

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3953151号

(P3953151)

(45) 発行日 平成19年8月8日(2007.8.8)

(24) 登録日 平成19年5月11日(2007.5.11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 37/00 (2006.01)

C O 4 B 37/00

A

C O 4 B 38/08 (2006.01)

C O 4 B 38/08

D

C O 9 J 7/00 (2006.01)

C O 9 J 7/00

C O 9 J 101/26 (2006.01)

C O 9 J 101/26

C O 9 J 129/04 (2006.01)

C O 9 J 129/04

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-247258

(22) 出願日 平成9年9月11日(1997.9.11)

(65) 公開番号 特開平10-324577

(43) 公開日 平成10年12月8日(1998.12.8)

審査請求日 平成16年7月30日(2004.7.30)

(31) 優先権主張番号 特願平9-88826

(32) 優先日 平成9年3月24日(1997.3.24)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 390005407

旭硝子エンジニアリング株式会社

千葉県千葉市美浜区中瀬二丁目6番地

(74) 代理人 100103584

弁理士 角田 衛

(72) 発明者 大坂 茂

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番

地 旭硝子株式会社 中央研究所内

(72) 発明者 荒井 完爾

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番

地 旭硝子株式会社 中央研究所内

審査官 長部 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス接着用組成物および接着方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミックス骨材に対してポリビニルアルコールとセルロースエーテルを主成分とする有機バインダと水からなる結合成分が配合されていることを特徴とするセラミックス接着用組成物。

【請求項2】

常温から1200℃までの被接着セラミックスとの熱膨張率の差が 1×10^{-6} 以下のセラミックス骨材に対して、ポリビニルアルコールとセルロースエーテルを主成分とする有機バインダと水からなる結合成分が配合されている、請求項1記載のセラミックス接着用組成物。

【請求項3】

結合成分が10～45重量%、セラミックス骨材が90～55重量%である、請求項1または2記載のセラミックス接着用組成物。

【請求項4】

結合成分中にはポリビニルアルコールが1～13重量%、セルロースエーテルが1～12重量%、水が75～98重量%配合されている、請求項1、2または3記載のセラミックス接着用組成物。

【請求項5】

隣り合うセラミックス部材の合わせ目に、ポリビニルアルコールとセルロースエーテルを主成分とする有機バインダと水からなる結合成分とセラミックス骨材を配合せしめた接

着用組成物を配置し、1100 以上に加熱処理することを特徴とするセラミックスの接着方法。

【請求項6】

前記セラミックス骨材が、常温から1200 までの前記セラミックス部材との熱膨張率の差が 1×10^{-6} 以下の熱膨張率を有するものである、請求項5記載のセラミックスの接着方法。

【請求項7】

セラミックス部材の合わせ目の間隔を0.5 ~ 5 mmとし、この合わせ目にシート状にあらかじめ成形した接着用組成物を配置し、熱処理する、請求項6記載のセラミックスの接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水蒸気や SO_x などの酸性物を含む温度の高い燃焼排ガスやディーゼルエンジンの排気ガス中で使用されるとき安定した接着強度を示すセラミックス接着用組成物とセラミックスの接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

セラミックスには固有の特徴として耐熱性、耐腐食性があり、古くから磁器や煉瓦として利用されている。近年、特に省エネルギーや公害防止技術の開発に有用な材料として構造材料用セラミックスの利用が試みられているが、セラミックスで複雑な形状を作ることが容易でないことから、接着剤で接合したいという強い要求がある。たとえば特に強度を必要としない煉瓦の目地材としてセメントモルタルなどが使われているが、構造材料用には不適であり、高温における強度に加えて、耐腐食性や耐久性、信頼性が要求されるようになった。

【0003】

この目的のために、現在種々のセラミックス用接着剤が開発され、市販もされているが、耐腐食性、耐久性、信頼性については今のところ検討が不充分であり開発の余地が多く残されている。

【0004】

無機質の接着剤に関しては、工業材料、29(3)、85~91(昭和56年)に、代表的な無機接着剤であるシリケート(ケイ酸塩)系とホスフェート(リン酸塩)系についての解説がある。

