

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年10月5日 (05.10.2006)

PCT

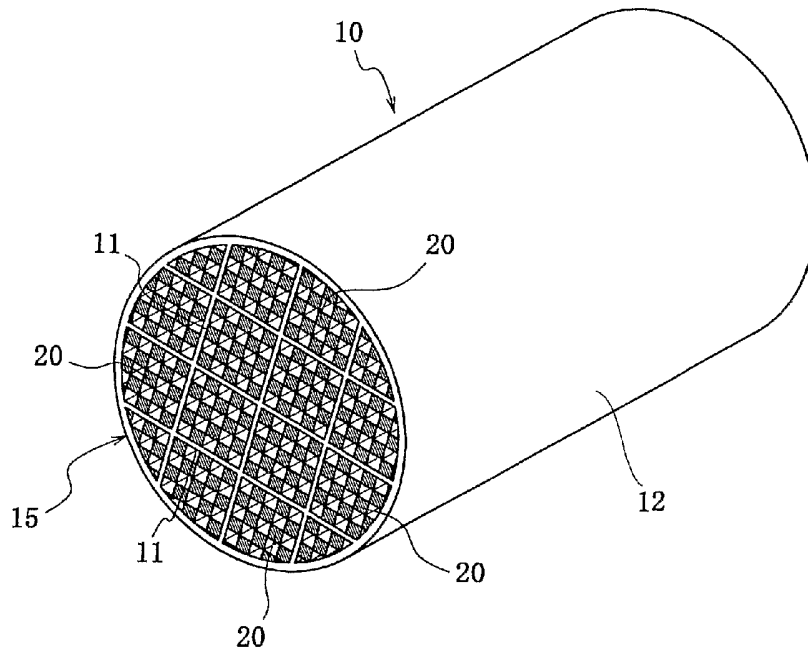
(10) 国際公開番号
WO 2006/103786 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 37/00 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) F01N 3/02 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006532
 - (22) 国際出願日: 2005年3月28日 (28.03.2005)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5030917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 豊 (YOSHIDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP).
 - (74) 代理人: 小川 順三, 外 (OGAWA, Junzo et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE AND SEAL MATERIAL

(54) 発明の名称: ハニカム構造体およびシール材



(57) Abstract: A honeycomb structure that can retain high durability over a prolonged period of time; and a seal material (adhesive material) that hermetically seals the same through strong bonding. For realization of a honeycomb structure of high joining strength excelling in thermal shock, there is provided a honeycomb structure composed of multiple honeycomb units joined to each other with the use of a layer of seal material comprising an inorganic binder and oxide particles of 0.01 to 100 μm diameter. This honeycomb structure can find application in, for example, exhaust gas purifiers of vehicles.

[続葉有]

WO 2006/103786 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 長期間に亘って高い耐久性を保持できるハニカム構造体と、これを強固に接合してシールするシール材(接着材)を提案する。とくに、熱衝撃性に優れ、かつ接合強度の大きいハニカム構造体とするために、前記シール材の層を、無機バインダーと粒子径が0.01~100 μ mである酸化物粒子を含むものにて構成し、このシール材を使ってハニカムユニットの複数個を接合してなるハニカム構造体を提案する。このハニカム構造体は、車両の排ガス浄化用装置等に利用することができるものである。

明 細 書

ハニカム構造体およびシール材

5 技術分野

本発明は、ハニカム構造体およびそのハニカム構造体に用いられるシール材、特に、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスの浄化装置に用いるハニカム構造体と、ハニカムユニットの接合などに用いられるシール材に関するものである。

10

背景技術

従来、内燃機関の排気ガス浄化装置に用いられているハニカム構造体には、コーゼライト製の一体型ハニカム構造体や、複数個の炭化珪素製ハニカムユニットをシール材（接着材）で接着して一体化させてなる集合型ハニカム構造体など
15 がある。なお、このシール材としては、炭化珪素などの炭化物や窒化アルミニウムなどの窒化物のような高い熱伝導率を有するセラミック粒子を構成成分としたものが推奨されている（例えば、特開平08-28246号公報、特開2004-130176号公報参照）。また、可塑性を示す耐火性接着材の例としては、無機骨材、無機繊維、コロイダルシリカおよび／またはコロイダルアルミナの如き、
20 無機バインダ、および有機粘結剤としてポリビニルアルコールおよびメチルセルロースの混合水溶液を配合してなる繊維質耐火断熱組成物も知られている（例えば、特開昭64-42373号公報参照）。

