

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 073 835**

51 Int. Cl.⁶: C04B 35/18

C04B 38/00

C04B 38/06

C04B 35/64

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **92115978.6**

86 Fecha de presentación : **18.09.92**

87 Número de publicación de la solicitud: **0 545 008**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.93**

54 Título: **Fabricación de un cuerpo de cordierita de porosidad elevada y bajo coeficiente de dilatación térmica.**

30 Prioridad: **06.12.91 US 802877**

73 Titular/es: **Corning Incorporated
Houghton Park
Corning New York 14831, US**

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.08.95

72 Inventor/es: **Merkel, Gregory Albert y
Murtagh, Martin Joseph**

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.08.95

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Antecedentes de la invención

5 La presente invención describe un cuerpo de cordierita de baja dilatación térmica y alta porosidad. La invención describe un procedimiento para la fabricación del cuerpo que emplea una composición de materia prima de talco grueso junto con sílice, un componente productor de alúmina, y opcionalmente arcilla. Más concretamente, el cuerpo se obtiene por extrusión. Aun más concretamente, el cuerpo tiene una estructura alveolar.

10 Los cuerpos de cordierita que tienen estructura alveolar son especialmente adecuados para utilizar como filtros diesel de partículas y como sustratos para catalizadores y soportes de catalizador en la conversión de gases de escape de automóvil, aunque no están limitados a esta aplicación.

15 Las estructuras alveolares, especialmente las estructuras alveolares extrusionadas tienen utilidad en un gran número de aplicaciones, tales como filtros diesel de partículas, sustratos para componentes catalíticamente activos para convertidores catalíticos de automóviles, etc. Utilizar cordierita en estas aplicaciones es favorable por su buena resistencia al choque térmico. La resistencia al choque térmico es inversamente proporcional al coeficiente de dilatación térmica (CDT). Es decir, las estructuras alveolares con baja dilatación térmica tienen buena resistencia al choque térmico y pueden soportar las grandes fluctuaciones de temperatura que se encuentran en la aplicación.

20 En estas aplicaciones especiales, además de la baja dilatación térmica, es deseable una alta porosidad. Cuando el cuerpo se utiliza como filtro diesel de partículas, una alta fracción en volumen de porosidad interconectada aumenta la capacidad de filtración del filtro. Cuando el cuerpo se utiliza como sustrato para catalizadores en un convertidor catalítico, una alta porosidad proporciona una zona de mejor adherencia de los revestimientos de la zona de superficie superior que soportan los catalizadores.

25 Cada una de las patentes que siguen describen estructuras alveolares de cerámicos que tienen un CDT relativamente bajo y distintos márgenes, y tipos, de porosidad.

30 La patente americana US-4.869.944 describe un cuerpo de estructura alveolar de cordierita para ser utilizado como portadora de catalizador que tiene baja dilatación ($\leq 3 * 10^{-7} \text{C}^{-1}$ de 40 a 800°C) con una porosidad limitada en el margen de $\geq 30\%$ y $< 42\%$.

35 La publicación de la Patente Europea N° 0 354 721 describe un filtro alveolar cerámico poroso utilizado como filtro diesel de partículas. La cordierita es el componente principal. La porosidad es $> 42\%$. Las dilataciones térmicas son $\geq 7 * 10^{-7} \text{C}^{-1}$ de 40 a 800°C

40 La Patente americana US-3.885.977 describe un cerámico cocido monolítico extrusionado de estructura alveolar cuya fase cristalina primaria es cordierita y cuya microestructura se caracteriza por tener una orientación más que aleatoria de los cristales de cordierita anisotrópicos con su dirección de baja dilatación térmica alineada sustancialmente paralelamente al plano de la red del monolito. El coeficiente de dilatación axial de la estructura alveolar con la composición cerca de la de cordierita estequiométrica puede ser tan bajo como $5,5 * 10^{-7} \text{C}^{-1}$ o más bajo en el margen de 25° a 1000°C. No se muestran los valores de porosidad.

45 Sería deseable y un adelanto en el estado de la técnica fabricar un cuerpo de cordierita que tenga una dilatación térmica más baja que la indicada en las patentes anteriores y que al mismo tiempo tenga alta porosidad.

Resumen de la invención

50 Según un aspecto de la invención, se proporciona un cuerpo de al menos aproximadamente 93% en peso de cordierita, que tenga un coeficiente de dilatación térmica no mayor de $4 * 10^{-7} \text{C}^{-1}$, de 25°C a 800°C, y una porosidad total mayor de 42%.

60 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la elaboración del cuerpo descrito anteriormente que comprende seleccionar materia prima para formar una composición que forme cordierita por cocción, estando la materia prima compuesta de: talco que tiene una zona de superficie BET no mayor de 5 m²/g, de 0 a 48% en peso de arcilla, que puede ser arcilla por laminillas, arcilla por capas, que puede ser delaminada en laminillas durante el proceso, y mezclas de las mismas, un componente productor de óxido de aluminio que tiene un tamaño de partícula medio de 3 a 8 micrometros

de diámetro, o de no más de 3 micrometros de diámetro, y sílice libre, mezclando a fondo la materia prima con una cantidad eficaz de excipiente y ayudas de proceso para dar forma al plástico y resistencia antes del tratamiento a la materia prima y formar una mezcla plástica a partir de ella. Si el tamaño de partícula del componente productor de óxido de aluminio no es mayor de 3 micrometros de diámetro, la materia prima se mezcla adicionalmente con un agente fundente. La materia prima es convertida en un cuerpo sin tratar que se seca y cuece a temperatura suficiente durante un tiempo suficiente para formar el cuerpo de cordierita.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es una gráfica de la eficacia de filtración expresada en tanto por ciento respecto al porcentaje de porosidad > 10 micrometros para los cuerpos de la presente invención utilizados como filtros diesel de partículas.

La figura 2 es una gráfica de la caída de presión respecto al porcentaje de porosidad > 10 micrometros para los cuerpos de la presente invención utilizados como filtros diesel de partículas.

Descripción detallada de la invención

Esta invención describe un cuerpo de cordierita de baja dilatación térmica y alta porosidad y el procedimiento de elaboración del cuerpo. El coeficiente de dilatación térmica alarga la vida del cuerpo mediante fluctuaciones repetidas de temperatura muy alta y muy baja que se puede encontrar en la aplicación. El cuerpo es especialmente adecuado para utilizar como filtro diesel de partículas, aunque no se limita a esta aplicación. En esta aplicación la alta porosidad proporciona una mayor capacidad de filtración. Además, se pueden obtener distintas combinaciones de tamaños de poro en el cuerpo de alta porosidad, mientras que el bajo CDT se mantiene. De esta manera, el cuerpo se puede fabricar para adaptarlo a una gran variedad de aplicaciones, como por ejemplo una gran variedad de aplicaciones en filtros. Según otra aplicación contemplada, la relativa alta porosidad proporciona una zona de superficie superior para una mayor carga de los componentes catalíticos cuando el cuerpo se utiliza como convertidor catalítico, o para un mejor revestimiento para otras aplicaciones finales.

