(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 534 805**

(51) Int. Cl.:

C04B 38/00 (2006.01)
C04B 35/478 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
B01D 46/24 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2011 E 11848760 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2537820**

(54) Título: **Cuerpo conformado verde y proceso para la producción de estructura de nido de abeja**

(30) Prioridad:

17.12.2010 JP 2010282006

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.04.2015

(73) Titular/es:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED (100.0%)
27-1 Shinkawa 2-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8260, JP

(72) Inventor/es:

UOE, KOUSUKE y
YAMANISHI, OSAMU

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 534 805 T3

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 (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Cuerpo conformado verde y proceso para la producción de estructura de nido de abeja

Campo técnico

La presente invención se refiere a un cuerpo moldeado verde y un método para producir una estructura de nido de abeja.

Técnica anterior

En los últimos años, los materiales cerámicos tales como cordierita y titanato de aluminio están aumentando su valor de utilidad en la industria como materiales constitutivos de filtros cerámicos para la recogida de partículas de carbono finas presentes en los gases de escape liberados por motores de combustión interna tales como los motores diésel.

Como método para producir dichos materiales cerámicos, se conoce un método donde se moldea una materia prima cerámica y se sinteriza. También, se conoce un método donde, como mezcla de materias primas para producir materiales cerámicos, que usa una mezcla de materias primas que además contiene aditivos orgánicos tales como un aglutinante orgánico y un agente de formación de poros, además de las materias primas cerámicas, se sinteriza un cuerpo conformado verde (cuerpo moldeado no sinterizado) preparado por medio de moldeo de esta mezcla de materias primas (véase la Publicación Nacional de Solicitud de Patente Internacional Nº. 2001-524451).

El documento WO 2010/074260 divulga un método para producir un cuerpo sinterizado cerámico de titanato de aluminio, donde se reduce la contracción de un cuerpo verde durante la sinterización. También se divulga un cuerpo sinterizado cerámico de titanato de aluminio que tiene un bajo coeficiente de expansión térmica y una elevada porosidad. En el método para producir un cuerpo sinterizado cerámico de titanato de aluminio, se mezclan 2-25 partes en peso de un polvo de óxido inorgánico por cada 100 partes en peso de un polvo cerámico de titanato de aluminio, se conforma la mezcla obtenida de este modo para dar lugar a un cuerpo verde y se sinteriza el cuerpo verde obtenido de este modo.

Sumario de la invención

Problema técnico

No obstante, con el método anterior descrito en la Publicación Nacional de la Solicitud de Patente Internacional Nº 2001-524451, no resulta fácil controlar la porosidad de una estructura de nido de abeja tras la sinterización.

Además, un objetivo de la presente invención es proporcionar un cuerpo moldeado verde capaz de controlar fácilmente la porosidad de una estructura de nido de abeja y un método para producir una estructura de nido de abeja con el uso del cuerpo moldeado verde.

Solución al problema

Para lograr el objetivo anterior, la presente invención proporciona un cuerpo moldeado verde formado por un cuerpo cilíndrico con forma de nido de abeja con una pluralidad de orificios pasantes que se forman aproximadamente paralelos unos a otros, donde el cuerpo cilíndrico anterior contiene un polvo de materia prima cerámica y una fuente de flúor, y donde el polvo de materia prima cerámica es uno para formar materiales cerámicos basados en titanato de aluminio por medio de sinterización.

De acuerdo con el cuerpo verde moldeado anterior, se puede controlar fácilmente la porosidad de una estructura de nido de abeja obtenida, formada por al menos un material cerámico basado en titanato de aluminio, por medio de la incorporación de una fuente de flúor, cuando se produce la estructura de nido de abeja por medio de sinterización. Más específicamente, desde el punto de vista de lograr por un lado una función como filtro, tal como la recogida de partículas finas de los gases de escape y por otro, la resistencia de una estructura de nido de abeja, es preferible que la estructura de nido de abeja tenga una porosidad apropiada (por ejemplo, de un 40 % en volumen a un 50 % en volumen). Esta porosidad disminuye a medida que transcurre la sinterización de los materiales cerámicos, debido a que la estructura de nido de abeja se contrae por medio de la sinterización. Generalmente, en el caso donde la temperatura de sinterización sea baja, apenas se forman poros concatenados (orificios pasantes) debido a que la sinterización de los materiales cerámicos es insuficiente, y la porosidad se vuelve demasiado grande. Por tanto, de manera convencional, con el fin de obtener una estructura de nido de abeja que tenga orificios pasantes apropiados y una porosidad apropiada, es necesario aumentar la temperatura de sinterización. Al contrario de esto, el cuerpo moldeado verde de la presente invención puede acelerar el avance de la sinterización de los materiales cerámicos por medio de la incorporación de una fuente de flúor, en comparación con el caso donde la fuente de flúor no se encuentra presente. Al contrario de esto, el cuerpo moldeado verde de la presente invención puede acelerar el avance de la sinterización de los materiales cerámicos por medio de la incorporación de una fuente de flúor, en

comparación con el caso donde la fuente de flúor no se encuentra presente. Por este motivo, es posible obtener una estructura de nido de abeja que tenga orificios pasantes apropiados y una porosidad apropiada a una temperatura de sinterización más baja que antes y para controlar fácilmente la porosidad de una estructura de nido de abeja de material cerámico con el uso de un equipo simple. Además, desde el punto de vista de lograr por un lado una función como filtro, tal como recogida de partículas finas en los gases de escape y por otro, la resistencia de la estructura de nido de abeja, es preferible que la estructura de nido de abeja tenga un tamaño medio de poro apropiado (por ejemplo, de 12 μm a 18 μm), pero, por medio del uso del cuerpo moldeado verde de la presente invención, también es posible controlar fácilmente el tamaño medio de poro dentro de un intervalo apropiado.

Es preferible que el cuerpo cilíndrico anterior contenga además un agente de formación de poros. También, es preferible que el cuerpo cilíndrico anterior contenga además un aglutinante orgánico.

Es preferible que el contenido de flúor de las materias primas inorgánicas, en el cuerpo cilíndrico anterior, sea de 20 ppm en masa o más. Siendo el contenido de flúor de las materias primas inorgánicas, en el cuerpo cilíndrico, de 20 ppm en masa o más, es posible favorecer de forma suficiente la sinterización de materiales cerámicos cuando se produce una estructura de nido de abeja por medio de sinterización de un cuerpo moldeado verde y para controlar de forma más sencilla la porosidad de la estructura de nido de abeja. También, es posible rebajar la temperatura de sinterización durante la sinterización.

La presente invención también proporciona un método para producir una estructura de nido de abeja que comprende una etapa de sinterización para sinterizar el cuerpo moldeado verde anterior de la presente invención. De acuerdo con el método para producir una estructura de nido de abeja, es posible producir de manera eficaz una estructura de nido de abeja donde se controla la porosidad, con el uso de un equipo simple.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un cuerpo moldeado verde capaz de controlar de forma fácil la porosidad de una estructura de nido de abeja y un método para producir una estructura de nido de abeja con el uso del cuerpo moldeado verde.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1(a) es una vista en perspectiva de un cuerpo moldeado verde de acuerdo con una realización de la presente invención, y
La Figura 1(b) es una vista frontal de una primera cara terminal del cuerpo cilíndrico de la Figura 1(a).
La Figura 2(a) es una vista en perspectiva de un cuerpo moldeado verde de acuerdo con otra realización de la presente invención, y la Figura 2(b) es una vista frontal de una primera cara terminal del cuerpo cilíndrico de la Figura 2(a).
La Figura 3(a) es una vista en perspectiva de una estructura de nido de abeja formada por medio de sinterización del cuerpo moldeado verde mostrado en las Figuras 1(a) y 1(b), y la Figura 3(b) es una vista frontal de una primera cara terminal de la estructura de nido de abeja de la Figura 3(a).

Descripción de las realizaciones

A continuación, se describen realizaciones preferidas de la presente invención con detalle haciendo referencia a los dibujos. No obstante, la presente invención no está limitada a las siguientes realizaciones. Nótese que se proporcionan elementos iguales o similares con los mismos signos de referencia. Además, las relaciones posicionales de izquierda, derecha, arriba y abajo son como se describe en los dibujos, no obstante, la proporción de tamaño no está limitada a la que se muestra en los dibujos.

< Cuerpo Moldeado Verde >

Como se muestra en las Figuras 1(a) y 1(b), un cuerpo moldeado verde 100 comprende un cuerpo columnar (cuerpo cilíndrico 70) que tiene una estructura de nido de abeja. El cuerpo cilíndrico 70 tiene una pluralidad de paredes de separación 70c perpendiculares unas a otras, que son paralelas al eje central del cuerpo cilíndrico 70. Es decir, el cuerpo cilíndrico 70 tiene una estructura reticular en un corte transversal perpendicular a la dirección del eje central. En otras palabras, en el cuerpo cilíndrico 70, se forma un gran número de orificios pasantes 70a (conductos de flujo) que se extienden en la misma dirección (la dirección del eje central), y las paredes de separación 70c separan los orificios pasantes individuales 70a. Los orificios pasantes individuales 70a son perpendiculares a ambas caras terminales del cuerpo cilíndrico 70. Nótese que el ángulo formado por la pluralidad de paredes de separación 70c presentes en el cuerpo cilíndrico 70 no está particularmente limitado, como se muestra en la Figura 1(b), puede ser de 90º, y puede ser de 120º.

