



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101925560 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 200880125895. 4

B01D 46/24(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 21

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/004, 843 2007. 11. 30 US

US 5269845 A, 1993. 12. 14,

US 2005/0159308 A1, 2005. 07. 21,

CN 1859962 A, 2006. 11. 08,

CN 1636668 A, 2005. 07. 13,

CN 1376185 A, 2002. 10. 23,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 07. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/013010 2008. 11. 21

审查员 夏瑞临

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/070250 EN 2009. 06. 04

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 T·J·德纳卡 C·L·密歇尔斯

P·D·特珀谢 J·F·小怀特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞 周承泽

(51) Int. Cl.

C04B 41/85(2006. 01)

F01N 3/022(2006. 01)

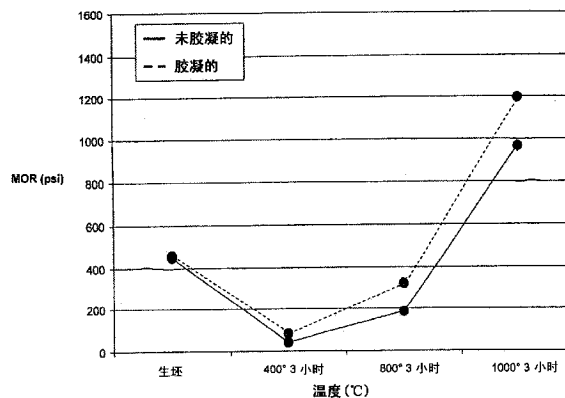
权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

用于施加在蜂窝体上的黏结剂组合物

(57) 摘要

本文揭示了用于施加在蜂窝体上作为堵塞用黏结剂组合物、分段黏结剂、或者甚至作为后施加的人造外皮或涂层的黏结剂组合物。该黏结剂组合物一般包含无机粉末批料混合物, 有机粘合剂, 液体载剂和胶凝的无机粘合剂。还揭示了其上施加有所述黏结剂组合物的蜂窝体, 及其制造方法。



1. 一种微裂纹的蜂窝体,该蜂窝体包括:
蜂窝结构,其包括由孔道壁限定的多个孔道;和
施加在该蜂窝结构上的黏结剂组合物,其中该组合物包含:
无机粉末;
有机粘合剂;
胶凝的无机粘合剂;和
液体载剂;
所述黏结剂组合物还包含胶凝剂。
2. 一种微裂纹的蜂窝体,该蜂窝体包括:
蜂窝结构,其包括由孔道壁限定的多个孔道;和
施加在该结构的外围区域上的后施加的表面涂层,其中该表面涂层由包含以下组分的组合物形成:
无机粉末;
有机粘合剂;
胶凝的无机粘合剂;和
液体载剂;
所述组合物还包含胶凝剂。
3. 一种微裂纹的蜂窝体,该蜂窝体包括:
蜂窝结构,其包括由多孔孔道壁限定的多个孔道;
其中所述多个孔道的至少一部分包括堵塞物,其中所述堵塞物由包含以下组分的黏结剂组合物形成:
无机粉末;
有机粘合剂;
胶凝的无机粘合剂;和
液体载剂;
所述黏结剂组合物还包含胶凝剂。
4. 如权利要求 3 所述的蜂窝体,其特征在于,所述多个孔道的第一部分包括在第一端处或其附近密封对应的孔道壁的堵塞物,所述多个孔道的第二部分包括在第二端处或其附近密封对应的孔道壁的堵塞物。

用于施加在蜂窝体上的黏结剂组合物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2007 年 11 月 30 日提交的题为“用于施加在蜂窝体上的黏结剂组合物 (Cement Compositions for Applying to Honeycomb Bodies)”的美国临时申请第 61/004843 号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及多孔蜂窝陶瓷及其制造方法,更具体涉及改进的黏结剂组合物以及用于将黏结剂施加在蜂窝制品上的方法。

[0004] 背景

[0005] 蜂窝制品如柴油机微粒过滤器的生产经常包括在预先形成的蜂窝体上施加陶瓷黏结剂(或者称为糊剂或密封剂)。可以施加这些黏结剂组合物从而形成堵塞物、人造外皮(或者称为后施加的外皮)、或者甚至将几个较小的蜂窝段粘结在一起制成较大的蜂窝制品。这些黏结剂组合物的一种共同组分是胶态氧化硅。胶态氧化硅的优点在于,它具有低的热膨胀,不需要加热至高温就能提供强度,而且在高温(超过 1000℃)能保持强度。因此,常规的黏结剂组合物可以由以下组分组成:一种或多种陶瓷粉末、液体载剂如水、水溶性聚合物(通常是甲基纤维素)、和无机粘合剂(通常是胶态氧化硅)。水和甲基纤维素控制糊剂的流变性质,胶态氧化硅是无机粘合剂,在通过干燥除去水并且通过热处理步骤在使用之前、在随后加工步骤(如涂覆外涂层(washcoating))过程中、或在使用过程中除去甲基纤维素之后提供强度。

[0006] 发明人认识到,关于使用胶态氧化硅的一个缺点在于非常小的氧化硅颗粒(通常小于 30 纳米)的迁移。该迁移可能在施加黏结剂的过程中发生,这时包含氧化硅颗粒的水因为毛细管作用力而被吸入多孔陶瓷蜂窝体的孔隙中,在干燥过程中随着水从黏结剂蒸发,从饱和状态变化成沿着孔隙结构形成摆动的纤维形式。这种颗粒迁移作用会产生浓度梯度,导致最终的堵塞物、人造外皮(朝向外部干燥表面的逐渐升高的氧化硅浓度)或黏结剂的不均匀性质。这些不均匀性质会导致较低的强度,原因是胶态氧化硅粘合剂的含量较低,或者可能是因为不均匀的收缩。而且,如果将黏结剂施加在由微裂的材料构成的陶瓷上,则胶态氧化硅颗粒会进入微裂纹中,可能导致所施加的糊剂附近的区域的性质发生变化。这种性质的变化通常是不利的。

[0007] 一种解决这个问题的方案是用有机材料预先填充微裂纹,以防止胶态颗粒进入裂纹中。该方案称为微裂纹钝化。虽然钝化能防止性质因为微裂纹填充而发生变化,但是该方案不能解决糊剂本身性质不均匀的问题,还会需要增加至少一个预先填充微裂纹的工艺步骤。

[0008] 包含胶态氧化硅的黏结剂组合物的另一个问题是,由于胶态悬浮液保持稳定的时间有限造成的糊剂的时间依赖性的流变性质。随着胶态悬浮液变得不稳定,颗粒粘结在一起形成较大的凝聚体/絮凝体或颗粒的网状物。通常这会导致糊剂的屈服点和粘度随时间流逝而增大,这在生产环境中是不利的。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明提供可以施加在蜂窝体上作为堵塞用黏结剂组合物、分段粘合剂或者甚至作为后施加的人造外皮或涂层的组合物。在一些实施方式中,黏结剂组合物能尽可能减小或者甚至防止该组合物所施加的蜂窝体的微裂纹填充。在其他实施方式中,黏结剂组合物可以表现出基本均匀的保持相对稳定的流变性质,基本不会随时间流逝而发生变化。在其他实施方式中,黏结剂组合物可以减少或者甚至消除粘合剂从所施加的黏结剂组合物向其所施加的蜂窝体的迁移,这种迁移可能在施加过程中以及随后所施加的黏结剂组合物的干燥过程中发生。