【0005】

このような例として特開平3-192176には、ケイ酸ナトリウムを主成分とするアルカリ金属シリケートと無定形シリカ粉末をセラミックス骨材とともに用いることにより、厚さのある接着層を発泡などのトラブルなく形成できることが示されている。

【0006】

しかし、ケイ酸ナトリウムを含む接着用組成物をコーディエライト部材の接合に使用すると、 Na_2O 成分が高温でコーディエライト骨材と反応し変質して熱膨張係数が増大し接合層への亀裂の発生や高温使用下での接合強度の低下をもたらすことがあることがわかった。

【0007】

すなわち、本発明者はディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるカーボンの主成分とする微粒子(パティキュレート)を除去するパティキュレートトラップをコーディエライト質のセラミックス製フィルタを用いて実現するため、セラミックス製フィルタ板の接着に種々の接着剤の利用を試みた。その結果、従来のシリケート系やホスフェート系の無機接着剤を使用する場合、接着剤の熱膨張率が高いためにコーディエライト質のような熱膨張率の低い部材を接合すると熱膨張率の差に起因する残留応力や熱応力により使用中にクラックが発生し、ひどい場合には破損することがわかった。このようなクラックや破損が発生

10

20

30

40

50

すると排気ガスからパティキュレート除去した浄化ガスに排気ガスが混入してフィルタの役目を果たせない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術の前述の欠点を解消しようとするものであり、パティキュレートトラップに用いるセラミックス製フィルタ板を接着するときに残留応力や熱応力の発生が小さく、しかも接合時にスペーサ等を設けることなく隣り合うセラミックス部材の合わせ目の両面の距離を所定量にでき、さらに耐酸、耐水蒸気、耐久性と十分な強度のあるセラミックス接着用組成物およびこれを用いるセラミックスの接着方法の提供を目的とする。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、セラミックス骨材、好ましくは常温から1200℃までの被接着セラミックスとの熱膨張率の差が 1×10^{-6} 以下のセラミックス骨材に対して、ポリビニルアルコールとセルロースエーテルを主成分とする有機バインダと水からなる結合成分が配合されていることを特徴とする接着用組成物、および、隣り合うセラミックス部材の合わせ目に、ポリビニルアルコールとセルロースエーテルを主成分とする有機バインダと水からなる結合成分とセラミックス骨材、好ましくは常温から1200℃までの前記セラミックス部材との熱膨張率の差が 1×10^{-6} 以下のセラミックス骨材を配合せしめた接着用組成物を配置し、1100℃以上に加熱処理することを特徴とするセラミックスの接着方法、を提供する。

20

【0010】

本発明の接着用組成物において、セラミックス骨材の材質は特に限定されないが、接着に供される被接着セラミックス部材と基本的には同様の熱膨張率を有するものを選択することが好ましい。

ここで同様の熱膨張率とは、セラミックス同士の熱膨張率の差が常温から概ね1200℃までにおいて 1×10^{-6} 以下のものをいう。

したがって、セラミックス部材と骨材との材質に違いがあってもよいが、反応による変質層を生じないためには同じ材質からなるものが望ましい。

【0011】

30

本発明が、セラミックスフィルタ用の多孔質コーディエライト部材の接合を目的として開発されたものであることからみて、望ましい態様としての骨材はコーディエライト組成の粉末である。

【0012】

セラミックス骨材がコーディエライト粉末を主成分とするものである場合、焼結性を促進せしめるうえでその一部に長石類を配合せしめておくことが有効である。すなわち、本発明の好ましい態様の1つは、接着用組成物におけるセラミックス骨材として、長石類を含むコーディエライト粉末を使用することである。

【0013】

長石類としては、ナトリウム、カルシウム、カリウム、バリウムのアルミノケイ酸塩鉱物であればいずれも使用できるが、なかでもナトリウム長石は熔融点が最も低いため、熱処理温度を低くできるなどのため最適である。

