有量は、水溶性ホウ素化合物を室温で水によって溶出させた後、成形体について上述した方法に従い、ICP-OESによって分析することにより、求められる。

#### 【0093】

続く処理工程（c）において、工程（b）から得られた粉末に、最高で1000の温度における熱処理で気相を分離することができる、更なる無機化合物を加える。更なる無機化合物は、水溶性ホウ素化合物と共に、200～1000の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる。

10

#### 【0094】

好ましくは、気相は水及び/又は二酸化炭素である。より好ましくは、気相は水である。

#### 【0095】

更なる無機化合物は、材料組成物及び成形体について上述したように、選択することができる。

#### 【0096】

更なる無機化合物は、粉末の形態で加えることができる。更なる無機化合物は、ゾルの形態又はスラリーの形態で加えることも可能である。更なる無機化合物のゾルは、分散された粒子の平均粒径が100nm未満のペーマイトゾルであり得、Sasol Germany GmbHのDisperal及びDisperal P2などの市販の噴霧乾燥された製品を分散させることによって得ることができる。これらの市販の噴霧乾燥された製品を粉末の形態で、工程（b）から得られた粉末に加えることも可能である。更なる無機化合物のスラリーは、更なる無機化合物、例えばペーマイト（ $\text{AlO}(\text{OH})$ ）、水酸化マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）又は水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を、溶媒、好ましくは水に分散させることによって得ることができる。更なる無機化合物が粉末の形態で加えられている場合、工程（d）で得られた材料組成物は粉末の形態となる。更なる無機化合物がゾル又はスラリーの形態で加えられている場合、工程（d）で得られた材料組成物は湿潤粉末、スラリーの形態又はペーストの形態となる。

20

#### 【0097】

既に上述したように、ペーマイトを更なる無機化合物として用いる場合、ペーマイトと水溶性ホウ素化合物とのモル比は、好ましくは0.3:1～6:1、より好ましくは1:1～2:1である。ペーマイトと水溶性ホウ素化合物とのモル比は、 $\text{AlO}(\text{OH})$ : $\text{H}_3\text{BO}_3$ のモル比として表すことができる。工程（c）で加えられる更なる無機化合物の量は、 $\text{AlO}(\text{OH})$ : $\text{H}_3\text{BO}_3$ の選択されたモル比に対応して選択することができる。 $\text{H}_3\text{BO}_3$ の含有量として表される水溶性ホウ素化合物の含有量は、工程（b）で得られた粉末の、水溶性ホウ素化合物の分析された含有量から求めることができる。

30

#### 【0098】

2:1の $\text{AlO}(\text{OH})$ : $\text{H}_3\text{BO}_3$ のモル比は、以下の式の化学反応で必要な $\text{AlO}(\text{OH})$ : $\text{H}_3\text{BO}_3$ の化学量論比に対応する。

40



#### 【0099】

$\text{Al}(\text{OH})_3$ を更なる無機化合物として用いる場合、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と水溶性ホウ素化合物とのモル比は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ : $\text{H}_3\text{BO}_3$ のモル比として表すことができ、好ましくは0.3:1～6:1、より好ましくは1:1～2:1である。

#### 【0100】

既に上述したように、六方晶窒化ホウ素、少なくとも1種の水溶性ホウ素化合物、及び更なる無機化合物に加え、材料組成物は、他の無機非金属成分、例えば、酸化物セラミックス、例えば、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、及び酸化マグネシウム（ $\text{MgO}$ ）、炭化物セラミックス、例えば、炭化ケイ素（ $\text{SiC}$ ）、並びに窒化

50

物セラミックス、例えば、窒化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）及び窒化アルミニウム（ $\text{AlN}$ ）、並びにこれらの混合物などの、鉱物粉末又はセラミック粉末を含有してもよく、典型的な平均粒径（ $d_{50}$ ）は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。これらの追加の無機成分は、前処理工程の前後、又は工程（c）で加えることができる。

【0101】

更なる無機化合物が粉末の形態で加えられている場合、工程（c）で更なる無機化合物を工程（b）の粉末に加えた後、若干の追加の水を、工程（e）における造粒のために加えてもよい。

【0102】

工程（c）で更なる無機化合物を加えた後、工程（b）の粉末と、工程（c）で加えられた更なる無機化合物と、を混合することによって、工程（d）で、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る。材料組成物が粉末の形態である場合、混合は、例えばブレンダー又はアイリッヒミキサー内にて行うことができ、又は、材料組成物がスラリー又はペーストの形態である場合、スラリー又はペーストの混合に好適な混合骨材中で行うことができる。スラリーの混合のため、パドルミキサー又は溶解機を用いることができる。

10

【0103】

工程（d）で得られた材料組成物中の更なる無機化合物の含有量は、材料組成物の総重量に基づいて、好ましくは少なくとも $0.5$ 重量％、より好ましくは少なくとも $4$ 重量％、より好ましくは少なくとも $15$ 重量％、より好ましくは少なくとも $25$ 重量％である。いくつかの実施形態において、材料組成物中の更なる無機化合物の含有量は、材料組成物の総重量に基づいて少なくとも $50$ 重量％である。

20

【0104】

例えば、造粒工程を乾式造粒工程として実施する場合、混合した後、得られた材料組成物を、造粒前に予備乾燥してもよい。

【0105】

工程（d）の材料組成物は、材料組成物を工程（e）で任意選択的に造粒することにより、更に処理する。好ましくは、造粒工程（e）は混合工程（d）の後に実施する。造粒により、造粒物又は粒塊が形成される。造粒は様々な造粒方法により実施することができ、乾式造粒加工が可能であるが、噴霧乾燥又は流動層乾燥などの当該技術分野において公知の造粒加工も可能である。

30

【0106】

乾式造粒の場合、特定量の水、材料組成物の総重量に基づいて、好ましくは最大 $15$ 重量％の量、より好ましくは最大 $12$ 重量％、より好ましくは最大 $8$ 重量％、より好ましくは最大 $7$ 重量％を加えることができる。最も好ましくは、加えられる水の量は、材料組成物の総重量に基づいて $0.5 \sim 7$ 重量％である。混合物の水分含有量が $20$ 重量％より多くなった場合、予備乾燥工程は、 $80$ 未満で実施しなくてはならない。乾式造粒のための可能な方法は、均等に混合された材料を、ローラコンパクタで少なくとも $1$ 回圧縮することである。ローラ圧縮のため、工程（d）の材料組成物を、典型的な間隙幅が $400 \sim 1600 \mu\text{m}$ である $2$ つの逆回転ロールの間に供給する。好ましくは、工程（d）の材料組成物を、 $2$ つの逆回転ロールの間に連続的に供給する。ローラ圧縮の後、材料を粉碎及びふるい分けし、工程（e）の材料組成物を得る。これは、材料をスクリーンブレイカ（screen breaker）で処理することによって行うことができる。スクリーンブレイカのふるいの幅は、例えば $0.5 \sim 5 \text{mm}$ であり得る。更により流動性の良好な造粒物を生成するため、材料を、例えばふるい幅が $200 \mu\text{m}$ のふるいに強制的に通し、好ましくは続いてふるい分け工程によって微細粒、例えば $50 \mu\text{m}$ 未満の微細粒を除去することができる。微細粒は、造粒工程に再循環させることができる。

