

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 35/622

[12] 发明专利申请公开说明书

C04B 35/195 C04B 35/632

C04B 38/00 B28B 3/20

[21] 申请号 99808177.9

[43] 公开日 2001 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 1308593A

[22] 申请日 1999.6.2 [21] 申请号 99808177.9

[30] 优先权

[32] 1998.6.6 [33] US [31] 60/088,342

[86] 国际申请 PCT/US99/12208 1999.6.2

[87] 国际公布 WO99/64370 英 1999.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.2

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 D·M·比尔 D·沙拉萨尼

R·E·约翰逊

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

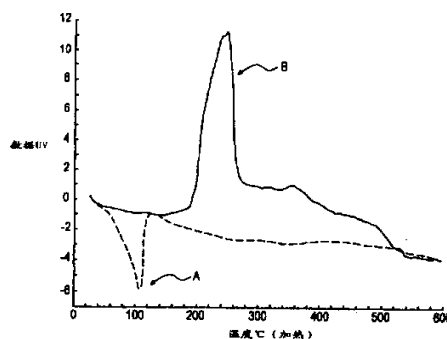
代理人 徐 迅

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 用于陶瓷蜂窝体的粘合剂系统以及该蜂窝体的制造方法

[57] 摘要

一种用于成形陶瓷或其它粉末成形的生陶坯的粘合剂系统,它包含粘合剂、用于该粘合剂的溶剂、表面活性剂以及相对于粘合剂和溶剂而言是非溶剂的组分。非溶剂组分表现出粘度低于溶剂(在含有粘合剂时),且含有至少一部分 90% 回收蒸馏温度不高于 225℃、更佳的低于 220℃ 的有机液体。本发明还公开了形成和成形塑化粉末混合物的方法以及一种用该粘合剂系统制造陶瓷制品的方法。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于随后烧制陶瓷体的生陶器加工步骤的粘合剂系统，它包含：

5 粘合剂、用于该粘合剂的溶剂、表面活性剂、以及相对于至少粘合剂和溶剂而言为非溶剂的组分，在含有粘合剂时，该非溶剂组分的粘度低于溶剂，至少一部分的非溶剂组分包含 90%回收蒸馏温度不高于 225℃的有机液体。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂系统，它包含 90%回收蒸馏温度低于 220℃的有机液体。

3. 根据权利要求 1 所述的粘合剂系统，对于 100 重量份无机物，它包含以重量份表示的下列物质：15-30 份非溶剂且非溶剂中含有至少 1 份有机液体、0.5-10 份表面活性剂、2-20 份粘合剂以及 50-75 份溶剂。

4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂系统，它包含以重量份表示的下列物质：5-10 份非溶剂且该非溶剂中含有至少为 1 份有机液体、1-5 份表面活性剂、5-15 份粘合剂以及 60-70 份溶剂。

15 5. 根据权利要求 1 所述的粘合剂系统，其中有机液体选自支链和/或直链饱和和不饱和烃、和/或环状芳族和卤代烃，以及它们的组合。

6. 根据权利要求 5 所述的粘合剂系统，其中饱和烃是碳链长度分布在 9-12 之间的异链烷烃和/或链烷烃，或是碳链长度分布在 10-14 之间的线性 α 烯烃，或它们的混合物。

20 7. 根据权利要求 1 所述的粘合剂系统，其中非溶剂还包含除有机液体外的选自聚 α 烯烃、C14-C24 轻质矿物油和 α 烯烃及其组合的组分。

8. 根据权利要求 1 所述的粘合剂系统，其中粘合剂包含选自甲基纤维素、甲基纤维素衍生物及其组合的纤维素醚，非溶剂包含聚 α 烯烃和碳链长度分布在 9-12 之间的异链烷烃和/或链烷烃的混合物，表面活性剂选自硬脂酸、月桂基硫酸铵、月桂酸、油酸、棕榈酸及其组合，溶剂是水。

25 9. 一种可模制成形的粉末批料，它含有无机粉末组分和粘合剂系统，无机粉末组分由易烧结的无机颗粒材料组成，其中：

30 粘合剂系统包含粘合剂、用于该粘合剂的溶剂、表面活性剂以及相对于至少粘合剂和溶剂而言为非溶剂的组分，在含有粘合剂时，该非溶剂组分的粘度低于溶剂，至少一部分的非溶剂含有 90%回收蒸馏温度不高于 225℃的有机液体。

10. 根据权利要求 9 所述的可模制成形的粉末批料，其中有机液体的 90%回收蒸馏温度低于 220℃。

11. 根据权利要求 9 所述的可模制成形的粉末批料, 它包含 100 重量份无机粉末, 2-50 重量份非溶剂且非溶剂中有机液体至少占 1 重量份, 所述粉末批料还包含 0.2-10 重量份表面活性剂、2-10 重量份粘合剂以及 6-50 重量份的溶剂。

12. 根据权利要求 9 所述的可模制成形的粉末批料, 它包含 100 重量份无机粉末, 5-10 重量份非溶剂, 0.2-2 重量份表面活性剂, 2.5-5 重量份粘合剂以及 8-25 重量份溶剂。

13. 根据权利要求 9 所述的可模制成形的粉末, 其中有机液体选自支链和/或直链的饱和和不饱和烃、和/或环状烃, 包括芳族和卤代烃, 以及它们的组合。

14. 根据权利要求 13 所述的可模制成形的粉末, 其中饱和烃是碳链长度分布在 9-12 之间的异链烷烃和/或链烷烃, 或是碳链长度分布在 10-14 之间的线性 α 烯烃, 或它们的混合物。

15. 根据权利要求 9 所述的可模制成形的粉末, 其中非溶剂还包含除有机液体外的选自聚 α 烯烃、C14-C24 轻质矿物油和 α 烯烃及其组合的组分。

16. 根据权利要求 9 所述的可模制成形的粉末, 其中粘合剂包含选自甲基纤维素、甲基纤维素衍生物及其组合的纤维素醚, 非溶剂包含聚 α 烯烃和碳链长度分布在 9-12 之间的异链烷烃和/或链烷烃的混合物, 表面活性剂选自硬脂酸、月桂基硫酸铵、月桂酸、油酸、棕榈酸及其组合, 溶剂是水。

17. 根据权利要求 9 所述的可模制成形的粉末, 其中无机粉末组分包含可形成堇青石的原料。

18. 一种形成并成形塑化粉末混合物的方法, 该方法包括:

对无机粉末组分以及粘合剂系统进行混合, 无机粉末组分由易烧结的无机颗粒材料混合物组成, 粘合剂系统包含粘合剂, 用于该粘合剂的溶剂, 表面活性剂, 以及相对于至少粘合剂和溶剂组分而言是非溶剂的组分, 在含有粘合剂时, 该非溶剂组分的粘度低于溶剂, 至少一部分非溶剂包含 90%回收蒸馏温度不高于 225 $^{\circ}$ C 的有机液体;

混合并塑化无机粉末和粘合剂系统组分, 成为塑化的混合物; 和, 将塑化混合物成形制成生坯。

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中有机液体的 90%回收蒸馏温度低于 220 $^{\circ}$ C。

20. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中混合和塑化步骤包括将无机粉末混合物、表面活性剂和粘合剂干混成均匀的干混物, 将溶剂加入得到的干混物中, 形成中间的塑化混合物, 随后在中间的塑化混合物中加入包括有机液体的非溶剂, 形成塑化混合物。



21. 根据权利要求 18 所述的方法, 该方法包括在成形了塑化生坯后, 加热生坯, 从生坯中除去粘合剂系统。

22. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中塑化混合物包含 100 重量份无机粉末, 2 至 50 重量份非溶剂且非溶剂中包含至少 1 重量份有机液体, 塑化混合物还包含 0.2 至 10 重量份表面活性剂, 2 至 10 重量份粘合剂和 6 至 50 重量份溶剂。

23. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中塑化混合物包含 100 重量份无机粉末, 5 至 10 重量份非溶剂, 0.2 至 2 重量份表面活性剂组分, 2.5 至 5 重量份粘合剂, 和 8 至 25 重量份溶剂。

24. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中有机液体选自支链和/或直链饱和和不饱和和烃、和/或环状烃, 包括芳族和卤代烃, 以及它们的组合。

25. 根据权利要求 24 所述的方法, 其中饱和烃是碳链长度分布在 9-12 之间的异链烷烃和/或链烷烃, 或是碳链长度分布在 10-14 之间的线性 α 烯烃, 或它们的混合物。

26. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中成形步骤是, 将混合物通过双螺杆挤出机, 然后通过模头, 形成蜂窝结构体生坯。

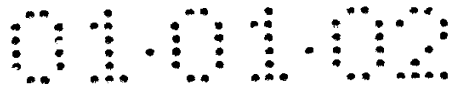
27. 一种制造陶瓷制品的方法, 该方法包括形成和成形生产陶瓷用的组合物的步骤, 以及烧制所得成形生坯的步骤, 其中用来生产陶瓷的组合物含有无机粉末组分以及粘合剂系统, 无机粉末组分由易烧结的无机颗粒材料组成, 粘合剂系统包含粘合剂、用于该粘合剂的溶剂、表面活性剂以及相对于至少粘合剂和溶剂组分而言是非溶剂的组分, 在含有粘合剂时, 该非溶剂组分的粘度低于溶剂, 至少一部分非溶剂包含 90% 回收蒸馏温度不高于 225°C 的有机液体。

28. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中有机液体的 90%回收蒸馏温度低于 220 °C。

29. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中成形包括混合和塑化步骤, 混合和塑化包括将无机粉末混合物、表面活性剂和粘合剂干混成均匀的干混物, 将溶剂加入得到的干混物中, 形成中间的塑化混合物, 随后在中间的塑化混合物中加入包含有机液体的非溶剂, 形成塑化混合物。

30. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中塑化混合物包含 100 重量份无机粉末, 2 至 50 重量份非溶剂且非溶剂中包含至少 1 重量份的有机液体, 0.2 至 10 重量份表面活性剂, 2 至 10 重量份粘合剂和 6 至 50 重量份溶剂。

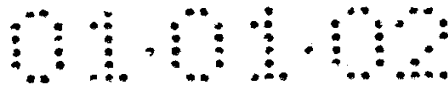
31. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中塑化混合物包含 100 重量份无机粉末, 5 至 10 重量份非溶剂, 0.2 至 2 重量份表面活性剂, 2.5 至 5 重量份粘合剂, 和 8 至 25 重量份溶剂。



32. 根据权利要求 27 所述的方法，其中有机液体选自支链和/或直链饱和和不饱和烃、和/或环状烃，包括芳族和卤代烃，以及它们的组合。

33. 根据权利要求 32 所述的方法，其中饱和烃是碳链长度分布在 9-12 之间的异链烷烃和/或链烷烃，或是碳链长度分布在 10-14 之间的线性 α 烯烃，或它们的混合物。

5 34. 根据权利要求 27 所述的方法，其中成形步骤是，将混合物通过双螺杆挤出机，然后通过模头，形成蜂窝结构体生坯。



说明书

用于陶瓷蜂窝体的粘合剂系统以及该蜂窝体的制造方法

5

发明背景

1. 发明领域

本发明总的涉及用于成形陶瓷和陶瓷体领域的粘合剂系统以及用该粘合剂系统制造陶瓷或陶瓷蜂窝体的方法。更具体地说，本发明涉及一种含有有机液体组分的粘合剂系统，以及该含有有机液体的粘合剂系统在制造陶瓷蜂窝体的方法中的应用。

2. 相关技术的描述

用来从诸如陶瓷颗粒材料的粉末材料生产制品的粘合剂和粘合剂系统必须满足许多要求。例如，粘合剂和粘合剂系统必须与陶瓷材料相容，从而能提供在粘合剂中有较高载荷的陶瓷材料的可流动分散液。另外，通过对陶瓷粉末在粘合剂中的分散液成形制得的“生”的预成形坯应具有足够的强度，从而能对其进行操作。

为了如希望的那样“烧去”，即除去粘合剂，粘合剂应当能从成形的陶瓷部件中除去且该部件不会发生变形或断裂。另外，除去粘合剂的预成形坯应当具有至少最低要求的强度，但是粘合剂残余物应足够得少，以便容易以后实现没有缺陷的固结。

满足这些需求的粘合剂的配方是复杂的，现有技术中已经公开了许多不同的粘合剂配方。最近，在制成各种形状的制品(即蜂窝基材)中，已经多数使用纤维素醚粘合剂。混合物是密切混合的和均匀的，并产生大小和形状非常完整且物理性能均一的生坯。除包含粘合剂外，这些粉末混合物通常还包含某些有机添加剂，例如表面活性剂、润滑剂和分散剂，它们起着增强润湿从而产生均匀批料的加工助剂的作用。

最近，对于壁较薄的、单元密度较高的蜂窝结构体、形状复杂的制品以及具有大的正面的制品的需求有所增加。利用目前的粘合剂(即纤维素醚粘合剂)技术制得的薄壁、形状复杂的制品在操作时很难不引起形状改变，因为“生的”预成形坯的强度低。挤压技术中的一个解决方法/最近的趋势，尤其是对于由高填充量陶瓷粉末混合物组成的多孔蜂窝体来说，是挤压出刚性较大的坯体而不使压力同比增加。然而，挤压含目前一些批料组分的刚性较大的陶瓷批料的努力，例如用上述纤维素醚粘合剂并降低水含量和/或加入诸如牛酯酸钠(sodium tallowate)或硬脂酸钠的添加剂，大都并不成功，因为批料中无机物含量的增加以及磨蚀性的增加不得不采用较高的挤压压力和扭

矩，而这是不希望的。

另一种尝试性解决方案是利用快凝技术；即，在成形后立即凝结蜂窝体的单元壁，从而确保生陶坯的尺寸不会在随后的切割和操作步骤中改变。现有的快凝方法是采用快速凝蜡的延时硬化(如美国专利 5,568,652 中公开的)，和/或在模头出口施加一个外场如电场、超声场或射频场。尽管这些快凝方法用于柔软批料的挤压(在历史上，对于高填充量的陶瓷混合物来说，用这些快凝方法会得到较佳的挤出质量)，但这些方法用于薄壁蜂窝结构体并不很成功。

