

2005年度知的財産翻訳検定問題【化学／一般化学】

※解答作成前に必ず下記の注意事項に目を通してください。

【解答にあたっての注意事項】

1. 下記明細書の【特許請求の範囲】全体と、パラグラフ【0021】、【0027】、【0028】、および【0040】を出願用に翻訳してください。
2. 翻訳にあたっては、必要に応じて他の部分を参照してください。
3. 解答にはパラグラフ番号を忘れないようにしてください。
4. 解答中、℃は degree C とし、 μm はスペルアウトしてください。ギリシャ文字の使用は不可とします。

【発明の名称】セラミック組成物及びセラミックフィルタの製造方法

(57)【要約】

【課題】 セラミック組成物の調製時や成型時に粒子が破壊され難く成形時の可塑性を容易に保持し寸法精度よく成形し得るセラミック組成物及びセラミックフィルタの製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミック粉体、および表面に極性基（好ましくは親水性を有する基）が存在する中実樹脂粒子、中空樹脂粒子、熱膨張性マイクロカプセル、及び熱膨張済みのマイクロカプセルからなる群より選択された少なくとも1種の造孔剤を少なくとも含有することを特徴とするセラミック組成物（好ましくは、流動性付与剤又は保水剤を含有する）及びそれをを用いたセラミックフィルタの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック粉体、および表面に極性基が存在する中実樹脂粒子、中空樹脂粒子、熱膨張性マイクロカプセル、及び熱膨張済みのマイクロカプセルからなる群より選択された少なくとも1種の造孔剤を少なくとも含有することを特徴とするセラミック組成物。

【請求項2】 造孔剤の極性基が親水性を有することを特徴とする請求項1記載のセラミック組成物。

【請求項3】 セラミック組成物が流動性付与剤、保水剤、及び水分を含有することを特徴とする請求項1または2の何れか1項記載のセラミック組成物。

【請求項4】 真比重が0.04未満であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のセラミック組成物。

【請求項5】 表面に極性基が存在する中実樹脂粒子、中空樹脂粒子、熱膨張性マイクロカプセル、及び熱膨張済みのマイクロカプセルからなる群より選択された少なくとも1種の造孔剤と、セラミック粉体と、有機バインダーとを乾式で混合し、その後成形助剤を加えて混合混練する混練工程と混練工程で得られたセラミック組成物を押出し成形し、所定形状に賦形する賦形工程と賦形工程で得られた賦形物を脱脂工程で脱脂した後、焼成工程にて焼成することを特徴とする多孔質セラミックフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミック組成物及びセラミックフィルタの製造方法に関し、詳しくは、多孔質セラミックフィルタ等の製造に好適に用いられるセラミック組成物及びセラミックフィルタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、多孔質のセラミックフィルタとして、コージュライトからなるハニカム構造体の隔壁を多孔質構造と為して、そのような隔壁を通過せしめることにより、ガス等の流体に対してフィルタ機能を持たせた多孔質ハニカムフィルタが種々提案され、例えばディーゼル車から排出される排ガスの微粒子捕集用フィルタ（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）として用いられている。

【0003】このような多孔質セラミックフィルタにおいては、多孔質の平均細孔径（以下細孔径と呼ぶ）および気孔率がフィルタの性能を決定する非常に重要な因子であり、特にディーゼルパーティキュレートフィルタの如き多孔質セラミックフィルタにあつては、微粒子の捕集効率、圧損、捕集時間の関係から、細孔径が大きく、気孔率の大きいフィルタが望まれている。

【0004】従来、上記要望を達成するため、造孔剤を用いる方法が検討されている。例えば、各種造孔剤を含むセラミック成形体を高温で焼成することにより多孔質のセラミックフィルタを得ることができる。しかしながら、セラミックフィルタを得るためには、セラミック成形体を寸法精度よく成形することも望まれている。

【0005】そこで、例えば、特開平5-330943号公報では、造孔剤としてグラファイトを用いることで寸法精度のよい多孔質セラミック製品が得られることが記載されている。しかしながら、未焼成のセラミック組成物は、適度な成形加工性能を有する可塑性を保持することが難しく、時間の経過とともに流動性が減少しもろくなって、寸法精度のよいセラミック成形体を安定的に製造することが難しくかった。また、セラミック組成物を混合する時に、造孔剤が破壊されることがあり、造孔剤として十分に機能しないことがあった。特に、燃焼カロリーの少ない樹脂粒子や中空粒子は破壊されやすい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の問題点に鑑み、セラミック組成物の混合時や成形時に造孔剤が破壊され難く、成形時の可塑性を容易に保持し寸法精度よく成形し得るセラミック組成物及びそれを用いたセラミックフィルタの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1記載のセラミック組成物は、セラミック粉体、および表面に極性基が存在する中実樹脂粒子、中空樹脂粒子、熱膨張性マイクロカプセル、及び熱膨張済みのマイクロカプセルからなる群より選択された少なくとも1種の造孔剤を少なくとも含有することを特徴とする。

