

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年4月17日 (17.04.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/044497 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/622 (2006.01) B28B 3/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069029
- (22) 国際出願日: 2007年9月28日 (28.09.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-274194 2006年10月5日 (05.10.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富田 崇弘 (TOMITA, Takahiro) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: CERAMIC PUG AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: セラミックス坏土、及び、その利用

(57) Abstract: A pug which is for forming an oxide ceramic as a ceramic material and has the property of being friendly to the global environment in a molding/baking step. The pug for oxide ceramic formation comprises an oxide ceramic-forming material, a lamellar composite hydroxide, a pore former, and water, the amount of the pore former and the sum of the pore former and an organic binder being 3-50 parts by mass and 5-55 parts by mass, respectively, per 100 parts by mass of the sum of the oxide ceramic-forming material and the lamellar composite hydroxide. Also provided is a use of the pug.

(57) 要約: 成形焼成工程において、地球環境に優しい特質を備えたセラミックス材料としての酸化物セラミックス成形用坏土であって、酸化物セラミックス形成材料と、層状複水酸化物と造孔材と水を含み、造孔材が酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対して外配で3質量部以上50質量部以下、かつ、造孔材と有機バインダとの合計が、同じく外配で、5質量部以上55質量部以下の量含む酸化物セラミックス成形用坏土、及びその利用。



WO 2008/044497 A1

明 細 書

セラミックス坯土、及び、その利用

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックス坯土、及びその利用、特に、同セラミックス坯土を成形して得られるセラミックス成形体、同セラミックス成形体を用いて製造されるセラミックス構造体、及びこれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、排気ガスの浄化や触媒の担体、浄水などの濾過用基材として使用されるセラミックス構造体の製造に際して、不可避的に使用される有機バインダの使用量を抑え、一方、用途に応じて、所望とする気孔率を達成するに十分な造孔材の量の使用を可能とし、全体としては、使用される有機材料量を抑制し、その結果として、仮焼時や焼成時に発生するCO₂や有害ガスの量を低減することによって環境汚染、地球温暖化を防止又は抑制することが可能であるとともに、従来は焼成時において、クラック発生等の危険度が増すことなどから、採用されてこなかった低減された水分量よりなり、かつ、高流動性を有するセラミックス坯土を使用して、クラック等の欠陥の少ない、高強度なハニカム構造体を得ることが可能なセラミックス坯土、及び同セラミックス坯土から成形されるセラミックス成形体、及び同セラミックス成形体を焼成することにより得られる高強度なセラミックス構造体、並びにこれらの効率的な製造方法に関する。

背景技術

[0002] セラミックス製品の成形は、一般に、ろくろ成形、押出成形、射出成形、プレス成形、シート成形等の手法が用いられるが、セラミックス原料粉末のみでは、これらの成形に必要な流動性・保形性等が得られないため、水、有機バインダ等を添加して、セラミックス成形原料としたのち、成形されている。例えば、押出成形においては、セラミックス原料、水、有機バインダ等を混練し、成形性を向上させた成形原料(坯土)を押出成形し、乾燥し、焼成するセラミックス構造体の製造方法が開示されている(例えば、特許文献1参照)。

[0003] セラミックスの成形性は、成形体に流動性や保形性を付与する有機バインダや界面活性剤の添加量が多くなるほど、向上する。例えば、押出成形においては、近年

需要が増加している、DPF用の大型の構造体や、浄水装置に使用されるセル構造の複雑な構造体を成形するためには、小型あるいは単純構造のセラミックス構造体を製造する場合よりも、成形性の良好な練土(坯土)が必要となり、結果としてより多くの有機バインダや界面活性剤を添加せざるを得ないのが現状である。

[0004] しかしながら、有機バインダの添加量が多いと、焼成時に有機バインダは焼失するため、成形時に有機バインダが占有していた空間が欠陥となって構造体としての機械的強度が低下するという問題があった。また、大型の構造体においては、焼成時に有機バインダが燃焼する際、燃焼熱により構造体内部の方が高温となり、構造体の内外温度差による熱応力のために、クラック等の欠陥を発生させ、構造体としての機械的強度を低下させるだけでなく、歩留まりを大幅に低下させるという問題があった。さらに、焼成時に、有機バインダの燃焼によってCO₂や有害ガスが発生して大気に放出され、大気汚染や地球温暖化等の環境面で問題となっていた。界面活性剤についても、やはり、有機物である以上、バインダと基本的には同じ問題を潜在的に有していることは事実である。

[0005] 一方、最終製品である焼成後の構造体、特に、DPF用の大型の構造体や、浄水装置に使用されるセル構造の複雑な構造体において、所望とする気孔率を確保するには、原料中に、通常の使用される構造体に比較して、大量の造孔材を使用する必要があり、結果として、混練により得られる坯土の流動性確保の観点から、有機バインダや界面活性剤、さらには、水分を増量する必要があった。しかし、流動性確保のため、添加する水分量を増加させると、後次の工程である乾燥工程において、乾燥時間が増加したり、また、成形品の大きさが従来品に比較して、余りに大き過ぎると、乾燥中に水分の偏りが生じて結果として乾燥中に一部に微細なひび割れが生じたりして、最終製品でのクラック発生を招来するなどの弊害を生じたりすることがあり、好ましくない。加えて、混練により得られる坯土中に造孔材を多く含む場合には、脱バインダを目的として、成形して得られた成形体を仮焼する際に、同時に造孔材などの他の有機物も取り除かれ、得られる仮焼体の強度が低くなりやすいという問題もある。

[0006] 一方、陶磁器原料としての粘土(蛙目粘土等)は、上述のような有機バインダが含ま

れなくとも成形が可能な可塑性を有している。これが可塑性を発現する要因として、粒子が細かく、形状が扁平又は針状で、水に対して水素結合を生じること等が挙げられる(非特許文献1参照)。そのような特徴を有する化合物を、従来の有機バインダのように、セラミックス原料粉末に添加することで、セラミックス原料坯土に可塑性を付与することが試みられている(非特許文献2、3参照)。

[0007] しかし、上述の非特許文献1～3に開示された、ベントナイト、スメクタイト等の可塑性を有する粘土鉱物は、天然に産出されるものについては不純物が多く、いずれは枯渇することが懸念され、合成品や天然に産出されたものの精製物では、有機バインダに比べて高価である等の問題があった。

特許文献1:特許第3227039号公報

非特許文献1:粘土ハンドブック第2版(技報堂出版、1987)

非特許文献2:人工粘土(人工粘土研究会10周年記念誌)

非特許文献3:The Use of Montmorillonites as Extrusion Aids for Alumina, Ceram. Engi. Sci. Proc. 12 [1-2] pp. 33-48 (1991)

発明の開示

[0008] 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、セラミックス構造体の製造に用いる際に、成形時において要求される流動性、保形性の確保、仮焼後の仮焼体の強度保持等に加え、焼成時にCO₂や有害ガスの発生を防止又は低減することによって環境汚染、地球温暖化を防止又は抑制することが可能であるとともに、クラック等の欠陥が少なく、高強度で、かつ、所望とする気孔率を有するセラミックス構造体を得ることが可能なセラミックス坯土、同セラミックス坯土より成形されるセラミックス成形体、及びセラミックス成形体の焼成により得られる高強度のセラミックス構造体、特に大型で高強度のセラミックス構造体、並びにこれらの効率的な製造方法を提供することを目的とする。