Parte de los orificios pasantes entre la pluralidad de orificios pasantes 70a están rellenos con un material de relleno 70b en una primera cara terminal (una cara lateral terminal de dos caras terminales presentes en el cuerpo cilíndrico 70) perpendicular a los orificios pasantes. En la primera cara terminal, se disponen partes marginales de los orificios

pasantes 70a rellenos con el material de relleno 70b y partes marginales de los orificios pasantes 70a que están abiertos, con un patrón de estructura reticular. Los orificios pasantes 70a rellenos con el material de relleno 70b de la primera cara terminal se abren en una segunda cara terminal opuesta a la primera cara terminal. Los orificios pasantes 70a que están abiertos en la primera cara terminal están rellenos con el material de relleno 70b en la segunda cara terminal (no mostrada). Por tanto, también en la segunda cara terminal, las partes marginales de los orificios pasantes 70a rellenos con el material de relleno 70b y las partes marginales de los orificios pasantes 70a que están abiertos, están dispuestas de forma alterna con un patrón de estructura reticular. De este modo, la pluralidad de orificios pasantes 70a están rellenos con el material de relleno 70b en una cara lateral de la primera cara terminal o la segunda cara terminal.

La Figura 2 es una vista que muestra otra realización del cuerpo moldeado verde. Como se muestra en las Figuras 2(a) y 2(b), en un cuerpo moldeado verde 100, puede que las partes marginales de los orificios pasantes 70a no estén rellenas con el material de relleno 70b. En este caso, cuando resulte necesario, se puede rellenar un extremo de los orificios pasantes 70a una vez que se ha sinterizado el cuerpo moldeado verde 100.

(Cuerpo Cilíndrico)

Se puede obtener el cuerpo cilíndrico 70 por medio de moldeo de una mezcla de materias primas, que se prepara por medio de mezcla de un polvo de compuesto inorgánico (materia prima inorgánica), un agente de formación de poros, un aglutinante orgánico, un disolvente y similar con el uso de una máquina de amasado o similar. El polvo de compuesto inorgánico contiene, como polvos de materia prima cerámica, un polvo de materia prima cerámica basada en titanato de aluminio. El polvo de materia prima cerámica basada en titanato de aluminio contiene un polvo de fuente de titanio y un polvo de fuente de aluminio. El polvo de materia prima cerámica basada en titanato de aluminio puede contener además un polvo de fuente de magnesio y un polvo de fuente de silicio. La mezcla de materias primas puede contener materiales cerámicos basados en titanato de aluminio por sí misma. Con esto, se rebaja el grado de contracción del cuerpo moldeado verde 100 que acompaña a la sinterización. Nótese que los materiales cerámicos basados en titanato de aluminio son, por ejemplo, titanato de aluminio y titanato de aluminio y magnesio.

[Fuente de Aluminio]

La fuente de aluminio es un compuesto que es un constituyente de aluminio que forma un cuerpo sinterizado de titanato de aluminio. Los ejemplos de fuente de aluminio incluyen alúmina (óxido de aluminio). Los ejemplos de tipos de cristal de alúmina incluyen tipo-γ, tipo-δ, tipo-θ y tipo-α, y el cristal puede ser amorfo. Entre estos, preferentemente se usa alúmina tipo-α.

La fuente de aluminio puede ser un compuesto procedente de alúmina por medio de sinterización exclusivamente al aire. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen sal de aluminio, alcóxido de aluminio, hidróxido de aluminio y aluminio metálico.

La sal de aluminio puede ser una sal inorgánica formada con un ácido inorgánico o una sal orgánica formada con un ácido orgánico. Los ejemplos específicos de la sal inorgánica de aluminio incluyen nitratos de aluminio tales como nitrato de aluminio y nitrato de amonio y aluminio; y carbonatos de aluminio tales como carbonato de amonio y aluminio. Los ejemplos de sal orgánica de aluminio incluyen un oxalato de aluminio, acetato de aluminio, estearato de aluminio, lactato de aluminio y laurato de aluminio.

Los ejemplos específicos de alcóxido de aluminio incluyen isopropóxido de aluminio, etóxido de aluminio, sec-butóxido de aluminio y terc-butóxido de aluminio.

Los ejemplos de tipo de cristal de hidróxido de aluminio incluyen tipo gibsita, tipo bayerita, tipo norstrandita, tipo boehmita y tipo seudo-boehmita, y el tipo de cristal puede ser amorfo. Los ejemplos de hidróxido de aluminio amorfo incluyen un hidrolisato de aluminio obtenido por medio de hidrólisis de una disolución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua tal como una sal de aluminio y un alcóxido de aluminio.

Las fuentes de aluminio pueden usarse solas, pudiéndose usar dos o más de sus tipos en combinación.

Entre los anteriores, como fuente de aluminio, se usa preferentemente alúmina y más preferentemente se usa alúmina tipo-α. Nótese que la fuente de aluminio puede contener una cantidad traza de constituyentes procedentes de materias primas o inevitablemente presentes en una etapa de producción.

El tamaño de partícula del polvo de fuente de aluminio no está particularmente limitado. Por ejemplo, el tamaño de partícula del polvo de fuente de aluminio equivalente a un porcentaje acumulado de un 50 % en base volumétrica medido por medio de difractometría láser puede estar dentro del intervalo de 1 μm a 60 μm. Nótese que este tamaño de partícula también se refiere a D50 o un tamaño medio de partícula. Desde el punto de vista de rebajar el grado de contracción de un cuerpo moldeado verde en el momento de la sinterización, es preferible usar un polvo de fuente

de aluminio cuyo D50 se encuentre dentro del intervalo de 20 μm a 60 μm, y resulta más preferido usar un polvo de fuente de aluminio cuyo D50 se encuentre dentro del intervalo de 30 μm a 60 μm.

[Fuente de Titanio]

La fuente de titanio es un compuesto que es un constituyente de titanio que forma un cuerpo sinterizado de titanato de aluminio, y los ejemplos de dicho compuesto incluyen óxidos de titanio. Los ejemplos de óxido de titanio incluyen óxido de titanio (IV), óxido de titanio (III) y óxido de titanio (II). Entre estos, preferentemente se usa óxido de titanio (IV). Los tipos de cristal de óxido de titanio (IV) incluyen tipo anatasa, tipo rutilo y tipo bruquita y el tipo de cristal puede ser amorfo. Se prefiere más un óxido de titanio (IV) de tipo anatasa o tipo rutilo.

La fuente de titanio puede ser un compuesto procedente de titania (óxido de titanio) por medio de sinterización exclusivamente al aire. Los ejemplos de dicho compuesto incluyen sales de titanio, alcóxidos de titanio, hidróxidos de titanio, nitruros de titanio, sulfuros de titanio y metales de titanio.

Los ejemplos específicos de las sales de titanio incluyen tricloruro de titanio, tetracloruro de titanio, sulfuro de titanio (IV), sulfuro de titanio (VI) y sulfato de titanio (IV). Los ejemplos específicos de alcóxidos de titanio incluyen etóxido de titanio (IV), metóxido de titanio (IV), t-butóxido de titanio (IV), isobutóxido de titanio (IV), n-propóxido de titanio (IV) y tetraisopropóxido de titanio (IV) y sus compuestos quelato.

Las fuentes de titanio se pueden usar solas o se pueden usar dos o más de sus tipos en combinación.

Entre los anteriores, como fuente de titanio, preferentemente se usa un óxido de titanio, y más preferentemente se usa óxido de titanio (IV). Nótese que la fuente de titanio puede contener una cantidad traza de constituyentes procedentes de materias primas o inevitablemente presentes en una etapa de producción.

El tamaño de partícula del polvo de fuente de titanio no está particularmente limitado. Por ejemplo, el tamaño de partícula (D50) del polvo de fuente de titanio equivalente a un porcentaje acumulado de un 50 % en base volumétrica medido por medio de difractometría láser puede estar dentro del intervalo de 0,5 μm a 25 μm. Desde el punto de vista de rebajar el grado de contracción del cuerpo moldeado verde en el momento de la sinterización, es preferible que D50 del polvo de fuente de titanio se encuentre dentro del intervalo de 1 μm a 20 μm. Nótese que el polvo de fuente de titanio puede indicar una distribución de tamaño de partícula bimodal, y en caso de usar un polvo de fuente de titanio que indique dicha distribución de tamaño de partícula bimodal, es preferible que un pico donde el tamaño de partícula sea más grade en la distribución de tamaño de partícula medida por medio de difractometría láser se encuentre dentro del intervalo de 20 μm a 50 μm de tamaño de partícula.

El diámetro de moda del polvo de fuente de titanio medido por medio de difractometría láser no está particularmente limitado, y puede estar dentro del intervalo de 0,3 μm a 60 μm.

[Fuente de Magnesio]

La fuente de magnesio es un compuesto que es un constituyente de magnesio que forma un cuerpo sinterizado de cordierita. Además, en el caso donde se forme un cuerpo sinterizado de titanato de aluminio, la mezcla de materias primas también puede contener una fuente de magnesio. Una estructura de nido de abeja 170 producida a partir del cuerpo moldeado verde 100 que contiene una fuente de magnesio es un cuerpo sinterizado de un cristal de titanato de aluminio y magnesio.