最近，共同转让的美国专利申请 No. 60/069,637(Chalasni 等人)中公开了一种解决方法，它是用一种粉末混合物来成形蜂窝结构，该混合物包含粉末材料、粘合剂、用于粘合剂的溶剂、表面活性剂和相对于粘合剂、溶剂以及粉末材料而言是非溶剂的组分。混合形成粉末混合物，塑化并成形为湿的生坯强度有所改善的陶瓷预成形坯，因此它特别适合用于加工薄壁蜂窝结构。另外，该申请还公开了一种较佳的水性粘合剂系统混合物，它包含水、纤维素醚和疏水性非溶剂。

尽管 Chalasani 的这篇文献为通过挤压制成复杂的薄壁陶瓷蜂窝体的工艺能力带来了显著的进步，但在粉末中加入该非溶剂(如轻质矿物油)却在“烧去”即除去粘合剂过程中产生了其它问题。具体地说，很难从成形的陶瓷部件中除去粘合剂组分而不使部件变形或断裂。在除去粘合剂时，由于油除去过程的放热特性，使得薄壁陶瓷蜂窝体的强度降低且尺寸变化相应增加，因此在烧制陶瓷蜂窝体时必须采取一些特殊措施，以避免陶瓷体产生裂缝。采用特殊设计的窑和除去挥发性物质的装置，减少气氛中的含氧量，以及采用次数增加的复杂的烧制循环，都可以减少掺入上述粘合剂的薄壁陶瓷蜂窝体在烧制时的收缩差异和时常产生的裂缝。

鉴于本领域中的前述问题，需要开发一种粘合剂系统，该系统可用来成形陶瓷体并将其烧制成所需的陶瓷制品，不会产生大的收缩差异和裂缝缺陷，且该粘合剂系统能从陶瓷体中迅速方便地除去。

发明概述

因此，本发明的一个目的是提供一个能用于成形陶瓷的或其它无机材料的蜂窝体的粘合剂系统，该粘合剂系统使形成的生坯有足够高的湿强度，粘合剂系统的至少一部分能在干燥过程中蒸发除去，从而减少了烧制时会产生裂缝和收缩差异的放热量。

根据本发明，通过提供用于对陶瓷粉末或其它粉末成形为生陶坯所用的粘合剂系统，可以实现本发明的上述目的。本发明粘合剂系统的必需组分包含粘合剂、用于该

粘合剂的溶剂、表面活性剂以及相对于任何无机组分、粘合剂和溶剂而言为非溶剂的组分。该非溶剂组分粘度低于溶剂(在含有粘合剂时),并含有至少一部分有机液体,该有机液体的 90%回收蒸馏温度不高于大约 225℃,更佳的低于大约 220℃(如 ASTM D86 所定义和测定的)。

- 5 本发明的另一实施方案提供一种可模制成形的粉末批料,该批料由无机粉末组分以及上述粘合剂系统组成,其中无机粉末组分由易烧结的无机颗粒材料组成。

用作本发明的粘合剂系统中的有机液体的较佳材料例如包括,直链和/或支链饱和和不饱和烃和/或环状烃,包括碳链长度分布在 8 至 14 范围内的芳族或卤代烃;最佳的,是碳链长度分布在 9 至 12 范围内的异链烷烃和/或链烷烃。

- 10 本发明的另一实施方案提供了一种形成并成形塑化粉末混合物的方法,该方法包括将由易烧结无机颗粒材料混合物组成的无机粉末组分以及上述粘合剂系统混合在一起,然后将这些组分塑化成塑化混合物,然后将塑化混合物形成生坯。

- 15 本发明的最后一个实施方案提供了一种制造陶瓷制品的方法,该方法包括对无机粉末和粘合剂系统制成混合物并成形的上述步骤,以及随后对具有所需形状的陶瓷生坯进行加热,除去粘合剂系统并将成形的陶瓷体烧制成陶瓷体的附加步骤。

- 20 该粘合剂系统的优点是,它可用来制造具有薄壁和许多单元的堇青石蜂窝结构体。具体地说,如此成形的湿生坯显示出高的坚硬度,这种坚硬度是避免壁非常薄(厚度小于 150 微米)的陶瓷蜂窝结构体中发生坍塌所需要的。本发明的另一个优点是,以前的粘合剂系统所伴有的烧制裂缝现象减少,同时仍然保留了以前的粘合剂系统的挤出优点。具体地说,有机液体是一种在加热干燥阶段能蒸发除去的组合物。因此,在加热烧制阶段前,至少有一部分粘合剂系统已被除去,且没有以前的粘合剂系统所伴有的放热强度。

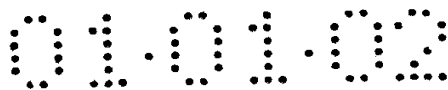
附图简述

- 25 为了更好地了解本发明,参见附图,在这些图中:

图 1 是代表性的有机液体除去时的吸热特性与 90%回收蒸馏温度高于 225℃的典型非溶剂的放热特性的比较图;

图 2 表示掺入本发明粘合剂系统的陶瓷批料和生坯表现出扭矩减少和硬度增加;

- 30 图 3 表示掺入本发明粘合剂系统的陶瓷体与掺入常规粘合剂系统的陶瓷体比较时两者尺寸变化之间的差别。



发明详述

根据本发明,一种用于随后烧制成陶瓷或其它无机材料体的生陶加工步骤的粘合剂系统,它包含下列组分:粘合剂、用于该粘合剂的溶剂、表面活性剂以及相对于至少粘合剂、无机和溶剂组分而言为非溶剂(即与粘合剂和溶剂不互溶)的组分。该非溶剂表现出粘度低于溶剂(当含有粘合剂时),至少一部分非溶剂液体含有这样一种有机液体,该有机液体的 90%回收蒸馏温度不高于大约 225°C(根据 ASTM D86 定义和测定),更佳的该温度低于 220°C;(下文称为有机液体)。本文描述的本发明实施方案还包括其中非溶剂全部由有机液体组成的那些粘合剂系统。

本发明中含有至少一部分有机液体的非溶剂的功能与 Chalasani 申请中公开的相同。简言之,非溶剂代替了部分溶剂,且对塑性没有作用,但是提供了成形时所需的流动性,同时仍然使批料保持较硬。这样,本发明的粘合剂系统同样实现了比用常规粘合剂获得的湿生坯强度有所提高的要求,而加工难度却没有增加。换言之,本发明的粘合剂系统能够挤压刚性较大的批料,而对诸如挤压压力、扭矩和流动性等加工性能却没有不利影响。

有机液体的 90%回收蒸馏温度不高于 225°C(用适合于本发明待测材料的 ASTM 标准 ASTM D86 测定)的要求确保了基本上所有的有机液体都会在用来除去水的标准干燥过程中蒸发,而不论干燥过程中维持的分压和气流条件。然而,90%回收蒸馏温度应足够高,以确保有机液体不会在混合、塑化和成形生坯的加工步骤中除去。通常,可接受的有机液体包括支链或直链碳链长度分布在 8 至 14 范围内、更佳的在 9 至 12 之间的烃,然而也可使用包括芳烃的环状烃,只要其挥发性在碳链长度分布在 8 至 14 之间的上述烃的等价范围内。有机液体的其它所需特征包括能与任何其它非溶剂组分混溶,并能在成形/挤压过程中维持其液体本性。最后,有机液体非溶剂的溶解度参数应与其它非溶剂组分类似,溶解度参数通常是下列 Hansen 参数,如 Allan F.M. Burton 在“溶解性参数和其它内聚性参数手册”,CRC Press, 95-111 页,第 2 版,1991 中所定义的:(1)分散性参数, δ_D , 大约在 12 至 20 范围内,较佳的在 14 至 19 之间;(2)极性参数, δ_P , 小于或等于 2, 较佳的小于或等于 1;(3)氢键合参数, δ_H , 小于或等于 4, 较佳的小于或等于 2;和(4)总参数, δ_T , 在大约 12 至 20 的范围内,较佳的在大约 14 至 19 之间。

