

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-37117

(P2010-37117A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/632 (2006.01)	C O 4 B 35/00 1 O 8	4 G O 3 O
B 2 8 B 3/20 (2006.01)	B 2 8 B 3/20 K	4 G O 5 4
C O 4 B 35/622 (2006.01)	C O 4 B 35/00 F	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-199155 (P2008-199155)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年8月1日(2008.8.1)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	新延 信吾
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
			越化学工業株式会社合成技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック押出成形体用組成物及びセラミック押出成形体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 押出成形性を損なうことなく、成形速度が速く、かつ乾燥亀裂もないセラミック押出成形体を与えるセラミック押出成形体用組成物及びセラミック押出成形体の製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミック材料、水溶性セルロースエーテル、スチレンスルホン酸塩及び水を含むことを特徴とするセラミック押出成形体用組成物を混練し、押出成形後、乾燥及び焼成する。前記水溶性セルロースエーテルは、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースから選ばれ、前記セラミック押出成形体用組成物はセラミック材料100質量部に対し、水溶性セルロースエーテル1～15質量部、スチレンスルホン酸塩1～15質量部、水10～50質量部を含有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

セラミック材料、水溶性セルロースエーテル、スチレンスルホン酸塩及び水を含むことを特徴とするセラミック押出成形体用組成物。

【請求項 2】

前記セラミック材料が、コージェライトセラミック、炭化ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウムから選ばれる請求項 1 記載のセラミック押出成形体用組成物。

【請求項 3】

前記水溶性セルロースエーテルが、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースから選ばれる請求項 1 又は 2 記載のセラミック押出成形体用組成物。

10

【請求項 4】

セラミック材料 100 質量部に対し、水溶性セルロースエーテル 1 ~ 15 質量部、スチレンスルホン酸塩 1 ~ 15 質量部、水 10 ~ 50 質量部を含有する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のセラミック押出成形体用組成物。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のセラミック押出成形体用組成物を混練し、押出成形後、乾燥及び焼成することの特徴とするセラミック押出成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、セラミック押出成形体用組成物及びセラミック押出成形体の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

セラミック材料に、有機バインダー、界面活性剤、潤滑剤、可塑剤等の成形助剤を混合、混練して得たセラミック坯土を所望形状口金を通過させることにより、シート状、棒状、中空管状、角柱状、中空角柱状、ハニカム構造状にするセラミックの押出成形が行われている。特に、セラミックハニカムの押出成形体は、自動車及び産業用の排ガス浄化触媒担体、フィルター、熱交換体等として利用されている。そして、近年の排ガス規制の強化への対応を目的として、浄化性能、圧力損失の低減、熱交換効率の向上のためハニカム構造体の隔壁の薄壁化が進んでいる。

30

【0003】

従来、セラミック押出成形体用組成物において、優れた可塑性と保水性並びに熱ゲル化特性から有機バインダーとしてセルロースエーテル等が専ら用いられてきた。

【0004】

しかし、これらのセルロースエーテルは、押出成形時にダイス部との摩擦力が強くなり、その抵抗のため押出温度が上がり、押出成形用組成物中のセルロースエーテルが熱可逆ゲル化して、可塑剤の流動性が悪くなるため成形圧力が上がり、セラミックの押出成形体を押出成形ダイスから早く押出せないという欠点があった。このため、一般に熱ゲル化性を示さない有機バインダーを添加した押出成形では、吐出温度を高めると有機バインダーが発現する粘性が下がり、成形速度を速めることができるが、熱可逆ゲル化性のセルロースエーテルを有機バインダーとするセラミック押出成形体では、成形速度を高めることが困難という問題があった。

40

【0005】

これらの欠点を克服すべく、押出成形性を改善する目的で、特開平 11 - 58335 号公報（特許文献 1）や特開 2002 - 293645 号公報（特許文献 2）のごとく様々な有機添加剤を用いる検討が行われてきたが、十分満足するものにならなかった。

【0006】

50

【特許文献 1】特開平 1 1 - 5 8 3 3 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 2 9 3 6 4 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、押出成形性を損なうことなく、成形速度が速く、かつ乾燥亀裂もないセラミック押出成形体を与えるセラミック押出成形体用組成物及びセラミック押出成形体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記従来技術の課題を解決するために鋭意検討した結果、セラミック材料、水溶性セルロースエーテル、スチレンスルホン酸塩を含むセラミック押出成形体用組成物を用いることにより、高温で押出成形可能であり、押出成形速度を速めることができることを知見し、本発明を成すに至ったものである。