Los ejemplos de fuente de magnesio incluyen, además de magnesia (óxido de magnesio), compuestos procedentes de magnesia por medio de sinterización exclusivamente al aire. Los ejemplos de estructura reticular incluyen sales de magnesio, alcóxidos de magnesio, hidróxidos de magnesio, nitruros de magnesio y magnesio metálico.

Los ejemplos específicos de sales de magnesio incluyen cloruro de magnesio, perclorato de magnesio, fosfato de magnesio, pirofosfato de magnesio, oxalato de magnesio, nitrato de magnesio, carbonato de magnesio, acetato de magnesio, sulfato de magnesio, citrato de magnesio, lactato de magnesio, estearato de magnesio, salicilato de magnesio, miristato de magnesio, gluconato de magnesio, dimetacrilato de magnesio y benzoato de magnesio.

Los ejemplos específicos de alcóxidos de magnesio incluyen metóxido de magnesio y etóxido de magnesio. Nótese que la fuente de magnesio puede contener una cantidad traza de constituyentes derivados de las materias primas o inevitablemente presentes en una etapa de producción.

Como fuente de magnesio, también se puede usar un compuesto que combina una fuente de magnesio con una fuente de aluminio. Los ejemplos de dicho compuesto incluyen una espinela de magnesia ($MgAl_2O_4$).

Las fuentes de magnesio se pueden usar solas o se pueden usar dos o más de sus tipos en combinación.

El tamaño de partícula del polvo de fuente de magnesio no está particularmente limitado. Por ejemplo, el tamaño de partícula (D50) del polvo de fuente de magnesio equivalente a un porcentaje acumulado de un 50 % en base volumétrica medido por medio de difractometría láser puede estar dentro del intervalo de 0,5 μm a 30 μm. Desde el punto de vista de rebajar el grado de contracción de un cuerpo moldeado verde en el momento de la sinterización, es preferible usar un polvo de fuente de magnesio cuyo D50 se encuentre dentro del intervalo de 3 μm a 20 μm.

En caso de formar titanato de aluminio por medio de sinterización, es preferible que la cantidad molar de la fuente de magnesio, en términos de MgO (magnesia), en un cuerpo moldeado verde, sea de 0,03 a 0,15, y más preferentemente de 0,03 a 0,12, con respecto a la cantidad molar total de la fuente de aluminio en términos de Al_2O_3 (alúmina) y la fuente de titanio en términos de TiO_2 (titania). Por medio del ajuste del contenido de la fuente de magnesio dentro de este intervalo, es posible obtener un cuerpo sinterizado de titanato de aluminio que tenga una mayor resistencia térmica, un tamaño de poro grande y una porosidad abierta grande, con relativa facilidad.

[Fuente de Silicio]

Cuando se forma un titanato de aluminio, la mezcla de materias primas también puede contener además una fuente de silicio. En este caso, la fuente de silicio es un compuesto presente, como constituyente de silicio, en un cuerpo sinterizado de titanato de aluminio. Con el uso de una fuente de silicio en combinación, es posible obtener un titanato de aluminio que tenga mayor resistencia térmica. Ejemplos de fuente de silicio incluyen óxidos de silicio (sílice) tales como dióxido de silicio, y monóxido de silicio.

La fuente de silicio puede ser un compuesto procedente de sílice por medio de sinterización exclusivamente al aire. Los ejemplos de dicho compuesto incluyen sílice, carburo de silicio, nitruro de silicio, sulfuro de silicio, tetracloruro de silicio, acetato de silicio, silicato de silicio, ortosilicato de silicio, feldespato y frita de vidrio. Entre estos, preferentemente se usan feldespato y frita de vidrio o similares, y desde el punto de vista de disponibilidad sencilla industrial y estabilidad de la composición, se usa más preferentemente frita de vidrio o similar. Nótese que la frita de vidrio significa un vidrio en forma de polvo o escamas obtenido por medio de pulverización de vidrio. Como fuente de silicio, también es posible usar un polvo formado por una mezcla de feldespato y frita de vidrio.

En el caso donde la fuente de silicio sea una frita de vidrio, desde el punto de vista de mejorar la resistencia frente a la descomposición térmica del cuerpo sinterizado de titanato de aluminio obtenido, es preferible usar una frita de vidrio cuyo límite de fluencia sea de 700 ºC o mayor. El límite de fluencia de una frita de vidrio viene definido como la temperatura (ºC) a la cual la expansión de la frita de vidrio se mide a partir de una temperatura baja, la expansión se interrumpe y posteriormente comienza la contracción, por medio del uso de dispositivo de análisis termo mecánico (TMA).

Como vidrio que constituye la frita de vidrio, es posible usar vidrio de silicato normal que contiene sílice (SiO_2) como ingrediente principal (50 % en masa o más de los constituyentes totales). El vidrio que constituye una frita de vidrio puede contener, como otros constituyentes presentes, alúmina (Al_2O_3), óxido de sodio (Na_2O), óxido de potasio (K_2O), óxido de calcio (CaO), magnesia (MgO) y similares, como es el caso de un vidrio de silicato normal. Además, el vidrio que constituye una frita de vidrio puede contener ZrO_2 con el fin de mejorar la resistencia hidrotérmica del propio vidrio.

Se pueden usar fuentes de silicio solas o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

El tamaño de partícula del polvo de fuente de silicio no está particularmente limitado. Por ejemplo, el tamaño de partícula (D50) de la fuente de silicio equivalente a un porcentaje acumulado de un 50 % en base volumétrica medido por medio de difractometría láser puede estar dentro del intervalo de 0,5 μm a 30 μm. Con el fin de aumentar más el peso específico del cuerpo moldeado verde y obtener un cuerpo moldeado que tenga una resistencia mecánica más elevada, es preferible que D50 de la fuente de silicio esté dentro del intervalo de 1 μm a 20 μm.

En el caso donde la mezcla de materias primas contenga una fuente de silicio cuando se forma titanato de aluminio por medio de sinterización, el contenido de la fuente de silicio en la mezcla de materias primas es, en términos de SiO_2 (sílice), normalmente de 0,1 partes en masa a 10 partes en masa, y preferentemente de 5 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes de la cantidad total de una fuente de aluminio en términos de Al_2O_3 (alúmina) y una fuente de titanio en términos de TiO_2 (titania). Es más preferible que el contenido de fuente de silicio de la mezcla de materias primas sea de un 2% en masa a un 5 % en masa con respecto a la cantidad total de fuente de compuesto inorgánico presente en la mezcla de materias primas. La fuente de silicio puede contener una cantidad de traza de constituyentes procedentes de materias primas o inevitablemente presentes en una etapa de producción.

Es posible usar, como materia prima, un compuesto con dos o más elementos metálicos que sean constituyentes seleccionados entre titanio, aluminio, silicio o magnesio, como un óxido compuesto tal como una espinela de magnesia ($MgAl_2O_4$).

Se puede añadir sol de sílice a la mezcla de materias primas. Por medio de la adición de sol de sílice, es posible adsorber las partículas finas de la mezcla de materias primas unas con otras, para establecer la cantidad de partículas con tamaños de partícula de 0,1 μm o menor del cuerpo moldeado verde en un valor de un 1% en peso a un 5 % en peso, con respecto a la cantidad total del polvo de compuesto inorgánico, y para mejorar la resistencia de la estructura de nido de abeja. El sol de sílice significa un coloide donde sílice en forma de polvo fino es un dispersoide y un líquido es un medio de dispersión. El sol de sílice también se puede usar solo como fuente de silicio, no obstante, es preferible que el sol de sílice se use con otras fuentes de silicio en combinación. Se retira el medio de dispersión del sol de sílice, por ejemplo, por medio de evaporación o similar en el momento de la mezcla o en el momento de la calcinación.

Los ejemplos del medio de dispersión de sol de sílice incluyen disoluciones acuosas y varios tipos de disolventes orgánicos, tales como una disolución acuosa de amonio, alcohol, xileno, tolueno y triglicérido. Como sol de sílice, preferentemente se usa un sol de sílice coloidal cuyo tamaño medio de partícula es de 1 nm a 100 nm. Por medio del uso de un sol de sílice que tiene dicho tamaño medio de partícula, existen ventajas ya que es posible adsorber las partículas de la mezcla de materias primas unas con otras y fusionarlas y unirlas en el momento de la sinterización.

Los ejemplos de productos de sol de sílice comercialmente disponibles incluyen "SNOWTEX 20, 30, 40, 50, N, O, S, C, 20L, OL, XS, XL, YL, ZL, QAS-40, LSS-35 y LSS-45", producidos por Nissan Chemical Industries Ltd.; "ADELITE AT-20, AT-30, AT-40, AT-50, AT-20N, AT-20A, AT-30A, AT-20Q- AT-300 y AT-300Q" producidos por Adeka Corporation; "CATALOID S-20L, S-20H, S-30L, S-30H, SI-30, SI-40, SI-50, SI-350, SI-500, SI-45P, SI-80P, SN, SA y SC-30" producidos por JGC Catalyst and Chemicals Ltd.; y "LUDOX HS-40, HS-30, LS, SM-30, TM, AS y AM" producidos por DuPont. Entre estos, se prefiere el uso de "SNOWTEX C", cuyo estado coloidal es estable en regiones neutras.