形成非溶剂组分至少一部分的有机液体可以选自支链和/或直链的饱和和不饱和烃、环烃例如环烷基烃,以及环状烃,包括芳族烃和卤代烃,及其组合。

可用于本发明的可接受的饱和烃例如包括碳链长度分布在 8 至 14 之间的称为链烷烃、异链烷烃或氢化烯烃的饱和脂族烃。具体例子包括,碳链长度分布在 10-14 之

间的无臭矿油精和线性 α 烯烃，以及它们的混合物。可用于本发明的芳烃例如包括烷基苯。一个可接受的烷基苯例子是二己基苯。用于本发明的可接受的卤代烃包括全氯己烯。

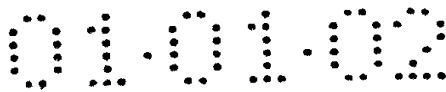
图 1 显示了碳链长度分布在 8-14 范围内的典型有机液体的差示热分析曲线；曲线 A。图 1 显示出有机液体在 100-110°C 范围内表现为吸热，这表明是一个蒸发过程。该温度范围与生坯一般干燥除水时的温度范围重叠。将曲线 A 与图 1 的曲线 B 比较，曲线 B 是前述 Chalasani 申请中公开的 90%回收蒸馏温度高于 225°C 的典型非溶剂，在烧去该典型的油基非溶剂时通常放热。因此，用掺入至少一部分该有机液体作为非溶剂的粘合剂系统比任何常规系统(包括上述参考文献中公开的那些)都优越，原因是本发明的粘合剂系统提供了这样的优点，即粘合剂系统中至少有一部分有机物，该有机液体可在实际烧制过程前蒸发除去(通过干燥过程)。有机粘合剂的有机液体部分的这种除去过程会减少生坯烧制时发生的放热现象，因此可减少烧制陶瓷蜂窝体或其它无机基材料物体时发生的裂缝。

用于本发明的较佳的粘合剂是以水为基的，即能与极性溶剂发生氢键键合作用。用于本发明的可接受的粘合剂是甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丁基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠及其混合物。在实施本发明时，甲基纤维素和/或甲基纤维素衍生物特别适合用作有机粘合剂，其中甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素或其组合是较佳的。较佳的纤维素醚来源是 Dow Chemical Co. 的 Methocel A4M, F4M, F240 和 K75M 纤维素产品。Methocel A4M 纤维素是一种甲基纤维素。Methocel F4M、F240 和 K75M 纤维素产品是羟丙基甲基纤维素。

较佳的纤维素醚粘合剂可以与水性辅助粘合剂组分(例如包括 PVOH 或聚环氧乙烷)组合。

较佳纤维素醚粘合剂诸如甲基纤维素的性质有：保水性、水溶性、表面活性或润湿能力、能使混合物增稠，为生坯提供湿的和干的生坯强度，在水性环境中产生热凝胶化和疏水缔合。能促进与非溶剂的疏水缔合以及与溶剂的氢键键合相互作用是纤维素醚粘合剂希望有的。能与非溶剂疏水缔合的取代基例子有甲氧基、丙氧基和丁氧基。能疏水缔合的这些取代基还有助于提高粘合剂的凝胶强度。与诸如水等极性溶剂发生最大的氢键键合相互作用的取代基是羟丙基和羟乙基，羟丁基的程度稍小。这些性能的组合使得粘合剂处于溶剂和非溶剂之间的界面处。

用于本发明粘合剂系统的可接受的溶剂应以水为基，并使粘合剂组分和无机颗粒组分发生水化作用。特别佳的溶剂是水或与水混溶的溶剂。



用于本发明粘合剂系统的可接受的“非有机液体”非溶剂例如包括，烃、硅氧烷、含氟化合物、磷酸酯、酯、液体 CO₂、超临界流体如超临界 CO₂、以及在高于给定纤维素醚热凝胶化温度下的热水以及它们的组合物。当用热水作为非溶剂液体时，它与至少一种其它非溶剂组分组合。

5 可接受的“非有机液体”非溶剂的具体例子例如包括轻质矿物油、玉米油、高分子量聚丁烯、多元醇酯、轻质矿物油和腊乳状液的共混物、石蜡在玉米油中的共混物以及它们的组合物。特别佳的“非有机液体”非溶剂包括聚烷基烯烃、C14-C24 轻质矿物油和 α 烯烃。

10 用于本发明粘合剂系统的可接受的表面活性剂例如包括，C8-C22 脂肪酸和/或它们的衍生物，C8-C22 脂肪酯、C8-C22 脂肪醇、硬脂酸、月桂酸、亚油酸、棕榈油酸，硬脂酸与月桂基硫酸铵的组合，其中硬脂酸、月桂酸和油酸是特别佳的。

15 在一个较佳的实施方案中，本发明的粘合剂系统包含，假定为 100 份粘合剂，约 15-30 份非溶剂（非溶剂中含至少 1 份有机液体组分）、约 0.5-10 份表面活性剂、约 2-20 份粘合剂和约 50-75 份溶剂。在更佳的实施方案中，粘合剂系统包含约 5-10 份非溶剂（其中至少 1 份为有机液体组分）、约 1-5 份表面活性剂、约 5-15 份粘合剂和约 60-70 份溶剂。

20 特别佳的粘合剂系统实施方案包含一种粘合剂组分，该组分含有选自甲基纤维素、甲基纤维素衍生物及其组合的纤维素醚，含有碳链长度分布在 9-12 之间的异链烷烃和/或链烷烃的有机液体组分，含有聚 α 烯烃的非有机液体非溶剂，以及选自硬脂酸、月桂基硫酸铵、月桂酸、油酸、棕榈酸及其组合的表面活性剂，以及含水的溶剂。

本发明不局限于陶瓷批料配方，但通常可通用于粉末成形过程；即，可用于从实质上任何能以细分形式获得或能转变成该形式的易烧结无机材料颗粒成形为产品或产品预制品。本发明适合的以粉末形式成形的材料包括陶瓷颗粒，包括晶体陶瓷材料，颗粒形式的玻璃和可结晶的玻璃(玻璃陶瓷)。

25 陶瓷、玻璃陶瓷和玻璃陶瓷粉末指的是这些材料以及它们在烧制前的前体粉末。组合物是指物理的或化学的组合物，例如混合物或复合物。这些粉末材料的例子是堇青石、多铝红柱石、粘土、滑石、锆石、氧化锆、尖晶石、铝土及其前体、硅石及其前体、硅酸盐、铝酸盐、硅铝酸锂、硅酸铝、长石、氧化钛、熔融硅石、氮化物、碳化物、硼化物，例如碳化硅、氮化硅、钠石灰、硅铝酸盐、硅硼酸盐、硅硼酸钠钡或它们的混合物，以及其它物质。