40

【0107】

噴霧乾燥の場合、固形分含有量が約 $15 \sim 35$ 重量％のスラリーを調製することができる。例えば、スラリーは、工程（b）で得られた粉末を、攪拌によってベーマイトゾルに分散させることにより、調製することができる。噴霧乾燥は、 $200 \sim 250$ の温度にて

50

空気中で実施することができる。追加の有機バインダーは不要である。噴霧乾燥された粒塊を、例えば  $315\text{ }\mu\text{m}$  のふるい幅を有するふるいでふるい分けし、粗大粒子を除去し、流動性が良好で、圧縮性が良好な造粒された粉末を得ることができる。微細粒はサイクロンによって分離し、噴霧乾燥に再循環することができる。

#### 【0108】

このようにして工程(e)で得られた、造粒された材料組成物は、工程(f)の成形体を得るための形状に成形するために用いることができる。造粒工程(e)を実施しない場合、工程(d)で得られた材料組成物を、成形工程(f)に直接用いることができる。

#### 【0109】

工程(e)で得られた造粒された材料組成物のかさ密度は、好ましくは少なくとも  $0.5\text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは少なくとも  $0.6\text{ g/cm}^3$  である。いくつかの実施形態において、かさ密度は、少なくとも  $0.7\text{ g/cm}^3$ 、又は少なくとも  $0.8\text{ g/cm}^3$  である。

10

#### 【0110】

工程(e)で得られた造粒された材料組成物の水分含有量は、造粒された材料組成物の総重量に基づいて、好ましくは15重量%以下、より好ましくは12重量%以下、より好ましくは8重量%以下、より好ましくは7重量%以下である。好ましくは、造粒された材料組成物の水分含有量は、材料組成物の総重量に基づいて、少なくとも0.2重量%である。典型的には、造粒された材料組成物の水分含有量は、造粒された材料組成物の総重量に基づいて、0.2重量%～7重量%である。水分含有量は、試料を80 で24時間維持した後の水分収支によって求めることができる。

20

#### 【0111】

工程(e)で得られた材料組成物の造粒物サイズは、好ましくは  $1000\text{ }\mu\text{m}$  未満、より好ましくは  $500\text{ }\mu\text{m}$  未満である。いくつかの実施形態において、造粒物サイズは  $200\text{ }\mu\text{m}$  以下である。いくつかの実施形態において、造粒物サイズは  $50\sim200\text{ }\mu\text{m}$  であり得る。 $50\sim200\text{ }\mu\text{m}$  の造粒物サイズは、ふるい分けによって、すなわち、 $50\text{ }\mu\text{m}$  のふるい幅によるふるい分けによって微細粒を除去し、かつ、 $200\text{ }\mu\text{m}$  のふるい幅によるふるい分けによって粗大造粒物を除去することによって得られた造粒粉末を意味する。噴霧乾燥された粉末では、造粒物サイズは  $350\text{ }\mu\text{m}$  未満である。噴霧乾燥された造粒物の平均粒径  $d_{50}$  は、典型的には、 $50\sim70\text{ }\mu\text{m}$  である。平均粒径  $d_{50}$  は、レーザー回折(乾式測定、MasterSizer 2000, Malvern)によって測定する。

30

#### 【0112】

工程(f)において、工程(d)又は(e)で得られた材料組成物を形状に成形することによって、成形体を得る。好ましくは、工程(e)で得られた材料組成物を形状に成形する。この成形は、好ましくはプレス工程によって、好ましくは乾式プレス、例えば冷間等方圧プレスによって、典型的には1000パール～最大4000パールの圧力で、又は一軸プレスによって、典型的には500パール～最大1500パールの圧力で実施する。成形は、 $10\sim40$  の温度、好ましくは室温( $23$ )で実施することができる。

#### 【0113】

成形工程(f)には、バインダー又は有機プレス添加剤(organic pressing additives)などのプレス添加剤(pressing additives)、例えば、ポリビニルアルコール及びポリエチレングリコールの添加は不要である。好ましくは、成形工程には、プレス添加剤を用いない。したがって、工程(d)又は(e)で得られた材料組成物、工程(f)で得られた成形体及び工程(g)で得られた熱処理体は、好ましくは、プレス添加剤を含有せず、好ましくは有機添加剤を含まない。本発明に係る材料組成物、成形体及び熱処理された成形体は、好ましくは、プレス添加剤を含有せず、好ましくは有機添加剤を含まない。

40

#### 【0114】

任意選択的な造粒工程(e)を実施する場合、工程(f)の成形加工は、低い圧縮率で実施する。圧縮率は、成形前の造粒された材料組成物の体積の、成形後の成形体の体積に対する比によって規定される。圧縮率はまた、成形前の造粒された材料組成物のかさ密度の

50

、成形後の成形体の幾何学的密度に対する比によって算出することもできる。工程（f）で観察される低い圧縮率は、窒化ホウ素粉末では稀有である。市販の窒化ホウ素粉末の圧縮率は、理論密度が70%～80%の密度である成形体の場合、典型的には5より大きく、又は10より大きい。工程（e）の材料組成物の圧縮率は、典型的には最大5、好ましくは最大3、より好ましくは最大2.7である。圧縮率は、理論密度が70%～85%の密度である成形体の場合、1200バール又は17405 psiの成形圧力によって測定することができる。

#### 【0115】

成形工程に用いられる粉末の低圧縮率は、これによってプレスサイクル時間が短縮され、プレス金型の通気が改善するため、有益である。プレスは、市販のプレス機器によって実施することができる。体積の小さい部材は、1分間当たり100個より多い生産速度の高速プレスにより製造することができる。