El contenido de sol de sílice en la mezcla de materias primas con respecto a la cantidad total del polvo de compuesto inorgánico (sólidos) es preferentemente de un 0 % en masa a un 10 % en masa, y más preferentemente de un 0 % en masa a un 5 % en masa. Se pueden mezclar dos o más tipos de soles de sílice para su uso.

[Fuente de Flúor]

La fuente de flúor, por ejemplo, es ácido fluorhídrico o un fluoruro de aluminio. Además, la fuente de flúor puede ser una adsorbida o sometida a formación de compuesto con la fuente de aluminio anterior, fuente de titanio, fuente de magnesio, fuente de silicio o similar, y por ejemplo, puede ser una alúmina que contiene flúor. Con el fin de dispersar de manera homogénea la fuente de flúor en un cuerpo moldeado verde, es preferible usar una alúmina que contenga flúor. Se puede preparar la alúmina que contenga flúor, por ejemplo, por medio de un método de mezcla de alúmina y ácido fluorhídrico, o un método de mezcla y calentamiento de alúmina y fluoruro de aluminio. Además, en un método de producción de alúmina por medio de calentamiento de un hidróxido de aluminio en un horno, también se pueden usar partículas finas de alúmina que contienen flúor acompañadas por un gas de escape.

Normalmente, el contenido de fuente de flúor en la mezcla de materias primas es tal que la cantidad de contenido de flúor de la materia prima inorgánica (polvo de compuesto inorgánico) del cuerpo cilíndrico 70 que es un cuerpo moldeado verde es de 20 ppm en masa a 10.000 ppm en masa, preferentemente tal que la cantidad de contenido de flúor es de 20 ppm en masa a 2.000 ppm en masa, más preferentemente tal que la cantidad de contenido de flúor es de 30 ppm en masa a 2.000 ppm en masa, y todavía más preferentemente tal que la cantidad de contenido de flúor es de 50 ppm en masa a 1.500 ppm en masa. Estableciendo el contenido de flúor dentro del intervalo anterior, es posible favorecer de manera suficiente la sinterización de los materiales cerámicos y controlar de forma sencilla la porosidad de una estructura de nido de abeja. Nótese que el contenido de flúor anterior también se puede determinar por medio de la medición del contenido de flúor de las materias primas inorgánicas cuando se prepara la mezcla de materias primas. En la presente invención, el contenido de flúor es un contenido relativo a la cantidad total de materias primas, y se mide de acuerdo con JIS R 9301-3-11 (determinación cuantitativa de flúor).

Desde el punto de vista de aumentar el contenido de flúor de las materias primas inorgánicas en el cuerpo cilíndrico 70, es preferible usar un fluoruro de aluminio como fuente de flúor. Por medio del uso de un fluoruro de aluminio, es posible acelerar de manera adicional el avance de la sinterización del material cerámico. En el caso de usar un fluoruro de aluminio, se puede ajustar el contenido de fluoruro de aluminio de manera que el contenido de flúor de las materias primas se encuentre dentro del intervalo anterior, no obstante, normalmente, el contenido de fluoruro de aluminio es de un 0,01 % en masa a un 0,3 % en masa, con respecto a la cantidad total de materias primas inorgánicas.

[Aglutinante Orgánico]

Como aglutinante orgánico, es preferible un aglutinante orgánico soluble en agua. Los ejemplos de aglutinante orgánico soluble en agua incluyen celulosas tales como metilcelulosa, hidroxipropilmetil celulosa e hidroxietilmetilcelulosa; alcoholes tales como poli(alcohol vinílico); y sales tales como sal de ácido lignino sulfónico.

El contenido de aglutinante orgánico de la mezcla de materias primas es normalmente de 20 partes en masa o menos, preferentemente 15 partes en masa o menos, y más preferentemente 6 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del polvo de compuesto inorgánico. Además, normalmente la cantidad límite inferior del aglutinante orgánico es de 0,1 partes en masa, y preferentemente de 3 partes en masa.

[Disolvente]

Como disolvente, es posible usar, por ejemplo, alcoholes tales como metanol, etanol, butanol y propanol; glicoles tales como propilen glicol, polipropilen glicol y etilen glicol; y un disolvente polar tal como agua. Entre estos, se prefiere agua, y en términos de contener menos impurezas, se prefiere más agua sometida a intercambio iónico. La cantidad de uso de disolvente es normalmente de 10 partes en masa a 100 partes en masa, y preferentemente de 20 partes en masa a 80 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del polvo de compuesto inorgánico. Nótese que se puede usar un disolvente no polar como disolvente.

[Otros Aditivos]

La mezcla de materias primas puede contener aditivos orgánicos diferentes del aglutinante orgánico. Los otros aditivos orgánicos son, por ejemplo, un agente de formación de poros, un lubricante y un plastificante, y un dispersante.

Los ejemplos de agente de formación de poros incluyen materiales de carbono tales como grafito; resinas tales como polietileno, polipropileno y poli(metacrilato de metilo); materiales de plantas tales como almidón, cáscaras de nuez, y maíz; hielo, hielo seco. Normalmente, la cantidad de adición del agente de formación de poros es de 0 partes en masa a 40 partes en masa, preferentemente de 0 partes en masa a 25 partes en masa, y más preferentemente de 5 partes en masa a 25 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polvo de compuesto inorgánico. El agente de formación de poros se disipa en el momento de la sinterización de un cuerpo moldeado verde. Por consiguiente, en un cuerpo sinterizado de titanato de aluminio, en las partes donde estuviera presente el agente de formación de poros, se forman microporos.

Los ejemplos de lubricante y plastificante incluyen alcoholes tales como glicerina; ácidos grasos superiores tales como ácido caprílico, ácido laúrico, ácido palmítico, ácido algínico, ácido oleico y ácido esteárico; y estearato de metal tal como estearato de Al; y poli(éter de oxialquilen alquilo). La cantidad de adición del lubricante y el plastificante es normalmente de 0 partes en masa a 10 partes en masa, y preferentemente de 1 parte en masa a 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del polvo de compuesto inorgánico.

Los ejemplos de dispersante incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico; ácidos orgánicos tales como ácido oxálico, ácido cítrico, ácido acético, ácido málico y ácido láctico; alcoholes tales como metanol, etanol, y propanol; y tensioactivos tales como policarboxilato de amonio. La cantidad de adición del dispersante es normalmente de 0 partes en masa a 20 partes en masa, y preferentemente de 2 partes en masa a 8 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del polvo de compuesto inorgánico.

(Material de Relleno)

Como material de relleno 70b, normalmente, se puede usar el mismo material que en el cuerpo cilíndrico 70. Además, como material de relleno 70b, también se puede usar un material diferente del cuerpo cilíndrico 70. Es preferible que el material de relleno 70b contenga un polvo de materiales cerámicos basados en aluminio y/o un polvo de materiales cerámicos basados en cordierita. De la misma manera que el cuerpo cilíndrico 70, el material de relleno 70b contiene el agente de formación de poros anterior, aglutinante orgánico, disolvente y similar. También, es preferible que el material de relleno 70b contenga una fuente de flúor como el cuerpo cilíndrico 70. Por medio de la mezcla de estos constituyentes en una proporción predeterminada, se puede obtener un material de relleno pastoso 70b. Nótese que las piezas raspadas de materiales cerámicos obtenidas en el proceso de producción de las estructuras de nido de abeja y los polvos cerámicos obtenidos por medio de pulverización de los productos dañados de las estructuras de nido de abeja se pueden reutilizar como polvos cerámicos para el material de relleno 70b. Con ello, los costes de materias primas de las estructuras de nido de abeja se reducen. El material de relleno 70b puede contener o no un polvo de materias primas (polvo de compuesto inorgánico) de materiales cerámicos basados en titanato de aluminio y/o materiales cerámicos basados en cordierita. Con el fin de rebajar el grado de contracción del material de relleno 70b acompañado por medio de sinterización, es preferible que el material de relleno 70b contenga polvos cerámicos y no contenga polvos de materias primas cerámicas. El tamaño medio de partícula del polvo de material cerámico no está particularmente limitado, no obstante, puede ser de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 50 μm.

En el caso de que el material de relleno 70b contenga un fuente de flúor, el contenido de flúor de las materias primas inorgánicas en el material de relleno 70b es preferentemente de 20 ppm en masa o más, más preferentemente de 20 ppm en masa a 10.000 ppm en masa, todavía más preferentemente de 20 ppm en masa a 2.000 ppm en masa, de forma particularmente preferida de 30 ppm en masa a 2.000 ppm en masa, y de forma extremadamente preferida de 50 ppm en masa a 1.500 ppm en masa. Haciendo que una fuente de flúor también se encuentre presente en el

material de relleno 70b y estableciendo el contenido de la fuente de flúor dentro de los intervalos anteriores, es posible favorecer de manera adicional la sinterización de materiales cerámicos y controlar de manera más sencilla la porosidad de una estructura de nido de abeja. Como fuente de flúor a incorporar al material de relleno 70b, se pueden usar una fuente de flúor similar a la que se incorpora en el cuerpo cilíndrico 70. También se puede usar un polvo cerámico que contiene flúor.