40

【0014】

セラミックス骨材におけるコーディエライトと長石類の好ましい割合は、重量%（以下本明細書では特記ないかぎり、%は全て重量%を意味する。）で、前者98～70%に対し後者2～30%である。長石類が多すぎると熱膨張率の差が大きくなり、発生する熱応力が増大して機械的特性が劣化することとなるし、少なすぎてもコーディエライトの焼結が促進されず、接合強度がでないなどコーディエライトとの関係で十分な接合特性を発揮しにくい。

【0015】

50

これらのセラミックス骨材は粒度70メッシュ以下として配合するのが好ましく、望ましくは100メッシュ以下として配合する。粒度が大きすぎると焼成時に緻密化しにくいため接合強度がでない恐れがあり、さらにはペースト状の接着組成物が、多孔質のセラミックス部材の孔部分に入りにくいため界面が弱くなり、発現する接合強度が低下することなどがある。

【0016】

本発明接着用組成物は、セラミックス骨材に対し、所定の結合成分を含むものであり、この結合成分は本質的にポリビニルアルコールとセルロースエーテルを主成分とする有機バインダと水からなる。

【0017】

この結合成分は、本発明の接着用組成物が、後述するように適当な粘性をもつペースト状として被接着セラミックス部材間にある程度の厚みをもって介在せしめうるものとして好ましく使用されるものであり、セラミックス骨材に配合し厚みの制御と空間形成を可能にするとともに、高温での接合またはその後の使用下においてセラミックス部材の変質、劣化に何ら影響も与えることはない。

【0018】

有機バインダ中のセルロースエーテルとしては、エチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが一般的であり、なかでもメチルセルロースが最適である。

【0019】

また、本発明組成物における結合成分の好ましい態様は、ポリビニルアルコールが1～13%、セルロースエーテル1～12%、水75～98%からなる。これは、後述するようにこの結合成分とセラミックス骨材との配合割合も考慮すると次のような理由による。

【0020】

まず水が多すぎると接着用組成物が水平方向に広がって流れてしまい十分な接着層の厚さを確保することが困難となり、少なすぎてもペースト状の接着用組成物が著しく高粘性となり、セラミックス部材の孔に入ることが困難となり、接合界面が剥離しやすく接合強度が不足することがあるなどのためである。

【0021】

また、ポリビニルアルコールが多すぎても水分が少ない場合にはペースト状の接着用組成物の粘性が増粘し、しかも硬くなるため、流動性が低下し、接合界面での剥離が発生しやすくなることがあり、一方少なすぎても特に水分が多いような場合には接着物の強度が不足するため十分な保形性が得られないことがあるためである。

【0022】

また、セルロースエーテルが多すぎても接着用組成物の混練が困難となり、分散性の低下による不均一のため、十分な接合特性が得られず、一方少なすぎても接着用組成物の粘性が低く、所定の接着用組成物の厚みの形成が困難となることがある。

なお、これらの結合成分中に他の有機質バインダ等を目的を損わない程度さらに添加してもよい。

【0023】

このように、本発明接着用組成物は、セラミックス骨材と結合成分からなるものであるが、これらの配合割合としては、前者を55～90%、後者を45～10%とすることが好ましく、前者60～80%、後者40～20%が特に好ましい。

【0024】

セラミックス骨材が多すぎるとペースト状の接着用組成物の粘性が著しく高くなり、多孔質セラミックスに入りにくくなり、接合界面の剥離が生じやすくなることがあり、一方少なすぎてもセラミックス部材に対する濡れ性を改善しようとして含水量を多くした場合、接着用組成物が水平方向に広がって流れてしまい厚さが薄くなることなどがある。

【0025】

本発明接着用組成物は、セラミックス部材同士それも多孔質のセラミックス部材同士をあ

10

20

30

40

50

る程度の厚みを備えた接着層として介在せしめて接合できるものとするのが望ましく、組成物としての好ましい態様では、保形性を維持したまま多孔質セラミックスにある程度入り込みうるための適切な粘度として常温で剪断速度 10 sec^{-1} において、 $10^3 \sim 10^6$ ポアズの粘性を備えたものとする。

このような組成物は、多孔質セラミックス部材の平均気孔径 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、見掛気孔率が 25% 以上であっても有利な接合を可能とする。