[0009] 上記目的を達成するため、本発明によって、以下のセラミックス坯土、セラミックス成形体、高強度なセラミックス構造体及びこれらの効率的な製造方法が提供される。

[0010] [1]酸化物セラミックス形成材料と、層状複水酸化物と造孔材と水を含む酸化物セラミックス成形用坯土であって、造孔材が酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化

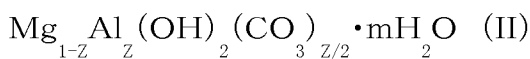
物との合計100質量部に対して外配で3質量部以上50質量部以下、かつ、造孔材と有機バインダとの合計が、同じく外配で、5質量部以上55質量部以下の量含む酸化物セラミックス成形用坯土であって、上記層状複水酸化物は、下式(I)：



(式(I)中、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} は、それぞれ2価のカチオン、3価のカチオン、またはアニオンを示し、 n はアニオンの価数を示し、かつ、 $1 \leq n \leq 3$ であり、 x は、2価のカチオン(M^{2+})と3価のカチオン(M^{3+})との合計における3価のカチオン(M^{3+})との合計における3価のカチオンの組成割合を示すとともに、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ の範囲の値を示し、 y は、水のモル数を示す。)で表される層状複水酸化物であり、薄板押出圧力が20MPa以下であることを特徴とする酸化物セラミックス成形用坯土。

- [0011] [2]酸化物セラミックス成形用坯土の一軸圧縮試験において、真ひずみ0.2における真応力が、少なくとも10kPaである[1]に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。
- [0012] [3]酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対して、上記層状複水酸化物の質量が0.5～50質量部を占める[1]又は[2]に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。
- [0013] [4]酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部中において、上記層状複水酸化物の質量が1～18質量部を占める[1]～[3]の何れか1に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。
- [0014] [5]更に少なくとも分散剤、可塑剤、界面活性剤の何れか1種を含み、その合計含有量が酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対して外配で、0.2質量部未満である[1]～[4]の何れか1に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。

- [0015] [6]前記層状複水酸化物が、下記式(II)：

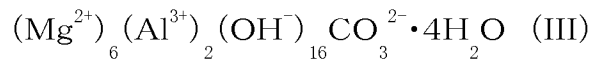


(上記式(II)中、 z は、MgとAlとの合計におけるAlの組成割合を示すとともに、 $0.1 \leq z \leq 0.4$ の範囲の値を示し、 m は、ハイドロタルサイト中における水のモル数を示す。)

で表されるハイドロタルサイトである[1]～[5]の何れか1項に記載の酸化物セラミック

ス成形用坯土。

[0016] [7]前記層状複水酸化物が、下記式(III)：



で表されるハイドロタルサイトである[1]～[6]の何れか1に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。

[0017] [8][1]～[7]の何れか1に記載の酸化物セラミックス成形用坯土を押出成形して得られる酸化物セラミックス成形体。

[0018] [9]該成形体が、押出成形によりハニカム体形状に成形されたものである[8]に記載の酸化物セラミックス成形体。

[0019] [10][8]又は[9]に記載の酸化物セラミックス成形体を焼成して得られる酸化物セラミックス構造体。

[0020] [11]セラミックス形成材料を含有する成形原料を混練して酸化物セラミックス成形用坯土を得る酸化物セラミックス坯土の製造方法であって、

前記セラミックス形成材料として、酸化物セラミックス形成材料と、層状複水酸化物と両者の合計質量部が100となるような量で用意する工程と、

造孔材を用意したセラミックス形成材料100質量部に対して外配で3質量部以上50質量部以下、かつ、造孔材と有機バインダとの合計が、同じく外配で、5質量部以上55質量部以下となる量で用意する工程を含み、

上記層状複水酸化物として、下式(I)：



(式(I)中、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} は、それぞれ2価のカチオン、3価のカチオン、またはアニオンを示し、 n はアニオンの価数を示し、かつ、 $1 \leq n \leq 3$ であり、 x は、2価のカチオン(M^{2+})と3価のカチオン(M^{3+})との合計における3価のカチオン(M^{3+})との合計における3価のカチオンの組成割合を示すとともに、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ の範囲の値を示し、 y は、水のモル数を示す。)で表される層状複水酸化物を用いるものである、薄板押出圧力が20MPa以下の酸化物セラミックス成形用坯土の製造方法。

[0021] [12]得られる酸化物セラミックス成形用坯土が、一軸圧縮試験により、真ひずみ0.2を与えるのに必要な真応力について試験するとき、真応力が少なくとも10kPaである

[11]に記載の酸化物セラミックス成形用坏土の製造方法。

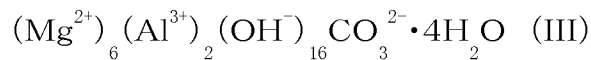
[0022] [13]前記層状複水酸化物を、前記セラミックス形成材料中の含有量が、0.5～50質量部となるように準備する工程を含む[11]又は[12]に記載の酸化物セラミックス成形用坏土の製造方法。

[0023] [14]前記層状複水酸化物として、下記式(II)：



(上記式(II)中、zは、MgとAlとの合計におけるAlの組成割合を示すととも、 $0.1 \leq z \leq 0.4$ の範囲の値を示し、mは、ハイドロタルサイト中における水のモル数を示す。)で表されるハイドロタルサイトを用いる[11]～[13]の何れか1に記載の酸化物セラミックス成形用坏土の製造方法。

[0024] [15]前記層状複水酸化物として、下記式(III)：



で表されるハイドロタルサイトを用いる[11]～[14]の何れか1に記載の酸化物セラミックス成形用坏土の製造方法。

[0025] [16][11]～[15]の何れか1に記載の方法によって得られた酸化物セラミックス成形用坏土を、さらに成形してセラミックス成形体を得るセラミックス成形体の製造方法。

[0026] [17]前記セラミックス成形用坏土をハニカム形状に成形して、ハニカム成形体を得る[16]に記載のセラミックス成形体の製造方法。

[0027] [18][15]～[17]に記載の方法によって得られた前記セラミックス成形体を、さらに焼成してセラミックス構造体を得るセラミックス構造体の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明を実施するための最良の形態を具体的に説明する。

本発明のセラミック坏土は、通常製品の場合に比較して多くの造孔材を含むにも拘わらず、成形原料を混練により得られるセラミックス坏土の水分量を極力最小限に制御しつつ、成形時、特に押出成形時に要求される流動性が確保できるという性質を有するものである。このように相反する要求を満たしたうえで、かつ、優れた流動性を具備する酸化物セラミックス成形用坏土を調製するには、少なくとも、造孔材として、酸化物セラミックス形成材料と、層状複水酸化物との合計100質量部に対して、外配

で、3質量部以上50質量部以下、かつ、造孔材と有機バインダとの合計が、同じく外配で、5質量部以上55質量部以下となる量を加えると共に、上記層状複水酸化物として、下式(I)：