30 尽管这种粘合剂系统为常规无机物的成形方法提供了很多优点，但它为陶瓷材料，尤其是在烧制后产生堇青石、多铝红柱石及其混合物的那些材料，提供了独特的

加工优点，这些混合物的一些例子是约 2%至 60%的多铝红柱石以及约 30%至 97%的堇青石，允许有其它物相，通常最高约 10%(重量)。特别适合本发明实施的一些用来成形堇青石的陶瓷批料组合物公开在纳入本文作参考的美国专利 3,885,977 中。

一种特别佳的且最终在烧制后形成堇青石的陶瓷材料其组成用重量份表示如下：
5 假定其为 100 份无机物，则约 33-41、最佳约 34-40 份为氧化铝，约 46-53、最佳约 48-52 份为硅石，以及约 11-17、最佳约 12-16 份为氧化镁。

在实施本发明时，可选用任何需要量的一些组分来配制可模制成形的粉末批料组合物，该组合物含有粘合剂系统和由易烧结无机颗粒材料组成的无机粉末组分(诸如陶瓷粉末材料)。

10 在一个较佳的实施方案中，该组合物含有 100 重量份的无机粉末，约 2-50 重量份的非溶剂组分(非溶剂组分含至少 1 重量份的有机液体组分)，约 0.2-10 重量份的表面活性剂组分，约 2-10 重量份的粘合剂组分，以及约 6-50 重量份的溶剂组分。

15 在一个特别佳的实施方案中，组合物含有 100 重量份的无机粉末，约 5-10 重量份的非溶剂，约 0.2-2 重量份的表面活性剂组分，约 2.5-5 重量份的粘合剂组分，和约 8-25 重量份的溶剂组分。

以合适的已知方式，将粘合剂系统的各个组分与一定量无机粉末材料(例如陶瓷粉末材料)混合，获得陶瓷材料和粘合剂系统充分混合的混合物。例如，粘合剂系统的所有组分可以先相互混合，然后将此混合物加入陶瓷粉末材料中。在这种情况下，粘合剂系统的整个部分可以一次性加入，或可间隔适当时间分批依次加入。或者，也可
20 可将粘合剂系统的各个组分依次加入陶瓷材料中，或是将粘合剂系统的两种或多种组分的预先制得的混合物分别加入陶瓷粉末材料中。另外，粘合剂系统可以首先与一部分陶瓷粉末材料混合。在这种情况下，随后将其余部分的陶瓷粉末加入制得的混合物中。无论如何，粘合剂系统必须以预定的部分与陶瓷粉末材料均匀混合。粘合剂系统和陶瓷粉末材料的均匀混合可用已知的捏合方法进行。

25 具体地说，对于陶瓷产品的批料来说，批料的形成是在成形步骤前的两个阶段中进行的。在形成批料的第一阶段即润湿阶段，例如在 Littleford 混合机中干混无机粉末颗粒、表面活性剂和粘合剂组分，然后加入溶剂。溶剂的加入量小于批料塑化所需的量。以水作为溶剂时，水会使粘合剂和粉末颗粒水化。然后在混合物中加入非溶剂，以浸湿粘合剂和粉末颗粒。非溶剂的表面张力通常小于水。因此，它比溶剂更容易浸
30 湿颗粒。在此阶段，粉末颗粒被表面活性剂、溶剂和非溶剂包覆并分散。

在一个较佳的实施方案中，塑化发生在第二阶段。在此阶段，让第一阶段形成的湿的混合物在任何合适的混合机中承受剪切作用，此时批料将在诸如双螺杆挤出机/

混合机、螺旋式混合机、悬轮混合机或双臂混合机等中塑化。

然后用任何已知的对塑化混合物成型的方法，将所得刚性批料制成生坯形状，这些方法例如有挤压、注模成型、流铸、离心浇铸、压力浇铸、干压等。本发明最适合通过模头来挤压。

5 垂直或水平的挤压操作可用液压活塞挤压机、或两级脱气单螺旋挤出机、或排料端连有模头组合件的双螺杆混合机来进行。在后者中，根据材料和其它操作条件来选择适当的螺杆元件，以便产生足够大的压力将批料挤压通过模头。

然后在所选温度和合适气氛下对制得的陶瓷生坯烧制一定时间，该时间取决于其组成、大小和几何形状，从而得到所需陶瓷的烧制体。例如，对于主要用来制造堇青石₁₀的组合物，温度通常在大约 1300-1450℃ 范围内，在这些温度下的保温时间在大约 1-8 小时范围内。烧制时间和温度取决于诸如材料的种类和用量以及所用装置类型等因素，但通常烧制总时间在大约 20-80 小时范围内。

用本发明粘合剂系统得到的好处与上述待批共同转让的申请(该申请详细描述了在陶瓷生坯的形成和成形中使用非溶剂)中所描述的相似。具体地说，这些优点包括：
15 (1)诸如挤塑等成型方法可在明显较低的温度下进行，该温度比使用常规粘合剂系统时的成型温度低至少大约 25%；(2)可在较低温度加工，因此混合扭矩较低，从而能在大于常规粘合剂系统所用的进料速度(至少大 1 倍，通常约大 1-1.5 倍)下挤压，同时仍然保持产品质量；(3)由于加工时用的是纤维素醚粘合剂且用水作为溶剂，与常规批料相比，在较高生产量下能产生较高的凝胶强度，且陶瓷批料混合物的加热速度较小，
20 而较低的凝胶强度会导致介电干燥时在较高的通过量情况下，很难避免产生干燥的缩孔缺陷；(4)挤压过程中会在成形生坯的接近表皮处获得正交单元以及平滑的表皮；(5)生坯在离开模头后良好地保持形状，具体地说，在多蜂窝结构的情况下，接近表皮部分周围的单元正交性有所改善。

如上所述，本发明方法表现出许多与上述待批申请中公开的含有非溶剂的粘合剂
25 系统相同的优点，例如湿强度和挤压速度增加，然而如上所述，使用这些典型的油基非溶剂和其它常规粘合剂系统时所固有的缺点是，在烧制时非溶剂的烧去伴有大量放热，会引起收缩差异和裂缝的出现。本发明的粘合剂系统通过在粘合剂系统中掺入附加的非溶剂组分(90%回收蒸馏温度不高于大约 225℃，较佳的不高于 220℃)克服了现有粘合剂的这种缺点。本发明粘合剂系统表现出优于现有粘合剂系统的主要优点包括
30 下列这些：(1)干燥时除去至少粘合剂系统的至少一部分即有机液体(而不是完全靠在烧制过程中除去)，从而减少了烧制时裂缝或缺陷的产生，结果容易制成烧制体；(2)有机液体的单独使用或与其它非溶剂如聚 α 烯烃的组合使用减少了在烧制期间需要除

去的液体/粘合剂的量；(3)有机液体粘度低(与水相似)，而某些有机液体的表面张力比水低，由于使用了合适的表面活性剂，可降低挤压时的混合扭矩，并表现出变形最少，硬度增加最多；(4)掺入本发明粘合剂系统的生坯在烧制时表现出的尺寸变化与具有非油基液体的生坯相似；和(5)本发明的粘合剂系统容易较快地除去，因此增加了烧制体的生产率。