Asumiendo que la suma de la masa de polvo cerámico y la masa de agente de formación de poros presente en el material de relleno 70b es de 100 partes en masa, preferentemente una masa Mc del polvo cerámico presente en el material de relleno 70b es de 80 partes en masa a 100 partes en masa, y más preferentemente de 90 partes en masa a 100 partes en masa. Con ello, el grado de contracción del material de relleno 70b y el grado de contracción del cuerpo cilíndrico 70 en el momento de la sinterización concuerdan de manera sencilla, y la propiedad de sinterización del material de relleno 70b y la propiedad de sinterización de las paredes de separación 70c de los orificios pasantes 70a se mejoran de forma sencilla. En el caso donde Mc sea excesivamente pequeño, la masa del agente de formación de poros en el material de relleno 70b es grande. Como consecuencia de esto, existe una tendencia a que el grado de contracción del material de relleno 70b en el momento de la sinterización se vuelva más grande que el grado de contracción del cuerpo moldeado verde 70, y tienden a aparecer hendiduras entre una parte de relleno 170b tras la sinterización y una pared de separación. El agente de formación de poros funciona como un material amortiguador para la formación de poros y el ajuste del grado de contracción del material de relleno 70b al de la pared de separación 70c.

Es preferible que el porcentaje de masa R1 del polvo cerámico en el material de relleno 70b sea mayor que un porcentaje de masa R2 de los materiales cerámicos y el polvo de materias primas (polvo de compuesto inorgánico) del cuerpo cilíndrico 70. Con ello, el grado de contracción del material de relleno 70b acompañado por sinterización se vuelve, de manera sencilla, más grande que el grado de contracción del material de relleno 70b. Es decir, R1 se vuelve más grande que R2, contrayéndose de forma relativa los orificios pasantes 70a con respecto al material de relleno 70b. Como consecuencia de ello, se mejoran de forma sencilla la adhesión entre las paredes de separación de los orificios pasantes 70a y el material de relleno 70b y la propiedad de sinterización de la etapa de sinterización. La masa de polvo cerámico del material de relleno 70b es de aproximadamente un 60 % en masa a aproximadamente un 100 % en masa, con respecto a la cantidad total del material de relleno 70b. En el caso donde la masa de polvo cerámico del material de relleno 70b sea excesivamente pequeña, existe tendencia a que el grado de contracción del material de relleno 70b en el momento de la sinterización se vuelva más grande que el del cuerpo cilíndrico 70, y tiende a aparecer una hendidura entre la parte de relleno 170b de la estructura de nido de abeja 170 y una pared de separación. La masa del polvo cerámico del cuerpo cilíndrico 70, asumiendo que la suma de la masa de polvo cerámico, la masa de polvo de materias primas y la masa del agente de formación de poros presente en todo el cuerpo cilíndrico 70 es de 100 partes en masa, es de aproximadamente 1 parte en masa a aproximadamente 10 partes en masa. La masa de polvo de materias primas en el cuerpo cilíndrico 70, asumiendo que la suma de la masa de polvo cerámico, la masa de polvo de materias primas y la masa de agente de formación de poros presente en todo el cuerpo cilíndrico 70 es de 100 partes en masa, es de aproximadamente 70 partes en masa a aproximadamente 90 partes en masa. Nótese que para los fines de evitar la separación líquido-sólido del material de relleno 70b, es preferible que el material de relleno 70b se forme como un líquido pastoso. A tal fin, asumiendo que la suma de la masa de polvo cerámico y la masa de agente de formación de poros presente en el material de relleno 70b es de 100 partes en masa, es preferible que la masa de un aglutinante del material de relleno 70b se establezca de 0,3 partes en masa a 3 partes en masa, la masa de lubricante se establezca de 3 partes en masa a 20 partes en masa, y la viscosidad del material de relleno 70b se establezca de 5 Pa·s a 200 Pa·s.

< Estructura de Nido de Abeja >

Por medio de sinterización del cuerpo moldeado verde 100 mostrado en la Figura 1, se sinterizan el polvo cerámico y el polvo de materias primas cerámicas presentes en el cuerpo cilíndrico 70 y en el material de relleno 70b. El material de relleno 70b se sinteriza con la pared de separación 70a y se integra para formar la parte de relleno 170b. Como consecuencia de ello, como se muestra en las Figuras 3(a) y 3(b), se puede obtener la estructura de nido de abeja 170 (monolito cerámico multicelular) formada por materiales cerámicos porosos basados en titanato de aluminio y/o los materiales cerámicos porosos basados en cordierita. La estructura de nido de abeja 170 puede contener, en un espectro de difracción de rayos-X, patrones de cristal de alúmina, titania, etc., además del patrón de cristal de titanato de aluminio (Al_2TiO_5) o titanato de aluminio y magnesio ($Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$), o un patrón de cristal de cordierita ($2MgO$, $2Al_2O_3$, $5SiO_2$). La estructura de nido de abeja 170 puede contener silicio. La estructura de nido de abeja 170 tiene una estructura similar a la del cuerpo moldeado verde 100 y resulta apropiada para DPF (Filtro de Partículas Diésel).

En particular, un DPF formado por un cuerpo sinterizado de titanato de aluminio y magnesio tiene las ventajas de que el coeficiente de expansión térmica es extremadamente bajo, el punto de fusión es elevado, y es excelente en la resistencia frente al choque térmico en el momento del reciclado, y la cantidad límite de hollín es grande, en comparación con un DPF formado por SiC, una cordierita o una sustancia individual de titanato de aluminio. Sobre las superficies de las paredes de separación de la estructura de nido de abeja 170 para DPF, se puede producir la adsorción de un catalizador de metal basado en platino sobre un soporte tal como alúmina y un promotor tal como ceria o circonia o similar.

El contenido de aluminio de los materiales cerámicos basados en titanato de aluminio no está particularmente limitado, no obstante, por ejemplo, es de un 40 % en moles a un 60 % en moles, en términos de óxido de aluminio. El contenido de aluminio de los materiales cerámicos basados en titanato de aluminio no está particularmente limitado, no obstante por ejemplo, es de un 35 % en moles a un 55 % en moles, en términos de óxido de titanio. Es preferible que el contenido de magnesio de los materiales cerámicos basados en titanato de aluminio sea de un 1 % en masa a un 5 % en masa, en términos de óxido de magnesio. Es preferible que el contenido de silicio de los materiales cerámicos basados en titanato de aluminio sea de un 2 % en masa a un 5 % en masa en términos de óxido de silicio. Nótese que la composición de los materiales cerámicos basados en titanato de aluminio se puede ajustar de manera apropiada de acuerdo con la composición de la mezcla de materias primas. Los materiales cerámicos basados en titanato de aluminio pueden contener, además de los constituyentes anteriores, constituyentes procedentes de materias primas o una cantidad traza de constituyentes que inevitablemente se mezclan durante el proceso en una etapa de producción.

El diámetro interno (la longitud de un lado de un cuadrado) de un corte transversal perpendicular a la dirección longitudinal de los orificios pasantes 70a no está particularmente limitado, no obstante, por ejemplo, es de 0,8 mm a 2,5 mm. La longitud de la estructura de nido de abeja 170 en la dirección donde se extienden los orificios pasantes 70a no está particularmente limitada, no obstante, por ejemplo, es de 40 mm a 350 mm. Además, el diámetro externo de la estructura de nido de abeja 170 tampoco está limitado, no obstante, por ejemplo, es de 10 mm a 320 mm. La longitud de la parte de relleno 170b en la dirección donde se extienden de los orificios pasantes 70a no está particularmente limitada, no obstante, es de 1 mm a 20 mm. El número de orificios pasantes 70a (densidad celular) abiertos en una cara terminal de la estructura de nido de abeja 170 no está particularmente limitado, no obstante, por ejemplo, es de 150 cpsi (células por pulgada cuadrada) a 450 cpsi. La unidad cpsi significa "/pulgada^2" y es igual a "/(0,0254 cm)^2". El espesor de las paredes de separación de los orificios pasantes 70a no está particularmente limitado, no obstante, por ejemplo, es de 0,15 mm a 0,76 mm. La porosidad eficaz de la estructura de nido de abeja 170 es de aproximadamente un 30 % en volumen a aproximadamente un 60 % en volumen. El diámetro medio de los poros formados en la estructura de nido de abeja 170 es de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 20 μm. La distribución de tamaño de poro $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ es aproximadamente menor de 0,5. Nótese que D_{10}, D_{50} y D_{90} son tamaños de poro cuando la capacidad de poro acumulada de toda la capacidad de poros representa un 10 %, 50 % y 90 %, respectivamente.

< Método para producir el cuerpo moldeado Verde >

(Preparación de la mezcla de materias primas y etapa de Moldeo)

Con el fin de conformar el cuerpo cilíndrico 70, se mezclan un polvo de compuesto inorgánico, un agente de formación de poros, un aglutinante orgánico, un disolvente y similar por medio de una máquina de amasado o similar para preparar una mezcla de materias primas. Por medio de moldeo de la mezcla de materias primas con el uso de un extrusor equipado con una boquilla que tiene aberturas de estructura reticular, se conforma el cuerpo cilíndrico 70. Nótese que se puede amasar la mezcla de materias primas antes del moldeo por extrusión.

(Preparación de la etapa de material de Relleno)

Se prepara un material de relleno por medio de un método similar al de la mezcla de materias primas para el cuerpo cilíndrico 70.