10

#### 【0116】

成形後、六方晶窒化ホウ素成形体を機械加工することができる。また、ニアネットシェイプ成形加工によることも可能であり、すなわち、成形体を、更なる機械加工を必要とせず、成形工程によって直接得ることができる。

#### 【0117】

成形工程（f）及び任意選択的な機械加工の後、成形体を工程（g）で熱処理することができる。熱処理は、不活性雰囲気中で実施することができる。熱処理は、大気圧において空気中で実施することもできる。熱処理は、200～1000、好ましくは300～900、より好ましくは400～850、最も好ましくは600～850の温度で実施することができる。好ましくは、熱処理は、大気圧において、200～850、好ましくは400～850、より好ましくは600～850の温度の空気中で実施する。滞留時間は、1時間又は2時間以上であり得る。熱処理された成形体は、最高で1000まで昇温する間も機械的に安定な状態のままである。1035より高い温度で、Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の状態図に従い、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びAl<sub>18</sub>O<sub>4</sub>O<sub>3</sub>に分解する。

20

#### 【0118】

昇温中、ホウ酸及びホウ酸アンモニウムのような水溶性ホウ素化合物は水蒸気を分離し、更なる無機化合物は、二酸化炭素又は水蒸気などの気相を分離し、水不溶性ホウ素化合物が形成される。ベーマイトが更なる無機化合物として用いられる場合、ベーマイトは昇温中に水蒸気を分離し、ホウ酸アルミニウムAl<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>が生成される。この脱水と二酸化炭素の分離とによって重量減少が生じ、多孔率が増加するが、収縮は発生しない。成形体の重量減少は、1～30重量%の範囲である。600の温度で、脱水の加工が完了する。

30

#### 【0119】

200より高くからの温度で熱処理を実施する場合、成形体の硬度及び圧縮強度は、不活性雰囲気中で1000まで有意には変化しない。約850までは、熱処理を空気中で実施することができる。

#### 【0120】

1000までの温度における不活性雰囲気中で、また、850まで空気中で熱処理を実施する場合、水不溶性ホウ素化合物が形成するため、水溶性ホウ素化合物の含有量は低下する。

40

#### 【0121】

200～1000の温度における熱処理中、成形体の体積は増加する。体積膨張は残存性であり、熱処理された成形体の体積は、冷却後に再び低下することはない。体積膨張率は、以下の、

$$\text{残存体積膨張率} = ((V_2 - V_1) / V_1) * 100\%$$

[式中、

V<sub>1</sub>は熱処理前の体積であり、

50

V 2 は熱処理後の体積である。] として算出することができる。

#### 【 0 1 2 2 】

2 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度で熱処理を実施するとき、成形体の残存体積膨張率は 0 % より大きく、好ましくは少なくとも 1 % である。いくつかの実施形態において、残存体積膨張率は少なくとも 3 % 又は少なくとも 5 % である。2 0 × 2 0 × 1 0 mm の寸法を有し、1 2 5 0 パールの圧力による軸方向プレスによって成形された成形体について、熱処理前後の体積を測定することにより、残存体積膨張率を測定することができる。

#### 【 0 1 2 3 】

熱処理を実施すると六方晶窒化ホウ素は残存膨張の挙動を示し、かつ成形体の残存膨張は、十分な量の六方晶窒化ホウ素が成形体中に存在する場合にのみ観察されるため、成形体中及び熱処理された成形体中に、十分な量の六方晶窒化ホウ素を有している必要がある。残存膨張により、成形体の熱処理中に周囲の構造との間の間隙が塞がれ、更に、周囲の構造の熱膨張も補償され得るため、シール部材として用いられる成形体のシール性が改善される。残存膨張を、更なる無機化合物の水の放出によってホウ酸の移動度が向上することと組み合わせると、成形体及び熱処理された成形体のシール性が予想外に良好となる。これによって、シール部材として用いられた場合、成形体及び熱処理された成形体と周囲の構造との力及び形態係止連結が形成される。

#### 【 0 1 2 4 】

1 5 重量%未満の窒化ホウ素が成形体中に存在する場合、残存膨張は観察されない。材料組成物中又は成形体中の窒化ホウ素が 1 5 重量%未満の場合、酸化物及び非酸化物材料などの他のセラミック材料は、ホウ酸、すなわち高移動度のホウ素化合物による熱処理の際に湿潤し、熱処理中に成形体の収縮が発生する。成形体の収縮により、周囲の構造との既存の間隙が大きくなり、気密性が大きく低下する。

#### 【 0 1 2 5 】

熱処理された成形体中の水溶性ホウ素化合物の含有量は、成形体中の水溶性ホウ素化合物の含有量よりも低い。水溶性ホウ素化合物のこの低下は、A 1 4 B 2 O 9 が、水溶性ホウ素化合物よりも可溶性が低いことによる。水溶性ホウ素化合物の低下係数 f R E D は、以下の、

$$f_{RED} = a_1 / a_2$$

[ 式中、

a 1 は、成形体（熱処理前）中の水溶性ホウ素化合物の含有量であり、成形体の総重量に基づいてホウ酸の含有量として重量%で表され、

a 2 は、熱処理された成形体中の水溶性ホウ素化合物の含有量であり、熱処理された成形体の総重量に基づいてホウ酸の含有量として重量%で表される。] として算出することができる。

#### 【 0 1 2 6 】

成形体中及び熱処理された成形体中の水溶性ホウ素化合物の含有量は、上記のように、I C P - O E S によって測定する。

#### 【 0 1 2 7 】

水溶性ホウ素化合物の低下係数 f R E D は、1 より大きく、好ましくは少なくとも 1 . 2 、より好ましくは少なくとも 1 . 5 、より好ましくは少なくとも 2 . 0 である。

#### 【 0 1 2 8 】

工程 ( e ) で得られた材料組成物を、シール構造中又は加熱カートリッジ中で成形体に直接成形することが可能である。この場合、成形体は、シール位置又は加熱カートリッジ中で直接形成され、成形工程 ( f ) は、シール位置又は加熱カートリッジ中で直接実施される。2 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度における工程 ( g ) の熱処理は、成形体に対し、シール構造又は加熱カートリッジと共に実施することができる。成形工程 ( f ) を、シール位置又は加熱カートリッジ中で直接実施する場合、追加の熱処理が 2 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度で行われた工程 ( e ) で得られた材料組成物を用いることも可能である。