しかしながら、近年、前記排気ガス浄化用ハニカム構造体は、これを取り巻く環境が大きく変化しており、とくに、この構造体の構成要素である前記シール材
25 に対しては、さらに高いシール性や接着強度が求められていると同時に、該ハニカム構造体自体についても、長期に亘る耐久性のより一層の向上を図ることが迫られていた。

発明の開示

本発明の目的は、従来技術が抱えている上述した課題を解決できる技術を提案すること、特に、さらに高い耐久性を示すハニカム構造体と、この構造体を用い
5 るシール材とを提案することにある。

また、本発明の他の目的は、耐熱衝撃性やシール性、接着強度などに優れるシール材を提供すること、および加熱再生処理に対する耐久性に優れたハニカム構造体を提供することにある。

とくに、本発明は、このハニカム構造体が複数のハニカムユニットを接合して
10 なる集合型のものである場合、そのハニカムユニットの相互間にあつてこれらを接着するために用いられるシール材の層、および複数のハニカムユニットを接着して構成されるハニカムブロックの外周部をシールするのに用いられるシール材の層に特徴を有するハニカム構造体と、そのシール材とを提案する。

即ち、このような背景技術の下で開発した本発明の第1のものは、セルを設け
15 てなる複数のハニカムユニットどうしをシール材層を介して接着してなるハニカム構造体であつて、前記シール材層が、無機バインダーと粒子径 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ の酸化物粒子とを含むものにて構成されていることを特徴とするハニカム構造体である。

本発明に係るハニカム構造体は、複数個の前記ハニカムユニットを接合してな
20 るハニカムブロックの最外周部には、これを包囲するようにシール材層が設けられていること、前記シール材層中の酸化物粒子が、アルミナ、ジルコニア、チタニアまたはシリカのうちから選ばれるいずれか1種以上の粒子であること、そして、この酸化物粒子の粒径は $0.1\sim 75\mu\text{m}$ であることが望ましい。

また、本発明に係るハニカム構造体は、前記ハニカムユニットが、酸化物セラ
25 ミックスであること、このハニカムユニットの表面には、酸化物層を有すること、前記酸化物層の厚みは $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ であること、前記ハニカムユニットのシール材層と接する側の表面は、粗さRaが $1.0\sim 30\mu\text{m}$ であること、前記ハニ

カムユニットは、セル両端開口部のいずれか一方が封止材によって封止されていること、前記ハニカムユニットには、セル壁表面に触媒が担持されていること、車両の排気ガス浄化装置として用いられるものであること、が有効となり得るものである。

- 5 また、本発明は、粒径 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ の酸化物粒子と無機バインダとを含むシール材を提案する。その酸化物粒子としては、アルミナ、ジルコニア、チタニアまたはシリカのうちから選ばれるいずれか1種以上の粒子が用いられる。

- 上述したように、本発明に係るハニカム構造体およびシール材によれば、本発明に特有の構成である上述したシール材層を、ハニカムユニット相互間の隙間に
10 介在させたり、該ハニカムユニット複数個を結束してなるハニカムブロックの最外周部に設けた場合に、とくにシール材層に含まれる酸化物粒子の粒子径を $0.01\sim 100\mu\text{m}$ としたことにより、熱衝撃によるクラック等が発生しにくいので、いつまでも高いシール性や接着性を発揮すると共に、排気ガス浄化用フィルタ等のように、熱衝撃を受けやすい環境で用いられたときに、長期間に亘って優
15 れた耐久性を保持でき、さらには加熱再生処理によく耐え、寿命を向上させることができるという効果が期待できる。