(Etapa de Relleno)

En una etapa de relleno, se une una primera máscara a la primera cara terminal en la cual una pluralidad de orificios pasantes 70 están abiertos. En la primera máscara, se dispone una pluralidad de partes de máscara que tienen sustancialmente el mismo tamaño que los orificios pasantes 70a y una pluralidad de aberturas que tienen sustancialmente el mismo tamaño que los orificios pasantes 70a, siguiendo un patrón escalonado. Se une la primera máscara a la primera cara terminal del cuerpo cilíndrico 70 de forma que, a través de los orificios pasantes 70a, las partes de máscara individuales y las aberturas individuales se solapen unas con otras. Además, se une una segunda máscara a una segunda cara terminal opuesta a la primera cara terminal en el cuerpo cilíndrico 70. La relación de configuración entre las aberturas y las partes de máscara presentes en la segunda máscara es precisamente opuesta a la de la primera máscara. Por tanto, los orificios pasantes 70a rellenos por las partes de máscara de la primera máscara en el lado de la primera cara terminal se solapan con las aberturas de la segunda máscara en el lado de la segunda cara terminal. Los orificios pasantes 70a rellenos por las partes de máscara de la segunda máscara en el lado de la segunda cara terminal se solapan con las aberturas de la primera máscara en el lado de la primera cara terminal. Por tanto, cualesquiera de la pluralidad de orificios pasantes 70a formados en el cuerpo cilíndrico 70 abiertos en cualquiera de la primera cara terminal o la segunda cara terminal están rellenos por las partes de máscara en la otra cara terminal. Nótese que en la parte de la periferia del cuerpo cilíndrico 70, también pueden estar presentes orificios imperfectos con una forma de corte transversal que no tiene la forma deseada (un cuadrado en la presente realización). Dichos orificios imperfectos pueden estar rellenos con el material de relleno en cualquiera de las caras terminales primera y segunda. Por este motivo, se pueden usar una primera máscara y una segunda máscara que tengan dichas aberturas que puedan rellenar ambas caras terminales de orificios pasantes

imperfectos. En este caso, los orificios pasantes imperfectos están en estado abierto en ambas caras terminales primera y segunda, sin estar rellenos por las partes de máscara.

En la etapa de relleno de la primera cara terminal, se introduce el material de relleno anterior en las partes marginales de los orificios pasantes individuales 70a que se solapan con las aberturas de la primera máscara. Nótese que tras introducir el material de relleno en el interior de los orificios pasantes 70a, se puede hacer vibrar todo el cuerpo cilíndrico 70 con un vibrador. Con ello, se rellenan fácilmente las hendiduras de las partes marginales de los orificios pasantes 70a con el material de relleno.

Tras la mencionada etapa de relleno para la primera cara terminal, se lleva a cabo una etapa de relleno para la segunda cara terminal sobre la cual se une la segunda máscara, de la misma forma que en la etapa de relleno de la primera cara terminal. Tras llevar a cabo las etapas de relleno para ambas caras terminales, se despega cada una de las máscaras de cada una de las caras terminales. Con ello, se completa el cuerpo moldeado verde 100 que se muestra en las Figuras 1(a) y 1(b). Nótese que en las etapas de relleno, se puede unir la segunda máscara a la segunda cara terminal después de la etapa de relleno de la primera cara terminal. De igual forma, se puede despegar la segunda máscara de la primera cara terminal después de llevar a cabo la etapa de relleno de la primera cara terminal y antes de llevar a cabo la etapa de relleno de la segunda cara terminal. Además, el método de relleno no se encuentra limitado al método anteriormente mencionado.

< Método para producir la estructura de Nido de Abeja >

El cuerpo moldeado verde 100 preparado por medio del método anterior se somete a calcinación (eliminación de grasa) y se sinteriza, y de este modo se puede obtener la estructura de nido abeja 170 de las Figuras 3(a) y 3(b). La estructura de nido de abeja 170 casi mantiene la forma del cuerpo moldeado verde 100 inmediatamente después del moldeo por extrusión.

La calcinación (eliminación de grasa) es una etapa para retirar un aglutinante orgánico del cuerpo moldeado verde 100 y un aditivo orgánico mezclado, como se requiere en la presente memoria, por medio de combustión, descomposición o similar. La etapa de calcinación normal corresponde a una etapa inicial de la etapa de sinterización, es decir, una etapa de aumento de temperatura (por ejemplo, el intervalo de temperatura de 300 ºC a 900 ºC), donde la temperatura del cuerpo moldeado verde 100 alcanza una temperatura de sinterización. En la etapa de calcinación (eliminación de grasa), es preferible evitar la tasa de aumento de temperatura hasta un mínimo.

Normalmente, la temperatura de sinterización del cuerpo moldeado verde 100 es de 1250 ºC o más, preferentemente 1300 ºC o más y más preferentemente 1400 ºC o más. Además, normalmente la temperatura de sinterización es de 1650 ºC o menos y preferentemente de 1550 ºC o menos. Por medio de calentamiento del cuerpo moldeado verde 100 dentro de este intervalo de temperatura se garantiza la sinterización del polvo del compuesto inorgánico y del polvo cerámico en el cuerpo moldeado verde 100. La tasa de aumento de temperatura hasta la temperatura de sinterización no se encuentra particularmente limitada, no obstante, normalmente, es de 1 ºC/hora hasta 500 ºC/hora. En esta etapa, desde el punto de vista de funcionamiento eficaz de la fuente de flúor en el cuerpo moldeado verde 100 y de obtención sencilla de una estructura de nido de abeja 170 que tiene una porosidad apropiada, es preferible establecer la temperatura de sinterización de 1250 ºC a 1650 ºC, el tiempo de sinterización de 0,1 horas a 10 horas y la tasa de aumento de la temperatura hasta la temperatura de sinterización anterior en un valor de 1 ºC/hora a 100 ºC/hora.

Normalmente, la sinterización se lleva a cabo al aire, no obstante, dependiendo del tipo de polvo de materia prima a utilizar, es decir, polvo de fuente de aluminio, polvo de fuente de titanio, polvo de fuente de magnesio y polvo de fuente de silicio, y la tasa de su cantidad de uso, se puede sinterizar el cuerpo moldeado verde en un gas inerte tal como gas de nitrógeno y gas de argón, o se puede sinterizar en un gas reductor tal como monóxido de carbono y gas de hidrógeno. También, se puede llevar a cabo la sinterización en una atmósfera en la cual se rebaja la presión parcial de vapor de agua.

La sinterización se lleva a cabo usando un horno común tal como hornos eléctricos tubulares, hornos eléctricos de caja, hornos de túnel, hornos de infrarrojo lejano, hornos de calentamiento por microondas, hornos de cuba, hornos de reverberación, hornos rotatorios y hornos de cámara de fusión rotatoria. La sinterización se puede llevar a cabo en un proceso de tipo continuo o por lotes. Adicionalmente, la sinterización se puede llevar a cabo en un proceso de tipo fluido o de tipo estacionario.

El tiempo necesario para la sinterización puede ser un tiempo suficiente para que el cuerpo moldeado verde 100 se transfiera al cristal basado en titanato de aluminio, y difiere dependiendo de la cantidad de cuerpo moldeado 100, el sistema de horno, la temperatura de sinterización, la atmósfera de sinterización y similar, no obstante, normalmente es de 10 minutos a 24 horas.

Nótese que la calcinación y sinterización del cuerpo moldeado verde 100 se pueden llevar a cabo por separado o se pueden llevar a cabo de forma continua. En la etapa de calcinación, el cuerpo moldeado verde 100 se puede calentar a una temperatura mayor o igual que las temperaturas de descomposición térmica del aglutinante orgánico

y otros aditivos y menor que la temperatura de sinterización del polvo orgánico. En la etapa de sinterización, el cuerpo moldeado verde 100 se puede calentar, tras la etapa de calcinación, a una temperatura igual o mayor que la temperatura de sinterización del polvo de compuesto orgánico.

Anteriormente, se ha descrito con detalle una realización preferida de la presente invención, no obstante, la presente invención no se limita a la realización anterior.

Por ejemplo, el cuerpo cilíndrico 70 y el material de relleno 70b pueden contener, además de los materiales cerámicos y su polvo de materias primas descritos anteriormente, materiales cerámicos tales como carburo de silicio y su polvo de materias primas. La forma de la estructura de nido de abeja 170 no está limitada a una forma columnar, y puede adoptar una forma opcional, dependiendo del uso. Por ejemplo, la forma de la estructura de nido de abeja 170 puede ser una columna poligonal, una columna elíptica o similar. Además, la forma de los orificios pasantes 70a en el corte transversal perpendicular a su dirección longitudinal no se encuentra limitada a un cuadrado, y puede adoptar una forma de rectángulo, círculo, elipse, triángulo, hexágono, octágono o similar. Además, en los orificios pasantes 70, pueden estar presentes de manera mixta orificios pasantes que tengan un diámetro diferente o una forma diferente de corte transversal.

La aplicación de la estructura de nido de abeja no se limita a DPF. Preferentemente, la estructura de nido de abeja se puede aplicar para un filtro de gases de escape usado para la depuración de gases de escape procedentes de un motor de combustión interna tal como motores de gasolina, o un soporte para catalizador, un filtro para filtración de alimentos o bebidas tal como cerveza, un filtro cerámico tal como un filtro selectivamente permeable frente a constituyentes gaseosos (por ejemplo, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, etc.) que aparecen en el momento de la purificación de aceite. Entre estos, en caso de usar la estructura de nido de abeja como filtro cerámico y similar, se puede mantener una excelente capacidad de filtración con el tiempo, debido a que los materiales cerámicos basados en titanato de aluminio tienen una elevada capacidad de poros y una elevada porosidad abierta.