因此，本发明适用于制造复杂的成形部件，尤其是通常挤压成形的陶瓷部件，且适用于生产相应的烧制体，如单元密度高、单元壁尺寸薄的多孔陶瓷蜂窝结构体。

实施例

10 为了进一步说明本发明的发明原理，下面将描述本发明粘合剂系统的几个实施例。然而，应当理解给予这些实施例的目的只是为了说明，而本发明并不局限于这些例子，在不脱离本发明的精神下可对本发明作各种改动和变化。

实施例 1-6

15 将表 I 所示的组分(以重量份计)配合和混合在一起，制得适合制造堇青石陶瓷体的无机粉末批料混合物。将每个分别如表 II 所示不同的粘合剂系统量(5 个对比例，1 个发明例)加入 6 份粉末批料中，形成 6 种不同的塑化陶瓷批料混合物；对批料混合和塑化，使用的是 Brabender 混合机。表 II 的组合物 1-6 包含 100 重量份的无机粉末批料混合物以及粘合剂系统的用量(以重量份计)。表 III 报道了各实施例中使用的非溶
20 剂组分；符号为 C-H。表 III 还列出了用作非溶剂的各种材料的碳链分布和 90%回收蒸馏温度。

将每种塑化混合物/组合物挤压通过毛细管流变仪，制得厚度为 3.1 毫米(1/8")的带。挤压时维持的条件包括：挤压压力在 150-170 千克之间，挤压温度在 23-25℃之间。

表 I

无机组分	重量份
滑石	40.79
粘土	41.82
产生氧化铝的前体	15.40
产生氧化硅的前体	2.00

表 II

	F240 METHOCEL	硬脂酸 ¹	非溶剂 ²		水	扭矩 (m-g)	硬度 (kg-mm)
			类型	用量			
本发明组合物 1	2.70	0.6	A	9.0	23.65	1384	2.56
对比组合物 2	2.70	0.6	B	9.0	24	3028	2.49
对比组合物 3	2.70	0.6	C	9.0	23.75	3161	2.28
对比组合物 4	2.70	0.6	D	9.0	24	3236	1.92
对比组合物 5	2.70	0.6	E	9.0	24.4	3329	1.70
对比组合物 6	2.70	0.6	F	9.0	24.4	3589	1.52

¹ INDUSTRENE 9018 直链硬脂酸² 见表 III

5

表 III

油符号	油类型	碳链分布	90%/95%回收 蒸馏温度(°C)
A	EXXON ODORLESS MINERAL SPIRIT	C9-C12	197
B	OIL ASSOCIATE OA-60T	C15-C27	369
C	OIL ASSOCIATE OA-372	C18-C36	462
D	OIL ASSOCIATE OA-90T	C18-C36(2%C15-C16,3.6%C17-C18,20.9%C19-C20,53%C21-C22,18.7%C23-C24)	432
E	OIL ASSOCIATE OA-180T	C18-C36	476
F	OIL ASSOCIATE OA-500T	C18-C36	563
G	AMOCO CHEMICALS DURASYN 162	90%C20, 10%C30	230
H	PENNZOIL PENRECO 2260	0.2%C11-C12, 4.6%C13-C14, 41.1%C15-C16, 51.8%C17-C18, 1.9%C19-C20, 0.5%C21-C22	300.6
I	GULFTENE 12	C12	215.4

当混合物在 Brabender 混合机中塑化和混合时,测定各组合物的混合扭矩,表 II 中报道的混合扭矩表示为“端值”扭矩。每个组合物的端值扭矩代表稳态时的扭矩,通常与双螺杆挤出机或单螺杆挤出过程中观察的扭矩相关联。

以给定的速度向活塞施加载荷,测定带的变形,将载荷/变形(L/D)的数值作为成形的带的本征材料硬度或湿生坯强度,获得的数值报道在表 II 中。较高的 L/D 数值对应于较高的硬度。

观察表 II 中报道的扭矩数值可见,包括有机液体 A(90%回收蒸馏温度为 197°C 的无臭矿油精)作为粘合剂系统组分的本发明组合物 1,其具有的扭矩低于所有对比组合物 2-6,而所有这些对比组合物中掺入的粘合剂系统含有碳链较高(C15-C36)且 90%回收蒸馏温度为 369°C 或更高的油基非溶剂。另外,表 II 揭示,尽管本发明组合物 1 的扭矩减少,但与扭矩减少的组合物所预计的相反,该组合物与具有碳链长度更高、90%回收蒸馏温度更高的有机液体的对比组合物相比,变形减少,硬度增加。本发明的含有有机液体的组合物的这两种倾向(扭矩减少和硬度增加)在图 2 中表示得更清楚;本发明组合物 1 直至对比组合物 6 对应于编号 A 直至 F。注意,代表硬度的带变形在右侧的 X 轴,而扭矩的测量值在左侧的 Y 轴。

实施例 7-10

以类似于组合物 1-6 的方式,将含有表 IV 无机混合物的四份塑化批料混合物各自与表 V 所示的四种有机批料系统分别混合,然后挤压成形为陶瓷带。本发明组合物 7 和 9 掺入了含 2 重量份无臭矿油精的本发明粘合剂系统,而对比组合物 8 和 10 只含有碳链长度高的、90%回收蒸馏温度高的油基非溶剂。注意,本发明组合物 7 含有碳链长度为 C20 和 C30 的聚 α 烯烃(DURASYN 162, Amoco Chemicals)与碳链长度为 C9-C12、90%回收蒸馏温度为 197°C 的无臭矿油精(Exxon Inc.)的非溶剂混合物。

以与组合物 1-6 相同的方式测试这四种组合物,扭矩和硬度数据报道在表 V 中。另外,测定并报道了这些组合物的峰值扭矩;峰值扭矩是粉末润湿的容易程度或混合时的初始扭矩的量度。本发明组合物 7 和 9 均含有碳链长度为 C9-C12、90%回收蒸馏温度为 197°C 的无臭矿油精,它们在与对应的对比组合物比较时均表现出同等的扭矩和材料硬度。因此,本发明的批料系统显然优于常规系统,因为本发明粘合剂系统表现出相似的成形性质和强度性质,而且还提供了粘合剂系统中至少一部分有机物(无臭矿油精)能在实际烧制过程前通过蒸发(干燥时)除去的优点。一部分有机粘合剂的除去将减少生坯在烧制时产生的放热现象,并会使烧制蜂窝陶瓷体时裂缝减少。

表 IV

无机原材料	重量份
滑石	40.67
粘土	26.82
产生氧化铝的前体	22.30
产生硅石的前体	10.22

表 V

	F240 METHOCE L	硬脂酸 ¹	非溶剂 类型/用量	水	扭矩(m-g)		硬度 (kg- mm)
					峰值	端值	
本发明 组合物 7	3.2	0.5	A/2.0, H/5.0	19.5	2429	1242	3.56
对比组 合物 8	3.2	0.5	H/7.0	19.5	2767	1183	3.66
本发明 组合物 9	3.2	0.4	A/2.0, G/5.0	19.3	2440	1181	3.87
对比组 合物 10	3.2	0.5	G/7.0	19.8	2329	1131	3.44