#### 【 0 1 2 9 】

六方晶窒化ホウ素成形体及び熱処理された成形体は、電気絶縁性パーツ、例えば、炉製造用の電気絶縁性パーツ若しくは高温用途の電気絶縁性パーツとして、又は、これらを製造するために用いることができる。これらの電気絶縁性パーツは、有機添加剤を含まないという利点を有する。六方晶窒化ホウ素成形体は、シール部材として、又は、シール部材を製造するために、例えば、センサ用のシール部材として、並びに、加熱カートリッジ、及び、エンジン部材若しくは排気ガス用部材などの自動車部材として、又は、これらを製造するために、用いることもできる。

#### 【0130】

成形体及び熱処理された成形体を、追加のシールエレメントと接触しているシール部材として用いることも可能である。この目的のため、成形体又は熱処理された成形体と接触している、追加のシールエレメントを有する積層体を用いることができる。追加のシールエレメントは、例えば、本明細書で用いられる、ペーマイトの、又は、他の更なる無機化合物のプレスされたパーツから製造することができる。

10

#### 【0131】

本発明を、以下の実施例によってより詳細に説明する。

#### 【実施例】

#### 【0132】

##### 実験

##### 漏出速度の測定

成形体及び熱処理された成形体のシール性能を調査するため、以下の気密性の試験手順を実施した。

20

#### 【0133】

内径9mm、外径30mm、長さ70mmのステンレス鋼からなる管を準備した。管の両端部は、内径>9mmの雌ねじと、漏出試験用の空気圧供給源を連結するための雄ねじである。

#### 【0134】

窒化ホウ素の造粒された材料組成物を、7kNの力で乾式プレスすることにより、直径8.9mm及び高さ9mmの円筒形成形体に成形する。この成形体を管内に挿入する。ステンレス鋼管の内部には、成形体の両端に、直径8.9mmの円筒形ステンレス鋼体を装着して荷重を伝達する。雌ねじを用いて管の一端をねじで閉じることにより、管のこの端に成形体を固定する。もう一方の端は、雌ねじを用い、6.5mmの長手方向の穿孔を有するねじによって閉じる。両方のねじを緩く締めた後、手動プレスから成形体に力を伝達するために6.5mmのねじの穿孔に挿入した直径6mmのピンを用い、管内の成形体を20kNの力でプレスする。成形体の高さが低下するため、圧力を加えながら、ねじを締め直すことができる。ピンを穿孔から取り出した後、このようにして得られたシールされた管によって、漏出速度を以下のように測定することができる。

30

#### 【0135】

1つの雄ねじを用い、4バールの空気圧供給源を連結し、シールされた管に空気圧を加える。成形体を通過する空気は、シールされた管のもう一方の端の雄ねじに連結された可撓性ホースが定量的に受ける。通過する空気の量は、水を満たした容器に逆さまに入れたビュレットで測定する。ビュレットは、可撓性ホースから空気を収集し、これによってビュレット内の水位が低下する。水位の低下を時間の関数として記録し、漏出速度が一定であることを示す直線を得る。直線の傾きから、シールされた管及び成形体の漏出速度を、 $\mu\text{L}/\text{分}$ の単位で得る。

40

#### 【0136】

成形体の漏出速度を測定した後、シールされた管を、炉内で、大気圧において730の温度まで1時間の滞留時間で熱処理する。自然冷却後、熱処理された成形体の漏出速度を、上記の方法によって測定する。

#### 【0137】

Dispersionに基づくペーマイトゾルの調製（実施例2～5用）

50

市販品「Disperal」(Sasol Germany GmbH)を水に解膠することにより、ペーマイトゾルを調製する。Disperalは顆粒サイズ $d_{50} = 15 \mu\text{m}$ を有する顆粒からなる粉末であり、水/ $\text{HNO}_3$ に解膠し、 $40 \text{ nm}$ のサイズの粒子を得ることができる。解膠された粒子は、アルミニウムオキシハイドレート( $\text{AlO}(\text{OH})$ )及び物理的結合水を含有する、 $10 \text{ nm}$ の微結晶からなる。Disperalは、酸化アルミニウムの収率が77重量%である(供給元情報)。Disperal中の純粋な、水を含まない $\text{AlO}(\text{OH})$ の含有量は、90.6重量%と算出される。

【0138】

Disperalに基づくペーマイトゾルの調製は、以下のように実施する。  
脱イオン水1000mLを、ビーカー内で攪拌しながら80より高い温度まで加熱する。Disperal粉末300gを加え、温度を80より高く維持しながら10分間均質化する。硝酸(65%)17gをゆっくり加え、少なくとも更に10分間、流体が透明になるまで、この分散体を攪拌する。このように調製したペーマイトゾルの固形分量は、Disperalが23.1重量%、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 含有量が20.9重量%である。

10

【0139】

Disperal P2に基づくペーマイトゾルの調製(実施例1用)  
市販品「Disperal P2」(Sasol Germany GmbH)を水に解膠することにより、ペーマイトゾルを調製する。Disperal P2は顆粒サイズ $d_{50} = 45 \mu\text{m}$ を有する顆粒からなる粉末であり、水/ $\text{HNO}_3$ に解膠し、 $20 \text{ nm}$ のサイズの粒子を得ることができる。解膠された粒子は、アルミニウムオキシハイドレート( $\text{AlO}(\text{OH})$ )及び物理的結合水を含有する、 $4.5 \text{ nm}$ の微結晶からなる。Disperal P2は、酸化アルミニウムの収率が72重量%である(供給元情報)。Disperal P2中の純粋な、水を含まない $\text{AlO}(\text{OH})$ の含有量は、84.7重量%と算出される。

20

【0140】

Disperal P2に基づくペーマイトゾルの調製は、以下のように実施する。  
脱イオン水1000mLを、ビーカー内で攪拌しながら80より高い温度まで加熱する。Disperal P2の90.5gを加え、温度を80より高く維持しながら10分間均質化する。硝酸(65%)22.5gをゆっくり加え、少なくとも更に10分間、流体が透明になるまで、この分散体を攪拌する。このように調製したペーマイトゾルの固形分量は、Disperal P2が8重量%、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 含有量が6.8重量%である。