【 0 0 0 9 】

従って、本発明は、以下のセラミック押出成形体用組成物及びセラミック押出成形体の製造方法を提供する。

請求項 1 :

セラミック材料、水溶性セルロースエーテル、スチレンスルホン酸塩及び水を含むことを特徴とするセラミック押出成形体用組成物。

請求項 2 :

前記セラミック材料が、コーゼライトセラミック、炭化ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウムから選ばれる請求項 1 記載のセラミック押出成形体用組成物。

請求項 3 :

前記水溶性セルロースエーテルが、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースから選ばれる請求項 1 又は 2 記載のセラミック押出成形体用組成物。

請求項 4 :

セラミック材料 1 0 0 質量部に対し、水溶性セルロースエーテル 1 ~ 1 5 質量部、スチレンスルホン酸塩 1 ~ 1 5 質量部、水 1 0 ~ 5 0 質量部を含有する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のセラミック押出成形体用組成物。

請求項 5 :

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のセラミック押出成形体用組成物を混練し、押出成形後、乾燥及び焼成することを特徴とするセラミック押出成形体の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明のセラミック押出成形体用組成物は、押出成形時における成形可能な上限温度を高くすることができ、単位時間あたりの生産性を向上させることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

本発明のセラミック押出成形体用組成物に用いられるセラミック材料としては、アルミナセラミック、コーゼライトセラミック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、金属ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウム等が挙げられ、コーゼライトセラミック、炭化ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸アルミニウムが好ましい。

【 0 0 1 2 】

水溶性セルロースエーテルとしては、熱可逆ゲル化性の水溶性セルロースエーテルのアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースが好ましく、具体的には、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロ

10

20

30

40

50

キシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース等が使用される。

【0013】

水溶性セルロースエーテルの粘度は、20 における2質量%水溶液粘度で、好ましくは100~300000mPa・s、特に好ましくは40000~100000mPa・sである。

【0014】

置換度としては、メチルセルロースの場合には、メトキシ基25~35質量%が好ましい。

ヒドロキシエチルセルロースの場合には、ヒドロキシエトキシ基25~65質量%が好ましい。

ヒドロキシプロピルメチルセルロースの場合、メトキシ基20~35質量%であって、ヒドロキシプロポキシ基1~20質量%が好ましい。

ヒドロキシエチルメチルセルロースの場合、メトキシ基20~35質量%であって、ヒドロキシエトキシ基1~20質量%が好ましい。

ヒドロキシエチルエチルセルロースの場合、エトキシ基10~50質量%であって、ヒドロキシエトキシ基1~50質量%が好ましい。

【0015】

更に、水溶性セルロースエーテルの添加量は、セラミック成形後の乾燥で成形体に亀裂が入らず、その後の焼結過程での脱バインダー量が多くなり、焼成時の収縮で割れが入らないことが好ましいことから、セラミック材料100質量部に対して、好ましくは1~15質量部、特に3~7質量部が好ましい。

【0016】

次に、スチレンスルホン酸塩としては、パラスチレンスルホン酸カリウム、パラスチレンスルホン酸ナトリウム、オルトスチレンスルホン酸カリウム、オルトスチレンスルホン酸ナトリウム、メタスチレンスルホン酸カリウム、メタスチレンスルホン酸ナトリウムが挙げられるが、特にパラスチレンスルホン酸カリウムが水溶性セルロースエーテル水溶液の熱ゲル化する温度を高めることができる点で好ましい。なお、パラスチレンスルホン酸カリウムの製法としては、特に限定しないが、プロモエチルベンゼンスルホン酸の脱臭化水素化反応を用いて製造されるのが一般的である。

【0017】

スチレンスルホン酸塩の添加量は、セラミック材料100質量部に対して、好ましくは1~15質量部、特に1~5質量部が好ましい。

【0018】

一方、水の添加量は、セラミック材料100質量部に対して、好ましくは10~50質量部、特に15~35質量部が好ましい。

【0019】

本発明のセラミック押出成形体用組成物は、上記成分の他に、必要に応じて可塑剤、有機系の造孔剤を添加することができる。可塑剤としては、グリセリンやグリセリンの誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル類やポリプロピレンとポリエチレン乃至はポリブタジエンとの共重合体及びこれらの誘導体類が挙げられる。また、セラミック自体を軽量化乃至は多孔体にすべく添加される有機系の造孔剤等を添加することもできる。造孔剤の添加量は、セラミック材料100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部、特に1~10質量部が造孔の効果を必要な程度発揮する量として好ましい。