【0026】

次に本発明のセラミックス接着方法においては、前記した接着用組成物をコーディエライト質などのセラミックス部材の間の合わせ目に配置し、硬化せしめればよいのであるが、望ましくは 1100 以上になるまで加熱処理することにより強固な接合体を形成できる

10

。加熱処理温度が低すぎるとセラミックス骨材の焼結がほとんど進まないため、セラミックス骨材が単に物理的に接触しているだけで、強固な接合力が得られず、接合強度が充分発揮されない。

なお、隣り合う被接着セラミックス部材が多孔質のコーディエライト質からなるものであり、セラミックス部材としてもコーディエライト質の粉末を使う好ましい態様においても望ましい加熱処理温度は 1150 以上である。

【0027】

本発明接合方法の好ましい態様では、隣り合うセラミックス部材の合わせ目の両面の間隔を $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ とする。これは 0.5 mm 以上とすることによりパーティキュレートトラップとして用いるときセラミックス製フィルタ上へ付着堆積したパーティキュレートを空気

20

【0028】

また、本発明の好ましい態様方法では、セラミックス接着用組成物を押出し成形等の方法によりあらかじめシート状に成形したものを隣り合うセラミックス部材の合わせ目に配置する。これはセラミックス部材間に所定の均一な隙間を形成できる他、接着剤の塗布時間を短縮して接合工程の生産性を上げるなどの点で有利であるからである。

30

【0029】

このような本発明において接着の作用機構は必ずしも明確でないが、接着用組成物中のセラミックス骨材が熱処理過程で焼結することにより接着力が生ずるものと考えられる。また残留応力や発生する熱応力が小さいのは、被接着物であるセラミックス部材と接着用組成物中のセラミックス骨材が同様の熱膨張率をもつものであることによる。また接着用組成物の厚さを制御できるのは、ポリビニルアルコールが主として結合剤としての、またメチルセルロースなどのセルロースエーテルが繊維状のからみによる空間形成剤のような効果を生ずるものと考えられる。

【0030】

【実施例】

40

[例1]

100 メッシュで篩った、ソーダ長石 13 部、コーディエライト粉末 87 部からなるセラミックス骨材 72.5 部に対してポリビニルアルコールを 1.5 部、メチルセルロースを 3.0 部、残部を水からなる結合成分を 27.5 部を添加し、これを市販の万能ミキサーで 15 分間混練しセラミックス接着用組成物を調製した。なお、組成物の粘性は常温で剪断速度 10 sec^{-1} において 10^5 ポアズであった。

【0031】

次にこの組成物を気孔率約 40% 、平均気孔径約 $15 \mu\text{m}$ からなる試験片サイズ $50 \times 50 \times 5 \text{ mm}$ のコーディエライト平板の片面に厚さ 1.5 mm 位に塗布しその上にセラミックス接着用組成物を塗布していない同一サイズのコーディエライト平板を手で加圧しなが

50

らセットしサンプルとする。このサンプルを 80 で 10 時間乾燥させた後、この組成物サンプルを大気中で昇温速度毎時 200 で 1150 まで昇温し、そこで 3 時間保持のあと炉冷した。接着用組成物の効果を評価するためサンプルを 500 から水中投下しこれを 10 回繰り返してサンプル外観を目視および顕微鏡で観察したところ、クラックや破損のないことを確認した。

【0032】

[例2]

例1において結合成分をポリビニルアルコール2.7部、メチルセルロース5.4部、水91.9部に変更して同様に実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

10

【0033】

[例3]

例1において結合成分をポリビニルアルコール6.0部、メチルセルロース5.0部、水89.0部に変え、さらに結合成分を30部とし、またセラミックス骨材中のソーダ長石を13部、熱処理温度を1180に変更して塗布厚みを2.5mmとし同様の実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

【0034】

[例4]

例3においてポリビニルアルコールは、そのままとしメチルセルロースを2.0部、水を92.0部に変更して(塗布厚みを2.0mm)同様の実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

20

【0035】

[例5]

例1において結合成分をポリビニルアルコール9.5部、メチルセルロース4.8部、水85.7部に変え、さらに結合成分を34部とし、またセラミックス骨材中のソーダ長石を5部、熱処理温度を1200に変更して同様の実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