30

【0141】

実施例1

比表面積が $11.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径( $d_{50}$ )が $3 \mu\text{m}$ 、水溶性ホウ素化合物の含有量が9重量%( $\text{H}_3\text{BO}_3$ の含有量として表す)である六方晶窒化ホウ素粉末(3M(登録商標)Boron Nitride Powder Grade S1X)を、出発粉末として用いる。この粉末を、以下に記載のように前処理する。振動ミル(Vibratom Typ 125, Siebtechnik GmbH(Muehlheim, Germany))内に、出発粉末を、平均直径10mmの硬質金属ミリングボールと共に充填する。振動ミルの容器の2/3までミリングボールを充填し、出発粉末約20~40kgを加える。振動ミルを、出発粉末及びミリングボールと共に45分間稼働させる。振動ミル中でのこの前処理の後、比表面積は $36.8 \text{ m}^2/\text{g}$ まで増加する。また、六方晶窒化ホウ素粉末の水溶性ホウ素化合物の含有量( $\text{H}_3\text{BO}_3$ の含有量として表す)は、約17重量%の値まで増加した。前処理された粉末の $\text{H}_3\text{BO}_3$ 含有量(17重量%)を考慮し、 $\text{AlO}(\text{OH})$ の水溶性化合物( $\text{H}_3\text{BO}_3$ として表す)に対するモル比を、2:1となるように選択する。17.1重量%の前処理された粉末を、Disperal P2に基づく82.9重量%のペーマイトゾルと混合した後、更に4.1重量%の脱イオン水を加え、10分間均質に混合する。造粒は、噴霧乾燥(Niro, Mobile Minor 2000)によって実施する。生成した顆粒をふるい幅 $315 \mu\text{m}$ を有するふるいでふるい

40

50

分けして粗大粒子を除去し、中間粒径は $57\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ )である。サイクロン微細粒を再循環させ、造粒工程に再利用する。このように製造された顆粒は、かさ密度が $0.77\text{g}/\text{cm}^3$ である(表1を参照)。

#### 【0142】

顆粒を、 $20\times 20\text{mm}$ の金型内に $50\text{kN}$ の力で一軸乾式プレスする。圧縮率は $2.35$ である。得られた寸法 $20\times 20\times 10\text{mm}$ の成形体は、 $1.81\text{g}/\text{cm}^3$ の幾何学的に求められた密度を示す。 $19.8\%$ の残存多孔率 (remaining porosity) が存在する。この成形体は $28.9\text{MPa}$ の圧縮強度及び $7.4\text{HBW } 2.5/2$ の硬度を有し(表1を参照)、縁部の安定性に関して取り扱いが良好である。成形体の水溶性ホウ素化合物の含有量は $9.3$ 重量%である。

10

#### 【0143】

寸法 $20\times 20\times 10\text{mm}$ の試料について、炉 (Nabertherm GmbH (Germany), HT40/17S) 内で、大気雰囲気において $730^\circ\text{C}$ で1時間熱処理を実施し、自然冷却することにより、熱処理された成形体を得る。 $20\times 20\times 10\text{mm}$ の寸法を有する成形体の密度は、熱処理によって $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ に低下し、多孔率は $32.2\%$ に増加した。熱処理された成形体の圧縮強度及びブリネル硬度測定の結果を、表1に示す。成形体の体積は熱処理によって増加した。 $1.3\%$ の残存体積膨張率が観察される。熱処理後の水溶性ホウ素化合物の含有量は、 $3.9$ 重量%に低下した。 $730^\circ\text{C}$ に加熱した場合、少なくとも2時間の滞留時間後に、 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ の生成がX線回折によって確認される。

20

#### 【0144】

成形体及び熱処理された成形体について、漏出速度を、上記の手順に従って測定した。成形体の漏出速度は $0\mu\text{L}/\text{分}$ であり、熱処理された成形体の漏出速度は $32\mu\text{L}/\text{分}$ である。

#### 【0145】

組成及び実験結果を表1にまとめる。

#### 【0146】

##### 実施例2

実施例2については、実施例1と同一の前処理された粉末を用いる。前処理された粉末の $\text{H}_3\text{BO}_3$ 含有量 ( $17$ 重量%) を考慮し、 $\text{AlO}(\text{OH})$ の水溶性化合物 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ として表す) に対するモル比を、 $1:1$ となるように選択する。 $56$ 重量%の前処理された粉末を、Disperalに基づく $44$ 重量%のベーマイトゾルと、アイリッヒミキサー内にて $1200\text{rpm}$ で10分間混合する。次いで、この材料組成物を、水分含有量が $19.1$ 重量%に低下するまで、 $60^\circ\text{C}$ の乾燥炉に入れる。水分含有量は、試料を $125^\circ\text{C}$ で15分間維持した後の試料 $10\text{g}$ の重量減少によって求める。

30

#### 【0147】

造粒は、ローラコンパクタ (RC100 PHARMA、Powtec (Remscheid Germany) より) による乾式造粒として実施する。ローラ圧縮のため、乾燥した材料組成物を、2つの逆回転構造のロールの間に連続的に供給する。ロールは、深さ $1.2\text{mm}$ の軸方向の丸溝が、互いに約 $10\text{mm}$ の間隔でロールの外周に沿って分布することにより構造化されている。2つの逆回転ロールは、 $400\sim 1600\mu\text{m}$ の間隙幅を有し、 $10\text{rpm}$ で回転しながら約 $150$ バールの圧力で互いにプレスし合う。ローラ圧縮された材料を、メッシュ幅が $1000\mu\text{m}$ のスクリーンプレートで処理する ( $80\text{rpm}$ )。これらの2つのステップを5回繰り返す。更により流動性の良好な造粒物を生成するため、材料を $200\mu\text{m}$ のふるい幅のふるいに強制的に通す。このように製造された、造粒された材料組成物は、かさ密度が $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ である(表1を参照)。

40

#### 【0148】

造粒された材料組成物を、 $20\times 20\text{mm}$ の金型内に $50\text{kN}$ の力で一軸乾式プレスする。圧縮率は、 $2.6$ である。得られた寸法 $20\times 20\times 10\text{mm}$ の成形体は、 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ の幾何学的に求められた密度を示す。 $21.5\%$ の残存多孔率が存在する。この

50



成形体は 8 . 8 M P a の圧縮強度及び 3 . 4 H B W 2 . 5 / 2 のブリネル硬度を有する（表 1 を参照）。成形体の水溶性ホウ素化合物の含有量は 1 6 . 6 重量％である。

【 0 1 4 9 】

寸法 2 0 × 2 0 × 1 0 m m の試料について、炉（N a b e r t h e r m G m b H（G e r m a n y）, H T 4 0 / 1 7 S）内で、大気雰囲気において 7 3 0 で 1 時間熱処理を実施し、自然冷却することにより、熱処理された成形体を得る。成形体の密度は、熱処理によって 1 . 5 g / c m <sup>3</sup> に低下し、多孔率は 3 4 . 1 % に増加した。成形体の体積は熱処理によって増加した。4 . 3 % の残存体積膨張率が観察される。熱処理後の水溶性ホウ素化合物の含有量は、7 . 6 重量％に低下した。A l <sub>4</sub> B <sub>2</sub> O <sub>9</sub> の生成が、X 線回折によって観察される。組成及び実験結果を表 1 にまとめる。