図面の簡単な説明

- 図1は、本発明のハニカム構造体（ハニカムブロック）10の概念図である。
20 図2は、本発明のハニカムユニット20の説明図である。
 図3は、本発明のハニカム構造体で構成した排気ガス浄化用フィルタを車両用の排気ガス浄化装置に装着した図である。
 図4は、炭化珪素質ハニカム構造体について、ハニカムユニットの表面粗さ（Ra）を変化させたときの、シール材のアルミナ粒子径と押しぬき荷重との関係を示したグラフである。
25 図5は、炭化珪素質ハニカム構造体について、シール材のアルミナ粒子径を変化させたときの、ハニカムユニットの表面粗さ（Ra）と押しぬき荷重との関係

を示したグラフである。

図6は、炭化珪素質ハニカム構造体について、ハニカムユニットの酸化物層厚み (nm) を変化させたときの、シール材のアルミナ粒子径と押しぬき荷重との関係を示したグラフである。

- 5 図7は、炭化珪素質ハニカム構造体について、シール材のアルミナ粒子径を変化させたときの、ハニカムユニットの酸化物層と押しぬき荷重との関係を示したグラフである。

- 図8は、繊維強化アルミナ質ハニカム構造体について、ハニカムの表面粗さ (Ra) を変化させたときの、シール材のジルコニア粒子径と押しぬき荷重との
10 関係を示したグラフである。

図9は、繊維強化アルミナ質ハニカム構造体について、シール材のジルコニア粒子径を変化させたときの、ハニカムの表面粗さ (Ra) と押しぬき荷重との関係を示したグラフである。

- 15 発明を実施するための最良の形態

- 発明者らは、上述した目的に適合するハニカム構造体を開発するために、まず、このハニカム構造体に用いられるシール材について、効率のよいシール材の塗布方法や、シール材で接着した後の耐熱性、耐久性等の各種の実験を行った。この実験結果から、シール材は、酸化物セラミックスを用いた場合に、生産性が高く
20 なり、シール性や接着強度、耐熱衝撃特性が向上することがわかった。そして、このシール材は、酸化物セラミックスを用いた場合、前記特性は粒子径に影響を受けることがわかった。

- 即ち、本発明のハニカム構造体は、とくにシール材に特徴があり、そのシール材は、酸化物セラミックスを主に含み、その粒子径が0.01~100 μ m程度の大きさ、好ましくは0.1~75 μ mのものを用いたときに、ハニカム構造体
25 としての特性、例えばシール性やユニットの接着強度、耐久性が格段に向上する。

この理由については、必ずしも明確ではないが、発明者らは次のように理解し

ている。即ち、本発明のハニカム構造体の構成要素の1つであるハニカムユニットは多孔質であり、その表面には開気孔が多数存在している。したがって、隣接するハニカムユニット相互間には、シール材の構成成分である無機粒子が、前記開気孔を通じてハニカムユニットの内部にまで入り込んだ状態になる。ハニカム
5 ユニットは、このような状態で接着されるため、強固に結合すると同時に、高いシール性が与えられるものになると考えられる。

このような作用効果が生じる理由として、発明者らは、酸化物粒子は、その表面にOH基が存在し、これがシール材中の無機バインダと化学結合するからと考えている。従って、この酸化物粒子の粒子径が極端に大きすぎるシール材は、無
10 機バインダとの接触面積が少なくなってその化学結合が弱くなり、一方、この酸化物粒子の粒子径が極端に小さすぎる場合にもまた、酸化物粒子と無機バインダとの結合が阻害されるため接着強度の低下を招き、ひいてはハニカムユニットどうしの接着強度それ自体の低下を招いてしまう。つまり、酸化物粒子は、例えば炭化物などと比べ無機バインダとの結合作用が大きいものの、その効果は、該酸
15 化物粒子の大きさに影響を受けると考えられる。

また、本発明において、シール材を構成する酸化物粒子は、結晶質であることが望ましい。その理由は、無機バインダの中に非晶質酸化物粒子のみが存在し、この粒子がシール材の主相になってしまうと、該シール材全体が非晶質セラミックスの状態となって、シール材としての強度、耐食性、耐熱性が低下する。この
20 点、結晶質の酸化物粒子を加えると、シール材の強度、耐食性、耐熱性を増加させることができる。なお、結晶質酸化物か、非晶質酸化物かの判断は、X線回折、フーリエ変換赤外線分光光度計 (FT-IR) 等で確認する。