[0011] 在本发明的一些实施方式中,黏结剂组合物一般包含无机粉末、有机粘合剂、液体载剂和无机粘合剂。在一些实施方式中,无机粘合剂组分包含胶凝的无机粘合剂。

[0012] 在其他实施方式中,本发明提供一种蜂窝体,该蜂窝体包含一种蜂窝结构,该蜂窝结构限定多个由孔道壁限定的孔道,其中将本发明的黏结剂组合物施加在该蜂窝结构上。在一些实施方式中,蜂窝体包括施加在结构外围区域上的后施加的表面涂层(如外皮),其中该表面涂层由本发明的黏结剂组合物形成。在其他实施方式中,蜂窝体的多个孔道的至少一部分包括堵塞物,其中这些堵塞物由本发明的黏结剂组合物形成。

[0013] 在其他实施方式中,本发明提供一种制造蜂窝体的方法,该方法包括以下步骤:提供蜂窝结构,该结构通过孔道壁限定了多个孔道;将黏结剂组合物施加在该蜂窝结构上。该黏结剂组合物包含无机粉末、有机粘合剂、液体载剂、和胶凝的无机粘合剂。施加之后,该黏结剂组合物可以在能有效地将所施加的黏结剂组合物转化成主要晶相陶瓷组合物的条件下进行烧制。

[0014] 本发明的其他实施方式一部分在发明详述以及随后的任意权利要求中提出,或者可通过实施本发明而了解。以上概述和以下详述都只是示例性和说明性的,而非限制性的。

[0015] 附图简要描述

[0016] 附图说明本发明的一些实施方式。

[0017] 图 1 是多孔蜂窝基材的等距视图。

[0018] 图 2 是包括一些堵塞的孔道的多孔蜂窝壁流式过滤器的等距视图。

[0019] 图 3 是对于本文揭示的本发明黏结剂组合物和比较例黏结剂组合物,在加热过程中平板样品的断裂强度模量(MOR)与温度(°C)的关系图。

[0020] 图 4 是对于用本发明黏结剂和用未胶凝的黏结剂堵塞的钛酸铝过滤器以及未堵塞的蜂窝样品,长度变化除以长度的值(PPM)与温度(°C)的关系图。

[0021] 图 5 是对于比较例黏结剂组合物(C2)和两种本发明黏结剂组合物(I3 和 I4),粘度(帕·秒)与剪切速率(弧度/秒)的关系图。

[0022] 发明详述

[0023] 以下将参考附图描述本发明的各种实施方式。对各种实施方式的引用并不限制本发明的范围,本发明的范围仅由所附权利要求的范围限制。另外,说明书中提出的任何实施例都不是限制性的,而只是为要求权利的本发明提出许多可行的实施方式中的一些。

[0024] 揭示了可以用于本发明的方法和组合物、可以与本发明的方法和组合物结合使用、可以用于进行本发明的方法和用于制备本发明的组合物、或者是本发明的方法和组合物的产物的材料、化合物、组合物和组分。本文揭示了这些和其他材料,揭示了这些材料的

组合、子集、相互关系、组等之后,即使没有明确揭示这些化合物的各个不同的单独和集合的组合和排列,也应认为本文已经具体设想和描述了各种组合和排列。因此,如果揭示了一类要素 A、B 和 C,一类要素 D、E 和 F,以及一个组成实施例 A-D,则应该认为本文已经具体设想和描述了各种单独和集合的组合和排列。因此,在本实施例中,通过对 A、B 和 C, D、E 和 F,以及组合 A-D 的揭示,应该认为已经具体设想了 A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E 和 C-F 中的每一个组合。同样,还具体设想和揭示了它们的任意子集或组合。因此,例如,通过对 A、B 和 C, D、E 和 F,以及组合 A-D 的揭示,应该认为已经具体设想和揭示了子集 A-E、B-F 和 C-E。将这种概念推广到本发明的所有实施方式,包括组合物的任意组分,以及制造和使用本发明的组合物的方法的各步骤。因此,如果存在多个可以进行的附加步骤,这些附加步骤中的每一个都能在本发明的方法的任何具体实施方式或实施方式组合中进行,则应该认为已经具体设想和揭示了这些步骤的每种组合。

[0025] 在说明书和权利要求中,引用的一些术语应当具有以下含义:

[0026] “包括”、“包含”或类似术语表示包括但不限于。

[0027] 单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物的情况,除非上下文中有另外的清楚指示。因此,例如,对“一种组分”的引用包括具有两种或更多种此类组分的情况,除非上下文中有另外的清楚指示。

[0028] “任选的”或“任选地”表示随后描述的事件或情形可能发生或可能不发生,引述的内容包括该事件或情形发生以及该事件或情形不发生的情况。例如,“任选组分”表示该组分可能存在或可能不存在,引述的内容包括包含该组分以及不包含该组分两种情况。

[0029] 在本文中范围可以表示为从“约”一个具体值,至“约”另一个具体值,或者两个值都用“约”修饰。表示这样的范围的时候,另一种情况包括从一个具体值和 / 或至另一个具体值。同样,作为近似值表示数值时,通过使用先行词“约”,该具体值构成另一个方面。不论范围的一个端点是与另一个端点相关还是独立于另一个端点,该端点都是有意义的。

[0030] 除非有相反的具体指示,否则,用于例如一种组分的“重量百分数”、“重量%”、“重量百分比”等表示该组分的重量与包含该组分的组合物的重量的比值,以百分数表示。

[0031] 如本文所用,“追加”表示一种组分(例如粘合剂、液体载剂或成孔剂)相对于以无机粉末批料组合物的 100 重量百分比为基准的重量百分比。

[0032] 如以上简述的,本发明的黏结剂组合物一般包含无机粉末批料混合物、有机粘合剂、液体载剂、和胶凝的无机粘合剂。可以将该黏结剂组合物施加在蜂窝体上作为堵塞用黏结剂组合物、分段黏结剂、或者甚至作为后施加的人造外皮或涂层。在一些实施方式中,黏结剂组合物可以尽可能减少或者甚至防止该组合物所施加的蜂窝体的微裂纹填充。在其他实施方式中,黏结剂组合物可以表现出基本均匀的流变性质,这些性质保持基本稳定而且不随时间流逝而明显变化。因此,除了其他优点以外,这种做法还能提供加工优点。在其他实施方式中,黏结剂组合物可以减少或者甚至消除粘合剂从所施加的黏结剂组合物向施加该组合物的蜂窝体的迁移,这种迁移可能在施加过程中以及随后所施加的黏结剂组合物的干燥过程中发生。

[0033] 本发明组合物的无机粉末批料混合物包含一种或多种耐火粉末。在一些实施方式中,耐火粉末可以是例如陶瓷,即预先反应的或陶瓷化的耐火粉末。在其他实施方式中,耐火粉末可以是玻璃粉末、或玻璃-陶瓷粉末。另外,在其他实施方式中,无机粉末批料混

合物可以包含上述耐火粉末中两种或更多种的任意组合。示例性的陶瓷化的耐火粉末可以包括碳化硅、氮化硅、堇青石、钛酸铝和多铝红柱石。在一种优选的实施方式中,无机粉末批料混合物包含陶瓷化的耐火堇青石粉末。根据一些实施方式,示例性的堇青石组合物可以包含(以氧化物重量百分数为基准)约 51-54% 的 SiO_2 、约 13-18% 的 MgO 、约 28-35% 的 Al_2O_3 。示例性的耐火玻璃粉末可以包含碾碎的硼硅酸盐玻璃(例如从美国纽约州康宁的康宁公司(Corning, Inc., of Corning, NY USA)获得的 Pyrex 7761)。