【0008】請求項2記載のセラミック組成物は、請求項1記載のセラミック組成物であつて、造孔剤の極性基が親水性を有することを特徴とする。

【0009】請求項3記載のセラミック組成物は、請求項1または3の何れか1項記載のセラミック組成物であつて、セラミック組成物が流動性付与剤、保水剤、及び水分を含有することを特徴とする。

【0010】請求項4記載のセラミック組成物は請求項1ないし3のいずれか1項記載のセラミック組成物であつて、真比重が0.04未満であることを特徴とする。

【0011】請求項5記載のセラミックフィルタの製造方法は、少なくとも請求項1～5項の何れか1項に記載の造孔剤と、セラミック粉体と、有機バインダーとを乾式で混合し、その後成形助剤を加えて混合混練する混練工程と混練工程で得られたセラミック組成物を押出し成形し、所定形状に賦形する賦形工程と賦形工程で得られた賦形物を脱脂工程で脱脂した後、焼成工程にて焼成することを特徴とする。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のセラミック組成物は、セラミック粉体、および造孔剤として、表面に極性基が存在する中実樹脂粒子、中空樹脂粒子、熱膨張性マイクロカプセル、及び熱膨張済みのマイクロカプセルからなる群より選択された少なくとも1種の粒子を含有するものである。表面に極性基が存在することにより、セラミック組成物の混合時や成型時に粒子が破壊され難いものとなり、また、成形時の可塑性を容易に保持しうるものとなる。

【0013】上記表面に極性基が存在する粒子を得る方法としては、例えば、極性基を有するモノマー、多官能性モノマー及び第二のモノマーなどからなる混合モノマーに、非重合性有機溶剤を混合してモノマー溶液を調製し、このモノマー溶液を極性溶媒に懸濁せしめた後モノマー成分を重合し、上記非重合性有機溶剤を内包する樹脂粒子を得てから、樹脂粒子中の有機溶剤を除去することにより得ることができる。なお、得られた粒子は中空樹脂粒子となる。

【0014】また、上記重合方法において非重合性有機溶剤を揮発性の高い溶剤とすると熱膨張性マイクロカプセルが得られる。なお、熱膨張性マイクロカプセルをシェルポリマーの軟化点以上に加熱すると内包される有機溶剤が揮発することにより膨張して中空の熱膨張済みマイクロカプセルが得られる。

【0015】また、上記重合方法において非重合性有機溶剤を用いなければ中実樹脂粒子を得ることができる。また、熱膨張性マイクロカプセルを水に代表される極性媒体中で加熱処理することにより粒子表面に極性基を多く含む熱膨張済みのマイクロカプセルを得ることができる。

【0016】したがって、セラミック組成物の混合時や成型時に粒子が特に破壊され難いものとなる。また、セラミック組成物に可塑性を与えることができ成形しやすい。加えて、セラミック組成物に対して優れた分散性も示す。すなわち、乾式の加熱処理で得られた熱膨張済みのマイクロカプセルよりも優れた熱膨張済みのマイクロカプセルが得られる。おそらく、乾式の加熱処理で熱膨張させるとシェル内部に極性基が閉じこめられると思われ、一方湿式条件で加熱処理されると極性基がシェル層表面に出現しやすくなると思われる。よって、マイクロカプセルが水中で加熱され水中で膨張することでシェル中に水分を含ませることができ、成形中にセラミック組成物が失う水分を過不足なく補いセラミック組成物が乾燥しにくくなると推定される。また、シェル層表面に存在する多数の極性基はマイクロカプセルをセラミックに分散させやすくするものと推定される。

【0017】すなわち、熱膨張済みのマイクロカプセルはセラミック組成物に含まれる過剰な水分を吸収する一方、セラミック組成物が乾燥してくるとマイクロカプセルに含まれる水分をセラミック組成物へ提供する。したがって、セラミック組成物は適度な水分に保たれメチルセルロースなどのバインダ樹脂が強い形状保持力を長く維持できる。よって、セラミック組成物は強靱でありながら十分な可塑性も保たれることになり、強靱で軽い焼成セラミック製品も得られやすい。