Ejemplos

A continuación se describe de manera más concreta la presente invención basándose en los Ejemplos, no obstante, la presente invención no se limita a los siguientes Ejemplos.

(Ejemplo 1)

Se mezclaron constituyentes individuales en cantidades de formación de compuestos (unidad: partes en masa) mostradas en la siguiente Tabla 1 para preparar una mezcla de materias primas. El contenido de flúor en las materias primas inorgánicas (polvo de alúmina, polvo de titania, polvo de magnesia, frita de vidrio, polvo de titanato de aluminio y magnesio y fluoruro de aluminio) en la mezcla de materias primas obtenida fue de 1300 ppm en masa.

Se amasó esta mezcla de materias primas y se moldeó por extrusión, formando de este modo un cuerpo moldeado verde 100 formado por un cuerpo cilíndrico 70 con una pluralidad de orificios pasantes 70a que se forman de manera aproximadamente paralela unos con respecto a otros.

Se secó el cuerpo moldeado verde 100 obtenido por medio de un secador de microondas (fabricado por Fuji Electronic Industrial Co., Ltd.; FDU-243VD-03), se calentó en un horno de gas de tipo gas de escape circulante a una tasa de aumento de temperatura de 40 ºC/hora para aumentar su temperatura hasta 1500 ºC y posteriormente se sinterizó a 1500 ºC durante 5 horas, obteniéndose de este modo una estructura de nido de abeja 170 formada por un cuerpo sinterizado poroso de titanato de aluminio y magnesio. La porosidad de la estructura de nido de abeja fue de un 42,4 % en volumen y su tamaño medio de poro fue de 16,0 μm.

(Ejemplo 2)

Se mezclaron constituyentes individuales en cantidades de formación de compuestos (unidad: partes en masa) mostradas en la Tabla 1 siguiente para preparar una mezcla de materias primas. El contenido de flúor en las materias primas inorgánicas (polvo de alúmina, polvo de titania, polvo de magnesia, frita de vidrio y polvo de titanato de aluminio y magnesio) en la mezcla de materias primas obtenida fue de 37 ppm en masa. Nótese que en este Ejemplo, en el polvo de materias primas cerámicas, flúor estuvo presente de forma particular en el polvo de Alúmina A y en la frita de Vidrio A.

Se preparó un cuerpo moldeado verde de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó esta mezcla de materias primas, y usando este cuerpo moldeado verde, se preparó una estructura de nido de abeja. La porosidad de la estructura de nido de abeja fue de un 43,5 % en volumen y su tamaño medio de poro fue de 15,9 μm.

(Ejemplo 3)

Se preparó la misma mezcla de materias primas que en el Ejemplo 2 (contenido de flúor en las materias primas inorgánicas: 37 ppm en masa) y se llevaron a cabo los mismos tratamientos que en el Ejemplo 2 para preparar un cuerpo moldeado verde. Se preparó una estructura de nido de abeja de la misma manera que en el Ejemplo 2, exceptuando que se llevó a cabo la sinterización de este cuerpo moldeado verde a 1490 ºC durante 5 horas. La porosidad de la estructura de nido de abeja fue de un 45,1 % en volumen y su tamaño medio de poro fue de 15,3 μm.

(Ejemplo 4)

Se preparó la misma mezcla de materias primas que en el Ejemplo 2 (contenido de flúor en las materias primas inorgánicas: 37 ppm en masa) y se llevaron a cabo los mismos tratamientos que en el Ejemplo 2 para preparar un cuerpo moldeado verde. Se preparó una estructura de nido de abeja de la misma manera que en el Ejemplo 2, exceptuando que se llevó a cabo la sinterización de este cuerpo moldeado verde a 1480 ºC durante 5 horas. La porosidad de la estructura de nido de abeja fue de un 45,6 % en volumen y su tamaño medio de poro fue de 14,6 μm.

(Ejemplo comparativo 1)

Se mezclaron constituyentes individuales en cantidades de formación de compuesto (unidad: partes en masa) mostradas en la Tabla 1 siguiente para preparar una mezcla de materias primas. El contenido de flúor en las materias primas inorgánicas (polvo de alúmina, polvo de titania, polvo de magnesia, frita de vidrio y polvo de titanato de aluminio y magnesio) en la mezcla de materias primas obtenida fue menor de 20 ppm en masa, que fue un límite de detección mínimo.

Se preparó un cuerpo moldeado verde de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó esta mezcla de materias primas y, usando este cuerpo moldeado verde se preparó una estructura de nido de abeja. La porosidad de la estructura de nido de abeja fue de un 46,9 % en volumen y su tamaño medio de poro fue de 16,9 μm.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2-4	Ejemplo Comparativo 1
Polvo de alúmina A*1	34	37	-
Polvo de alúmina B*2	-	-	37
Polvo de titania A*3	34	37	-
Polvo de titania B*4	-	-	37
Polvo de magnesia A*5	2	2	-
Polvo de magnesia B*6	-	-	2
Frita de vidrio A*7	3	3	-
Frita de vidrio B*8	-	-	3
Polvo de titanato de aluminio y magnesio	8	9	9
Fluoruro de aluminio	0,17	-	-
Lubricante (glicerina)	2	2	2
Agente de formación de poros (almidón)	10	10	10
Aglutinante orgánico*9	4	4	4
Plastificante*10	1	1	1
Agua	22	22	20

*1: Polvo de alúmina A (producido por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre de producto "A-21")
*2: Polvo de alúmina B (producido por Sumitomo Chemical Co., Ltd., nombre de producto "AA-3")
*3: Polvo de titania A (producido por DuPont, nombre de producto "R-900")
*4: Polvo de titania B (preparado de manera que el Polvo de titania A se mantiene a 1500 ºC durante 10 horas al aire y se pulveriza)
*5: Polvo de magnesia A (producido por Ube Material Industries, Ltd., nombre de producto "UC-95S")
*6: Polvo de magnesia B (preparado de manera que el Polvo de magnesia A se mantiene a 1500 ºC durante 10 horas al aire y se pulveriza)
*7: Frita de vidrio A (producida por Nippon Frit. Co., Ltd. nombre de producto "CK0832")
*8: Frita de vidrio B (preparada de manera que la Frita de vidrio A se mantiene a 1500 ºC durante 10 horas al aire y se pulveriza)
*9: Aglutinante orgánico (producido por Samsung Fine Chemical Co., Ltd., nombre de producto "PMB-30U")
*10: Plastificante (producido por NOF Corp., nombre de producto "UNILUB 50 MB-168")

Con respecto a los Ejemplos 1 a 4 anteriormente mencionados y el Ejemplo Comparativo 1, el contenido de flúor en las materias primas inorgánicas, la temperatura de sinterización, la porosidad y el tamaño medio de poro de una

estructura de nido de abeja se muestran de forma colectiva en la Tabla 2 siguiente.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 1
Contenido de flúor (ppm en masa)	1300	37	37	37	< 20
Temperatura de sinterización (ºC)	1500	1500	1490	1480	1500
Porosidad (% en volumen)	42,4	43,5	45,1	45,6	46,9
Tamaño medio de poro (μm)	16,0	15,9	15,3	14,6	16,9

Como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 2, se confirmó, a partir de la comparación de los Ejemplos 1, 2 y Ejemplo Comparativo 1, que la porosidad de la estructura de nido de abeja disminuye al aumentar el contenido de flúor de las materias primas inorgánicas en el cuerpo moldeado verde. A partir de esto, se confirmó que, por medio del uso de un cuerpo moldeado verde que incluye una fuente de flúor, se mejoró la propiedad de sinterización reactiva de los materiales cerámicos. Además, a partir de la comparación de los Ejemplos 2 a 4, se comprendió que cuanto más elevada es la temperatura de sinterización, más pequeña se hace la porosidad de la estructura de nido de abeja. No obstante, en la comparación de los Ejemplos 3 y 4 con el Ejemplo Comparativo 1, los Ejemplos 3 y 4, en los cuales la temperatura de sinterización es baja, tuvieron una porosidad menor que la del Ejemplo Comparativo 1. A partir de este resultado, se confirmó que, por medio del uso de un cuerpo moldeado verde que contenga flúor, es posible llevar a cabo la sinterización con temperaturas mas bajas y es posible controlar de forma sencilla la porosidad de una estructura de nido de abeja. En otras palabras, se confirmó que, por medio de la incorporación de una cantidad predeterminada de flúor al cuerpo moldeado verde, es posible disminuir la temperatura de sinterización necesaria para que tenga lugar la sinterización hasta que la porosidad alcance un valor deseado o menor, en comparación con el caso donde no está presente una cantidad predeterminada de flúor en un cuerpo moldeado verde.

Como se muestra en la Tabla 2, las estructuras de nido de abeja obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 fueron tales que la porosidad se controló para que se encontrara dentro del intervalo preferido (de un 42 % en volumen a un 46 % en volumen) y se controló el tamaño medio de poro para que se encontrara dentro del intervalo preferido (de 14 μm a 16 μm).

Aplicabilidad industrial

Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un cuerpo moldeado verde capaz de controlar de forma sencilla la porosidad de una estructura de nido de abeja y un método para producir una estructura de nido de abeja con el uso del cuerpo moldeado verde.