Descripción de la materia prima y composición

La materia prima se selecciona para formar una composición de MgO, Al₂O₃, y SiO₂ que formarán cordierita por cocción. La composición preferiblemente consiste esencialmente de un porcentaje en peso nominal de 12 a 16 de óxido de magnesio, de 33 a 38 de óxido de aluminio, y de 49 a 54 de sílice. La composición más preferible consiste esencialmente de un porcentaje en peso nominal de 12,5 a 15,5 de óxido de magnesio, de 33,5 a 37,5 de óxido de aluminio, y de 49,5 a 53,5 de sílice.

Aunque la composición es relativamente pura, hay que tener en cuenta un cierto grado de impurezas. Las impurezas en el interior del cuerpo de cordierita son de interés ya que pueden afectar propiedades como el aumento del CDT. Generalmente los cuerpos de cordierita se ven afectados por impurezas como CaO, K₂O, Na₂O, FeO, O₃, etc. Es deseable que la suma del contenido de CaO, K₂O, y Na₂O no sea mayor de 0,15% en peso basado en el total de la materia prima.

Tipo de talco

Una de las características importantes de la presente invención es la forma del talco. Todo o parte del talco se puede calcinar.

El talco se proporciona en forma de talco grueso. Por talco grueso se entiende que tiene que tener una zona de superficie BET no mayor de 5 m²/g, y preferiblemente no mayor de 3 m²/g. Es preferible que el talco sea laminado. Por talco laminado se entiende una morfología de partículas en forma de laminillas, es decir, las partículas tienen dos dimensiones largas y una dimensión corta, o, la longitud y la anchura de la laminilla son mucho más grandes que su espesor. Es preferible que el talco tenga un índice de morfología no menor de aproximadamente 0,80. El índice de morfología es una medida del grado de laminado del talco. Un procedimiento habitual para medir el índice de morfología es colocar la muestra de talco en un soporte de manera que la orientación del talco laminado se maximice en el interior del plano del soporte de la muestra. El patrón de difracción de rayos X se determina entonces para este talco orientado. El índice de morfología semicuantitativamente relaciona el carácter laminado del talco con sus máximas intensidades de DRX utilizando la siguiente ecuación:

$$M = I_x(I_x + 2I_y)^{-1}$$

donde I_x es la intensidad del máximo (004) y I_y es la del reflejo (020) [solapada con la (111-) y (110)]. También es preferible que el cociente de porcentaje de masa de talco < 2 micrómetros de diámetro entre el índice de morfología del talco no sea mayor de 30 y preferiblemente no mayor de 20. El calcio esta normalmente presente como impureza en el talco. Según la presente invención, CaO es preferiblemente
 5 no mayor de 0,3% y más preferiblemente no mayor de 0,15% en peso en el talco.

Tipo de Arcilla

Según la presente invención, la arcilla puede estar presente como parte de la composición de materia
 10 prima. Cuando la arcilla esta presente, ésta no es más de 48% y preferiblemente no más de 20% en peso de la composición de la materia prima. Cuando la arcilla se utiliza como materia prima, debe tener propiedades específicas para obtener la combinación en el cuerpo de bajo CDT-alta porosidad. La arcilla se proporciona en forma de arcilla en laminillas que tiene dimensiones de laminilla como las descritas anteriormente para el talco, o arcilla por capas que se puede delaminar en laminillas durante el proceso,
 15 o mezclas de las mismas. El mineral caolinita se encuentra en "capas" de laminillas con una laminilla dispuesta encima de otras como rebanadas en una barra de pan. Las capas de laminillas forman un agrupamiento en forma barra siendo la longitud de éste sustancialmente mayor que el diámetro. Estas capas de caolín entonces se separan (delaminan) mediante un proceso mecánico y las laminillas individuales quedan separadas. En este punto cada laminilla tiene un diámetro (o longitud y anchura) significati-
 20 vamente mayor, por ejemplo, diez veces mayor que su espesor. Es preferible que la zona de superficie BET de la arcilla no sea menos de 7 m²/g, y más preferiblemente no menos de 10 m²/g basado en la arcilla en el estado no calcinado. Esto significa que si la arcilla tiene que calcinarse antes de utilizarla en la composición de materia prima de la presente invención, la zona de superficie BET antes de calcinar debe ser preferiblemente no menos de 7 m²/g, y más preferiblemente no menos de 10 m²/g. Los tipos de
 25 arcilla preferidos son el caolín, arcilla calcinada y combinaciones de éstas. Si la arcilla calcinada se utiliza como parte o todo del componente de arcilla, el porcentaje en peso de mullita en la arcilla calcinada no es menos de 2% de la masa total de la arcilla calcinada. El porcentaje en peso de mullita que se puede potencialmente formar después de la recristalización completa de la arcilla mediante calcinación prolongada a altas temperaturas es de 65% de la masa de la arcilla calcinada.

30 *Tipo de componente productor de óxido de aluminio.*

El componente productor de óxido de aluminio puede ser óxido de aluminio per se, o cualquier material que cuando se cuece forma óxido de aluminio. El componente productor de óxido de aluminio debe de
 35 tener un tamaño de partícula fino para que se obtenga el bajo CDT en el cuerpo. El tamaño de partícula medio del componente productor de óxido de aluminio no es mayor de 8 micrometros de diámetro. El componente productor de óxido de aluminio puede tener un tamaño de partícula medio de o bien de 3 a 8 micrometros de diámetro, o bien no mayor de 3 micrometros de diámetro. Cuando el tamaño de partícula medio del componente productor de óxido de aluminio no es mayor de 3 micrometros de diámetro, es ne-
 40 cesario la adición de un agente fundente para mantener una porosidad total no mayor de 42% en volumen. Algunos componentes productores de óxido de aluminio preferidos que son especialmente adecuados para la practica de la presente invención son óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, óxido hidratado de aluminio, y combinaciones de estos. Es preferible tener hidróxido de aluminio a niveles de no menos de 1% en peso y más preferiblemente no menos de 5% en peso de la materia prima. Algunos componentes
 45 productores de óxido de aluminio preferidos son la alúmina, y una combinación de alúmina y hidróxido de aluminio. En estas combinaciones y otras combinaciones, la alúmina es preferiblemente alúmina alfa.