【0018】なお、湿式加熱処理の前に熱膨張マイクロカプセルにシラン化合物などの凝集防止剤を添加するとマイクロカプセルの分散性がさらに高まることも見出された。

【0019】また、熱膨張済みのマイクロカプセルは、分級などの手法により粒径を揃えておくことが好ましい。粒径の小さな粒子には、加熱処理において膨張できなかった未膨張のマイクロカプセルが含まれる場合がある。これらの粒子を取り除くことによりセラミック組成物の保水力を効率よく高めることができる。なお、未膨張のマイクロカプセルの存在は、粒径の小さな粒子を取り除くことにより、熱膨張済みのマイクロカプセルの真比重が低下する現象から確認することができる。

【0020】上記極性基を有するモノマーの極性基としては、例えば、カルボキシル基、グリシジル基、アミノ基、アミド基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、スルホニル基、リン酸基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。好ましいモノマーとして、親水性モノマーが含まれる混合モノマーが挙げられる。

【0021】造孔剤表面の極性基は親水性を有することが好ましく、上記極性基を有するモノマーは親水性モノマーであることが好ましい。なお、親水性モノマーは極性溶媒に対する親和性が高いため、モノマー溶液の懸濁物において懸濁物の界面に局在すると考えられ、結果的に重合により樹脂粒子の外壁面の表面部分を形成しやすい。

【0022】上記親水性モノマーとしては水に対する溶解度が1重量%以上であるものが好ましく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸、コハク酸等が挙げられる。なかでも、樹脂粒子の硬さや柔らかさを調整し易い点で、メチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましい。また、表面に酸性官能基を有するものが好ましく、例えば、無水マレイン酸、メタクリル酸、コハク酸などが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0023】樹脂粒子の外壁面の極性を十分に高めるためには、親水性モノマーの割合がモノマー成分の10～99.9重量%であることが好ましく、より好ましくは30～99.9重量%である。

【0024】上記モノマー成分を構成する多官能性モノマーとしては、例えば、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート等が好適に用いられる。上記ジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。上記トリ（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリストールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0025】これらの多官能性モノマーは、単独または2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0026】樹脂粒子の耐圧縮強度を高め重合中に粒子の凝集を発生しにくくするためには、上記多官能性モノマーの割合がモノマー成分の0.1～30重量%であることが好ましく、より好ましくは0.3～5重量%である。

【0027】上記モノマー成分を構成する第二のモノマーは、セラミック組成物の機械的強度、耐薬品性及び成形性を改善する目的で添加され、特に種類は限定されないが、例えば、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニルモノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー、エチレン、プロピレン等のアルケン、ブタジエン等のアルカジエンが挙げられる。これらは単独または2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0028】上記第二のモノマーの使用量は、多すぎるとモノマー成分の親水性を低下させ、樹脂粒子の外壁が形成されるのを阻害するため、モノマー成分において89.9重量%以下が好ましく、より好ましくは69.9重量%以下である。

【0029】上記モノマー成分に添加される非重合性有機溶剤は、モノマー溶液の懸濁油滴中において油滴中心部に局在することが望ましく、水に対する溶解度が0.2重量%以下の疎水性を示すことが好

ましく、その種類は特に限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等が好適に用いられる。中でも、揮発性の高いブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンがより好ましい。

【0030】上記非重合性有機溶剤の添加量は、少なすぎると粒子の空隙率が低くなり、多すぎると空隙率が高くなりすぎて粒子の強度が低下するため、モノマー成分100重量部に対して1～400重量部が好ましく、より好ましくは10～200重量部である。

【0031】セラミック組成物は水分を含むことにより流動性が付与される。なお水分以外にセラミック組成物の流動性を向上させるために流動性付与剤が含有されていることがより好ましい。これにより、粒子が破壊され難く成形時の可塑性も良好となる。本発明において定義される流動性付与剤とは、例えば、電解質や酸、酸性物質の塩や塩基性物質の塩や中和された塩などが挙げられる。なかでも、これらはセラミック組成物中で水分により加水分解されうる物質が好ましい。