Listado de signos de referencia

70: cuerpo cilíndrico, 70a: orificio pasante, 70b: material de relleno, 70c: pared de separación, 100: cuerpo moldeado verde, 170b: parte de relleno, 170: estructura de nido de abeja.

REIVINDICACIONES

1. Un cuerpo moldeado verde formado por un cuerpo cilíndrico con forma de nido de abeja con una pluralidad de orificios pasantes que se forman de manera aproximadamente paralela unos con respecto a otros,
donde el cuerpo cilíndrico comprende un polvo de materia prima cerámica y una fuente de flúor, y
donde el polvo de materia prima cerámica es uno para la formación de materiales cerámicos basados en titanato de aluminio por medio de sinterización.

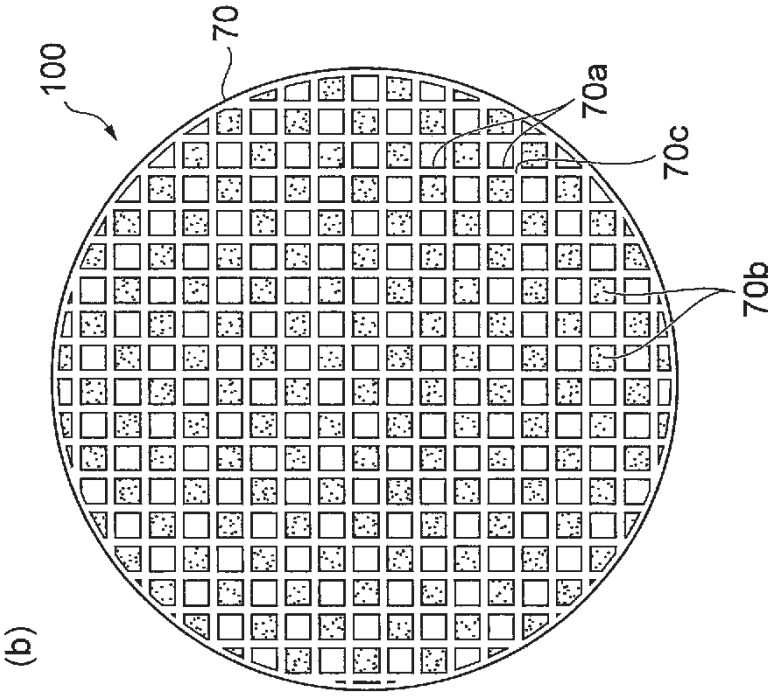
2. El cuerpo moldeado verde de acuerdo con la Reivindicación 1, donde el cuerpo cilíndrico comprende además un agente de formación de poros.

3. El cuerpo moldeado verde de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2, donde el cuerpo cilíndrico además comprende un aglutinante orgánico.

4. El cuerpo moldeado verde de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 o 3, donde el contenido de flúor en las materias primas inorgánicas del cuerpo cilíndrico es de 20 ppm en masa o más.

5. Un método para producir una estructura de nido de abeja, que comprende una etapa de sinterización del cuerpo moldeado verde de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4.

Fig.1



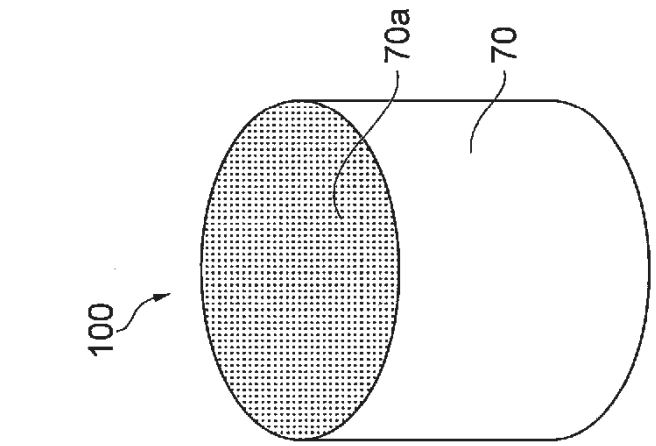
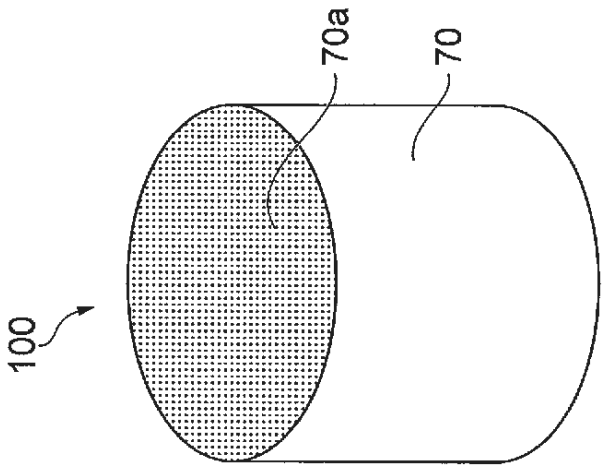


Fig.2

(a)



(b)

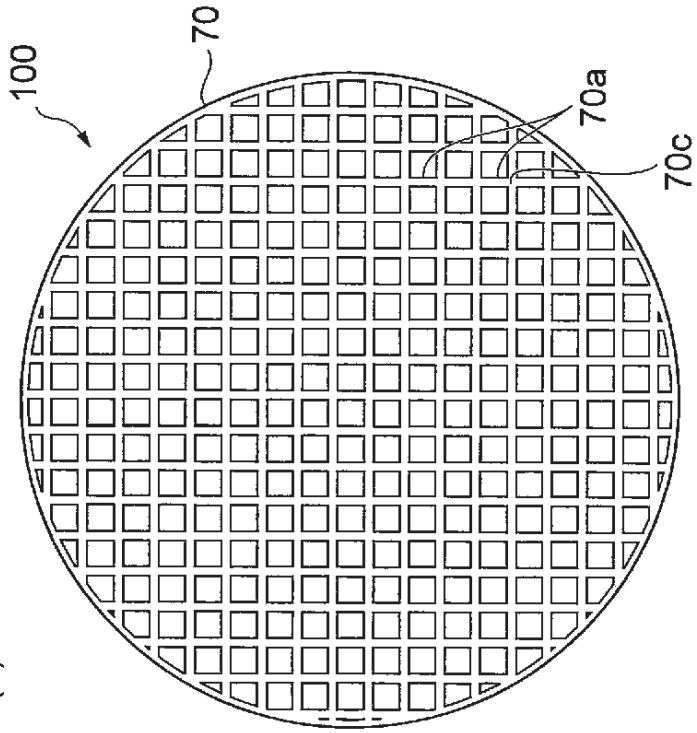
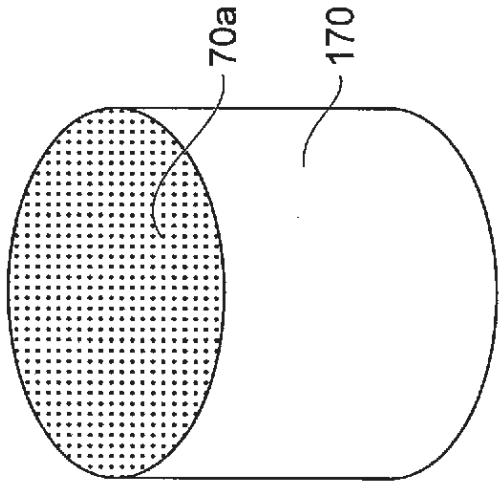
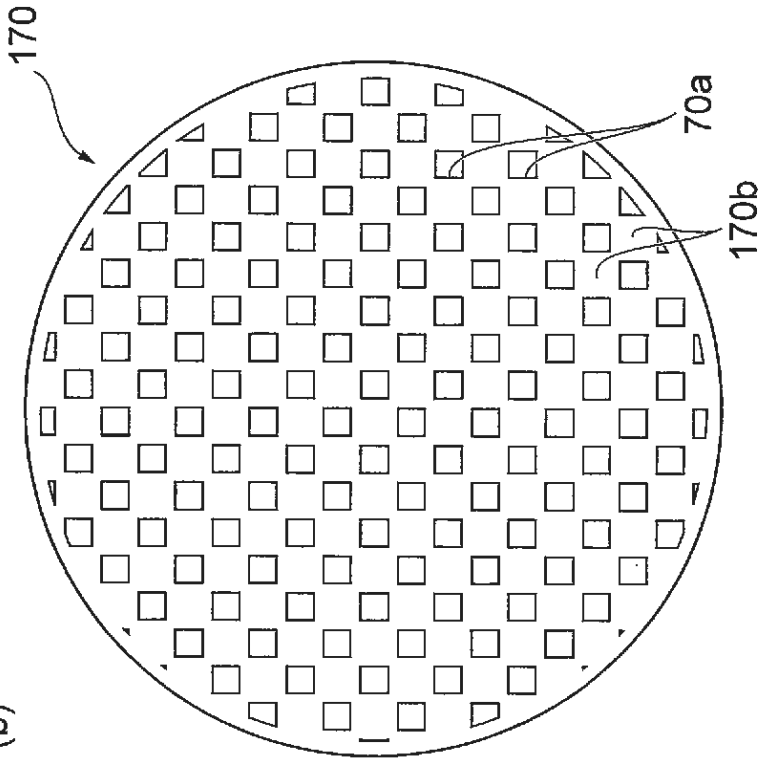


Fig.3

(a)



(b)