[0034] 耐火粉末可具有任何所需的中值粒度 D_{50} ,这取决于得到的组合物的所需性质。根据一些实施方式,陶瓷化的耐火粉末的中值粒度 D_{50} 可小于或等于约 100 微米、90 微米、80 微米、70 微米、或者甚至小于 60 微米。在其他实施方式中,陶瓷化的耐火粉末的中值粒度 D_{50} 可小于或等于约 50 微米、40 微米、30 微米、20 微米或者甚至 10 微米。在其他实施方式中,优选陶瓷化的耐火粉末的中值粒度 D_{50} 为约 40-50 微米,包括约 41、43、45、47 和 49 微米的示例性粒度。

[0035] 该组合物还包含由无机粘合剂组成的粘合剂组分。在一些实施方式中,无机粘合剂是胶凝的无机粘合剂,如胶凝的胶态氧化硅。根据一些实施方式,结合胶凝的无机粘合剂能尽可能减少或者甚至防止无机粘合剂颗粒迁移到该组合物所施加的蜂窝体的微裂纹中。因此,如本文所用,术语“胶凝的无机粘合剂”表示固体无机颗粒的一种胶态分散体,其中该固体无机颗粒与连续的流体相组合形成一种互连的网状物或基质,得到一种粘性的半刚性物质。另外,应当理解,可以存在不同的相对胶凝水平或程度。因此,由于胶态分散体可包含粒度小于 100 纳米的较小的固体颗粒,如本文所用的胶凝的无机粘合剂包含分散的无机颗粒的一种互连的网状物,这种网状物足以防止至少一部分无机粘合剂迁移到该黏结剂组合物所施加的蜂窝结构的微裂纹中。

[0036] 胶凝的无机粘合剂可以在将该无机粘合剂引入粉末组合物之前预先胶凝。或者,在其他实施方式中,无机粘合剂可以在其与本发明的组合物的一种或多种其他组分组合之后进行胶凝。例如,在本发明的一些实施方式中,该组合物的无机粘合剂组分在开始时可包含一种未胶凝的胶态氧化硅,随后在结合进粉末批料组合物之后进行胶凝。因此,胶体中的分散相无机颗粒受到该胶体中存在的表面化学性质的影响,所以在一些实施方式中,可以通过改变胶体内的表面化学性质来影响胶体的胶凝。

[0037] 因此,随后可以通过向组合物中加入一种或多种胶凝剂从而使未胶凝的胶态氧化硅发生胶凝。在一些实施方式中,可以通过增大组合物的离子浓度从而使胶态氧化硅发生胶凝。在其他实施方式中,可以通过改变组合物的 pH 从而使胶态氧化硅发生胶凝。其他实施方式可包括同时增大离子浓度和改变组合物的 pH。应当理解,胶凝剂的用量可以是能有效提供如本文所述的胶凝的无机粘合剂的任何量。

[0038] 能起到增大本发明的组合物的离子浓度的功能的示例性胶凝剂(即离子增多性胶凝剂)包括一种或多种水溶性盐。因此,作为合适胶凝剂的示例性的水溶性盐包括镁盐如氯化镁或乙酸镁,钙盐如氯化钙,或者甚至钠盐如氯化钠。另外,在本发明的一些实施方式中,使用包括二价阳离子(如 Mg 和 Ca)的盐能特别有效地在较低的盐浓度下胶凝无机粘合剂组分。

[0039] 如上所述,还可以通过改变组合物的 pH 来胶凝无机粘合剂如胶态氧化硅。因此,可以通过使用 pH 调节性胶凝剂来增大或减小本发明的组合物的 pH,该胶凝剂包括酸、碱、

或者酸和碱的组合。示例性的 pH 调节性胶凝剂是酸胶凝剂,其包括但不限于盐酸、硫酸和硝酸。在另一种示例性的实施方式中,酸胶凝剂可包括有机酸如柠檬酸和乙酸。示例性的 pH 调节性胶凝剂包括碱胶凝剂,其包括但不限于氢氧化铵、氢氧化钠和三乙醇胺(以下称为“TEA”)。

[0040] 根据一些实施方式,通过加入盐或盐溶液来增大组合物的离子浓度会导致不均匀的胶凝,原因在于该组合物中的盐浓度不均匀,尤其是引入该离子增多性胶凝剂的区域或其附近区域存在不均匀。根据这些实施方式,可以通过一种或多种离子增多性胶凝剂与一种或多种 pH 调节性胶凝剂的组合来获得更均匀和受控的胶凝。例如,开始时可以在具有较长胶凝时间的第一 pH 范围内增大组合物的离子浓度。然后将该组合物的 pH 调节至表现出较短胶凝时间的第二 pH 范围。因此,由于一些胶态氧化硅溶液由于 pH 的原因表现出尽可能减少的胶凝时间, pH 的局部偏差将不会导致任何明显的不均匀胶凝。

[0041] 在本发明的一些实施方式中,一种示例性的离子增多性胶凝剂和 pH 调节性胶凝剂的组合包括在较高 pH 条件下具有较高稳定性的胶态氧化硅溶液中使用 TEA 同时作为碱和盐。示例性的胶态氧化硅可包括从 W. R. Grace 公司 (W. R. Grace & Company) 获得的 Ludox HS、AS 和 SK,可通过加入盐增大离子浓度和 / 或改变 pH 来进行胶凝。根据这种实施方式,可以首先将 TEA 加入胶态氧化硅中,得到较稳定的胶态氧化硅溶液。然后通过加入酸如柠檬酸来降低该溶液的 pH,随后彻底混合并形成凝胶。

[0042] 对于具有较高价的离子的盐,在较低浓度发生胶凝。例如,与钠盐相比,可溶性镁盐使胶态悬浮液胶凝的阳离子抗衡离子(如 Ludox HS、或 Ludox AS)浓度较低。在特定时间内使特定胶态悬浮液胶凝要求的精确浓度取决于胶体的 pH 和浓度,还有温度。

[0043] 发明人发现,短时间内可能难以实现均匀胶凝,原因在于,在溶解盐颗粒的附近产生局部的高盐浓度,或者当加入浓的盐溶液时,胶凝在高浓度区域周围发生,在远离加入的盐或盐溶液处留下未胶凝的物质。发明人发现,以上 TEA 加入方法特别适合作为一种阳离子稳定化的胶体(如 Ludox HS 和 Ludox AS)的胶凝方法,因为这种方法能够在不加入任何无机盐(在 1000°C 的高温下可能有害于无定型氧化硅胶体的稳定性,导致不利的结晶化作用)的情况下进行均匀的凝胶形成。盐 TEA 能有效地增大溶液中的离子浓度,但是保持高 pH,在此高 pH 下胶凝时间较长。可以以非常高的浓度加入 TEA,使其均匀分布而不形成凝胶。同时,可以以较低的粘度加入其他材料(例如黏结剂中使用的无机颗粒)并在低能量条件下充分混合。

[0044] 混合完成时,可以通过加入有机酸如柠檬酸(或乙酸)将 pH 降低至较短胶凝时间的范围。还可以使用其他无机酸,如 HCl、H₂SO₄ 等,但是不太优选。因为相对于 pH 使胶凝时间尽可能缩短,所以可以加入固体形式或高浓度的溶液形式的酸而不会形成不均匀的凝胶。对 TEA 和柠檬酸的浓度进行选择,使得加入酸之后的胶凝时间对于该过程而言是合适的。对于较小的批料,可采用较短的胶凝时间,因此,可采用较高的盐浓度。对于较大的批料,较长的混合时间可能要求较长的胶凝时间,可以采用较少的盐和酸。盐和酸的浓度也取决于胶体浓度和加工温度。较低的胶体浓度要求较高的盐 / 酸浓度。对于给定的黏结剂,通过少量实验就能确定浓度。

[0045] 在一些实施方式中,粘合剂组分可进一步包括有机粘合剂。加入有机粘合剂组分能进一步有助于组合物在烧制之前的粘着性和塑性。这种改进的粘着性和塑性例如能够提