本発明において、前記シール材層と接するハニカムユニットは、酸化物セラミックスもしくは表面に酸化物層を有する各種のセラミックスを用いることが好ましい。その理由は、酸化物セラミックスは、上述したように、粒子表面にOH基
25 が存在し、シール材中の無機バインダと化学結合しやすいからである。同様に、非酸化物セラミックスであっても、その表面に酸化物層が存在していれば、その

酸化物層の表面にOH基が存在することになって、無機バインダとの化学結合を起しやすいからである。

また、本発明において、シール材層と接触するハニカムユニットの表面粗さR_a（JIS-B-0601（2001）に準拠する）は、1～30μmに調整することが好ましい。その理由は、該表面粗さが、1μm未満の場合、ハニカムユニットとシール材層との接触面積が小さくなることによって、ハニカムユニットどうしの接着強度が低下し、一方、30μm超の場合は、凹凸の凹部に空隙ができてしまい、ハニカムユニットどうしの接着強度の低下を招くこととなるからである。

10 なお、シール材層と接するハニカムユニットの表面とは、例えば、該ハニカムユニット自体の外周面の他、これらのハニカムユニットを組み合わせて形成してなるハニカムブロックの最外周部（外壁）の表面のことである。

本発明に係るシール材には、無機バインダを添加するが、なかでも、酸化物系無機バインダ、例えば、アルミナゾル、シリカゾル、コロイダルシリカなどの酸化物ゾル、水ガラス、酸化物のコロイドなどが使用できる。

また、このシール材中には酸化物粒子を含有させる。例えば、アルミナ、シリカ、コーゼライト、ムライト、ジルコニアなどの酸化物粒子を使用することができる。このように、シール材中の主成分として酸化物粒子を使用すると、熱伝導率が低いため断熱性に優れ、フィルタユニット内の温度を高く維持することができることから、パーティキュレートを酸化除去するための酸化触媒活性を高くすることができる。

また、このシール材には、上述した無機バインダや酸化物粒子の他に、無機繊維なども添加することができる。この場合、その無機繊維は、無機バインダによりその交錯点が固定されると同時に、これら無機繊維どうしの交錯によって生じる3次元網目構造の間に酸化物粒子が分散した状態で入り込み、この状態が無機バインダの存在によって強固に維持されることになる。

その無機繊維としては、酸化物、窒化物あるいは炭化物などからなるウイスカ

一などを使用することができる。例えば、酸化物系無機繊維としては、アルミナ繊維、シリカ繊維、シリカーアルミナ繊維などが使用でき、窒化物系無機繊維としては、窒化珪素繊維、窒化チタン繊維などが使用でき、炭化物からなる無機繊維の例としては、炭化珪素繊維などを使用することができる。

- 5 このような構成を有するシール材は、弾性を示し、かつ高い接着強度を有するものになる。とくに、シール材成分として、酸化物粒子、酸化物無機バインダ、酸化物繊維を使用した場合は、熱膨張係数の相違に起因するクラックなどが発生しにくいという利点がある。

- なお、特開昭64-42373号公報には、無機繊維、酸化物粒子、無機結合
10 材、有機結合材からなる熱設備用耐熱性組成物を開示しているが、この開示の技術は、可塑性を改善するために粒子径の大きい酸化物粒子を推奨しており、本発明とは粒子径の異なる酸化物を使用しているものである。

 以下、本発明のハニカム構造体について図面に基づいて説明する。

- 図1は、ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、図2(a)は、
15 図1に示したハニカム構造体10を構成しているハニカムユニットの一例を模式的に示した斜視図(a)および断面図(b)である。このハニカムユニット20は、手前側から向う側に向かって多数のセル(貫通孔)21を有し、これらのセル21はセル壁23を隔てて並列したハニカム構造となっている。また、パーティキュレート浄化する目的等、必要に応じて封止材22で端部を市松模様となるよ
20 うに封止してもよい。

- このハニカム構造体10は、ハニカムユニット20がシール材層(接着材層でもある)11を介して複数個を長手方向に沿って並列させて組み合わせ、結束した状態にしてハニカムブロック15としたものである。そして、このハニカムブロック15の最外周囲には、ケーシングとの間で排気ガスが漏れることがないよ
25 うにかつ補強するためにシール材層(コーティング層)12を配設することが望ましい。このように、ハニカムユニットを組み合わせたものを集合型ハニカム構造体という。この集合体型ハニカム構造体は、たとえ個々のハニカムユニット2