Tipo de sílice libre

50 La sílice se puede proporcionar en cualquier forma disponible, por ejemplo, cristalina, amorfa, etc.

La materia prima de la presente invención provoca la formación de la cordierita en la subsiguiente etapa de cocción.

55 Se puede añadir un agente o agentes fundentes para permitir un mayor control de la porosidad a niveles deseados como se ha mencionado anteriormente. Un agente fundente es cualquier sustancia de partículas (no un aglutinante) que se funde del cuerpo sin tratar en la etapa de cocción. Cuando el componente productor de óxido de aluminio tiene un tamaño de partícula muy fino, es decir, una media de no más de 3 micrometros de diámetro, es necesario un agente fundente para conseguir una porosidad
 60 total de más de 42% en el cuerpo. Si el tamaño de partícula medio del componente productor de óxido de aluminio es aproximadamente de 3 a 8 micrometros de diámetro, se puede utilizar un agente fundente para aumentar más la porosidad. Algunos tipos de agentes fundentes que se pueden utilizar son, aunque

debe entenderse que la invención no se limita a estos, orgánicos que son sólidos a temperatura ambiente, carbón de coque fabricado por calcinación, combinaciones de estos, etc. por ejemplo, grafito, celulosa, espato fluor, etc. Se prefiere el carbón de coque fabricado por calcinación. El grafito es especialmente preferido porque tiene el menor efecto negativo durante el proceso. En un proceso de extrusión, por ejemplo, la reología de la mezcla extrusionable es buena cuando se utiliza el grafito. El grafito tiene un tamaño de partícula consistente. Por lo tanto, respecto a la porosidad, se pueden conseguir resultados consistentes. Con grafito, el cuerpo formado se seca sin fisuras. La zona de superficie BET del grafito es preferiblemente no mayor de 5 m²/g para mantener un alto grado de orientación en la cordierita y en las microfisuras.

A continuación, la composición anterior se mezcla con excipiente y ayudas de proceso que dan formabilidad plástica y resistencia antes del tratamiento a la materia prima cuando se le da la forma de cuerpo. Cuando la formación es por extrusión, las ayudas de extrusión más generalmente utilizadas son la metilcelulosa que actúa como aglutinante y un lubricante como estearato de sodio, aunque la invención no se limita a éstos.

Las cantidades relativas de ayudas de proceso pueden variar dependiendo de factores como la naturaleza y la cantidad de materia prima utilizada, etc. Generalmente, sin embargo, cuando se utiliza la metilcelulosa esta presente a niveles de 1% a 6% como adición extra a la materia prima. Generalmente, cuando se utiliza el estearato como lubricante esta presente a niveles de hasta 1% en peso, como adición extra a la materia prima. Algunas combinaciones de excipiente/ayudas de proceso especialmente preferidas se describirán en los ejemplos que siguen.

Según una realización preferida, para un proceso de extrusión, la composición de materia prima y las ayudas de extrusión se mezclan en estado seco y entonces se mezclan con agua como excipiente. La cantidad de agua puede variar de un lote de materiales a otro y por tanto se determina mediante el ensayo previo del lote concreto que será posteriormente extrusionado.

A continuación la materia prima en la mezcla plástica resultante se convierte en un cuerpo sin tratar. Los artículos no sintetizados se denominan cuerpos sin tratar. Las técnicas de extrusión son bien conocidas en la técnica. Algunos ejemplos de técnicas preferidas se darán en los ejemplos que siguen para la fabricación de los tipos de cuerpos preferidos.

La invención no se limita a una forma y un tamaño del cuerpo determinados. El cuerpo puede tener cualquier forma y tamaño dependiendo de la aplicación. Una estructura preferida es una estructura alveolar. Algunos ejemplos de estructuras alveolares son las que tienen aproximadamente 94 celdas/cm² (aproximadamente 600 celdas/in²), aproximadamente 62 celdas/cm² (aproximadamente 400 celdas/in²), o aproximadamente 47 celdas/cm² (aproximadamente 300 celdas/in²), las que tienen aproximadamente 31 celdas/cm² (aproximadamente 200 celdas/in²), o las que tienen aproximadamente 15 celdas/cm² (aproximadamente 100 celdas/in²). Las estructuras alveolares que tienen de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 celdas/cm² (aproximadamente de 100 a aproximadamente 200 celdas/in²). y paredes de aproximadamente de 0,3 a aproximadamente 0,64 mm (aproximadamente de 12 a aproximadamente 25 Mil) de espesor son especialmente adecuadas para aplicaciones en filtros diesel de partículas.

Una vez se ha formado el cuerpo sin tratar, éste se seca a temperatura suficiente para extraer cualquier cantidad de agua o fase líquida que pueda estar presente.

Entonces se cuece a temperatura suficiente durante un tiempo suficiente para formar un cuerpo de cordierita. Las condiciones de cocción pueden variar dependiendo de las condiciones de proceso. como composición determinada, volumen de la carga y naturaleza del equipo. Sin embargo, algunas condiciones de cocción preferidas son las siguientes:

Calentamiento del cuerpo sin tratar hasta una primera temperatura de entre 1100 °C a 1150 °C, y después de la primera temperatura a una segunda temperatura de entre 1300 °C a 1350 °C a una velocidad de cocción de 5 °C a 100 °C por hora y preferiblemente de 20 °C a aproximadamente 100 °C por hora, y después a una tercera temperatura de al menos 1390 °C, más generalmente de 1390 °C a 1430 °C, y preferiblemente de 1400 °C a 1410 °C y manteniendo la tercera temperatura durante de 6 a 16 horas.

Los cuerpos de la presente invención tienen al menos 93% en peso de cordierita. Otras fases como por ejemplo mullita, espinela, etc. pueden estar presentes. Sin embargo, estas fases están presentes solo siempre que no aumenten el CDT del cuerpo $4 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, de 25 °C a 800 °C. (Todos los valores de

ES 2 073 835 T3

CDT son de 25 °C a 800 °C). Preferiblemente los cuerpos tienen al menos 97% en peso de cordierita.

Los cuerpos de cordierita de la presente invención se caracterizan por tener un CDT bajo, es decir, un CDT de menos de $4 \cdot 10^{-7} \text{ °C}^{-1}$, de 25 °C a 800 °C y de forma más ventajosa no mayor de $2 \cdot 10^{-7} \text{ °C}^{-1}$, de 25 °C a 800 °C. Los cuerpos de la presente invención se caracterizan además por una porosidad relativamente alta, es decir, una porosidad total mayor de 42% en volumen. El límite superior de porosidad se determina mediante consideraciones prácticas. Sin embargo, la porosidad total es más generalmente de 42% a 60% en volumen.

Los cuerpos de la presente invención con más ventajas tienen un diámetro de poro medio de 5 a 40 micrómetros especialmente para aplicaciones en filtros diesel de partículas.