【0020】

また、従来、水溶性セルロースエーテルに併用されていたボパール、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド等の合成水溶性高分子、グアーガム等の天然水溶性高分子、ウエランガム等の微生物発酵多糖類等も添加することができる。

【0021】

本発明のセラミック押出成形体の製造方法は、最初にセラミックス材料と水溶性セルロ

10

20

30

40

50

ースエーテルを乾式混合し、更に水及びその他の成分を加え、湿式混合を行う。こうして調製されたセラミック押出成形体用組成物を混練機にて混練し、セラミックス押出成形体用混練物を得る。この場合、混練物の温度は、好ましくは $0 \sim 30$ 、特に $15 \sim 25$ が好ましい。その後、このセラミックス押出成形体用混練物を真空押出機にて所望の形状に押し出し、成形体を得ることができる。この際の成形体の温度は、好ましくは $0 \sim 95$ 、特に $20 \sim 80$ である。得られた成形体を均一乾燥（電子レンジ等による誘導加熱乾燥）及び不均一乾燥（通風乾燥）にて乾燥して、亀裂の有無を確認する。均一乾燥では、押出成形体を $20 \sim 30$ mm程度の長さにカットし、電子レンジにて 100 W、 1 分間処理する度に押出成形体を上下ひっくり返す作業を 6 回行い、亀裂発生有無を確認することができる。一方、不均一乾燥は、押出成形体を $20 \sim 30$ mm程度の長さにカットし、一方向からの熱風による乾燥機内（例えば、 80 ）で押出成形体を 1 時間乾燥した後、亀裂発生有無を確認する。

10

【実施例】

【0022】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0023】

[実施例1～20]

表1, 2に示す水以外の材料をヘンシェル型ミキサーにて3分間混合し、所定量の水を加えた後、 $4 \times 3 / 4$ インチ小型3本ロールミル（井上製作所（株）製）にて水冷により混練物温度 $15 \sim 25$ となるようにして、5回ロールを通過させて混練し、スクリー径 20 mmの小型真空押出成形機にて外径 20.5 mm、ピッチ 2.5 mm、壁厚 0.5 mmのハニカム押出成形を押し出圧 $5 \sim 10$ MPa、好ましくは 7 MPaで行い、各押出成形圧力での成形体温度を測定した。

20

成形物は 50 mm長さにカットして、電子レンジにて 100 W、 1 分処理後毎に押出成形体を上下ひっくり返す作業を6回行った後に熱風による 80 乾燥機内で押出成形体を 1 時間乾燥した後、亀裂発生有無を確認した。

乾燥後の亀裂の有無を観察して表1に記載した。乾燥品を焼結炉に入れ、 500 で3時間保持して脱バインダーを実施してからアルミナについては 1650 にて3時間保持、炭化ケイ素については、アルゴン等不活性雰囲気下において 2100 で3時間保持、その他の材料についてはマグネシアのサヤに乾燥品を入れ、 1400 にて3時間保持して焼結した。焼結品中の亀裂の状態を「あり」、「なし」で評価して表1, 2に記載した。

30

【0024】

(1) セラミック材料

アルミナセラミック：AL - 160、昭和軽金属（株）製

コーゼライトセラミック：AF - 2、丸ス釉薬（資）製

炭化ケイ素：GP - 1000、信濃電気精錬（株）製

チタン酸バリウム：YT - 51、共立窯業原料（株）製

チタン酸ジルコン酸鉛：PE - 60A、富士チタン工業（株）製

チタン酸アルミニウム：レコジットA、オーセラ（株）製

40

【0025】

(2) 水溶性セルロースエーテル

〔1〕ヒドロキシプロピルメチルセルロース

（メトキシシル基 = 29 質量%、ヒドロキシプロポキシシル基 = 9 質量%、 20 、 2 質量%
水溶液粘度： 4000 mPa・s、BL型粘度計No. 3ローター、 12 rpmで測定）

〔2〕ヒドロキシプロピルメチルセルロース

（メトキシシル基 = 28 質量%、ヒドロキシプロポキシシル基 = 6 質量%、 20 、 2 質量%
水溶液粘度： 4000 mPa・s、BL型粘度計No. 3ローター、 12 rpmで測定）

〔3〕ヒドロキシプロピルメチルセルロース

50

(メトキシシル基 = 29 質量%、ヒドロキシプロポキシシル基 = 9 質量%、20 、2 質量%
水溶液粘度：10000 mPa・s、BL 型粘度計 No. 4 ローター、30 rpm で測定
)