(式(I)中、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} は、それぞれ2価のカチオン、3価のカチオン、またはアニオンを示し、 n はアニオンの価数を示し、かつ、 $1 \leq n \leq 3$ であり、 x は、2価のカチオン(M^{2+})と3価のカチオン(M^{3+})との合計における3価のカチオン(M^{3+})との合計における3価のカチオンの組成割合を示すとともに、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ の範囲の値を示し、 y は、水のモル数を示す。)で表される層状複水酸化物を使用することが必須である。なお、ここで、本発明のセラミック坯土の調製に使用するセラミック形成材料を始めとして、バインダをはじめとする各種原料のうち、粉体(固体)のものの使用量は、受け入れ時の質量に基づき表示することとする。

[0029] 本発明においては、酸化物セラミックス成形用坯土の調製用原料としては、それぞれ所定量のセラミックス酸化物形成材料、層状複水酸化物、有機バインダ、造孔材、分散媒としての水に加え、用途などに応じて、分散剤等を使用することができる。

[0030] 酸化物セラミックス成形用坯土(しばしば、単にセラミックス坯土と称することがある)がセラミックス構造体の製造に用いられる場合、セラミックス坯土中のセラミックス形成材料は、セラミックス坯土がセラミックス成形体に成形され、セラミックス成形体の焼成後、セラミックス構造体を構成することになるものである。酸化物セラミックス形成材料としては、例えば、それ自体が酸化物であるアルミナ、ムライト、ジルコニア、チタニア(酸化チタン)や、複合酸化物である、アルミニウムチタネート、コーディエライト等を挙げることができる。また、酸化物セラミックス形成材料としては、焼成により、目的とするコーディエライトを生成する材料であるタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、マグネシア等の混合物は、勿論、マグネシウム、アルミニウム及びシリコン等の混合物や、さらには、マグネシウム、アルミニウム等の水酸化物又は炭酸塩等を挙げることができる。

[0031] 酸化物セラミックス形成材料の平均粒径は、 $0.1 \sim 50 \mu m$ が好ましく、 $1 \sim 40 \mu m$ がさらに好ましい。また、酸化物セラミックス形成材料の比表面積は、 $0.05 \sim 50 m^2$

／gが好ましく、 $0.05\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。具体的には、焼成によりコーディエライトを得る場合には、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカの平均粒径と比表面積は、下記表1のようであることが好ましい。

[0032] [表1]

セラミックス形成材料	平均粒径 [μm]	比表面積 [m^2/g]
タルク	5～40	0.5～15
カオリン	1～15	3～40
アルミナ	1～15	0.05～22
水酸化アルミニウム	0.1～10	1～50
シリカ	2～50	0.5～10

[0033] 酸化物セラミックス形成材料の使用量は、通常、酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計が100質量部となるように使用する。通常、酸化物セラミックス形成材料の使用量は、酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部中に、50～99.5質量部含むことが好ましい。50質量部未満であっても問題はないが、得られるセラミックス構造体の組成が、所望のものになりにくかったり、コスト面で問題となったりすることがあり、また、99.5質量部を超えると、成形することが困難になることがある。

[0034] 有機バインダは、成形原料を混練して調製されるセラミックス坯土の流動性、成形性を向上させるために、必要に応じて用いられるものである。また、セラミックス構造体の製造に用いられる場合、その形状を保持する保形剤としての機能を果たすために、必要に応じて用いられるものである。一方、有機バインダは、焼成時に CO_2 や有害ガスの発生による環境汚染、地球温暖化を促進したり、成形時に有機バインダが占有していた空間が欠陥となる、あるいは、セラミックス構造体にクラック等の欠陥を発生させ、セラミックス構造体の強度が低下させたりするという問題があり、その成形原料中の含有量は必要最小限に抑える必要がある。

[0035] このことから、本発明においては、有機バインダの使用量は、外配で、セラミックス形成材料及び層状複水酸化物の合計100質量部に対して、5質量部以下とすることが好ましく、3質量部以下とすることがさらに好ましい。なお、仮焼時や焼成時に発生する炭酸ガス等による環境問題や、成形時における流動性の確保の観点からは、造孔材との合計使用量が、外配で、セラミックス形成材料及び層状複水酸化物の合計10

0質量部に対して、外配で、5質量部以上55質量部以下とすることが必要である。

[0036] このような有機バインダとしては、例えば、有機高分子を挙げることができる。具体的には、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。有機バインダは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0037] 本発明においては、有機バインダを用いる場合であっても、上述のように、有機バインダの含有割合を、セラミックス形成材料及び層状複水酸化物の合計100質量部に対して、5質量部以下に抑えることによって、セラミックス構造体の製造に用いられる場合、焼成時にCO₂や有害ガスの発生による環境汚染、地球温暖化を促進したり、成形時に有機バインダが占有していた空間が欠陥となる、あるいは、セラミックス構造体にクラック等の欠陥が発生し、セラミックス構造体の強度が低下したりするという問題の解消を図っているが、それによって、セラミックス坯土の可塑性、成形性が低下するのを補填するため、成形原料として、セラミックス化機能及び成形性付与機能を併有する、層状複水酸化物をさらに含有したものをを用いている。

[0038] かくして、本発明によれば、セラミックス構造体の製造に用いられる場合、有機バインダ、界面活性剤等の焼成時にCO₂や有害ガスの発生する原料の使用量を低減させることができるので、環境汚染、地球温暖化の抑制・防止に貢献できると共に、貴重な化石原料を使用して製造されるこれらの原料の節約にも大きく貢献することができ、また、製品の製造面から見れば、クラック等の欠陥の少ない、高強度でかつ所望とする気孔率を有するセラミックス構造体を得ることが可能なセラミックス坯土、同セラミックス坯土より成形されるセラミックス成形体、及びセラミックス成形体の焼成により得られる高強度のセラミックス構造体、特に大型で高強度のセラミックス構造体、並びにこれらの効率的な製造方法を提供できるという効果を発揮することが大いに期待される。

[0039] 本発明において、層状複水酸化物とは、下記式(I)：



(式(I)中、M²⁺、M³⁺、Aⁿ⁻は、それぞれ2価のカチオン、3価のカチオン、またはアニ

オンを示し、 n はアニオンの価数を示し、かつ、 $1 \leq n \leq 3$ であり、 x は、2価のカチオン (M^{2+})と3価のカチオン (M^{3+})との合計における3価のカチオン (M^{3+})との合計における3価のカチオンの組成割合を示すとともに、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ の範囲の値を示し、 y は、水のモル数を示す。)で示されるものを意味する。

- [0040] 上述の2価のカチオンとしては、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、等の2価の金属イオンを挙げることができ、また、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることもできる。上述の3価のカチオンとしては、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 等の3価の金属イオンを挙げることができ、また、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることもできる。上述のアニオンとしては、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 PO_4^{3-} 等を挙げることができ、また、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることもできる。
- [0041] 本発明に用いられる層状複水酸化物は、セラミックス形成材料との合計100質量部中、0.5～50質量部含有されることが好ましく、1～30質量部含まれることがさらに好ましく、1～18質量部含まれることがさらに好ましい。0.5質量部未満であると、十分な成形性が発現しないことがあり、50質量部を超えても問題はないが、得られるセラミックス構造体の組成が、所望の組成となりにくくなることがある。また、本発明に用いられる層状複水酸化物を含むセラミックス坯土は、薄板押出圧力が20MPa以下、好ましくは、15MPa以下である。
- [0042] ここで、薄板押出圧力とは、JIS K7199に準拠した装置を用いて、試験したときの坯土に係る圧力をいい、流動性の指標である。具体的方法については、後述する。
- [0043] 本発明に用いられる層状複水酸化物としては、セラミックス形成材料の種類に応じて、適当な組成の層状複水酸化物を用いることができる。例えば、セラミックス形成材料として、コーディエライト形成材料を用いる場合には、2価のカチオンとして Mg^{2+} 、3価のカチオンとして Al^{3+} を含む層状複水酸化物を用いることができる。アニオンについては層状複水酸化物の合成条件やセラミックスの製造条件に応じて適当なアニオンを選択することができるが、成形性の観点から CO_3^{2-} であることが好ましい。なお、本発明に用いられる層状複水酸化物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