0の機械的強度、耐熱衝撃性等が低い場合であっても、上述シール材層11、12を使うことによって、全体の熱衝撃特性や振動に対する強度を高めることができる。

このように構成されたハニカム構造体の熱衝撃や振動に対する強度が高くなる理由は、急激な温度変化等によって該ハニカム構造体に温度分布が生じても、それぞれのハニカムユニット20に生じる温度差が小さい上、前記シール材層によって熱衝撃や振動が吸収されるためと考えられる。しかも、このシール材層は、熱応力等によってハニカムユニット20にクラックが生じた場合でも、そのクラックがハニカム構造体全体に伝播するのを阻止する働きを有する。さらに、このシール材層は、ハニカム構造体の保護層としての役割をも担い、ハニカム構造体としての形状を長期に亘って保持して耐久性を向上させるように作用する。

前記ハニカムユニットは、接合しやすい形状にすることが好ましく、例えば、セルの長手方向に対して直交する断面（以下、「ユニット断面」という）が、正方形、長方形または六角形などにすることが望ましく、扇状のものであってもよい。このハニカムユニットはまた、ユニット断面積が5～50cm²の大きさとするのが好ましい。その理由は、ユニット断面積が5cm²未満では、圧力損失が大きくなってしまふ。一方、ユニット断面積が50cm²を超えると、ハニカム構造体に発生する熱応力を分散させることができず、熱応力負荷時にクラックが生じやすくなるからである。上記の作用効果をより顕著なものとするには、該ユニット断面積は、6～40cm²、あるいは8～30cm²程度とすることがより好ましい。

上述した構成を有するハニカムユニット20の複数個を組み合わせて形成してなるハニカムブロック、即ち実質的にハニカム構造体は、例えば、円柱状、角柱状または楕円柱状などの形状にすることが好ましい。

前記ハニカムユニットの主要材料（骨格成分）は、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コーージェライト、ムライト等の酸化物セラミックス

等の無機粒子、繊維やウイスカを用いることができる。これらの中では、耐熱性と機械的特性に優れかつ熱伝導率の大きい炭化珪素系セラミックの使用が好ましい。なかでも、金属珪素を配合した珪素含有セラミック、珪素や珪酸塩化合物で接合されたセラミックなどが好適である。なお、炭化珪素系セラミックとしては、
5 炭化珪素のみで構成されるものだけではなく、炭化珪素を主成分とするものであって、炭化珪素を金属や結晶質、非晶質の化合物で接合してなるものも含まれる。

本発明において、上記のような非酸化物系セラミックスを主要成分とするハニカムユニットは、少なくとも表面が酸化物セラミックスであるものの他、表面に酸化物層（1 nm～1 μm程度でも可）を有することが望ましい。表面に酸化物
10 層を形成させる理由は、上述したように、層中酸化物層がOH基を介して無機バインダと化学結合すると同時に、シール材層中の酸化物粒子もまた同じよう無機バインダと化学結合するようにするため、ハニカムユニットどうしがこのシール材層を介して強固に接着するようになるからである。

なお、前記酸化物層は、1 nm～1 μm程度の厚みがあれば、この酸化物層中の
15 酸化物が無機バインダとよく化学結合する。しかし、この層の厚みが1 nmよりも小さいと、その化学結合が弱くなり、一方、1 μmよりも大きいと、熱膨張率の差が大きくなって、クラックが入りやすくなると推測される。

ハニカムユニットを構成する材料は、上述した骨格成分（主材料）以外に、副成分（材料）からなる「多種混在形ハニカムユニット」であってもよい。

この多種混在型ハニカムユニットは、主材料として少なくとも無機セラミック
20 粒子と無機バインダとを含み、副材料として異種の無機材料（補強材）を含んでいるものが好ましい。このようなハニカムユニットは、上記無機セラミック粒子を無機バインダで結合できるので、ハニカム形状を安定して維持する強度を得ることができる。