高该组合物成形的能力。使用该组合物形成外皮涂层或者对蜂窝体结构的选定部分（如端部）进行堵塞时，这种提高可能是有利的。示例性的有机粘合剂包括纤维素材料。示例性的纤维素材料包括纤维素醚粘合剂如甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素衍生物、和 / 或它们的任何组合。特别优选的例子包括甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素。无机粉末批料组合物中的有机粘合剂的优选追加量优选为该组合物的 0.1-5.0 重量%，或者甚至为该组合物的 0.5-2.0 重量%。

[0046] 用于为本发明的组合物提供可流动或糊状稠度的优选液体载剂是水，不过也可使用其他液体载剂。因此，液体载剂组分的量可以变化，从而提供优化的操作性质以及与该批料混合物中的其他组分的相容性。根据一些实施方式，液体载剂的追加量为无机粉末批料组合物的 15-60 重量%，或者根据一些实施方式，甚至为无机粉末批料组合物的 20-50 重量%。尽可能减少组合物中的液体组分也会导致进一步减少该组合物在干燥过程中的干燥收缩。

[0047] 本发明的组合物可任选包含一种或多种加工助剂，如增塑剂、润滑剂、表面活性剂、烧结助剂、流变改性剂、触变剂、分散剂或成孔剂。一种用于制备堵塞用组合物的示例性的增塑剂是丙三醇。一种示例性的润滑剂可以是烃油或妥尔油。示例性的市售润滑剂包括从 Peter Greven Fett-Chemie 获得的 Liga GS，以及从 Innovene 获得的 Durasyn® 162 烃油。一种市售的触变剂是从 Rheox Inc. 获得的 Benaqua 1000。还可以任选地使用成孔剂，使制得的陶瓷化的组合物具有所需的孔隙率。示例性的非限制性的成孔剂可包括石墨、淀粉、聚乙烯珠粒和 / 或面粉。可以使用的示例性的分散剂包括来自 Elementis 的 NuoSpense® 2000 和从 Air Products and Chemicals, Inc. 获得的 ZetaSpense® 1200。

[0048] 在本发明的组合物的其他实施方式中，胶态氧化硅的胶凝会导致该组合物具有能得益于进一步改性的流变性质。例如，这些组合物对于预期应用而言可能太稠厚，或者可能具有低的固体加载从而导致在干燥过程中形成针孔或发生收缩。虽然这些流变性质在一些应用中可能是需要和有利的，但是也可以加入上述流变改性剂来进一步控制该组合物的流变性质。因此，在一些实施方式中，一种优选的流变改性剂是聚乙烯醇 (PVOH)。冷水和热水可溶性的聚乙烯醇都可以使用。包含聚乙烯醇的组合物在相对较高的固体加载条件下会表现出相对较低的粘性，但是仍然能够防止胶态颗粒迁移到该组合物所施加的蜂窝体的微裂纹中。使用聚乙烯醇时，在加入胶凝剂之前，可以首先将其与胶态氧化硅以及任选的陶瓷化的耐火粉末混合。包含聚乙烯醇流变改性剂的组合物能形成凝胶，但是不会在该组合物中形成完全三维的胶凝的连通性，从而得到能比较容易地流动的胶凝的状态。

[0049] 要制备本发明的黏结剂组合物，可以将上述无机粉末批料混合物与有机粘合剂一起混合，然后结合液体载剂和无机粘合剂组分。如上所述，可以在引入黏结剂组合物中之前或之后，使无机粘合剂胶凝。如果要在加入黏结剂组合物中之前使有机粘合剂胶凝，则可以将所述一种或多种胶凝剂加入无机粘合剂如胶态氧化硅中。或者，如果要在加入黏结剂粉末组合物中之后使有机粘合剂胶凝，则可以将所述一种或多种胶凝剂直接引入黏结剂组合物中。还可以在液体加料的过程中或之后，将任何任选的加工助剂引入黏结剂组合物中。但是，如上所述，需要时可以首先将流变改性剂如聚乙烯醇与无机粘合剂以及任选的陶瓷化的耐火粉末一起混合。将所需的组分组合之后，可以对黏结剂组合物进行彻底混合，从而为该组合物提供一种可流动的糊状稠度。在一种示例性的实施方式中，可以使用 Littleford

混合器或 Turbula 混合器进行上述混合。

[0050] 形成本发明的黏结剂组合物之后,可以将其施加在通过孔道壁限定多个孔道的蜂窝体或结构上。一种示例性的蜂窝体 10 如图 1 中所示,其包括多个大体平行的孔道 11,这些孔道由相交的孔道壁 14(或者称为“网状物”)形成并至少部分地由其限定,这些孔道壁从第一端 12 延伸至第二端 13。孔道 11 是未堵塞的,从第一端 12 直接流通至第二端 13。优选蜂窝体 10 还包括围绕蜂窝结构形成的挤出的平滑外皮 15,不过外皮是任选的,可以在后续加工中作为下述后施加的外皮形成。在一些实施方式中,对于基材,各孔道壁 14 的厚度可以例如约为 0.002-0.010 英寸(约 51-254 微米)。孔密度可以例如约为 100-900 个孔/平方英寸(cpsi)。在一种优选的实施方式中,多孔蜂窝结构可以由多个基本为正方形横截面的平行孔道 11 组成。或者,在蜂窝结构中也可以采用其他横截面形状,包括矩形、圆形、椭圆形、三角形、八边形、六边形、或它们的组合形状。如本文所用,“蜂窝”表示由孔道壁形成的纵向延伸的孔的连接结构,其中具有基本重复的图案。

[0051] 可以由适合于形成蜂窝体的任何常规材料形成蜂窝基材。例如,在一种实施方式中,基材可以由增塑的形成陶瓷的组合物形成。示例性的形成陶瓷的组合物可包括那些已知用于形成以下材料的常规组合物:堇青石、钛酸铝、碳化硅、氧化铝、氧化锆(zirconium oxide)、氧化锆(zirconia)、镁、稳定化的氧化锆(stabilized zirconia)、氧化锆稳定化的氧化铝(zirconia stabilized alumina)、钇稳定化的氧化锆(yttrium stabilized zirconia)、钙稳定化的氧化锆(calcium stabilized zirconia)、氧化铝、镁稳定化的氧化铝、钙稳定化的氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化镁、氧化铌(niobia)、氧化钽、氧化钒(vanadia)、氮化物、碳化物、或者它们的任何组合。

[0052] 可以根据适合于形成整体型蜂窝体的任何常规方法形成蜂窝基材。例如,在一种实施方式中,可以通过任何已知的形成陶瓷的常规方法将增塑的形成陶瓷的批料组合物成形为生坯体,所述常规方法例如是挤出、注射模塑、粉浆浇铸、离心浇铸、压铸、干法压制等。通常,陶瓷前体批料组合物包含能够形成例如一种或多种上述陶瓷组合物的形成陶瓷的无机批料组分、液体载剂、粘合剂、以及一种或多种任选的加工助剂,这些加工助剂包括例如表面活性剂、烧结助剂、增塑剂、润滑剂和/或成孔剂。在一种示例性的实施方式中,可以使用液压挤出压机、或两段式排气单螺旋挤出机、或卸料端连接有模头组件的双螺杆混合器进行挤出。在后者中,根据材料以及其他工艺条件选择合适的螺杆元件,从而产生足够的压力来迫使批料材料通过模头。形成生坯体之后,可以在能将形成陶瓷的批料组合物有效转化成陶瓷组合物的条件下对其进行烧制。烧制生坯蜂窝体的最佳烧制条件至少部分取决于用于形成该生坯蜂窝体的具体的形成陶瓷的批料组合物。