【0032】上記酸としては、特に限定されず、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸、リン酸、カルボン酸などの有機酸などが挙げられ、具体的には、メラミンスルホン酸、ヒドロキシポリカルボン酸、ポリエーテルカルボン酸、ポリアルキルスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、メラミンスルホン酸、ポリカルボン酸、ポリスチレンスルホン酸などが挙げられる。上記塩としては、陽イオンと陰イオンが電荷を中和する形で生じた化合物であれば特に限定されず、酸性塩や塩基性塩のほか、有機塩基と酸の付加化合物などが挙げられる。

【0033】なかでも、有機塩基と酸の付加化合物が好ましく、例えば、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、アミレン・無水マレイン酸共重合体ソーダ塩（日本ゼオン社製「クインフロー540」、「クインフロー542」）、アミレン・無水マレイン酸共重合体の部分アミドアンモニウム塩（日本ゼオン社製「クインフロー543」）などが好適に用いられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

【0034】上記セラミック組成物が保水剤を含有するものであると、特に成形時の可塑性を容易に保持しうる点で好ましい。上記保水剤としては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

【0035】本発明のセラミック組成物に用いられるセラミック粉体としては、特に限定されず、例えば、コーゼライト、タルク、シリカ、カオリン、焼カオリン、水酸化アルミニウム、アルミナ、ムライト、ジルコン、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、ジルコニア、フォーステライト、チタン酸アルミニウムなどがあげられ、これらは単独で用いられても2種類以上を混合して用いても良い。また、上記セラミック粉体の前駆体となる組成物であってもよい。

【0036】造孔剤は、真比重が0.04未満であることが好ましい。造孔剤の真比重を0.04未満とすることにより、造孔剤を含むセラミック組成物からは、より気孔率の大きいセラミック成形体を得ることができる。造孔剤の真比重が0.04以上であると、セラミック組成物からより気孔率の大きいセラミック成形体を得ることができなくなることがある。

【0037】上記セラミック組成物には、未焼成のセラミック成形体の形状を保持しやすくするための有機バインダや、セラミック組成物を可塑性もしくは表面に潤滑性を持たせて成形を容易にさせる成形助剤が必要に応じて添加されてもよい。

【0038】上記有機バインダーとしては、例えば、メチルセルロースなどのセルロースエーテル、コーンスターチ、ポリビニルアルコール、アルギン酸アンモンなどがあげられる。また、上記成形助剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、グリセリン、アンモニアナトリウム、ステアリン酸ジグリコールなどがあげられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

【0039】本発明のセラミックフィルターの製造方法は、表面に極性基が存在する中実樹脂粒子、中空樹脂粒子、熱膨張性マイクロカプセル、及び熱膨張済みのマイクロカプセルからなる群より選択された少なくとも1種の造孔剤と、セラミック組成物と、有機バインダーとを乾式で混合し、その後成形助剤を加えて混合混練する混練工程と混練工程で得られたセラミック組成物を押出し成形し、フィルタ形状に賦形する賦形工程と賦形工程で得られた賦形物を脱脂工程を踏んだ後、焼成する焼成工程を備えていることを特徴とするものである。なお、造孔剤は混合される前に含水させておいてもよい。また、原料を乾式で混合した後、水を加えてもよい。

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、下記の例に限定されるものではない。

【0040】

(実施例1～5、比較例1～2)表1に示した配合量の、モノマー成分、非重合性有機溶剤及び重合開始剤を混合・攪拌してモノマー溶液を調製した後、表1に示した極性媒体と混合し、さらにイオン交換水を加え、ホモジナイザーにて攪拌して懸濁モノマー溶液を調製した。一方、攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20リットルの重合器に、イオン交換水を投入した。次いで、攪拌を開始し重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素を注入して圧力を大気圧まで戻し、内部を窒素雰囲気とした後、上記懸濁モノマー溶液を重合容器内に一括して添加し、重合器を80℃まで昇温し重合を開始した。5時間で重合を終了し、引き続き1時間の熟成期間をおいた後、重合器を室温まで冷却した。スラリーを脱水装置にて脱水した後、十分に乾燥させて熱膨張性マイクロカプセルを得た。次いで得られた熱膨張性マイクロカプセルを加熱して熱膨張させ熱膨張済みマイクロカプセルとした。次いで得られた熱膨張性マイクロカプセルのうち実施例1～4では加熱した乾燥空气中で膨張させ熱膨張済みマイクロカプセルとした。なお、実施例4では20μm以下のマイクロカプセルを実質的に除去するためにふるいにかけた。また、実施例5では、水中に分散させた熱膨張性マイクロカプセルに高圧水蒸気を吹き込み熱膨張させ熱膨張済みマイクロカプセルとした。なお実施例4と実施例5の熱膨張済みマイクロカプセルの真比重はほぼ同じであった。