ここで、主材料の無機材料と副材料の無機材料とが異種材料である場合とは、
25 成分の異なるものを用いる場合の他、同種成分であって形状が異なるもの（例えば、粒径、アスペクト比など）や物性の異なるもの（例えば、結晶形が異なり融

解温度が異なるものなど)を選択することもできる。このように多種混在型のハニカムユニットにすると、ハニカム構造体の強度を高めるために有効である。

かかる副材料の無機材料としては、例えば、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリアおよびムライトから選ばれる1種または
5 2種以上のセラミック粒子を用いることができる。また、この副材料として、無機繊維が用いられる場合、例えば、アルミナ繊維、シリカ繊維、炭化珪素繊維、シリカアルミナ繊維、ガラス繊維およびチタン酸カリウム繊維、硼酸アルミニウム繊維から選ばれる1種または2種以上の無機繊維を用いることができる。また、ウイスカが用いられる場合には、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタ
10 ニア、セリアおよびムライトから選ばれる1種または2種以上のウイスカを用いることができる。

多種混在形ハニカムユニットの製造に際し、無機バインダを用いる理由は、ハニカムユニットの焼成温度を低くしても十分な強度を得るのに有効と考えるからである。その無機バインダとしては、例えば、無機ゾルや粘土系バインダなどを
15 用いることができる。これらのうち、無機ゾルとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾルおよび水ガラスなどから選ばれる1種または2種以上の無機ゾルを用いることができる。粘土系バインダとしては、例えば、白土、カオリン、モンモリロナイト、複鎖構造型粘土(セピオライト、アタパルジャイト)などから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

20 本発明のハニカム構造体は、排気ガス中に含まれるパーティキュレートを除去するための排気ガス浄化用フィルタとして用いることができる。この場合、ハニカムユニットは、気孔率が20~80%程度のもにすることが好ましく、より好ましくは50~70%程度の多孔質部材とする。その理由は、このハニカムユニットの気孔率が20%未満だと、フィルタでの圧力損失が高くなることがあるからである。一方、この気孔率が80%を超えると、該ハニカム構造体の強度が低下して容易に破壊するようになる。なお、このハニカムユニットのセル壁に触媒を付与した時は、圧力損失が大きくなりやすいので、50~70%程度の気孔率
25

にすることが望ましい。なお、気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法および走査型電子顕微鏡（SEM）による測定等、従来公知の方法によって測定することができる。

上記ハニカム構造体は、排気ガス中に含まれるパーティキュレートを捕集し、排気ガスを浄化するための、排気ガス浄化用のフィルタとして用いる場合には、ハニカムユニットの平均細孔径は、5～100 μm 程度の大きさのセラミック部材を用いることが好ましい。その理由は、平均細孔径が5 μm 未満だと、フィルタの排気ガスに対する圧力損失が高くなり、一方、その平均細孔径が100 μm を超えると、パーティキュレートが細孔を通り抜けてやすくなり、捕集効果が低下するからである。

前記シール材層としては、酸化物粒子と無機バインダの混合物、酸化物粒子、無機繊維および無機バインダの混合物、酸化物粒子、無機粒子および無機バインダの混合物、あるいは酸化物粒子、無機繊維、無機粒子および無機バインダの混合物の他、これらの混合物に対し、さらに有機バインダを加えた混合物であってもよい。

上記酸化物粒子としては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、コーージェライト、ムライト等からなる酸化物セラミックス粉末、繊維またはウイスカ等を挙げるることができる。これらは、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

上記無機バインダとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル、水ガラス等を挙げるることができる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。上記無機バインダの中ではシリカゾルの使用が望ましい。

上記無機繊維としては、例えば、シリカ-アルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げるることができる。これらは、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカ-アルミナファイバーが望ましい。

上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等のセラミックスを挙げるこ

とができる。特に、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末またはウイスカ等を挙げるができる。これらは、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素の使用が望ましい。

- 5 有機バインダとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースなどから選ばれるいずれか1種または2種以上の有機バインダが挙げられる。