【0036】

[例6]

例5においてセラミックス骨材中のソーダ長石を9部にして同様の実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

30

【0037】

[例7]

例5においてセラミックス骨材中のソーダ長石を13部にして同様の実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

【0038】

[例8]

例7においてセラミックス骨材中のソーダ長石の半分を灰長石にし、熱処理温度を1300に変えて同様の実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

40

【0039】

[例9]

例1において結合成分をポリビニルアルコール11.5部、メチルセルロース9.0部、水79.5部とし結合成分を15部に、さらにソーダ長石を20部、熱処理温度を1250に変更して(塗布厚みを3.0mm)同様に実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

【0040】

[例10]

例9において結合成分をポリビニルアルコールを15部、メチルセルロースを7.0部、水を78.0部とし結合成分を13部に変更して同様の実験を行ったところ、この場合に

50

もクラックや破損のないことを確認した。

【0041】

[例11]

例9において結合成分をポリビニルアルコールを20部、メチルセルロースを3.0部、水を77.0部とし結合成分を13部に変更して(塗布厚みを3.5mm)同様の実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

【0042】

[例12]

100メッシュで篩った、ソーダ長石9部、コーディエライト粉末91部からなるセラミックス骨材82部に対して、ポリビニルアルコール9.1部、メチルセルロース9.1部、残部を水からなる結合成分を18部添加し、これを加圧型ニーダで30分間混練しセラミックス接着用組成物を調製した。なお、組成物の粘性は常温で剪断速度 10 sec^{-1} において 10^6 ポアズであった。

10

【0043】

次に得られた組成物をスクリュー径20mmからなる2軸押出成形材に入れ、スクリュー回転数25rpmで幅15mm、厚さ2mmのシートを押出した。このシートを長さ約100mmに切断して接合用シートを準備した。次にこのシートを気孔率35%、平均気孔径 $10\mu\text{m}$ からなる試験片サイズ $15\times 100\times 7\text{mm}$ のコーディエライト平板2枚の間にセットし、手で加圧してサンプルとする。このサンプルを80で10時間乾燥させた後、このサンプルを大気中で昇温速度毎時200で1250まで昇温し、そこで4時間保持のあと炉冷した。効果を評価するためサンプルを500から水中投下しこれを10回繰り返しサンプル外観を目視および顕微鏡で観察したところ、クラックや破損のないことを確認した。

20

【0044】

[例13]

例12において結合成分をポリビニルアルコール8部、メチルセルロース13部、水89部に変更して同様に実験を行ったところ、この場合にもクラックや破損のないことを確認した。

【0045】

[例14(比較例)]

30

例1において接合剤をケイ酸ソーダ40部、セラミックス骨材を60部として同様の実験を行ったところ、水中投下1回目でクラックが入り、10回目ではクラックから破損が観察された。

【0046】

[例15(比較例)]

例1において熱処理温度を1000にして同様の実験を行ったところ水中投下1回目でクラックが入り、10回目ではクラックから破損が観察された。

【0047】

[例16(比較例)]

例1においてポリビニルアルコール単独、またはメチルセルロース単独で接着を試みたが接着剤厚みをうまく制御できなかった。

40

【0048】

【発明の効果】

本発明のセラミックス接着用組成物は、耐酸、耐水蒸気、耐久性と十分な強度をもたらすとともに、結合成分としてのほどよい粘性が、隣り合うセラミックス部材の合わせ目の両面の距離を確保できるためスペーサの使用が不要になり生産性が向上する、優れた効果を有する。また、セラミックス部材と同様の熱膨張率をもつセラミックス骨材を使用するときは、セラミックス部材が使用される高温時、熱サイクルの環境下において残量応力や熱応力の発生を著しく低減でき信頼性や耐久性が向上する、優れた効果を有する。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-141668(JP,A)
特開平04-130069(JP,A)
特開平02-225382(JP,A)
特開平04-310580(JP,A)
特開平01-252588(JP,A)
特開平07-267746(JP,A)
特開平05-085845(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 37/00 - 37/02
C09J 1/00- 201/10