10

【 0 1 5 0 】

#### 実施例 3

実施例 3 については、実施例 1 と同一の前処理された粉末を用いる。A l O（O H）の水溶性化合物（H <sub>3</sub> B O <sub>3</sub> として表す）に対するモル比を、4 : 1 となるように選択する。2 3 . 8 重量％の前処理された粉末を、D i s p e r a l に基づく 7 6 . 2 重量％のペーマイトゾルと、アイリッヒミキサー内にて 1 2 0 0 r p m で 1 0 分間均質に混合する。この材料組成物を、水分含有量が 9 . 3 重量％に低下するまで、6 0 で乾燥する。この材料組成物を、実施例 2 と同様に造粒する。造粒された粉末組成物の成形は、実施例 2 と同様に乾式プレスによって実施し、得られた成形体に、実施例 2 と同様に熱処理を行う。

【 0 1 5 1 】

成形体の水溶性ホウ素化合物の含有量は 6 . 6 重量％である。成形体の体積は熱処理によって増加した。3 . 8 % の残存体積膨張率が観察される。熱処理後の水溶性ホウ素化合物の含有量は、3 . 0 重量％に低下した。組成及び実験結果を表 1 にまとめる。

20

【 0 1 5 2 】

#### 実施例 4

実施例 4 については、実施例 1 と同一の前処理された粉末を用いる。A l O（O H）の水溶性化合物（H <sub>3</sub> B O <sub>3</sub> として表す）に対するモル比を、6 : 1 となるように選択する。

【 0 1 5 3 】

1 7 . 2 重量％の前処理された粉末を、D i s p e r a l に基づく 8 2 . 8 重量％のペーマイトゾルと、アイリッヒミキサー内にて 1 2 0 0 r p m で 1 0 分間均質に混合する。この材料組成物を、水分含有量が 1 2 . 7 重量％に低下するまで、6 0 で乾燥する。この材料組成物を、実施例 2 と同様に造粒する。造粒された材料組成物の成形は、実施例 2 と同様に乾式プレスによって実施し、得られた成形体に、実施例 2 と同様に熱処理を行う。

30

【 0 1 5 4 】

成形体の水溶性ホウ素化合物の含有量は 5 . 7 重量％である。成形体の体積は熱処理によって増加した。1 . 6 % の残存体積膨張率が観察される。熱処理後の水溶性ホウ素化合物の含有量は、3 . 9 重量％に低下した。

【 0 1 5 5 】

成形体及び熱処理された成形体について、漏出速度を、上記の手順に従って測定した。成形体の漏出速度は 3 μ L / 分であり、熱処理された成形体の漏出速度は 7 0 0 μ L / 分である。

40

【 0 1 5 6 】

組成及び実験結果を表 1 にまとめる。

【 0 1 5 7 】

#### 実施例 5

比表面積が 1 3 m <sup>2</sup> / g、平均粒径（d <sub>50</sub>）が 3 μ m、黒鉛化指数が 3 . 7、水溶性ホウ素化合物の含有量が 0 . 0 8 重量％以下である、市販の高純度六方晶窒化ホウ素粉末（3 M（登録商標）B o r o n N i t r i d e P o w d e r G r a d e S 1）を、出発粉末として用いる。この粉末の前処理を、実施例 1 に記載と同様に実施する。この前処理により、比表面積は 4 5 m <sup>2</sup> / g に達する。また、六方晶窒化ホウ素粉末の水溶性ホウ

50

素化合物の含有量は、6.2重量% ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  として表す) の値まで増加した。

【0158】

$\text{AlO}(\text{OH})$  の水溶性化合物 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  として表す) に対するモル比を、0.6:1 となるように選択する。50.2重量%の前処理された粉末を、粉末の形態の10.7重量%のホウ酸 ( $d_{50} = 100 \mu\text{m}$ ) と、Disperalに基づく39.1重量%のペーマイトゾルと、アイリッヒミキサー内にて1200rpmで10分間均質に混合する。この材料組成物を、水分含有量が7.8重量%に低下するまで、60℃で乾燥する。この材料組成物を、実施例2と同様に造粒する。造粒された材料組成物の成形は、実施例2と同様に乾式プレスによって実施し、得られた成形体に、実施例2と同様に熱処理を行う。

【0159】

成形体の水溶性ホウ素化合物の含有量は18.3重量%である。成形体の体積は熱処理によって増加した。5.6%の残存体積膨張率が観察される。熱処理後の水溶性ホウ素化合物の含有量は、12.4重量%に低下した。

【0160】

成形体及び熱処理された成形体について、漏出速度を、上記の手順に従って測定した。成形体の漏出速度は4  $\mu\text{L}$  / 分であり、熱処理された成形体の漏出速度は435  $\mu\text{L}$  / 分である。

【0161】

組成及び実験結果を表1にまとめる。

【0162】

比較例1

比較例1については、実施例2と同一の前処理された粉末を用いる。93重量%の前処理された粉末を、7重量%の脱イオン水と、アイリッヒミキサー内にて1200rpmで10分間均質に混合する。ペーマイト又は他の更なる無機化合物は加えない。得られた粉末を、実施例2と同様に造粒する。造粒された粉末の成形は、実施例2と同様に乾式プレスによって実施し、得られた成形体に、実施例2と同様に熱処理を行う。

【0163】

成形体の水溶性ホウ素化合物の含有量は15.5重量%である。成形体の体積は熱処理によって増加した。8.1%の残存体積膨張率が観察される。熱処理後の水溶性ホウ素化合物の含有量は、17.2重量%に増加した。

【0164】

成形体及び熱処理された成形体について、漏出速度を、上記の手順に従って測定した。成形体の漏出速度は0  $\mu\text{L}$  / 分であり、熱処理された成形体の漏出速度は48  $\mu\text{L}$  / 分である。

【0165】

1kpで測定した、熱処理された成形体のブリネル硬度は2.1 HBW 2.5 / 1である。低硬度のため、他の実施例について2kpで硬度を測定することは不可能であった。