このような構成に係る本発明のハニカム構造体は、排気ガス浄化用フィルタに用いることができる。図3は本発明のハニカム構造体で形成した排気ガス浄化用
10 フィルタを、車両用の排ガス浄化装置に装着した例を示すものである。この図に示すように、排ガス浄化装置30は、本発明のハニカム構造体で形成した排気ガス浄化用フィルタF、排気ガス浄化用フィルタFの外方を覆うケーシング31、排気ガス浄化用フィルタFとケーシング31との間に介挿される気密保持材32、および排気ガス浄化用フィルタFと、必要に応じて排気ガス流入側に設けられた
15 加熱手段（図示せず）から構成され、ケーシング31の排気ガスが導入される側の端部にはエンジン等の内燃機関に連結された導入管33が接続されており、ケーシング31の他端には外部に連結された排出管34が接続されている。

エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管33を通り、排ガス浄化装置30内に導入され、流入側が開口（流出側は、封止材22によって封止
20 されている）したセルから排気ガス浄化用フィルタF内に流入し、セル壁を通過して、このセル壁23でパティキュレートが捕集されて浄化された後、流出側が開口したセルから排気ガス浄化用フィルタF外に排出され、排出管34を通過して外部へ排出される。なお、粒子状ではない気体成分を浄化する場合、前記封止材22は必要がない。

25 また、排ガス浄化装置30では排気ガス浄化用フィルタFのセル壁23に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損出が高くなると、排気ガス浄化用フィルタFの再生処理が行われる。この再生処理では排気ガスや、必要に応じて設けられ

た触媒やヒータ等の加熱手段を用いて加熱されたガスを排気ガス浄化用フィルタ F のセル 2 1 内部へ流入させることにより、排気ガス浄化用フィルタ F を加熱し、セル壁 2 3 に堆積したパーティキュレートを燃焼させて除去する。

次に、本発明のハニカム構造体 1 0 の製造方法の一例を説明する。

- 5 まず、成形は、上述した原料（通常のハニカムユニットであれば一種類、多種混在形ハニカムユニットであれば主材料の無機材料、副材料の無機材料、および無機バインダ等）を主成分とする原料ペーストを作製し、このペーストを用いて押出成形等を行い、ハニカムユニットの生成形体を作製する。原料ペーストには、
10 これらのほかに有機バインダ、分散媒および成形助剤を適宜加えてもよい。その有機バインダとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂から選ばれる 1 種または 2 種以上の有機バインダを用いることができる。この有機バインダの配合量は、第 1 形態の無機材料、第 2 形態の無機材料および無機バインダの合計 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 1 0 重量%が好ましい。
15 分散媒としては、例えば、水、有機溶媒（ベンゼンなど）およびアルコール（メタノールなど）などを用いることができる。成形助剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼およびポリアルコールを用いることができる。

- 原料ペーストは、よく混合して混練することが好ましく、例えば、ミキサーや
20 アトライタ、ニーダーなどを用いて十分に混練するとよい。原料ペーストを成型する方法は、例えば、押出成形などによってセル、セル壁を形造るように成形することが好ましい。

- 次に、前記生成形体はマイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機および凍結乾燥機などの乾燥機を用いて乾燥する。そして、必要
25 に応じて、セルのいずれか一方の端部を封止材で封止して乾燥する。

次に、前記生成形体を脱脂する。その脱脂の条件は、生成形体に含まれる有機物の種類や量によって適宜に調整するが、例えば、4 0 0 °C 程度 × 2 時間程度で

脱脂することが好ましい。さらに、乾燥し脱脂した成形体を焼成する。その焼成は、例えば、600～2200℃程度の温度で行うことが好ましい。とくに、酸化物セラミックスの場合は、600～1200℃が好ましく、窒化物、炭化物セラミックスの場合は、1000～2200℃程度の不活性雰囲気好ましい。これら5の工程を経て複数のセルを有するハニカム構造の多孔質セラミック部材からなるハニカムユニットを得ることができる。

次に、前記ハニカムユニットは、必要に応じて焼成後に、700℃以上の酸性雰囲気中で熱処理を行うことによって、ハニカムユニットの表面に酸化膜を形成したり、酸化物セラミックスのコーティングを行うことによって酸化物層を形成10成する。