[0044] 本発明に用いられる層状複水酸化物としては、下記式(II):



(上記式(II)中、zは、MgとAlとの合計におけるAlの組成割合を示すととも、 $0.1 \leq z \leq 0.4$ の範囲の値を示し、mは、ハイドロタルサイト中における水のモル数を示す。)

で表されるハイドロタルサイトが、成形性が良好であることから好ましい。

[0045] さらに、本発明に用いられる層状複水酸化物としては、下記式(III):



で表されるハイドロタルサイトが、入手のしやすさという観点から好ましい。

[0046] 本発明における、酸化物セラミックス成形用坯土には、造孔材が必須の成分として含まれる。このような造孔材は、気孔の鑄型となるもので、所望の形状、大きさ、分布の気孔を、セラミックス構造体(ハニカム構造体)に形成し、気孔率を増大させ、高気孔率の多孔質セラミックス構造体(ハニカム構造体)を得ることができる。このような造孔材としては、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、又は発泡樹脂(アクリロニトリル系プラスチックバルーン)、吸水性樹脂等を挙げることができる。これらは気孔を形成する代わりに自身は焼失するため、中でも、 CO_2 や有害ガスの発生が少ないこと及びクラックの発生を抑制する観点から、発泡樹脂が好ましい。

[0047] なお、造孔材の使用量は、酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対して外配で3質量部以上50質量部以下であり、好ましくは、4.5質量部以上40質量部以下、かつ、有機バインダとの合計使用量は、同じく外配で、5質量部以上55質量部以下、好ましくは、6質量部以上45質量部以下である。なお、造孔材の使用量が外配で10質量部を越える場合には、換言すれば、焼成成形体、特に焼成セラミックス構造体(ハニカム構造体)の気孔率としてほぼ60%前後とするには、層状複水酸化物の量は、層状複水酸化物の種類によっても異なり、また、同時に使用する分散媒である水の使用量によっても異なるが、少なくとも2質量部以上、好ましくは、5質量部以上、より好ましくは、10質量部以上である。

[0048] 分散媒としての水を含有させる割合は、用いる成形原料によって異なるため一義的

に決定することは困難であるが、上述の薄板押出圧力が20MPa以下となるように水の量を調整することが好ましい。通常は、酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対して外配で10質量部以上30質量部未満である。使用量が10質量部未満では、薄板押出圧力が20MPa以下とはならず、成形操作上に問題を生じ、30質量部を越えると薄板押出圧力が著しく低下するだけでなく、保形性が著しく損なわれることがあり、好ましくない。酸化物セラミックス成形用坯土の一軸圧縮試験において、真ひずみ0.2を与えるのに必要な真応力は、押出成形品の保形性の観点から、少なくとも、10kPa以上が好ましく、20kPa以上がさらに好ましい。

[0049] 上述の成形原料を混練する方法としては特に制限はなく、例えば、ニーダー、真空土練機等を用いる方法を挙げることができる。

[0050] 本発明におけるセラミックス成形体の形状としては特に制限はなく、例えば、シート形状、チューブ形状、レンコン形状、ハニカム形状等を挙げることができる。中でも、ハニカム形状の場合は、ハニカム形状の隔壁によって二つの端面間を貫通して複数のセルが形成されたハニカム成形体として好適に用いられる。ハニカム成形体をDPF等のフィルタ用途に用いる場合は、セルの端部が二つの端面部分で互い違いに目封止されていることが好ましい。セラミックス成形体の全体形状としては特に制限はなく、ハニカム成形体の場合、例えば、円筒状、四角柱状、三角柱状等を挙げることができる。又はハニカム成形体のセル形状(セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状)についても特に制限はなく、例えば、四角形、六角形、三角形等を挙げることができる。

[0051] 本発明のセラミックス成形体を作製する方法としては、特に制限はなく、ろくろ成形、押出成形、射出成形、プレス成形、シート成形等の従来公知の成形法を用いることができる。中でも、上述のように調製したセラミックス坯土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法等を好適例として挙げることができる。乾燥の方法も特に制限はなく、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等の従来公知の乾燥法を用いることができる。中でも、成形体全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥と、マイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥方法が好ましい。

- [0052] 上述のようにして得られたセラミックス成形体を仮焼(脱脂)することによって仮焼体としてもよい。仮焼とは、成形体中の有機物(バインダ、造孔材、界面活性剤等の分散剤等)を燃焼させて除去する操作を意味する。一般に、有機バインダの燃焼温度は100~300°C程度、造孔材の燃焼温度200~800°C程度であるので、仮焼温度は200~1000°C程度とすればよい。仮焼時間としては特に制限はないが、通常は、1~10時間程度である。仮焼の雰囲気は、セラミックス形成材料の種類によって、適宜選択され、大気雰囲気、酸素雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空雰囲気等を挙げることができる。
- [0053] 本発明のセラミックス構造体は、上述のセラミックス成形体、或いは、仮焼体を焼成(本焼成とも言う)することによって得られるものである。本焼成とは、仮焼体中の成形原料を焼結させるか、あるいは、焼成時に反応を伴って焼結させて、所定の生成物(結晶相)を得るとともに強度を確保するための操作を意味する。焼成条件(温度・時間)は、成形原料の種類により異なるため、その種類に応じて適当な条件を選択すればよい。本発明においては、例えば、コーゼライト形成材料を用いた場合には、セラミックス成形体を、1300~1500°Cで焼成することが好ましい。1350~1450°Cで焼成することがさらに好ましい。1350°C未満であると、目的の結晶相(例えば、コーゼライト)が得られないことがあり、1500°C未満を超えると、融解してしまうことがある。また、焼成の雰囲気は、セラミックス形成材料の種類によって、適宜選択され、大気雰囲気、酸素雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空雰囲気等を挙げることができる。
- [0054] アルミニウムチタネート形成材料を用いた場合には、セラミックス成形体を、1300~1800°Cで焼成することが好ましい。1400~1700°Cで焼成することがさらに好ましい。1300°C未満であると、目的の結晶相(例えば、アルミニウムチタネート)が得られないことがあり、また、1800°Cを超えると、融解して所望とする形状を有する構造体を得られないことがある。
- [0055] 本発明のセラミックス構造体は、上述の方法によって得られるものであり、欠陥やクラックの少ない、高強度なセラミックス(例えば、コーディエライト)を主成分とする構造体である。コーディエライトの好適な組成としては、例えば、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ を

挙げることができる。また、アルミニウムチタネートの好適な組成としては、例えば、 Al_2TiO_5 を、アルミナの好適な組成としては Al_2O_3 を、ムライトの好適な組成としては $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を、ジルコニアの好適な組成としては ZrO_2 を挙げることができる。