[0053] 在一些实施方式中,本发明的黏结剂组合物可以用作堵塞用黏结剂,对蜂窝体的选定孔道进行堵塞,从而形成壁流式过滤器。例如,在图 2 中所示的由多孔孔道壁限定多个孔道的蜂窝结构中,所述多个孔道中的至少一部分可以包括堵塞物,其中这些堵塞物是由本发明的黏结剂组合物形成的。在一些实施方式中,多个孔道的第一部分可包括在下游出口端处或其附近密封对应孔道壁的堵塞物,从而形成进口孔道。所述多个孔道的第二部分可包括在上游进口端处或其附近密封对应孔道壁的堵塞物,从而形成出口孔道。还设想了只具有一个堵塞端的其他结构,以及部分堵塞的结构(具有一些未堵塞的孔道)。

[0054] 参见图 2,显示一种示例性的端部堵塞的壁流式过滤器 100。如图所示,壁流式过

滤器 100 优选具有上游进口端 102 和下游出口端 104, 以及多个孔道 108 (进口)、110 (出口), 这些孔道从进口端纵向延伸至出口端。所述多个孔道由相交的多孔孔道壁 106 形成。所述多个孔道的第一部分可以在下游出口端 (未显示) 处或其附近用堵塞物 112 堵塞, 从而形成进口孔道, 所述多个孔道的第二部分可以在上游进口端处或其附近用堵塞物 112 堵塞, 从而形成出口孔道。这种示例性的堵塞结构形成交错的进口孔道和出口孔道, 使得流体能够流进进口端 102 处的开放孔道, 通过多孔孔道壁 106, 并从出口端 104 处的开放孔道流出该过滤器。在本文中可以将这种示例性的堵塞的孔道结构称为“壁流式”结构, 因为由交错的孔道堵塞形成的流动路径引导待处理流体通过多孔陶瓷孔道壁, 然后离开该过滤器。另外, 进口孔道和出口孔道可以具有任何所需的形状, 例如正方形、三角形、圆形、椭圆形、矩形、八边形、六边形等。但是, 如图 2 的示例性实施方式所示, 孔道通常是正方形的。另外, 进口孔道的横截面面积可以大于出口孔道的横截面面积。

[0055] 在其他实施方式中, 本发明的黏结剂组合物适合于用于在蜂窝体或结构的外围区域上形成后施加的表面涂层或外皮。如本文所用, “后施加的”外皮或涂层表示挤出的蜂窝体的外围区域上的并非共同挤出的外皮或表面涂层。例如, 当将蜂窝基材挤出形成、干燥并烧制的时候, 可能需要改变得到的物体的尺寸或者将其成形, 以符合用于给定最终用途的所需尺寸和形状容差。因此, 可任选通过切割、砂磨、研磨、机加工等已知方法除去形成的蜂窝体的部分外表面, 从而获得具有所需形状的制成物体。从该物体的外围部分除去材料之后, 可以将本发明的组合物施加在外围部分或表面上 (但不施加在端部), 从而在蜂窝体上形成后施加的外皮。施加了外皮涂层之后, 可以如本文所述将施加的黏结剂组合物干燥并进行烧制。

[0056] 在其他实施方式中, 黏结剂组合物可以作为分段黏结剂施加, 从而将两个或更多个蜂窝体或者蜂窝体的段连接在一起。

[0057] 以本文所述的方式将黏结剂组合物施加在蜂窝结构上之后, 可以将该黏结剂组合物干燥, 并进行烧制, 将该黏结剂组合物转化成主要晶相陶瓷组合物。任选的干燥步骤包括首先在一定温度和一定时间内加热黏结剂组合物, 这种温度和时间足以至少基本上除去该黏结剂组合物中可能存在的任何液体载剂。如本文所用, “至少基本上除去任何液体载剂”包括在烧制之前除去黏结剂组合物中存在的至少 95%、至少 98%、至少 99%、或者甚至至少 99.9% 的液体载剂。适合于除去液体载剂的示例性和非限制性的干燥条件包括在以下温度加热黏结剂组合物: 至少 50℃、至少 60℃、至少 70℃、至少 80℃、至少 90℃、至少 100℃、至少 110℃、至少 120℃、至少 130℃、至少 140℃、或者甚至至少 150℃。在一种实施方式中, 能有效地至少基本上除去液体载剂的条件包括在 60-120℃ 的温度范围加热黏结剂组合物。另外, 可以通过任何已知的常规方法 (包括例如热空气干燥、RF 和 / 或微波干燥) 来提供加热。

[0058] 适合于将黏结剂组合物转化成主要晶相陶瓷组合物的烧制条件包括将施加有黏结剂组合物的蜂窝体加热至高于 800℃、900℃、以及甚至高于 1000℃ 的峰值温度。在加热过程中可以采用约 120℃ / 小时的升温速率, 然后在峰值温度保持 3 小时, 然后以约 240℃ / 小时的速率冷却。

[0059] 根据一些实施方式, 本发明的黏结剂组合物适合于用作“单次烧制”或“二次烧制”黏结剂。在“单次烧制”或“共同烧制”过程中, 将本发明的黏结剂组合物施加在生坯蜂窝

体或未烧制的蜂窝体上。能有效烧制黏结剂组合物的条件也能有效地将形成的生坯体的组合物转化成主要晶相陶瓷组合物。在一些实施方式中,可能需要黏结剂组合物表现出与生坯蜂窝体基本等同的强度、收缩、和热膨胀系数。因此,在一些实施方式中,黏结剂组合物可以例如包含相同的原料来源或者经过选择的原料来源,从而至少基本上与生坯蜂窝体的干燥和烧制收缩匹配。

[0060] 能对本发明的黏结剂组合物和形成的生坯体进行有效的单次烧制的条件取决于形成的生坯蜂窝体的组成,以及将该生坯蜂窝体的组合物转化成陶瓷组合物所需的烧制条件。根据一些实施方式,单次烧制过程包括在 1350-1500℃的最高烧制温度范围、更优选在 1375-1430℃的最高烧制或保温 (soak) 温度范围进行烧制。最高烧制或保温温度可以例如保持 5-30 小时,包括 10、15、20、或者甚至 25 小时的示例性时间。而且,整个烧制周期(包括升高至保温温度的初始升温、最高烧制或保温温度的持续时间、以及冷却时期的循环)可以例如包括约 100-150 小时的全部持续时间,包括 105、115、125、135、或者甚至 145 小时。

[0061] 二次烧制堵塞工艺包括对在施加本发明的黏结剂组合物之前已经进行过烧制以提供陶瓷蜂窝结构的蜂窝基材进行堵塞。因此,能有效地对本发明的黏结剂组合物进行二次烧制的条件一般只取决于该黏结剂组合物本身的组成。因此,如上所述,本发明的黏结剂组合物可以在高于 800℃、900℃、以及甚至高于 1000℃的温度下进行烧制。

实施例

[0062] 为了进一步说明本发明的原理,提出以下实施例,为本领域普通技术人员提供关于如何制造和评价本发明的堵塞用组合物和方法的完整说明和描述。实施例仅仅是本发明的示例,并不限制发明人认为是其发明的范围。除非有另外的指示,否则,份数表示重量份,温度表示℃或者是环境温度,压力等于或接近大气压。

[0063] 实施例 1- 热膨胀的评价

[0064] 使用本发明的黏结剂组合物 (I1) 和比较例黏结剂组合物 (C1) 堵塞蜂窝部件,对它们的热膨胀进行比较。本发明和比较例的黏结剂组合物的具体组成如下表 1 中所示。

[0065] 表 1

[0066]