¹ INDUSTRENE 9018 直链硬脂酸

² 见表 III

实施例 11-13

以组合物 1-6 的方式, 利用表 I 的无机物用量, 以及表 VI 的粘合剂组合物, 将三种陶瓷批料混合在一起。在足以形成直径为 1/4"、长度为 2" 的生陶瓷棒的挤出压力和温度下, 对组合物 11-13 进行挤塑。将这些棒置于电炉中, 加热至 900℃, 进行膨胀仪测试, 测定棒在整个加热过程中的尺寸变化。编号分别为 I 至 K 的组合物 11-13 的棒的膨胀仪数据显示在图 3 中; 它是加热/烧制时的尺寸对温度的变化。由图 3 可见, 粘合剂系统含有轻质矿物油(组合物 13)、不含非溶剂(组合物 12)和含有无臭矿物油精(组合物 11)的生棒的尺寸变化均表现出有两个膨胀区(175-250℃和 400-500℃), 其后是两个收缩区(250 和 500℃后)。另外, 图 3 揭示含有本发明粘合剂系统的组合物 11 的膨胀与系统中没有掺入非溶剂的标准生坯相似。这与显示出显著尺寸变化因而

可能会引起蜂窝基体中裂缝的含轻质矿物油的系统相反。

表 VI

	F240 METHOCEL	牛酯 酸钠	硬脂酸 ¹	非溶剂 类型 ² /用量	水
本发明组合物 11	2.7	--	0.6	A/9.0	22.3
对比组合物 12	2.7	0.6	--	没有	30.5
本发明组合物 13	2.7		0.6	c/9.2	23.75

¹ INDUSTRENE 9018 直链硬脂酸

² 见表 III

5

实施例 14-16

以组合物 1-6 所示的方式，将三种含有表 VII 的无机混合物的塑化批料混合物分别与表 VIII 所示的三种有机批料系统中不同的一种混合，挤压成形为陶瓷带。本发明组合物 14-16 中掺入了本发明的粘合剂系统，其中非溶剂只是有机液体，具体地说是 6 重量份合成有机液体 Gulftene 12。

10

以与组合物 1-6 相同的方式测试这三种样品，峰值和端值扭矩以及硬度数据报道在表 VIII 中。本发明组合物 14-16 均掺入了链长度为 C12 且 90%回收蒸馏温度为 215.4℃的合成液体(GULFTENE 12)，与上述表 II 和 V 所述的对应的对比组合物相比，这些组合物表现出类似的扭矩和材料硬度。因此，只掺入了碳链长度为 12、上述 90%回收蒸馏温度为 215.4℃的合成液体的这些本发明组合物要优于常规系统，因为这些

15 粘合剂系统表现出与前相似的成形和强度性质，但是还提供了粘合剂系统中至少一部分有机物(合成液体)能在实际烧制过程前通过蒸发(干燥时)除去的优点。有机粘合剂的合成液体部分的除去会减少生坯在烧制时放热效应，并会使烧制陶瓷蜂窝体时的裂缝减少。

20

表 VII

无机原材料	重量份
滑石	40.38
粘土	24.53
产生氧化铝的前体	18.84
产生硅石的前体	6.25

表 VIII

	F240 METHOCEL	硬脂酸 ¹	合成非溶剂 类型 ² /用量	水	扭矩(m-g)		硬度 (kg-mm)
					峰值	端值	
本发明组合物 14	3.2	0.5	I/6.0	22.8	1574	1241	3.28
本发明组合物 15	3.2	0.5	I/6.0	22.8	1862	1301	2.85
本发明组合物 16	3.2	0.4	I/6.0	22.8	2205	1239	2.93