実施例

[0056] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0057] (評価方法)

先ず、実施例についての具体的に説明に先立ち、本願実施例中で使用する各種の試験法について述べることとする。

[0058] 薄板押出圧力の測定

JIS K7199に準拠した装置において、一定体積流量で坏土を押出すときの坏土にかかる圧力の測定をする。なお、このときのシリンダ内径は $\phi 25\text{mm}$ 、スリットダイ断面形状 $0.3 \times 2.5\text{mm}$ のものを使用する。酸化物セラミックス成形用坏土をシリンダに充填し、ピストンを $1\text{mm}/\text{min.}$ の速さで押し、スリットダイ出口から薄板を押出成形する。このときのピストン先端に取り付けた圧力センサの値を、薄板押出圧力とする。なお、この方法によりハニカム構造体の一部(リブ)の成形性をモード化でき、流動性の評価ができる。薄板押出圧力が低いほど坏土の流動性がよいことを意味し、このことは、ハニカム構造体が成形しやすいということを意味する。換言すれば、高流動性であることを意味する。

[0059] 一軸圧縮試験

JIS A1216に準拠した試験片および装置を用いて、真ひずみが0.2における真応力を測定する。これにより坏土の外力に対する硬さ、すなわち、保形性が評価でき、この値が大きいほど成形体の保形性が良好であることになる。

[0060] 酸化物セラミックス成形用坏土の品質評価

酸化物セラミックス成形用坏土の品質は、押出成形により成形したニカム成形体に関して、成形不良、口金つまり、つぶれの3項目について検査し、その結果により評価した。成形不良は、坏土の流動性が乏しいことを意味し、酸化物セラミックス成形用坏土の流動性が乏しいと、ハニカム成形体を押出成形した場合に、成形体のリブ

又は外壁にササクレが発生する。従って、成形体のリブ又は外壁でのササクレの発生の有無、その発生を程度を検査することによって評価し、口金つまりは、成形体に押出し方向に連続に発生している切れの有無を検査することによって評価し、つぶれは、目視での同成形体におけるセルつぶれの存在の有無の検査と、同成形体の一方の端面から押出し方向に光を照射し、それを他方の端面から観察し、セルつぶれにより光が透過しないセルの存在有無を検査することによって評価した。

[0061] 乾燥・焼成時の品質評価

酸化物セラミックス成形用坯土を成形することによって得られるハニカム成形体を乾燥および焼成する際に、乾燥切れ(乾燥後に、本来連続であるべきリブ／セルが不連続になっていること)、焼成切れ(焼成後に、本来連続であるべきリブ／セルが不連続になっていること)及び焼成溶け(焼成後に、本来あるべき形状が損なわれていること)の発生程度により評価した。これらはそれぞれ、それぞれ乾燥体と焼成体についての目視による外観上の切れの存在の有無の確認、及び、乾燥体と焼成体の一方の端面から押出し方向に光を照射し、それを他方の端面から観察し製品内部の切れを確認することによって評価した。

[0062] 製品(セラミックス構造体)の品質評価

酸化物セラミックス成形用坯土を成形することによって得られる成形体を乾燥および焼成して得られたセラミックス構造体が、多孔質であることと高強度であることの指標として、気孔率(%)とA軸圧縮強度(MPa)を測定した。気孔率はアルキメデス法により測定し、A軸圧縮強度の測定方法は、JASO M 505-87に準拠し、セル壁圧12mil、セルピッチ200CPSIのハニカム構造体についてA軸方向の長さが25.4mm、これと直角方向の直径が25.4mmの円柱形の試験片をハニカム構造体からくりぬき、オートグラフを用いてA軸方向への圧縮試験により測定する。

[0063] (層状複水酸化物の選択)

以下の実施例においては、表2に示した諸性質を有する層状複水酸化物(種類:1~39)から選択して用いた。

[0064] [表2]

層状複水 酸化物種類	平均粒径 (μm)	篩残渣量 (%)	不純物量 (%)	比表面積 (m^2/g)	見掛け比重 (g/cm^3)	$\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 比	層間イオン種	M^{2+}	M^{3+}
1	0.6	0.01	0.3	18	0.32	3/1	CO_3^{2-}	Mg^{2+}	Al^{3+}
2	0.6	0.01	0.4	17	0.3	5/1	CO_3^{2-}	Mg^{2+}	Al^{3+}
3	0.6	0.01	0.3	18	0.28	2.25/1	CO_3^{2-}	Mg^{2+}	Al^{3+}
4	0.6	0.01	0.5	17	0.3	2/1	CO_3^{2-}	Mg^{2+}	Al^{3+}
5	0.6	0.01	0.5	17	0.3	1.8/1	CO_3^{2-}	Mg^{2+}	Al^{3+}
6	0.6	0.01	0.4	18	0.27	3/1	Cl^-	Mg^{2+}	Al^{3+}
7	0.6	0.01	0.5	17	0.29	3/1	NO_3^-	Mg^{2+}	Al^{3+}
8	0.6	0.01	0.4	16	0.3	3/1	CH_3COO^-	Mg^{2+}	Al^{3+}
9	0.1	0.01	0.8	12	0.41	2/1	CO_3^{2-}	Ca^{2+}	Al^{3+}
10	0.2	0.01	0.9	8	0.59	2/1	CO_3^{2-}	Sr^{2+}	Al^{3+}
11	0.1	0.01	0.8	9	0.51	2/1	CO_3^{2-}	Zn^{2+}	Al^{3+}
12	0.1	0.01	0.7	10	0.36	2/1	CO_3^{2-}	Mg^{2+}	Fe^{3+}

[0065] (実施例1)

実施例1においては、表3のバッチNo. 1に示すような量の酸化物セラミックス(コーゼライト)形成材料としてのカオリン、タルク、アルミナ、水酸化アルミニウム及びシリカを使用した。なお、参考までにこれらの原料の粒径の平均粒径(μm)も括弧内に併せ示した。先ず、上記のセラミックス形成材料に、表2において種類1として示した性質を有する層状複水酸化物としてのハイドロタルサイトを表4に示す量で添加、混合しこれに、表4に示した量の、造孔材としての発泡樹脂、バインダとしてのメチルセルロース、及び分散剤としてのラウリン酸カリウムを、セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対し、それぞれ外配で、表4に示す量を添加して、成形材料とし、これに所定量の水を加え、混練することによってセラミックス坯土を得た。次いで、得られたセラミックス坯土を成形してハニカム成形体を得、更に、得られたハニカム成形体を焼成してハニカム構造体を得た。なお、表3には、他の実施例、比較例において使用したセラミック成形材料の構成(原料の粒径の平均粒径も含む)を、表4には、セラミック成形材料と層状複水酸化物とのそれぞれの使用量に加え、造孔材として使用した発泡樹脂の量、バインダとして使用したメチルセルロースの量、分散剤として使用したラウリン酸カリウムの量、及び分散媒として使用した水の量を、それぞれ外配の質量部で示す。