Más ventajosamente, en el caso de 30% a 100% de la porosidad total, el diámetro de poro es mayor de aproximadamente 10 micrómetros para aplicaciones en 5 filtros diesel de partículas.

El cuerpo, cuando por ejemplo se forma como estructura alveolar, mediante extrusión, se caracteriza además por la relación I. La relación I se representa mediante la fórmula:

$$\text{relación I} = \frac{I_{(110)}}{I_{(110)} + I_{(002)}}$$

donde $I_{(110)}$, y $I_{(002)}$, son las alturas máximas de los reflejos de los planos (110) y (002) respectivamente basados en la estructura cristalina hexagonal de cordierita. Las relaciones I axial y transversal se refieren a orientaciones diferentes de una muestra alveolar en los rayos X. Los rayos X chocan con una superficie del plano con cierto ángulo. Se toman medidas de la relación transversal cuando la superficie del plano de la muestra es la superficie plana compuesta de las superficies de las paredes formadas de la estructura alveolar. Se toman medidas de la relación I axial a partir de un plano que es perpendicular a la longitud de los canales de celda (y, por tanto, también perpendicular a la de una relación transversal) donde la superficie del plano sobre la cual chocan los rayos X consiste de los extremos del corte transversal de las redes alveolares. Para una cordierita orientada totalmente aleatoriamente, la relación I será de 0,65. Si la relación I medida en la dirección transversal respecto a la dirección de extrusión del cuerpo excede de 0,69 o la relación I axial respecto a la dirección de extrusión es menor de 0,61, entonces los cristales de cordierita estarán más sustancialmente orientados respecto al plano de las redes. Los cuerpos de la presente invención generalmente tienen una relación I transversal mayor de aproximadamente 0,69, y una relación I axial menor de aproximadamente 0,61.

Es bien sabido que el coeficiente de dilatación térmica de los cuerpos celulares de cordierita en la dirección axial (paralela a los canales de celda), α_{ax} , se ve afectado por la orientación cristalográfica no aleatoria de los cristales de cordierita en la microestructura, mediante el grado de microfisuras presentes en el cuerpo después de la cocción, y mediante la presencia de fases ajenas de alta dilatación.

Concretamente, una alta fracción en volumen de cristales de cordierita que tengan sus ejes cristalográficos Z orientados de manera que se encuentren cerca del plano de las paredes de la celda (redes) reduce porque el coeficiente de dilatación térmica de la cordierita es bajísimo (de hecho negativo por debajo de aproximadamente 1100 °C) a lo largo de la dirección de los ejes Z. El grado de orientación neta preferida de cordierita en el cuerpo cerámico se expresa convencionalmente con el valor de la "relación transversal", abreviada "I_t". Un aumento de I_t produce un descenso de α_{ax} debido a una mayor contribución de ejes Z de baja dilatación a α_{ax} dentro del plano de la red.

También se ha demostrado que las microfisuras reducen significativamente α_{ax} en cerámicos de cordierita. Las microfisuras se forman durante el enfriamiento como resultado de las tensiones generadas por toda la microestructura debido a la alta anisotropía en el coeficiente de dilatación (contracción) térmica de cordierita a lo largo de sus tres ejes cristalográficos. Se ha observado que los cristales de cordierita se encuentran en "dominios" de cristales alineados radialmente semejantes a una hélice. Los cristales de cordierita en un dominio dado son subparalelos entre sí, de manera que la totalidad del dominio muestra el mismo grado elevado de anisotropía de dilatación (contracción) térmica que los cristales de cordierita de que esta compuesto.

Puesto que los ejes Z de los cristales de cordierita en un dominio estarán generalmente orientados en una dirección diferente de la de los ejes Z de los cristales en los dominios adyacentes, se generan altas tensiones térmicas por toda la red durante el enfriamiento, produciendo microfisuras. Con el recalentamiento, la dilatación térmica de los dominios es parcialmente acomodada al cerrar de nuevo estas fisuras, de manera que la dilatación térmica de la masa cerámica es menor de lo que sería en un cuerpo

no microfisurado.

Además, se ha demostrado que el grado al cual las microfisuras disminuyen α_{ax} es proporcional al tamaño medio de los dominios que comprende la microestructura cerámica.

5

Con el fin de ilustrar la invención con más claridad, se representan los siguientes ejemplos no limitativos. Todas las partes, porciones y porcentajes están expresados en peso a menos que se indique lo contrario.

10 Procedimiento general

Las combinaciones de talco, talco calcinado, caolín, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, cuarzo, sílice fundida, grafito y fibra de celulosa mostrados en la Tabla 1 y 2 están mezclados con de 2 a 4 partes de metilcelulosa y de 0,5 a 0,75 partes de estearato de sodio. Las características de las partículas de la materia prima se muestra en la Tabla 3 y 4, y sus formulaciones se muestran en la Tabla 5.

15

Subsiguientemente, aproximadamente de 23 a 26 partes de agua desionizada se añaden gradualmente a cada mezcla de polvo en una amasadora. Después de amasar, los ingredientes combinados se transfieren a una extrusora de vacío y se extrusionan a través de una boquilla para formar cuerpos alveolares de 2,54 cm de diámetro que tienen aproximadamente un espesor de pared de 0,425 mm y aproximadamente 15,5 celdas (canales) cuadradas por centímetro cuadrado. Los cuerpos así formados se cortan para formar muestras de aproximadamente 30 cm de largo y se calientan hasta que estén secos.

20

Después del secado, las estructuras alveolares extrusionadas se cortan para formar longitudes más cortas y se calientan durante un período de más de 60 horas hasta una temperatura de 1400 °C y se mantienen a esta temperatura durante 7 horas. Entonces, las estructuras alveolares cocidas se cortan para formar especímenes más pequeños para la medición de las propiedades físicas y la caracterización de las fases secundarias. El coeficiente de dilatación térmica se mide a lo largo de la dirección paralela a la longitud de los canales abiertos de la estructura alveolar, referidos aquí como la dirección axial. Los coeficientes de dilatación térmica mencionados en las Tablas 1 y 2 son los valores medios en el margen de 25 a 800 °C. La relación I transversal, I_t , se determina mediante la difracción de rayos X de las superficies acabadas de cocer de las paredes de celda como se ha explicado anteriormente. El porcentaje de porosidad en volumen y el tamaño de poro medio se determinan a partir de la porosimetría por intrusión de mercurio. La medida cuantitativa en tanto por ciento en peso de mullita y espinela en las estructuras alveolares se realiza mediante difracción del polvo por rayos X. El porcentaje en peso de cordierita se calcula por la diferencia respecto al 100 por cien.