【0041】セラミック原料としてコーゼライト283g、メチルセルロース14.2g及び水を含ませた熱膨張性マイクロカプセル(水85重量%、熱膨張性マイクロカプセル15重量%)42.5gを混練し、押出成形可能なセラミック組成物を得た。次いで、得られたセラミック組成物を押出成形法により賦形して、未焼成のセラミック成形体(圧粉体)を得た。

【0042】得られたセラミック成形体を用いて以下の評価を行い、その結果を表1に示した。

【0043】(圧粉体硬度)得られたセラミック成形体を用いて針入度測定(日本油試験機工業社製:AN201針入度試験機)を行った。荷重200gにし、針が5秒間どれだけサンプル圧粉体に侵入するか(0.1mm)を測定した。

(圧粉体密度):粒子の破壊に対する特性は数値が低いほど良好。得られたセラミック成形体を一定体積になるように裁断し、そのサンプル片を用いて各々重量測定を行った。その後、体積で除して密度を算出し、下記の基準で評価した。

◎:1.4未満○:1.4以上1.6未満△:1.6以上1.7未満×:1.7以上

【0044】(焼成後の形状)得られたセラミック組成物を押出成型法により賦形し乾燥した後、昇温速度40℃/時で500℃に昇温して1時間脱脂を行い、さらに不活性ガス雰囲気下2100℃で2時間焼成して多孔質のセラミックフィルタを作製し、得られたセラミックフィルタの形状(変形、縮み、欠け、丸みなど)を以下の基準で目視評価した。

○：形状良好×：形状不良

【0045】（総合評価）：判定は良い方から◎、○、△、×の4段階で評価した。

◎：圧粉体密度が1.4未満且つ圧粉体硬度が150未満。

○：圧粉体密度が1.4以上1.6未満且つ圧粉体硬度が200未満の場合、あるいは圧粉体密度が1.4未満且つ圧粉体硬度が150以上200未満の場合。

△：圧粉体密度が1.6以上1.7未満且つ圧粉体硬度が200未満の場合、あるいはすべての圧粉体密度で圧粉体硬度が200以上の場合。

×：上記以外。

【0046】

【表1】

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	
配合量	モノマー成分	AN	重量部	46	46	46	50	50	8	4
		MMA	重量部	46	46	46	50	50	-	4
		MAA	重量部	8	-	-	-	-	-	-
		MAH	重量部	-	8	-	-	-	-	-
		HOMS	重量部	-	-	8	-	-	-	-
		ST	重量部	-	-	-	-	-	92	-
		IBOA	重量部	-	-	-	-	-	-	92
	非重合性有機溶剤	イソブタン	重量部	11	11	11	11	11	11	11
		ヘキサン	重量部	8	8	8	8	8	8	8
	重合開始剤	AIBN	重量部	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	極性媒体	脱イオン水	重量部	300	300	300	300	300	300	300
		シリカ分散液 (固形分20%)	重量部	60	60	60	60	60	60	60
		亜硝酸ナトリウム	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		ポリビニルピロリドン	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		塩化ナトリウム	重量部	100	100	100	100	100	100	100
評価	造孔材	真比重	g/cm ³	-	-	-	0.0439	0.0366	-	-
	圧粉体密度	測定値	g/cm ³	1.6	1.51	1.62	1.6	1.17	2.02	2.11
		判定	-	△	○	△	△	◎	×	×
	圧粉体硬度	測定値	0.1mm	206	239	216	218	139	70	56
	焼成後の形状	-	○	○	○	○	○	×	×	
	総合評価	-	△	△	△	△	◎	×	×	

【0047】表1中で使用した成分は下記の通りである。

AN：アクリロニトリル MMA：メチルメタクリレート MAA：メタクリル酸 MAH：無水マレイン酸
HOMS：2-メタクリロイロキシエチルコハク酸 ST：スチレンモノマー IBOA：イソボルニルアクリレート

【0048】

【発明の効果】本発明のセラミック組成物及びセラミックフィルタの製造方法は、上述の構成であり、セラミック組成物の混合時や成型時に粒子が破壊され難く、成形時の可塑性を容易に保持することができる、寸法精度よく良好な形状のセラミックフィルタを得ることができる。