[0066] この坯土の薄板押出圧力は9MPaであり、一軸圧縮試験における真ひずみ0.2における真応力は、21kPaであった。これを押出成形機にてハニカム形状に成形したところ、口金のつまりや成形不良を発生させることなく、ハニカム成形体を成形することができた。得られたハニカム成形体をマイクロ波及び熱風にて乾燥させ、1420°Cで7時間、大気雰囲気中で焼成した。得られたハニカム構造体には、乾燥切れや焼成切れの発生は認められなかった。また、得られたハニカム構造体の結晶相をX線回折により同定したところ、コーゼライトが主相であった。ハニカム構造体の気孔率は50%であり、A軸圧縮強度は6MPaであった。得られたセラミックス坯土、ハニカム成形体及びハニカム構造体の特性は、他の実施例、比較例の評価結果と共に表5に示す。なお、表5中における記号◎、○、△、×は、成形不良、口金つまり、つぶれ、乾燥切れ、焼成切れ、焼成溶けについて、それぞれ次のような基準により評価した

評価結果を示す。

[0067] (成形不良)

◎:成形状態極めて良好、○:外壁に一部ササクレが観察されるも良好、△:内部のリブと外壁両方にササクレが観察され良好ではないが許容できるレベル、×:内部のリブと外壁両方にササクレが観察され許容できないレベル。

(口金つまり)

◎:口金つまりなし、○:1リブだけ口金つまり発生、△:複数リブに口金つまり発生も許容できる、×:複数リブに口金つまり発生し許容できない。

(つぶれ)

◎:成形時のセルつぶれなく、乾燥後のセル形状が口金スリット形状と相似形、△:成形時にセルつぶれが発生しており、乾燥後のセル形状が口金スリット形状と相似形ではないが、成形体の一方の端面から押し出し方向に光を照射し、それを他方の端面から観察した場合に、セルつぶれにより光が透過しないセルが存在しない、×:成形時にセルつぶれが発生しており、乾燥後のセル形状が口金スリット形状と相似形ではなく、成形体の一方の端面から押し出し方向に光を照射し、それを他方の端面から観察した場合に、セルつぶれにより光が透過しないセルが存在する。

[0068] (乾燥切れ)

◎:乾燥切れなし、○:端面から1cm未満の表層のみが軽微に切れており乾燥後の端面切断で切れ部を容易に切り落とすことができる、△端面から内部にかけて1cm以上切れているが乾燥後の端面切断で切れ部を切り落とすことができる、×端面から内部にかけて1cm以上切れており乾燥後の端面切断で切れ部を切り落とすことができない。

(焼成切れ)

◎:焼成切れなし、×:焼成切れあり。

(焼成溶け)

◎:寸法収縮が10%以内で、外観形状が乾燥体の相似形、△:寸法収縮が10%以上で、外観形状が乾燥体の相似形、×:寸法収縮が10%以上で、外観形状が乾燥体の相似形から崩れている。

[0069] (実施例2～25、比較例1～4)

表3に示す配合組成からなるバッチNo. 2～25及び31～34の成形原料を使用し、更に、表4に示したように、それぞれの量からなるセラミックス坯土を調製した。即ち、表4には、セラミック成形材料と層状複水酸化物との使用量のそれぞれの使用量に加え、造孔材として使用した発泡樹脂の量、バインダとして使用したメチルセルロースの量、及び分散剤として使用したラウリン酸カリウムの量を、それぞれセラミック成形材料と層状複水酸化物と合計100質量部に対する外配で示す。得られた成形材料に表4に示した所定量の水を加え、セラミックス坯土を得た。上記のこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2～25、及び比較例1～4に係るセラミックス坯土、ハニカム成形体及びハニカム構造体を得た。かくして得られたセラミックス坯土、ハニカム成形体及びハニカム構造体の各特性の評価結果は表5にそれぞれ示す。

[0070] (実施例26～30)

これらの実施例においては、セラミックス形成材料として、それぞれ表3にバッチNo. 26～30に示した量のカオリン、アルミナ、及び酸化チタンを使用したこと、表4に示した種類の層状複水酸化物を、上記のセラミックス形成材料との合計量が100質量部となるように、それぞれ5質量部添加、混合しセラミック坯土を得、これに造孔材として発泡樹脂、バインダとしてのメチルセルロース、分散剤としてラウリン酸カリウムを、セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対して、外配でそれぞれ表4に示す量で添加したこと、分散媒としての水は、同じく外配で、表4に示す量を使用したこと、及びハニカム構造体を1500°Cで4時間、大気雰囲気中で焼成したこと以外は実施例1と同様にした。かくして、得られたセラミックス坯土、ハニカム成形体及びハニカム構造体についての各種特性の評価結果は、表5に示す。

[0071] [表3]

バッチ No.	セラミックス形成材料					
	タルク	カオリン	アルミナ	水酸化アルミ ニウム	シリカ	酸化チタン
1	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
2	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
3	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
4	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
5	37 (25 μm)	18.5 (5 μm)	13.5 (5 μm)	15 (5 μm)	14 (30 μm)	0
6	25 (25 μm)	20 (5 μm)	12.5 (5 μm)	12.5 (5 μm)	20 (30 μm)	0
7	25 (25 μm)	20 (5 μm)	12.5 (5 μm)	12.5 (5 μm)	20 (30 μm)	0
8	23 (25 μm)	18 (5 μm)	13 (5 μm)	13 (5 μm)	22 (30 μm)	0
9	19 (25 μm)	18 (5 μm)	12 (5 μm)	12 (5 μm)	24 (30 μm)	0
10	15 (25 μm)	18 (5 μm)	12 (5 μm)	12 (5 μm)	26 (30 μm)	0
11	12 (25 μm)	18 (5 μm)	12 (5 μm)	12 (5 μm)	28 (30 μm)	0
12	0	13 (5 μm)	4 (5 μm)	4 (5 μm)	39 (30 μm)	0
13	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
14	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
15	33 (25 μm)	19 (5 μm)	14 (5 μm)	14 (5 μm)	16 (30 μm)	0
16	34 (25 μm)	19 (5 μm)	14 (5 μm)	14 (5 μm)	15 (30 μm)	0
17	34 (25 μm)	19 (5 μm)	14 (5 μm)	14 (5 μm)	15 (30 μm)	0
18	34 (25 μm)	19 (5 μm)	14 (5 μm)	14 (5 μm)	15 (30 μm)	0
19	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
20	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
21	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
22	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
23	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
24	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
25	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
26	0	8 (3 μm)	47 (2 μm)	0	0	40 (0.2 μm)
27	0	8 (3 μm)	47 (2 μm)	0	0	40 (0.2 μm)
28	0	8 (3 μm)	47 (2 μm)	0	0	40 (0.2 μm)
29	0	8 (3 μm)	47 (2 μm)	0	0	40 (0.2 μm)
30	0	8 (3 μm)	47 (2 μm)	0	0	40 (0.2 μm)
31	35 (25 μm)	20 (5 μm)	14 (5 μm)	15.5 (5 μm)	15.5 (30 μm)	0
32	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
33	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0
34	34 (25 μm)	19 (5 μm)	13 (5 μm)	15 (5 μm)	15 (30 μm)	0

[0072] [表4]