25

30

35

Ejemplos de la invención

Las composiciones de A a N en la Tabla 1 muestran cerámicos de cordierita según la presente invención en los cuales el coeficiente de dilatación térmica no es mayor de $4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y el porcentaje de porosidad en volumen es mayor de 42%. Los coeficientes de dilatación térmica más bajos de $0,9 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para las composiciones C y D muestran el beneficio adicional del bajo contenido en calcio del talco 4 (Tabla 5).

40

La composición E muestra el aumento adicional en porcentaje de porosidad que se consigue mediante la adición extra de 10 por ciento de grafito en peso a la composición A.

45

La composición F muestra que el talco calcinado puede estar presente en la materia prima sin efectos negativos en el coeficiente de dilatación térmica o porosidad.

50

Las composiciones de G a M muestran que un polvo de alúmina fino se puede utilizar como materia prima, y, en tales lotes, es necesaria la adición de un agente fundente para producir al menos una porosidad de 42 por ciento en volumen en el cuerpo cocido.

55

Las composiciones de G a L además muestran que la sílice cristalina muy gruesa (sílice 2, Tabla 4) se puede utilizar como materia prima sin que afecte negativamente el coeficiente de dilatación térmica. También, las composiciones K y L muestran que la fibra de celulosa triturada se puede utilizar como agente fundente para mantener una porosidad mayor de 42 por ciento en volumen.

60

Finalmente, la composición N muestra que los coeficientes de dilatación térmica que no son mayores de $4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ también pueden conseguirse utilizando arcilla más gruesa (caolín 2) como materia prima

en lugar de arcilla más fina (caolín 1). Sin embargo, es evidente que el coeficiente de dilatación térmica del cuerpo hecho con la arcilla más gruesa no es tan bajo como el de los cuerpos hechos con la arcilla más fina. Por tanto es preferible una arcilla con una zona de superficie mayor de $7 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 En todos los ejemplos de la invención en la Tabla 1, la relación I transversal de cordierita esta comprendida entre 0,87 y 0,91, indicando un grado relativamente alto de orientación de cordierita preferida con los ejes Z del cristal preferiblemente orientados dentro del plano de las paredes de celda del cerámico de estructura alveolar. Este alto grado de orientación se atribuye a la naturaleza altamente laminada de la materia prima utilizada en estos ejemplos.

10 Ejemplos comparativos

En la Tabla 2 se muestran los ejemplos comparativos de cerámicos de cordierita con estructura alveolar que tienen coeficientes de dilatación térmica mayores de $4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Todas estas muestras se
15 prepara según el procedimiento general anteriormente descrito.

Las composiciones comparativas de O a S muestran que el uso de talco como materia prima que tenga una zona de superficie específica en exceso de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ (talco 1, Tabla 3) provoca un aumento en el coeficiente de dilatación térmica hasta valores mayores de $5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Además, el menor laminado del
20 talco 1, indicado por su menor índice de Morfología (Tabla 3), produce un grado menor de orientación preferida de la cordierita en los cuerpos cocidos como se indica mediante las relaciones transversales más bajas, de 0,81 a 0,87, para las composiciones de O a S en la Tabla 2.

La composición comparativa T en la Tabla 2 muestra que el uso de un talco grueso y arcilla fina es
25 insuficiente para asegurar un coeficiente de dilatación térmica menor de aproximadamente $4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ cuando la composición en términos de porcentajes en peso de óxidos de miembro final anhídrido se encuentra fuera del margen de la invención de manera que una cantidad excesiva de fases secundarias están presentes después de la cocción.

30 Finalmente, el ejemplo comparativo U, hecho con la misma materia prima que la composición de invención I, pero cocida a sólo $1385 \text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 7 horas, muestra la necesidad de cocer los cuerpos a temperatura suficientemente alta para asegurar que la cantidad de productos de reacción intermedios no reaccionados, como la espinela, no sobrepasen los límites requeridos para mantener el coeficiente de dilatación térmica por debajo de $4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

35 *Ensayo del filtro diesel de partículas*

Las muestras seleccionadas de la Tabla 1 se introducen en las celdas alternadas en un extremo y en celdas alternadas opuestas en el otro extremo. El compuesto de relleno utilizado es una pasta compuesta
40 de cordierita cocida y pulverizada en un aglutinante orgánico. Las celdas se llenan hasta una profundidad de 2,54 cm. Entonces las muestras se recuecen a $1390 \text{ }^\circ\text{C}$ para solidificar el "cemento" de relleno.

Entonces las muestras se ensayan en un generador diesel de negro de humo (aerosol) a un caudal de $0,6 \text{ m}^3/\text{minuto}$. Se determina la eficacia en un margen de tamaño de partícula medio de negro de humo
45 de 0,3 a aproximadamente 0,4 micrometros, y la caída de presión, y se muestran en las Figuras 1 y 2 respectivamente con referencia al porcentaje de porosidad en volumen mayor de aproximadamente 10 micrometros. Estos datos muestran que los ejemplos de la invención proporcionan eficacias de filtración altamente satisfactorias de aproximadamente 75% a aproximadamente 95% a caídas de presión tolerables de menos de aproximadamente 1000 mm de agua, demostrando que estos materiales son adecuados para
50 aplicaciones en filtros diesel de partículas.

55

60

ES 2 073 835 T3

Tabla 1

Composiciones y propiedades físicas de los ejemplos de invención de bajo coeficiente de dilatación térmica.