批号	C1	I1
粗堇青石粉末	100	100
胶态氧化硅	25	25
Methocel	1	1
水	24	24
水合 $MgCl_2$	-	1

[0067] 本发明的黏结剂组合物 (I1) 包含追加量为 1 重量%的水合 $MgCl_2$ 作为胶凝剂,来胶凝胶态氧化硅 (Ludox HS-40)。评价热膨胀时,发现施加有本发明黏结剂组合物的陶瓷样

品表现出比其上施加有不含 MgCl_2 胶凝剂的比较例黏结剂组合物的陶瓷样品低得多的热膨胀。在黏结剂的浇铸片样品上测试热膨胀。

[0068] 实施例 2-MOR 强度的评价

[0069] 比较第二本发明黏结剂组合物 (I2) 和第二比较例黏结剂组合物 (C2) 的断裂模量 (MOR) 强度。用于本实施例的本发明和比较例的黏结剂组合物的组成如下表 2 中所示。

[0070] 表 2

[0071]

批号	C2	I2
粗堇青石粉末	80	80
硼硅酸盐玻璃	20	20
胶态氧化硅	25	25
Methocel	2	2
润滑剂	6	6
乙酸镁	—	1

[0072] 在表 2 的批料组合物 I2 中,在开始时以 5% 的溶液的形式加入乙酸镁,提供 1 重量%的追加量。然后用另外的 1% 的乙酸镁溶液调节该组合物的流变性质,保持乙酸镁相对于全部水加量(包括胶态氧化硅中存在的水)为 1% 的浓度。以堇青石粉末和硼硅酸盐玻璃的总重量为基准表示,胶态氧化硅为 25% 的追加量。

[0073] 参见图 3 中的数据,发现包含胶凝的无机粘合剂的本发明组合物的 MOR 强度出人意料地高于不含胶凝的无机粘合剂的比较例黏结剂组合物的 MOR 强度。在四点弯曲测试中在经过干燥和烧制的黏结剂浇铸片上进行 MOR 测试。

[0074] 实施例 3- 本发明黏结剂的评价

[0075] 制备两个另外的本发明黏结剂组合物 (I3 和 I4),评价屈服强度和可堵塞性,即堵塞物的深度均匀性和性质。本发明的黏结剂组合物 I3 和 I4 的具体组成如下表 3 中所示。

[0076] 表 3

[0077]

批号	I3	I4
含有 1% PVOH 的堇青石粉末	904 克	904 克
Ludox HS-40	339.4 克	339.4 克
TEA 溶液 (23.3 重量%的 TEA 水溶液)	210.2 克	210.2 克
水	118.4 克	118.4 克

柠檬酸（粉末）	18.2 克	18.2 克
PVOH	8	8
Methocel	1.06	1.06
锭子油	---	40 克

[0078] 要制备本发明的黏结剂组合物,首先在 Turbula 混合器中预先混合粉末状的各项组分,即首先制备 1% 的 PVOH 在堇青石粉末中的混合物、0.1% 的 Methocel 在堇青石粉末中的混合物、和 1.6% 的 Methocel 在堇青石组分中的混合物。然后使用高剪切打浆机将 TEA 溶液与水混合,然后与 Ludox 胶态氧化硅混合。然后将 PVOH/ 堇青石混合物引入液体中,混合约 5-10 分钟。加入 PVOH/ 堇青石混合物之后,加入柠檬酸并混合约 3 分钟。加入柠檬酸之后,使用低剪切打浆机,加入 0.1% 的 Methocel 在堇青石粉末中的混合物以及 1.6% 的 Methocel 在堇青石组分中的混合物,并进行混合。对于本发明组合物 I4,最后加入锭子油,进行混合,直至在组合物顶部再也不能看到该锭子油。本发明组合物 I3 不含锭子油。按需要加入锭子油（矿物油）之后,将混合物完全脱气。

[0079] 另外,使用各种组合物堵塞蜂窝部件,两种黏结剂组合物得到的堵塞物都表现出均匀的堵塞深度,具有非常高的视觉性质（没有凹坑）。

[0080] 表 4- 示例性的本发明批料组成

[0081]

批号	堇青石	PVOH	Methocel	柠檬酸	Ludox HS-40	TEA 溶液	锭子油	水
I5	100.00%	0.89%	0.20%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	13.24%
I6	100.00%	0.89%	2.00%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	13.24%
I7	100.00%	0.89%	4.00%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	22.28%
I8	100.00%	0.89%	2.00%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	19.23%
I9	100.00%	0.89%	2.00%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	31.58%
I10	100.00%	0.89%	0.70%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	6.71%
I11	100.00%	0.89%	1.40%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	6.71%
I12	100.00%	0.89%	0.70%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	13.24%
I13	100.00%	0.89%	1.40%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	13.24%
I14	100.00%	0.89%	1.10%	2.04%	37.95%	23.51%	4.47%	13.24%

[0082] 由以上进一步的示例性实施方式可以看出,提供的黏结剂组合物包含以下物质的组合:无机堇青石陶瓷粉末（粗-325 目）、有机临时粘合剂（methocel）、无机粘合剂（胶态氧化硅-Ludox）、pH 调节性胶凝剂（柠檬酸）、离子增多性胶凝剂（TEA）、和液体载剂（水）。该批料还可以任选地包含流变改性剂,如 PVOH。在本文所述所有实施例中的粗堇青石（325 目）都可包括以下堇青石组合物:41-56 重量%的 SiO_2 、30-50 重量%的 Al_2O_3 、和 9-20 重量%的 MgO 。本发明黏结剂中配混的堇青石粉末的 CTE 优选为 $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $25 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ （25-800 $^\circ\text{C}$ ）。

[0083] 下表 5 提供了用于施加在蜂窝体上的本发明黏结剂组合物的另一种示例性实施方式。可以看出,该黏结剂组合物包含粗堇青石无机粉末、有机粘合剂、胶态氧化硅、离子增多性胶凝剂和 pH 调节性胶凝剂的组合、以及水。

[0084] 表 5- 示例性的本发明批料组成

[0085]

批号	I15
粗堇青石 (325 目)	100.0%
Methocel	1.0%
Ludox (HS-40)	38.0%
TEA 溶液 (23.3 重量%的 TEA 水溶液)	23.5%
柠檬酸	2.0%
水	10.1%