バッチ No.	セラミックス 形成材料	層状複水 酸化物種類	同左添 加量	発泡樹脂	バインダ	界面活 性剤	水
1	96	1	4	9	3	0.1	20
2	96	1	4	4.5	3	0.1	22
3	96	1	4	13.5	3	0.1	17
4	96	1	4	18	3	0.1	15
5	98	1	2	9	3	0.1	21
6	94	1	10	9	3	0.1	19
7	90	1	10	18	3	0.1	18
8	88	1	12	18	3	0.1	18
9	85	1	15	18	3	0.1	18
10	82	1	18	18	3	0.1	17
11	80	1	20	18	3	0.1	17
12	60	1	40	18	3	0.1	14
13	96	1	4	9	3	0.05	24
14	96	1	4	9	3	0.15	20
15	96	2	4	9	3	0.1	20
16	96	3	4	9	3	0.1	21
17	96	4	4	9	3	0.1	21
18	96	5	4	9	3	0.1	22
19	96	6	4	9	3	0.1	21
20	96	7	4	9	3	0.1	21
21	96	8	4	9	3	0.1	22
22	96	9	4	9	3	0.1	21
23	96	10	4	9	3	0.1	21
24	96	11	4	9	3	0.1	21
25	96	12	4	9	3	0.1	22
26	95	1	5	9	3	0.1	19
27	95	9	5	9	3	0.1	20
28	95	10	5	9	3	0.1	20
29	95	11	5	9	3	0.1	20
30	95	12	5	9	3	0.1	20
31	100	—	0	9	3	0.1	23
32	96	1	4	52	3	0.1	15
33	96	1	4	1	3	0.1	28
34	96	1	4	9	3	0.1	11

[0073] [表5]

	バッチ No.	薄板押出 圧力 (MPa)	20%歪に要する 圧力 (MPa)	成形 不良	口金 つまり	つぶ れ	乾燥切 れ	焼成切れ	焼成溶け	気孔率 (%)	A軸圧縮強度 (MPa)
実施例1	1	8	21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	59	6
実施例2	2	7	18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	51	10
実施例3	3	10	23	○	◎	◎	◎	◎	◎	62	4
実施例4	4	12	24	○	○	◎	◎	◎	◎	66	3
実施例5	5	10	23	○	◎	◎	◎	◎	◎	60	5
実施例6	6	6	24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	59	5
実施例7	7	11	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	65	3
実施例8	8	11	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	65	3
実施例9	9	10	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	65	3
実施例10	10	10	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	66	3
実施例11	11	10	22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	66	3
実施例12	12	8	21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	63	4
実施例13	13	10	23	△	◎	◎	◎	◎	◎	58	6
実施例14	14	7	19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	59	5
実施例15	15	9	22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	58	6
実施例16	16	10	22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	59	5
実施例17	17	9	21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	58	6
実施例18	18	10	21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	58	6
実施例19	19	10	22	○	◎	◎	◎	◎	◎	58	5
実施例20	20	11	23	○	◎	◎	◎	◎	◎	59	5
実施例21	21	10	23	○	◎	◎	◎	◎	◎	59	5
実施例22	22	11	23	○	◎	◎	◎	◎	◎	58	6
実施例23	23	11	22	○	◎	◎	◎	◎	◎	57	7
実施例24	24	10	22	○	◎	◎	◎	◎	◎	58	6
実施例25	25	11	22	○	◎	◎	◎	◎	◎	57	7
実施例26	26	9	21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	57	8
実施例27	27	10	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	56	9
実施例28	28	11	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	57	8
実施例29	29	11	22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	57	9
実施例30	30	10	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	56	9
比較例1	31	13	42	×	×	乾燥以降に供するものが得られず	◎	◎	◎	—	—
比較例2	32	11	24	△	△	△	○	×	◎	68	1
比較例3	33	8	21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	38	20
比較例4	34	17	38	×	×	乾燥以降に供するものが得られず	◎	◎	◎	—	—

[0074] 何れの実施例においても、気孔率も51%~66%と高く、ハニカム成形体の特性は、何れも優れていた。中でも、造孔材である発泡樹脂をセラミックス形成材料と層状複

水酸化物との合計100質量部に対して、外配で18質量部使用して調製したセラミックス坯土を用いた実施例4(バッチNo. 4)、実施例7(バッチNo. 7)、及び実施例8(バッチNo. 8)は、気孔率が65%~66%と高いが、これらの実施例間においては、層状複水酸化物の量が20質量部と多めの量を使用したことから、薄板押出圧力が10MPaと低くなったと考えられる実施例8が、総ての評価項目で優れた特性を示している。また、実施例4と実施例7とでは、層状複水酸化物の量が多いほうが薄板押出圧力は小さく、優れた特性を示している。一方、造孔材である発泡樹脂をセラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対して、外配で9質量部使用して調製したセラミックス坯土を用いた実施例間では、実施例14~18において、何れも優れた特性を示した。しかし、分散剤である界面活性剤の使用量が0.05質量部と少ない実施例13においては、製品として、受容できる範囲内ではあるが、成形不良が認められた。この原因は、分散剤不足による粒子の凝集やすべりの悪さが原因と考えられる。なお、乾燥切れの点で他の実施例よりも若干劣る性能を示した実施例12、成形性の点で十分な性能を示さなかった実施例13について、粉末X線回折を行い、同回折により得られたセラミックス構造体の組成(結晶相)を調査したところ、コーディライト以外の不純物(スピネルなど)を含むものとなっており、実施例12よりも実施例13のほうがその量は多かった。

[0075] セラミックス形成材料として、いわゆるアルミニウムチタネート形成材料の1種である、カオリン、アルミナ、及び酸化チタンから成る混合物を使用した実施例26~30においても、セラミックス形成材料としていわゆるコーディライト形成材料の1種である、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、及びシリカを用いた他の実施例と同等の特性を示した。一方、比較例について考察すると、層状複水酸化物を使用していない比較例1においては、成形が出来るようなセラミックス坯土は得られず、また、最も多くの実施例で使用されている造孔材と同様に外配で9質量部添加した比較例4でも、分散媒である水の量が13質量部と少ないため、薄板押出圧力が21MPaと高く、セラミックス坯土の流動性に乏しいため、成形体が得られなかった。勿論、造孔材の量を52質量部使用した比較例2では、成形特性において、著しく劣り、焼成による乾燥切れや焼成溶けは認められないものの、実用に供し得るような焼成体であるハ

ニカム構造体は得られなかった。また、造孔材の量が外配で1質量部しか添加していない比較例3では、分散媒である水の使用量が28質量部と多かったため、薄板押出圧力においては8MPaと本願の実施例と比較しても低い数値を示しており、本発明の要件を満たすものの、気孔率で38%と劣り、本願で要求される水準にはほど遠かった。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明に係るセラミックス坯土、酸化物セラミックス成形体、特に、ハニカム成形体及びハニカム構造体は、その用途において、化学、電力、鉄鋼、産業廃棄物処理等の種々の分野において、環境汚染、地球温暖化を防止する対策として有効な、各種装置、機器等の部材として、好適に用いられる。なお、本発明に係るセラミックス坯土、及びそれから得られる酸化物セラミックス成形体、特にハニカム成形体は、焼成に際しても、使用する水分量が少ないことから乾燥に要する燃料などの節減ができ、また、所望とする高い気孔率を有する構造体が得られると言う優れた性能を有するにも拘わらず、有機バインダの使用量も少なくできることから、仮焼により環境中に放出される炭酸ガスなどの排出量を低減できるという効果を発揮する。従って、産業上の利用可能性は、高いことは明らかである。