5	Componente del lote														
	Partes en peso	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
10	Talco 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Talco 2	39,9	-	-	-	39,9	30,3	40,7	40,7	40,7	40,7	40,7	40,7	39,97	39,9
	Talco 3	-	39,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Talco 4	-	-	39,9	40,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	Talco calcinado 2	-	-	-	-	-	9,9	-	-	-	-	-	-	-	-
	Caolín 1	16,6	16,6	16,6	16,0	16,6	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,6	-
	Caolín 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,6
20	Alúmina1	15,0	15,0	15,0	14,8	15,0	14,8	-	-	-	-	-	-	-	15,0
	Alúmina 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,8	14,8	14,8	15,0	-
	Alúmina 3	-	-	-	-	-	-	14,8	14,8	14,8	-	-	-	-	-
25	Hidróxido de aluminio 1	15,8	15,8	15,8	16,0	15,8	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	15,8	15,8
	Sílice 1	12,7	12,7	12,7	12,5	12,7	12,5	-	6,3	-	6,3	6,3	6,3	12,7	12,7
30	Sílice 2	-	-	-	-	-	-	12,5	6,3	12,5	6,3	6,3	6,3	-	-
	Fundente 1	-	-	-	-	-	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-
	Fundente 2	-	-	-	-	10,0	-	-	15,0	10,0	-	10,0	10,0	15,0	15,0
35	Fundente 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	10,0	-	-
	MgO % en peso	13,7	13,7	13,1	14,1	13,7	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	13,7	13,7
40	Al ₂ O ₃ % en peso	35,7	35,7	35,7	35,6	35,7	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6	35,7	35,71
	SiO ₂ % en peso	50,6	50,6	50,6	50,3	50,6	50,3	50,3	50,3	50,3	50,3	50,3	50,3	50,6	50,6
45	Componente del lote														
	Partes en peso	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
	Coeficiente de dilatación térmica @	2,7	3,4	0,9	1,2	3,4	2,5	1,9	3,9	3,8	1,4	2,8	1,5	2,4	4,0
	Relación I transversal	0,90	0,88	0,90	0,90	0,88	0,89	0,87	0,87	n.d.	0,89	0,90	0,88	0,90	0,91
50	Porosidad % en volumen	43,0	45,0	43,0	44,0	48,0	44,0	46,0	48,0	47,0	47,0	46,0	50,0	46,0	45,0
	Tamaño de poro medio (μm)	9,1	15,4	12,3	12,0	11,0	8,8	19,0	28,0	24,6	14,0	13,1	12,4	9,0	10,0
	Porosidad > 10 μm	32,3	72,2	62,9	60,9	55,8	40,6	87,3	91,0	75,8	55,8	64,5	65,0	44,6	45,6
55	Cordierita % en peso	96,7	96,9	97,5	98,6	96,3	98,0	98,5	99,0	98,0	97,8	98,0	98,7	98,2	96,7
	Spinel % en peso	2,6	2,0	1,6	1,4	2,8	2,0	1,5	1,0	2,0	1,7	2,0	1,3	1,8	2,4
	Mullita % en peso	0,7	1,1	0,9	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,9

60 - No incluido
@ 10⁻⁷°C⁻¹ (25°C a 800°C)

ES 2 073 835 T3

Tabla 2

Composiciones y propiedades físicas de los ejemplos comparativos

Componente del lote partes en peso	O	P	Q	R	S	T	U°
Talco 1	39,9	39,9	39,9	39,9	39,9	-	-
Talco 2	-	-	-	-	-	39,9	40,7
Caolín 1	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,0
Caolín 2	-	-	-	-	-	-	-
Alúmina 1	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	-
Alúmina 2	-	-	-	-	-	15,8	-
Alúmina 3	-	-	-	-	-	-	14,8
Hidróxido de aluminio 1	15,8	15,8	15,8	15,8	15,8	-	16,0
Sílice 1	12,7	12,7	-	-	-	12,7	-
Sílice 2	-	-	-	12,7	-	-	12,5
Sílice 3	-	-	12,7	-	-	-	-
Sílice 4	-	-	-	-	12,7	-	-
Fundente 1	15,0	-	15,0	15,0	15,0	-	-
Fundente 2	-	15,0	-	-	-	15,0	10,0
MgO % en peso	13,7	13,7	13,7	13,7	13,7	12,9	14,1
Al ₂ O ₃ % en peso	35,7	35,7	35,7	35,7	35,7	39,5	35,6
SiO ₂ % en peso	50,6	50,6	50,6	50,6	50,6	47,7	50,3
Componente del lote partes en peso	O	P	Q	R	S	T	U°
Coefficiente de dilatación térmica @	6,1	7,4	5,1	7,0	6,2	7,0	7,3
Relación I transversal	0,84	0,84	0,87	0,85	0,81	0,89	-
Porosidad % en volumen	50,0	50,0	49,0	50,0	48,0	46,0	47,0
Tamaño de poro medio (μm)	15,0	12,0	21,0	31,0	11,0	8,0	22,0
Cordierita % en peso	97,0	96,8	97,9	95,3	97,5	88,6	94,5
Spinel % en peso	2,2	2,5	2,1	4,0	2,5	4,2	5,0
Mullita % en peso	0,8	0,7	0,0	0,7	0,0	7,2	0,5

° Cocido a 1385°C durante 7 horas

- No incluido

@ 10⁻⁷°C⁻¹ (25°C a 800°C)

ES 2 073 835 T3

Tabla 3

Características de la materia prima seleccionada

Materia prima	% < 20 μ	% < 10 μ	% < 5 μ	% < 2 μ	TPM@	Zona de superficie	Indice de morfología
Talco 1	81,5	66,0	51,0	30,0	5,0	6,8	0,65
Talco 2	81,5	56,5	32,0	11,5	8,0	2,1	0,94
Talco 3	71,0	50,0	32,5	14,5	10,0	2,2	0,95
Talco 4	83,0	63,0	39,0	15,0	7,0	1,7	0,95
Talco calcinado 2	84,0	55,0	30,0	8,0	9,0	1,2	laminar
Caolín 1	100,0	100,0	100,0	86,0	1,0	14,0	NA
Caolín 2	95,0	75,0	41,0	8,0	8,0	7,0	NA
Alúmina 1	98,0	90,0	59,0	5,0	4,5	1,0	NA
Alúmina 2	100,0	100,0	98,0	96,0	0,5	10,0	NA
Alúmina 3	100,0	98,0	84,0	33,0	3,0	2,5	NA
Hidróxido de aluminio 1	100,0	100,0	85,0	23,5	3,0	3,7	NA

@ TPM - Tamaño de partícula medio (μm) del análisis Sedigraph

° N₂BET en unidades de m²/g

NA No aplicable

Calcinado a 1200°C

ES 2 073 835 T3

Tabla 4

Características de las partículas de la materia prima seleccionada (Continuación)

5

10

15

20

Materia Prima	Porcentaje más fino de			Zona de superficie
	90%	50%	10%	
Sílice 1@	50 μ m	20 μ m	3 μ m	0,5
Sílice 2@	170 μ m	100 μ m	50 μ m	0,3
Sílice 3@	107 μ m	46 μ m	8 μ m	0,6
Sílice 4@	23 μ m	7 μ m	1 μ m	5,0
Fundente 1@	232 μ m	101 μ m	50 μ m	1,3
Fundente 2@	84 μ m	39 μ m	8 μ m	4,3

° n₂BET en unidades de m²/g

25

@ Microtrac - Leeds & Northrup

Análisis de tamiz

Las sílices 1,2 y 4 son cuarzo alfa.

30

Sílice 3 es sílice fundida.