【0166】

組成及び実験結果を表1にまとめる。

【0167】

比較例2

比較例2については、実施例5と同一の前処理された粉末を用いる。 $\text{AlO}(\text{OH})$  の水溶性化合物 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  として表す) に対するモル比を、2:1となるように選択する。5.5重量%の前処理された粉末を、粉末の形態の27.7重量%のホウ酸 ( $d_{50} = 100 \mu\text{m}$ ) と、市販の59.8重量%のDisperal粉末 (Sasol Germany GmbH, 平均顆粒サイズ  $d_{50} = 15 \mu\text{m}$ ) と、7重量%の脱イオン水と、アイリッヒミキサー内にて1200rpmで10分間均質に混合する。この材料組成物を、実施例2と同様に造粒する。造粒された材料組成物の成形は、実施例2と同様に乾式プレスによって実施し、得られた成形体に、実施例2と同様に熱処理を行う。

【0168】

10

20

30

40

50

成形体の水溶性ホウ素化合物の含有量は 25.1 重量% である。成形体の体積は熱処理によって低下した。1.1% の体積収縮率が観察される。熱処理後の水溶性ホウ素化合物の含有量は、5.7 重量% に低下した。

【0169】

成形体及び熱処理された成形体について、漏出速度を、上記の手順に従って測定した。成形体の漏出速度は 0  $\mu\text{L}$  / 分であり、熱処理された成形体の漏出速度は、観察された成形体の収縮率に対応し、5000  $\mu\text{L}$  / 分より速い。

【0170】

組成及び実験結果を表 1 にまとめる。

【表 1】

表 1 :

試料 実施例 番号	出発組成物				造粒された 材料組成物		成形体 (熱処理前)					熱処理された成形体						
	BN [重量%]	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> * [重量%]	AlO(OH) [重量%]	モル比 AlO(OH) :H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> *	かさ密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ** [重量%]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	多孔 率 [%]	硬度 [HBW 2.5/2]	圧縮強 度 [MPa]	漏出速度 [ $\mu\text{L}$ /分]	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ** [重量%]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	多孔 率 [%]	硬度 [HBW 2.5/2]	圧縮強 度 [MPa]	漏出速度 [ $\mu\text{L}$ /分]	残存体 積膨張 率 [%]
1	59.7	12.2	28.1	2	0.77	9.3	1.81	19.8	7.7	28.9	0	3.9	1.58	32.2	8.6	31.7	32	1.3
2	70.2	14.4	15.4	1	0.65	16.6	1.70	21.5	3.4	8.8	n.d.	7.6	1.53	34.1	3.2	13.1	n.d.	4.3
3	48.0	9.8	42.2	4	0.81	6.6	1.69	28.7	4.2	9.7	n.d.	3.0	1.45	43.9	2.0	5.0	n.d.	3.8
4	39.6	8.1	52.3	6	0.83	5.7	1.72	30.2	4.0	7.9	3	3.9	1.49	45.0	2.0	4.7	700	1.6
5	67.5	19.8	12.7	0.6	0.82	18.3	1.73	17.1	4.7	15.7	4	12.4	1.47	35.4	3.9	13.3	435	5.6
比較例 番号																		
1	83.0	17.0	0	0	0.83	15.5	1.67	18.4	3.6	8.9	0	17.2	1.50	31.7	2.1***	11.5	48	8.1
2	5.5	30.1	64.3	2	0.82	25.1	1.57	29.8	7.7	31.0	0	5.7	1.24	56.7	4.6	12.1	>5000	-1.1

\* H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> は、前処理された粉末から生成する水溶性ホウ素化合物（本明細書に開示のように ICP-OES によって測定され、ホウ酸の含有量として重量% で表される）と、加えたホウ酸から生成する水溶性ホウ素化合物と、の総量に関する。

\*\* H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> は、本明細書に開示のように ICP-OES によって測定され、ホウ酸の含有量として重量% で表される、水溶性ホウ素化合物の含有量に関する。

\*\*\* 2kp の代わりに 1kp で測定した。

n.d. = 測定しなかった。

【0171】

例示的な実施形態は以下のものを含む。

【0172】

実施形態 1 . 六方晶窒化ホウ素、水溶性ホウ素化合物及び更なる無機化合物を含み、更なる無機化合物が、最高で 1000 の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物が、水溶性ホウ素化合物と共に、200 ~ 1000 の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる、材料組成物。

【0173】

実施形態 2 . 気相が水及び / 又は二酸化炭素、好ましくは水である、実施形態 1 に記載の材料組成物。

【0174】

実施形態 3 . 更なる無機化合物が、

好ましくは、アルミニウム、カルシウム及びマグネシウムからなる群から選択される金属の、金属水酸化物若しくは金属オキシ水酸化物、又は

アルカリ金属、アルカリ土類金属、若しくはこれらの組み合わせの炭酸塩若しくは炭酸水素塩

から選択され、

更なる無機化合物が好ましくはベーマイトである、

実施形態 1 又は 2 に記載の材料組成物。

【0175】

実施形態 4 . 更なる無機化合物の含有量が、材料組成物又はそれぞれの成形体の総重量に基づいて少なくとも 0.5 重量%、より好ましくは少なくとも 4 重量%、より好ましくは少なくとも 15 重量%、より好ましくは少なくとも 25 重量% である、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の材料組成物。

## 【 0 1 7 6 】

実施形態 5 . 更なる無機化合物がペーマイトであり、ペーマイトと水溶性ホウ素化合物とのモル比が 0 . 3 : 1 ~ 6 : 1、より好ましくは 1 : 1 ~ 2 : 1 ( ペーマイトと水溶性ホウ素化合物とのモル比は、 $\text{AlO}(\text{OH}) : \text{H}_3\text{BO}_3$  のモル比として表される。 ) である、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の材料組成物。

## 【 0 1 7 7 】

実施形態 6 . 窒化ホウ素含有量が、材料組成物の総重量に基づいて、少なくとも 1 5 重量 %、好ましくは少なくとも 3 5 重量 %、より好ましくは少なくとも 5 5 重量 % である、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の材料組成物。

## 【 0 1 7 8 】

実施形態 7 . 実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の材料組成物を含む、成形体。

## 【 0 1 7 9 】

実施形態 8 . 成形体が、少なくとも  $4 \text{ N/mm}^2$ 、好ましくは少なくとも  $8 \text{ N/mm}^2$ 、より好ましくは少なくとも  $10 \text{ N/mm}^2$  の圧縮強度を有し、圧縮強度が、成形体の試験試料の破断前最大力を、荷重がかけられる試験試料の面積で除したものとして測定される、実施形態 7 に記載の成形体。