請求の範囲

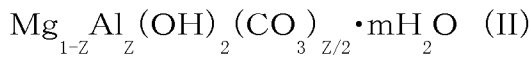
- [1] 酸化物セラミックス形成材料と、層状複水酸化物と造孔材と水を含む酸化物セラミックス成形用坯土であって、造孔材を酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対して外配で3質量部以上50質量部以下、かつ、造孔材と有機バインダとの合計が、同じく外配で、5質量部以上55質量部以下の量含む酸化物セラミックス成形用坯土であって、上記層状複水酸化物は、下式(I)：



(式(I)中、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} は、それぞれ2価のカチオン、3価のカチオン、またはアニオンを示し、 n はアニオンの価数を示し、かつ、 $1 \leq n \leq 3$ であり、 x は、2価のカチオン(M^{2+})と3価のカチオン(M^{3+})との合計における3価のカチオン(M^{3+})との合計における3価のカチオンの組成割合を示すとともに、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ の範囲の値を示し、 y は、水のモル数を示す。)

で表される層状複水酸化物であり、薄板押出圧力が20MPa以下であることを特徴とする酸化物セラミックス成形用坯土。

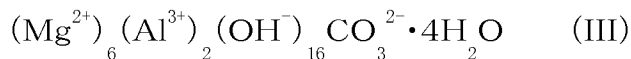
- [2] 酸化物セラミックス成形用坯土の一軸圧縮試験において、真ひずみ0.2における真応力が、少なくとも10kPaである請求項1に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。
- [3] 酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部中において、上記層状複水酸化物の質量が0.5～50質量部を占める請求項1または2に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。
- [4] 酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部中において、上記層状複水酸化物の質量が1～18質量部を占める請求項1～3の何れか1項に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。
- [5] 更に少なくとも分散剤、界面活性剤の何れか1種を含み、その合計含有量が酸化物セラミックス形成材料と層状複水酸化物との合計100質量部に対して、外配で、0.2質量部未満である請求項1～4の何れか1項に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。
- [6] 前記層状複水酸化物が、下記式(II)：



(上記式(II)中、zは、MgとAlとの合計におけるAlの組成割合を示すととも、 $0.1 \leq z \leq 0.4$ の範囲の値を示し、mは、ハイドロタルサイト中における水のモル数を示す。)

で表されるハイドロタルサイトである請求項1～5の何れか1項に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。

[7] 前記層状複水酸化物が、下記式(III)：



で表されるハイドロタルサイトである請求項1～6の何れか1項に記載の酸化物セラミックス成形用坯土。

[8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の酸化物セラミックス成形用坯土を押出成形して得られる酸化物セラミックス成形体。

[9] 該成形体が、押出成形によりハニカム形状に成形されたものである請求項8に記載の酸化物セラミックス成形体。

[10] 請求項8又は9に記載の酸化物セラミックス成形体を焼成して得られる酸化物セラミックス構造体。

[11] セラミックス形成材料を含有する成形原料を混練して酸化物セラミックス成形用坯土を得るセラミックス坯土の製造方法であって、

前記セラミックス形成材料として、酸化物セラミックス形成材料と、層状複水酸化物とを、両者の合計質量部が100となるような量で用意する工程と、

造孔材を用意したセラミックス形成材料100質量部に対して外配で3質量部以上50質量部以下、かつ、造孔材と有機バインダとの合計が、同じく外配で、5質量部以上55質量部以下となる量で用意する工程を含み、

上記層状複水酸化物として、下式(I)：



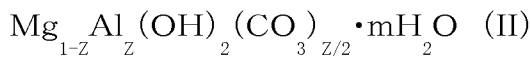
(式(I)中、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} は、それぞれ2価のカチオン、3価のカチオン、またはアニオンを示し、nはアニオンの価数を示し、かつ、 $1 \leq n \leq 3$ であり、xは、2価のカチオン(M^{2+})と3価のカチオン(M^{3+})との合計における3価のカチオン(M^{3+})との合計におけ

る3価のカチオンの組成割合を示すとともに、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ の範囲の値を示し、yは、水のモル数を示す。)で表される層状複水酸化物を用いるものである、薄板押出圧力が20MPa以下の酸化物セラミックス成形用坏土の製造方法。

[12] 得られる酸化物セラミックス成形用坏土が、一軸圧縮試験により、真ひずみ0.2を与えるのに必要な真応力について試験するとき、真応力が少なくとも10kPaである請求項11に記載の酸化物セラミックス成形用坏土の製造方法。

[13] 前記層状複水酸化物を、前記セラミックス形成材料中の含有量が、0.5～50質量部となるように準備する工程を含む請求項11又は12に記載の酸化物セラミックス成形用坏土の製造方法。

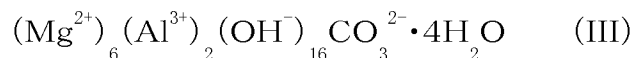
[14] 前記層状複水酸化物として、下記式(II):



(上記式(II)中、zは、MgとAlとの合計におけるAlの組成割合を示すとともに、 $0.1 \leq z \leq 0.4$ の範囲の値を示し、mは、ハイドロタルサイト中における水のモル数を示す。)

で表されるハイドロタルサイトを用いる請求項11～13の何れか1項に記載の酸化物セラミックス成形用坏土の製造方法。

[15] 前記層状複水酸化物として、下記式(III):



で表されるハイドロタルサイトを用いる請求項11～14の何れか1項に記載の酸化物セラミックス成形用坏土の製造方法。

[16] 請求項11～15のいずれか1項に記載の方法によって得られた酸化物セラミックス成形用坏土を、さらに成形してセラミックス成形体を得るセラミックス成形体の製造方法。

[17] 前記セラミックス成形用坏土をハニカム形状に成形して、ハニカム成形体を得る請求項16に記載のセラミックス成形体の製造方法。

[18] 請求項15～17の何れか1項に記載の方法によって得られた前記セラミックス成形体を、さらに焼成してセラミックス構造体を得るセラミックス構造体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/069029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/622(2006.01) i, B28B3/20(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B35/622, B28B3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/095302 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 13 October, 2005 (13.10.05), Par. Nos. [0027], [0034], [0040], [0041], [0044], [0046], [0049] to [0056]; tables 2 to 4 & US 2005/0221974 A1 & US 2006/0035778 A1 & EP 1736457 A1 & CN 1956936 A	1-18
Y	JP 2002-201082 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), Par. No. [0023]; table 2 & US 2003/0134084 A1 & EP 1277714 A1	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 December, 2007 (18.12.07)	Date of mailing of the international search report 08 January, 2008 (08.01.08)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/622(2006.01)i, B28B3/20(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/622, B28B3/20											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
Y	WO 2005/095302 A1 (日本碍子株式会社) 2005. 10. 13, [0027]、 [0034]、[0040]、[0041]、[0044]、[0046]、 [0049] ~ [0056]、表2~4 & US 2005/0221974 A1 & US 2006/0035778 A1 & EP 1736457 A1 & CN 1956936 A	1-18									
Y	JP 2002-201082 A (日本碍子株式会社) 2002. 07. 16, 【0023】、 表2 & US 2003/0134084 A1 & EP 1277714 A1	1-18									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 18. 12. 2007		国際調査報告の発送日 08. 01. 2008									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 武石 卓	4T 3767								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3465								