35

40

45

50

55

60

ES 2 073 835 T3

Tabla 5

Formulaciones de la materia prima seleccionada (en porcentajes en peso)

Materia Prima	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	NiO	H ₂ O+Na ₂ O	F	PEI#
Talco 1	31,3	61,0	1,22	0,13	1,10	.	0,03	0,15	5,40
Talco 2	30,4	61,6	1,72	0,14	0,12	0,50	0,08	0,01	5,31
Talco 3	31,8	63,3	0,04	0,29	0,04	.	0,03	0,12	4,84
Talco 4	30,3	62,8	3,00	0,07	0,12	0,30	0,02	0,15	4,94
Talco calcinado 1	32,1	65,2	1,84	0,13	0,11	0,50	0,01	.	0,06
Caolín 1	.	45,1	0,34	0,02	38,5	.	0,15	.	14,2
Caolín 2	0,02	45,8	0,25	0,03	38,6	.	0,20	.	14,0
Alúmina 1	.	0,03	.	.	99,4	.	0,30	.	0,29
Alúmina 2	.	0,06	.	.	99,3	.	0,09	.	0,60
Alúmina 3	.	0,02	0,01	.	99,7	.	0,08	.	0,15
Hidróxido de aluminio 1	65,0	.	0,24	.	34,7
Sílice 1	.	99,8	0,21
Sílice 2	.	99,8	0,21
Sílice 3	.	99,9	0,05
Sílice 4	.	99,5	0,52
Fundente 1	99,9
Fundente 2	99,9
Fundente 3	99,9

PEI - Pérdida en ignición a 1000°C

. No detectado

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un cuerpo de cordierita, conteniendo dicho procedimiento:

5 a) La selección de materia prima para formar una composición que forma cordierita bajo cocción, estando dicha materia prima compuesta de:

- talco que tiene una zona de superficie BET no mayor de $5 \text{ m}^2/\text{g}$,
- 10 - arcilla de 0 a 48% en peso, siendo dicha arcilla seleccionada del grupo que comprende arcilla por laminillas, arcilla por capas, que puede ser delaminada en laminillas durante el proceso, y mezclas de las mismas,
- un componente productor de óxido de aluminio que tiene un tamaño de partícula medio seleccionado del grupo que consiste de 3 a 8 micrometros de diámetro y no más de 3 micrometros de diámetro, y
- 15 - sílice libre,

b) La mezcla a fondo de dicha materia prima con una cantidad eficaz de excipiente y ayudas de proceso para dar formabilidad plástica y resistencia antes del tratamiento a dicha materia prima y formar una mezcla plástica de la misma, y con un agente fundente cuando dicho tamaño medio de partícula de dicho componente productor de óxido de aluminio no es mayor de aproximadamente 3 micrometros de diámetro;

c) La formación de dicha materia prima para obtener un cuerpo sin tratar;

25 d) El secado de dicho cuerpo sin tratar; y

e) El calentamiento de dicho cuerpo sin tratar a una temperatura suficiente durante suficiente tiempo para formar un cuerpo de cordierita, en el cual el cuerpo de cordierita tiene al menos el 93% en peso de cordierita, teniendo dicho cuerpo un coeficiente de dilatación térmica no mayor de $4 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y una porosidad total mayor de 42% en volumen.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1 en donde la zona de superficie BET de dicho talco no es mayor de $3 \text{ m}^2/\text{g}$, y/o dicho talco tiene un índice de morfología no menor de 0,80, y/o dicho talco tiene un nivel de CaO no mayor de 0,3% en peso.

35 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 en donde la zona de superficie BET de dicha arcilla no es menor de $7 \text{ m}^2/\text{g}$, basado en dicha arcilla en estado no calcinado.

40 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 en donde dicha arcilla se selecciona del grupo que comprende arcilla caolín, arcilla calcinada, y combinaciones de las mismas, en donde cuando la arcilla calcinada se utiliza como al menos parte de dicha arcilla, el porcentaje de mullita presente en dicha arcilla calcinada no es menor de 2% en peso.

45 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4 en donde dicha arcilla esta presente en dicha materia prima en un porcentaje no superior al 20% en peso.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5 en donde dicho componente productor de óxido de aluminio se selecciona del grupo que comprende óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, óxido hidratado de aluminio y combinaciones de los mismos.

50 7. Procedimiento según la reivindicación 6 en donde el hidróxido de aluminio esta presente en no menos de 1% en peso de dicha materia prima.

55 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde dicha composición comprende esencialmente un porcentaje nominal en peso de 12 a 16 de óxido de magnesio, de 33 a 38 de óxido de aluminio, y de 49 a 54 de sílice.

60 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde dicho agente fundente es carbón de coque fabricado por calcinación, o grafito, y/o en donde dicho grafito tiene una zona de superficie BET no menor de $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde dicha cocción se lleva a cabo calentando dicho cuerpo sin tratar a una primera temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, y a continuación de

ES 2 073 835 T3

dicha primera temperatura a una segunda temperatura de 1300 °C a 1350 °C a una velocidad de cocción de 5°C por hora hasta 100 °C por hora, y a continuación a una tercera temperatura de al menos 1390 °C y manteniendo dicha tercera temperatura durante de 6 horas a 16 horas

5 11. Procedimiento según la reivindicación 10 en donde dicha velocidad de cocción es de 20 °C por hora a 60 °C por horas, y/o dicha tercera temperatura es de 1400 °C a 1410 °C.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho coeficiente de dilatación térmica no es mayor de $2 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, de 25 °C a aproximadamente 800 °C.

10 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha porosidad total de dicho cuerpo de cordierita es de 42% a 60%.

15 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho cuerpo tiene un diámetro de poro medio de 5 a 40 micrometros. y/o en donde en un 30% a un 100% de la porosidad total de dicho cuerpo, el diámetro de poro es mayor de 10 micrometros.

15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho cuerpo tiene una estructura alveolar.

20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho cuerpo tiene un contenido de cordierita de al menos 97% en peso