## 【 0 1 8 0 】

実施形態 9 . 少なくとも 2 HBW 2 . 5 / 2、好ましくは少なくとも 3 HBW 2 . 5 / 2、より好ましくは少なくとも 4 HBW 2 . 5 / 2 のブリネル硬度を有し、ブリネル硬度が、DIN EN ISO 6506 - 1 ( 2013 ) に従って測定される、実施形態 7 又は 8 に記載の成形体。

## 【 0 1 8 1 】

実施形態 10 . 200 ~ 1000 の温度で熱処理を実施するとき、成形体の残存体積膨張率が 0 % より大きく、好ましくは少なくとも 1 % である、実施形態 7 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の成形体。

## 【 0 1 8 2 】

実施形態 11 . 実施形態 7 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の成形体を 200 ~ 1000 の温度で熱処理することによって得られた、熱処理された成形体であって、熱処理された成形体が、先行する請求項のいずれか 1 つに記載のように、六方晶窒化ホウ素、及び、水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物を含み、反応生成物が水不溶性ホウ素化合物である、熱処理された成形体。

## 【 0 1 8 3 】

実施形態 12 . 水溶性ホウ素化合物と更なる無機化合物との間の反応生成物が水不溶性ホウ酸塩、好ましくは、アルミニウム、カルシウム又はマグネシウムのホウ酸塩、より好ましくはアルミニウムのホウ酸塩、より好ましくはホウ酸アルミニウム  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  である、実施形態 11 に記載の熱処理された成形体。

## 【 0 1 8 4 】

実施形態 13 . 熱処理された成形体の圧縮強度が少なくとも  $4 \text{ N/mm}^2$ 、好ましくは少なくとも  $10 \text{ N/mm}^2$ 、より好ましくは少なくとも  $15 \text{ N/mm}^2$  であり、圧縮強度が、成形体の試験試料の破断前最大力を、荷重がかけられる試験試料の面積で除したものとして測定される、実施形態 11 又は 12 に記載の熱処理された成形体。

## 【 0 1 8 5 】

実施形態 14 . 少なくとも 3 HBW 2 . 5 / 2、好ましくは少なくとも 5 HBW 2 . 5 / 2、最も好ましくは少なくとも 8 HBW 2 . 5 / 2 のブリネル硬度を有し、ブリネル硬度が、DIN EN ISO 6506 - 1 ( 2013 ) に従って測定される、実施形態 11 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の熱処理された成形体。

## 【 0 1 8 6 】

実施形態 15 . 水溶性ホウ素化合物を更に含み、水溶性ホウ素化合物の総含有量が、熱処理された成形体の総重量に基づいてホウ酸の含有量として重量 % で表すとき、最大 1 5 重量 %、好ましくは最大 1 0 重量 %、より好ましくは最大 8 重量 %、最も好ましくは最大 5

10

20

30

40

50

重量%である、実施形態 11 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の熱処理された成形体。

【0187】

実施形態 16 . 熱処理された成形体の総重量に基づいて、少なくとも 15 重量%、好ましくは少なくとも 40 重量%、より好ましくは少なくとも 60 重量%の窒化ホウ素含有量を有する、実施形態 11 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の熱処理された成形体。

【0188】

実施形態 17 .

(a) 六方晶窒化ホウ素粉末を含む粉末を準備する工程と、

(b) 工程 (a) の粉末を機械的に前処理することによって、かつ/又は、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を工程 (a) で準備された粉末に加えることによって、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を生成させ、これによって、六方晶窒化ホウ素粉末及び少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を含む粉末を得る工程と、

(c) 工程 (b) の粉末に更なる無機化合物を加える工程であって、更なる無機化合物が、最高で 1000 の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物が、水溶性ホウ素化合物と共に、200 ~ 1000 の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる工程と、

(d) 工程 (b) の粉末と、工程 (c) で加えられた更なる無機化合物と、を混合することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程と、

(e) 任意選択的に、工程 (d) の材料組成物を造粒することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、材料組成物が造粒される工程と、

(f) 工程 (d) の材料組成物又は工程 (e) の材料組成物を形状に成形する工程と、を含む、実施形態 7 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の成形体の製造方法。

【0189】

実施形態 18 .

(a) 六方晶窒化ホウ素粉末を含む粉末を準備する工程と、

(b) 工程 (a) の粉末を機械的に前処理することによって、かつ/又は、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を工程 (a) で準備された粉末に加えることによって、少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を生成させ、これによって、六方晶窒化ホウ素粉末及び少なくとも 1 種の水溶性ホウ素化合物を含む粉末を得る工程と、

(c) 工程 (b) の粉末に更なる無機化合物を加える工程であって、更なる無機化合物が、最高で 1000 の温度における熱処理で気相を分離することができ、更なる無機化合物が、水溶性ホウ素化合物と共に、200 ~ 1000 の温度における熱処理で水不溶性ホウ素化合物を形成することができる工程と、

(d) 工程 (b) の粉末と、工程 (c) で加えられた更なる無機化合物と、を混合することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程と、

(e) 任意選択的に、工程 (d) の材料組成物を造粒することによって、六方晶窒化ホウ素を含む材料組成物を得る工程であって、材料組成物が造粒される工程と、

(f) 工程 (d) の材料組成物又は工程 (e) の材料組成物を形状に成形することによって、成形体を得る工程と、

(g) 工程 (f) の成形体を 200 ~ 1000 の温度で熱処理する工程と、を含む、実施形態 11 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の熱処理された成形体の製造方法。

【0190】

実施形態 19 . 工程 (b) の機械的前処理が乾式ミリング加工である、実施形態 17 又は 18 に記載の製造方法。

【0191】

実施形態 20 .

電気絶縁性パーツとしての、若しくは、電気絶縁性パーツを製造するための、

シール部材としての、若しくは、シール部材を製造するための、

加熱カートリッジとしての、若しくは、加熱カートリッジを製造するための、又は

自動車部材としての、若しくは、自動車部材を製造するための、

実施形態 7 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の成形体又は請求項 11 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の熱処理された成形体の使用。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 カイザー, ウルスラ  
ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 ウイベル, クリシュナ  
ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 レスニアク, クリストフ  
ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- 審査官 小川 武
- (56)参考文献 独国特許出願公開第 1 0 2 0 0 8 0 6 2 1 5 5 ( D E , A 1 )  
特開平 1 1 - 1 9 9 3 2 5 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 8 / 0 6 6 0 8 8 ( W O , A 1 )  
特公平 0 7 - 0 4 2 1 6 9 ( J P , B 2 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)  
C 0 4 B 3 5 / 0 0 - 3 5 / 8 4  
C 0 1 B 2 1 / 0 6 4