〔4〕ヒドロキシプロピルメチルセルロース

(メトキシシル基 = 28 質量%、ヒドロキシプロポキシシル基 = 6 質量%、20 、2 質量%
水溶液粘度：15000 mPa・s、BL 型粘度計 No. 4 ローター、30 rpm で測定
)

〔5〕ヒドロキシプロピルメチルセルロース

(メトキシシル基 = 29 質量%、ヒドロキシプロポキシシル基 = 9 質量%、20 、2 質量%
水溶液粘度：30000 mPa・s、BL 型粘度計 No. 4 ローター、12 rpm で測定
)

10

〔6〕ヒドロキシプロピルメチルセルロース

(メトキシシル基 = 28 質量%、ヒドロキシプロポキシシル基 = 6 質量%、20 、2 質量%
水溶液粘度：75000 mPa・s、BL 型粘度計 No. 4 ローター、6 rpm で測定)

〔7〕ヒドロキシプロピルメチルセルロース

(メトキシシル基 = 23 質量%、ヒドロキシプロポキシシル基 = 7 質量%、20 、1 質量%
水溶液粘度：100000 mPa・s、BL 型粘度計 No. 4 ローター、3 rpm で測定
)

〔8〕メチルセルロース

(メトキシシル基 = 30 質量%、20 、2 質量% 水溶液粘度：8000 mPa・s、BL
型粘度計 No. 4 ローター、30 rpm で測定)

20

〔9〕ヒドロキシエチルセルロース

(ヒドロキシエチル基 = 54 質量%、20 、2 質量% 水溶液粘度：10000 mPa・
s、BL 型粘度計 No. 4 ローター、30 rpm で測定)

【0026】

(3) スチレンスルホン酸塩

パラスチレンスルホン酸カリウム、和光純薬(株) 試薬一級

パラスチレンスルホン酸ナトリウム、和光純薬(株) 試薬一級

【0027】

【表 1】

材料(質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
アルミナセラミック								100		
コーゼライトセラミック		100	100	100	100	100				
炭化ケイ素							100			
チタン酸バリウム									100	
チタン酸ジルコン酸鉛										100
チタン酸アルミニウム	100									
水溶性セルロースエーテル	5	5	5	5	5	5	5	15	6	5
MeO基	29.0	28.0	29.0	28.0	29.0	28.0	23.0	29.0	30.5	0.0
HPO基	9.0	6.0	9.0	6.0	9.0	6.0	7.0	9.0	0.0	0.0
HEO基	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	54.0
粘度(20℃、2質量%)	4000	4000	10000	15000	30000	75000	100000	4000	8000	10000
パラスチレンスルホン酸カリウム	2	3	4	5	6	10	12	15	8	2
水	30	30	31	31	31	33	33	19	15	14
成形圧力(MPa)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
押出成形品温度(℃)	60	60	60	60	60	60	80	60	55	60
乾燥後亀裂	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
焼結後亀裂	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

10

20

(MeO:メトキシル、HPO:ヒドロキシプロポキシル、HEO:ヒドロキシエトキシル)

【0028】

【表 2】

材料(質量部)	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
アルミナセラミック								100		
コーゼライトセラミック		100	100	100	100	100				
炭化ケイ素							100			
チタン酸バリウム									100	
チタン酸ジルコン酸鉛										100
チタン酸アルミニウム	100									
水溶性セルロースエーテル	5	5	5	5	5	5	5	15	6	5
MeO基	29.0	28.0	29.0	28.0	29.0	28.0	23.0	29.0	30.5	0.0
HPO基	9.0	6.0	9.0	6.0	9.0	6.0	7.0	9.0	0.0	0.0
HEO基	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	54.0
粘度(20℃、2質量%)	4000	4000	10000	15000	30000	75000	100000	4000	8000	10000
パラスチレンスルホン酸ナトリウム	2	3	4	5	6	10	12	15	8	2
水	30	30	31	31	31	33	33	19	15	14
成形圧力(MPa)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
押出成形品温度(℃)	60	60	60	60	60	60	80	60	55	60
乾燥後亀裂	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
焼結後亀裂	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

30

40

(MeO:メトキシル、HPO:ヒドロキシプロポキシル、HEO:ヒドロキシエトキシル)

50

ル)

フロントページの続き

(72)発明者 早川 和久

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

F ターム(参考) 4G030 AA07 AA10 AA16 AA17 AA36 AA37 AA47 GA15 GA16 GA17

GA20 GA21 HA18

4G054 AA06 AA11 BD00