25

30

35

40

45

50

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

55

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

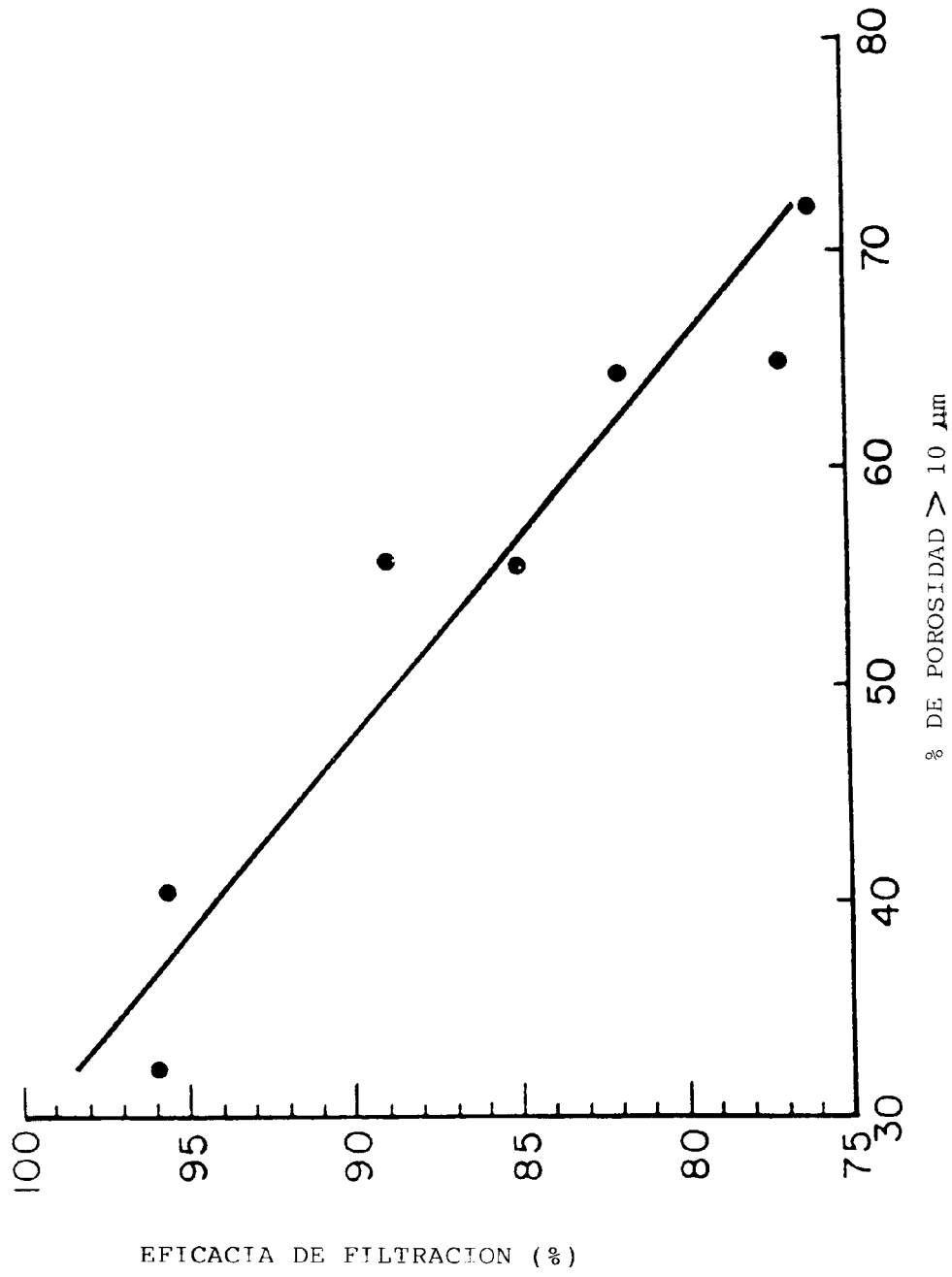


Fig. 1

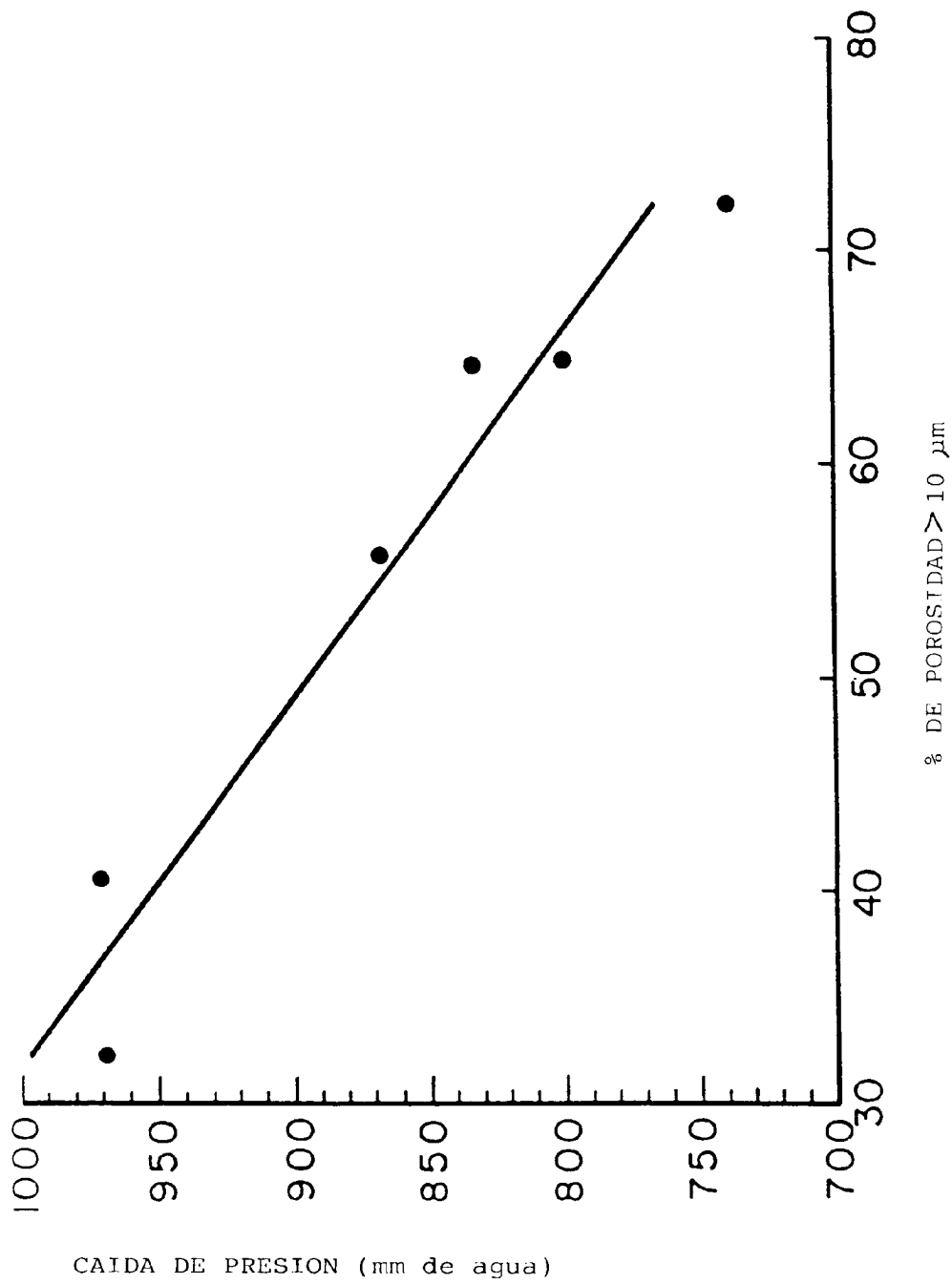


Fig. 2