¹ INDUSTRENE E-120 直链硬脂酸² 类型见表 III

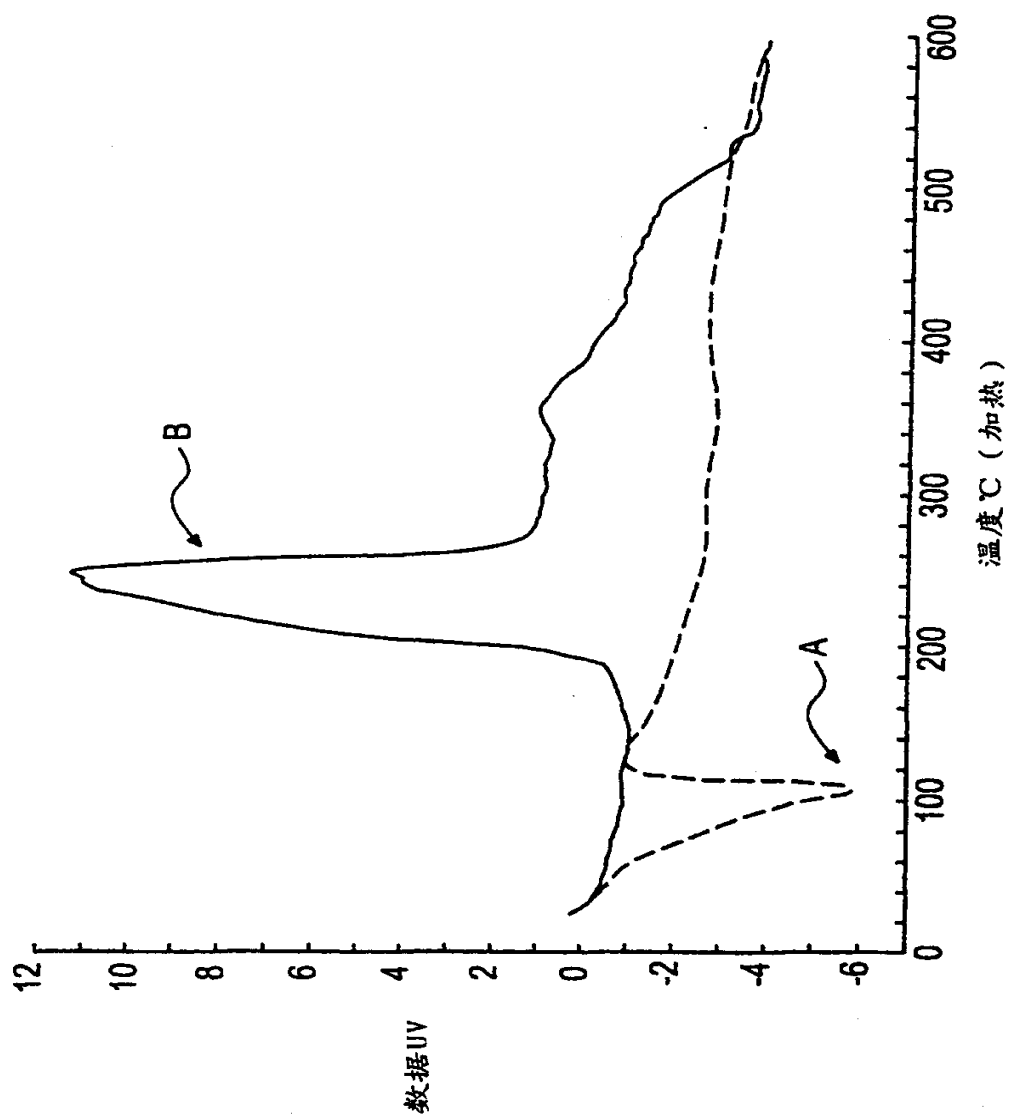


图 1

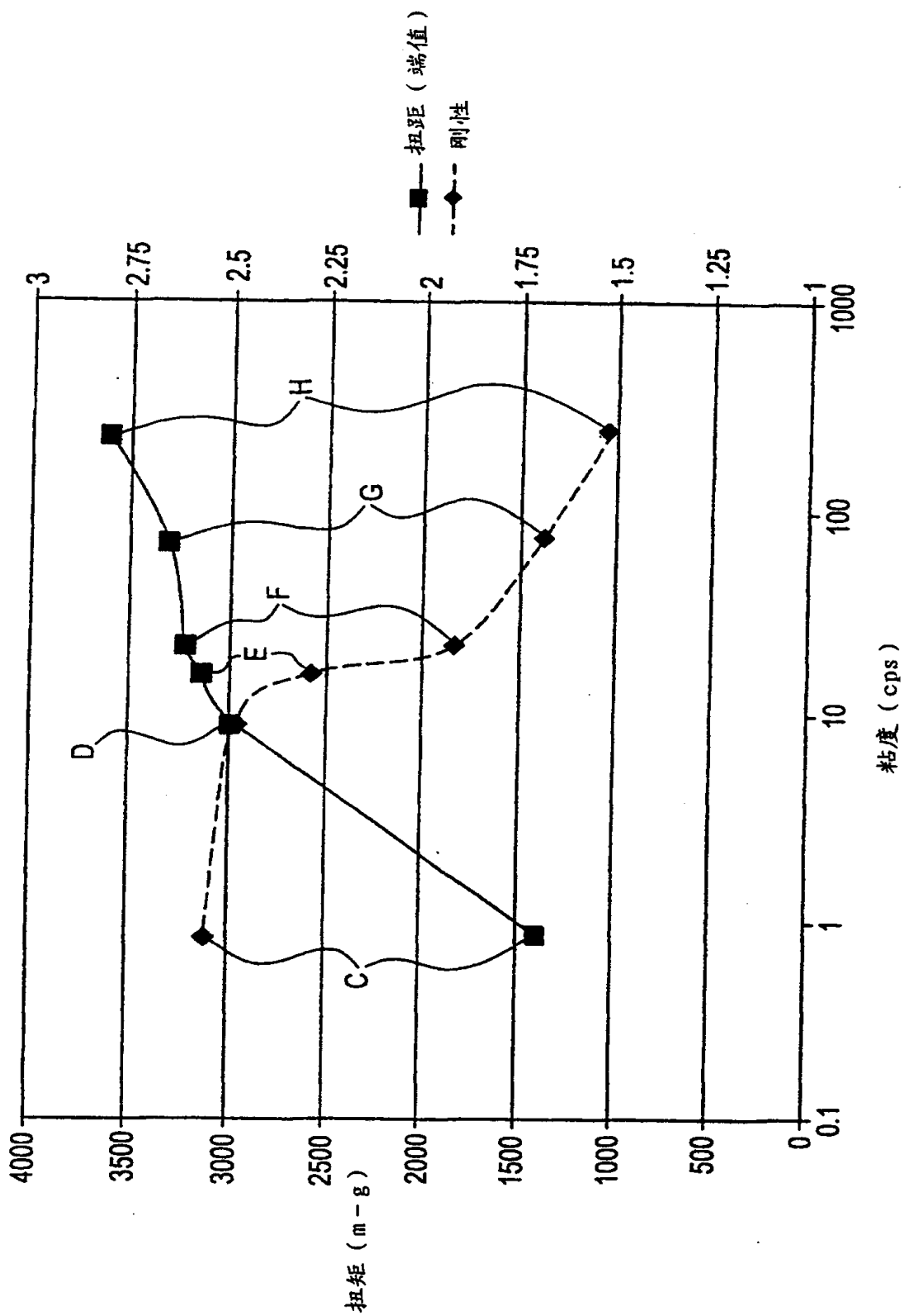


图 2

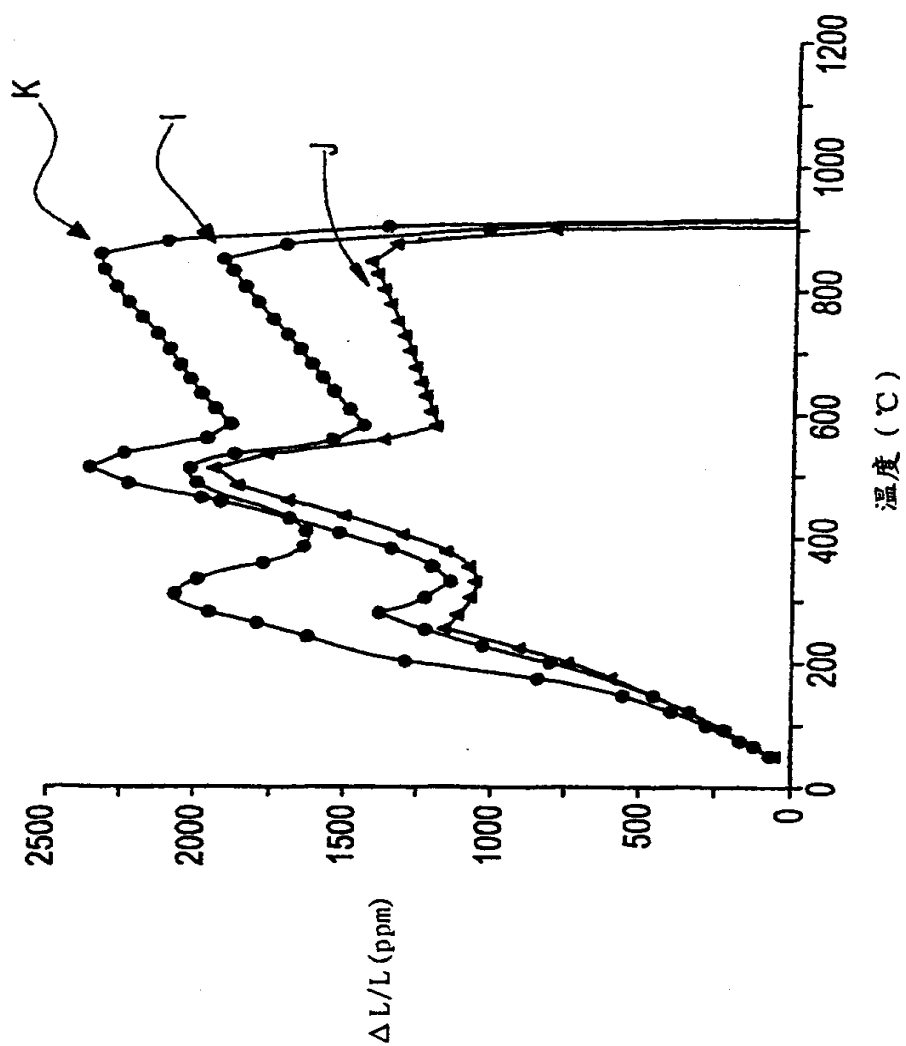


图 3