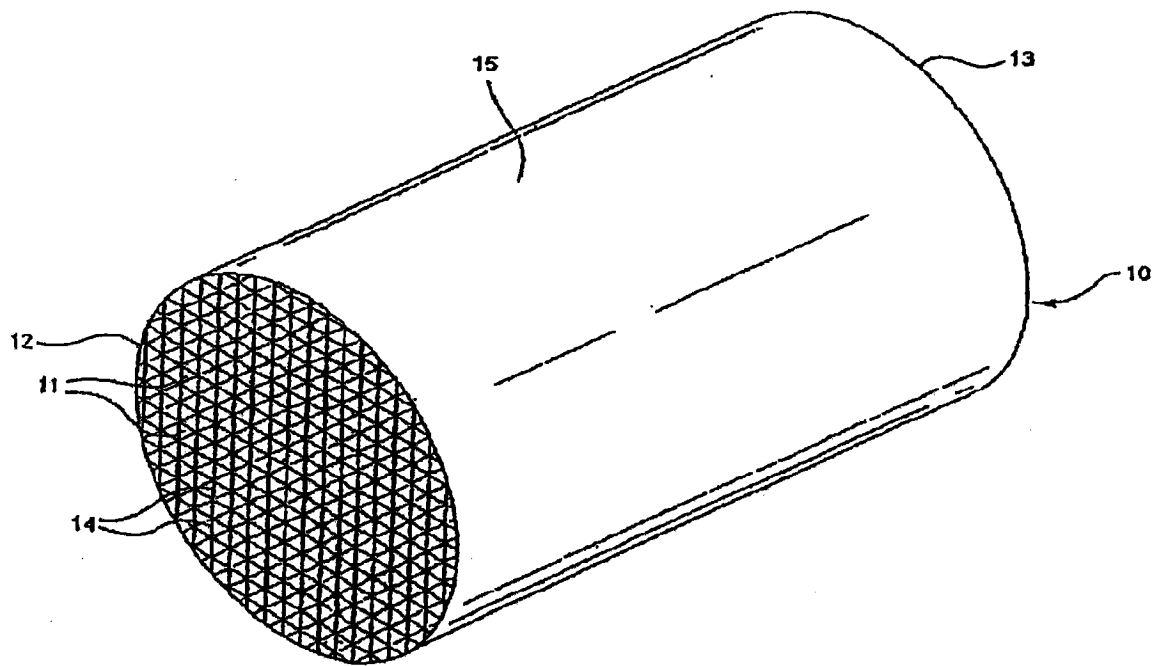


图 1

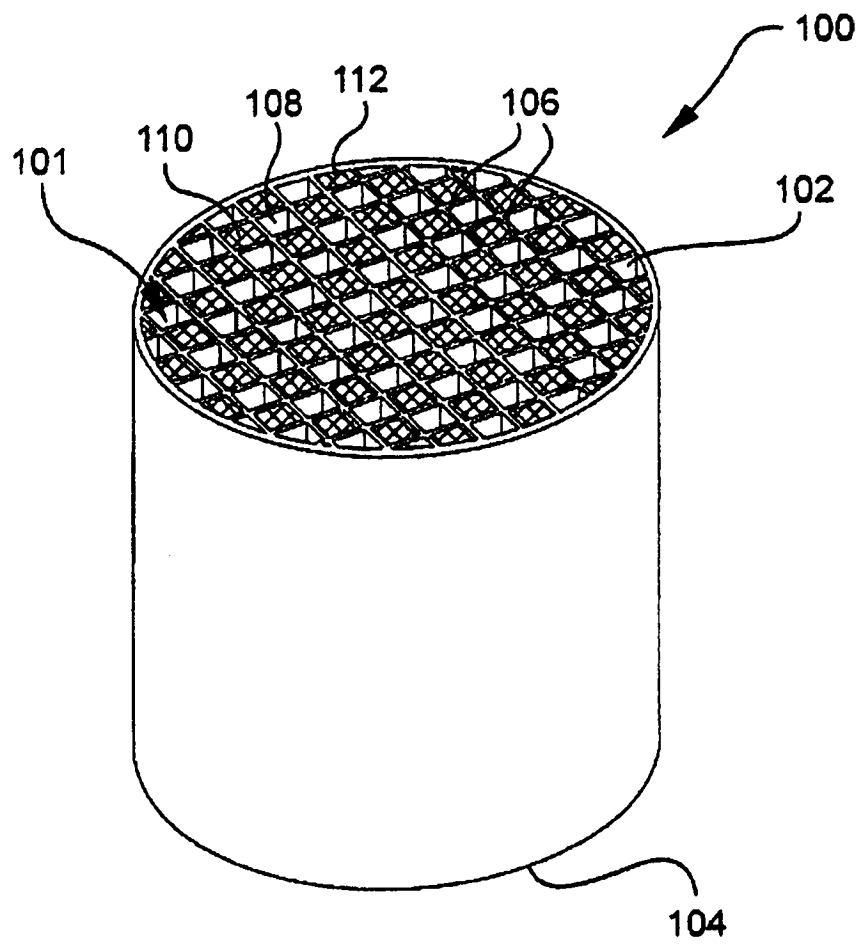


图 2

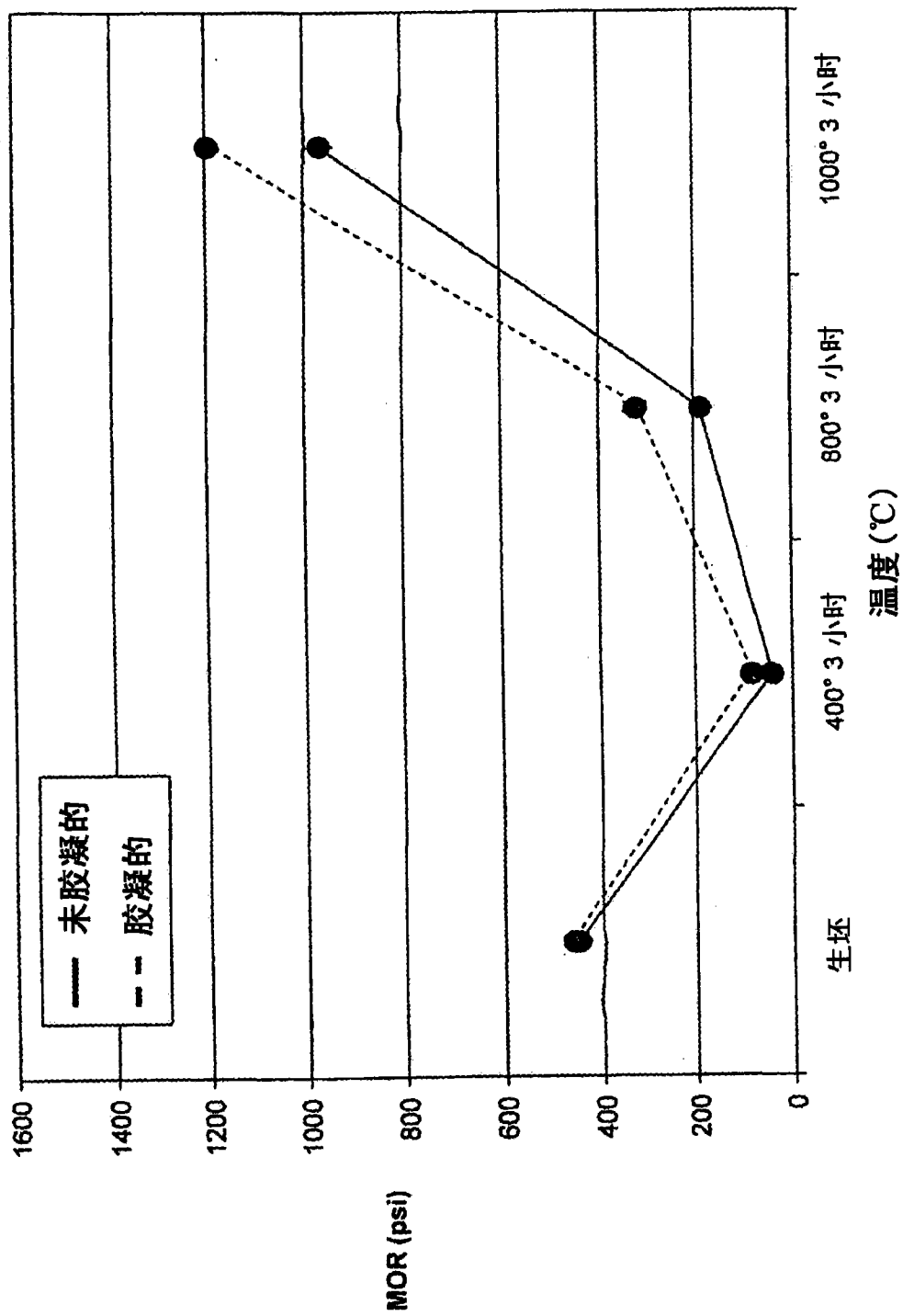


图 3

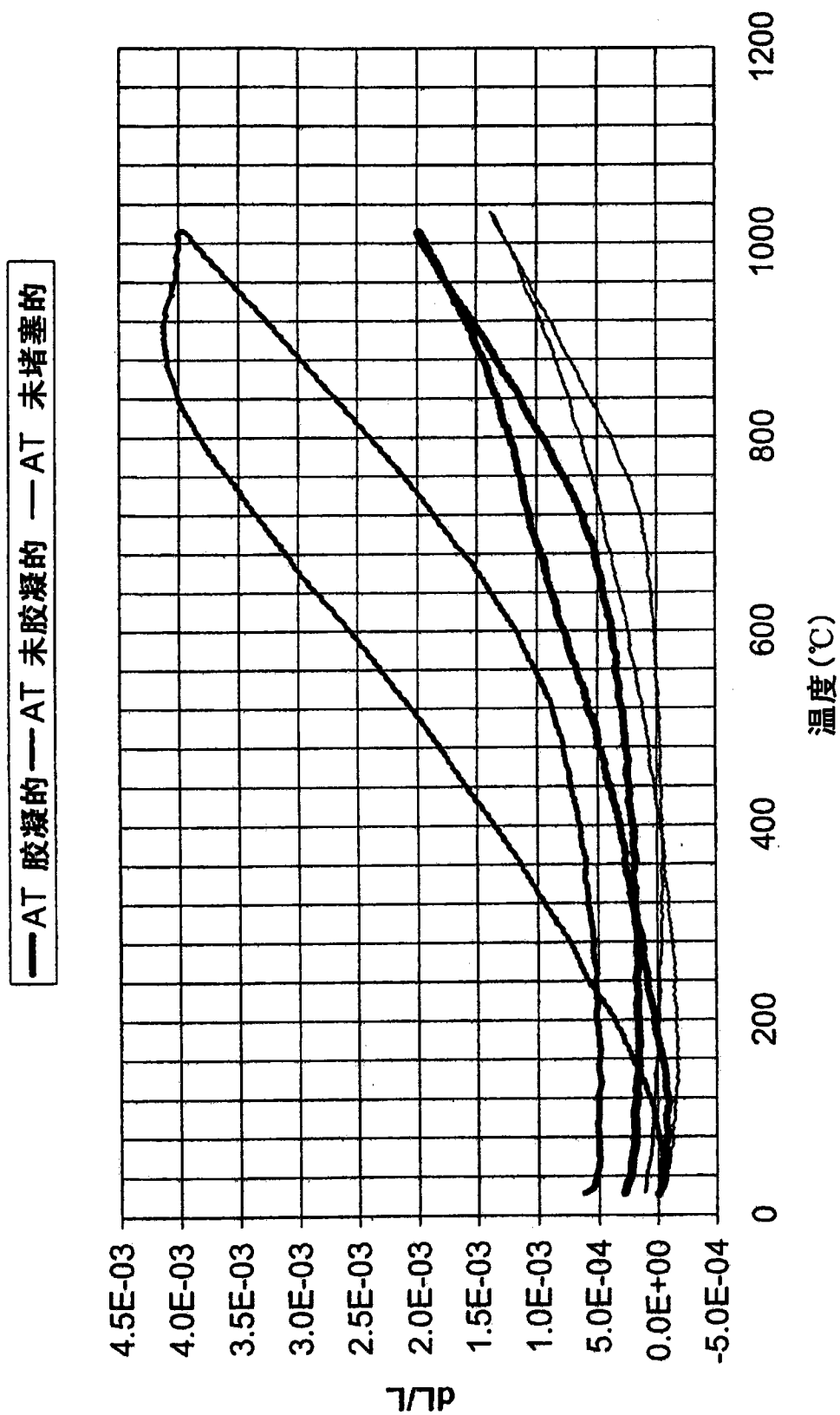


图 4

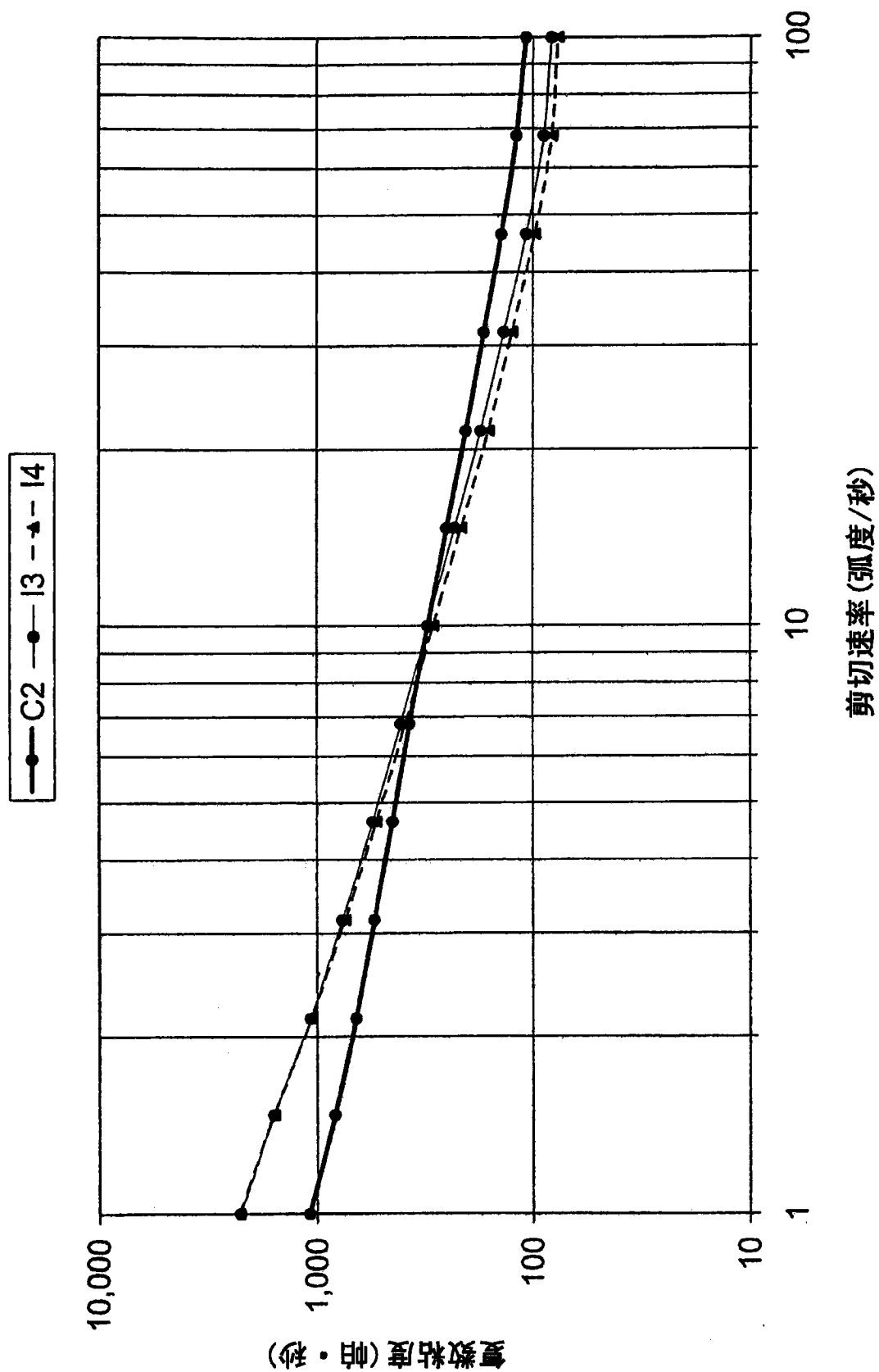


图 5