さらに、必要に応じて、ハニカムユニットの表面は、サンドブラスト等で加工をおこなって、表面粗さを調整することが可能になる。

次に、得られたハニカムユニット外周部に、前記原料からなるシール材ペーストを塗布し、複数の（図1の例では16個）ハニカムユニットを仮接合する。なお、以下の実施例ではシール材ペーストとして、上述した無機バインダに上述し15た無機粒子および上述した無機繊維と有機バインダを加えたものを用いた。

次に、複数個のハニカムユニットを仮接合したものを乾燥した後、固定化し、所定の大きさのハニカムユニットの接合体であるハニカムブロック（ハニカム構造体）を得る。このときの乾燥温度は、有機物の種類や量によって多少変わるが、20通常は約100～200℃の範囲で行う。

なお、前記ハニカムユニット相互間に介在させるシール材層11は、緻密体であってもよいが、の排気ガスの流入が可能になるように多孔質体としたものであ25ってもよい。しかし、最外層のコーティング材層とするシール材層12は、少なくとも緻密体からなるものであることが望ましい。このシール材層12は、本発明の集合体ハニカム構造体を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロックの外周から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で用いられるからである。

ハニカムユニットどうしを接合するために用いられるシール材層11は、0。

5 ~ 3 mm程度の厚さにすることが好ましい。その理由は、このシール材層 1 1 の厚さが 0. 5 mm未満では十分な接着強度が得られないためである。一方、シール材層の厚さは 3 mmを超えると、圧力損失が大きくなることがある。

5 なお、接合するハニカムユニットの数は、ハニカム構造体の大きさに合わせて適宜に決めればよい。また、多孔質ハニカムユニットをシール材層を介して接着してなるハニカムブロック（接合体）は、適宜切断、研磨などの仕上げ処理を行う。

10 なお、前記ハニカムブロックの形状が、断面が扇形や断面が正方形の多孔質ハニカムユニットを成形し、これらを接合して所定のハニカム構造体の形状（例えば、円柱状）にすれば、ハニカムブロックの、切断、研磨工程を省略することが可能になる。

15 ハニカム構造体の外周面、即ち貫通孔（セル孔）が開口していない側面には、コーティングの目的で、シール材を塗布し乾燥して固定化させ、シール材層（コーティング材層） 1 2としてもよい。このコーティング材層 1 2は、ハニカムユニットの外周面を保護して強度を高める上で好ましい存在である。この場合のシール材は、特には限定されないが前記ハニカムユニット間用シール材と同じ材料からなるものであっても異なる材料であってもよい。そのコーティング材は、前記シール材と同じ配合比としてもよく、異なる配合比としてもよい。コーティング材層の厚みは、0. 1 ~ 3 mm程度であることが好ましい。その厚さが 0. 1
20 mm未満では、外周面の保護が不十分になりガス洩れが起こったり、強度を高めることができない。一方、3 mmを超えると、ハニカム構造体に熱応力等が負荷された際にクラックが生じやすくなったり、圧損が高くなることがある。コーティング層の乾燥および固定化は前述のシール材層の場合とほぼ同様の条件で行うことができる。

25 また、複数個のハニカムユニットをシール材によって接合した後（但し、外周部のシール材層（コーティング材層）を設けた場合は、コーティング材層を形成した後に仮焼する。それは、仮焼すれば、シール材、コーティング材に有機バイ

ンダが含まれている場合などでは、脱脂することができるからである。その仮焼条件は、含まれる有機物の種類や量によって適宜に決定されるが、400～800℃の範囲で1～2時間程度保持することで行われることが好ましい。仮焼して得られたハニカム構造体は、使用された際に、ハニカム構造体に残された有機バインダが燃焼し、汚染した排ガスを放出することがない。

このようにして得られた本発明のハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化用の触媒担体や、排気ガス中の粒状物質をろ過し燃焼浄化する機能を持つディーゼル・パーティキュレート・フィルタとして使用することができる。

また、得られたハニカム構造体に触媒成分を担持しハニカム触媒としてもよい。触媒成分としては、特に限定されるものではないが、貴金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、酸化物などであってもよい。貴金属としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウムから選ばれる1種または2種以上が挙げられ、アルカリ金属化合物としては、例えば、カリウム、ナトリウムなどから選ばれる1種または2種以上の化合物が挙げられ、アルカリ土類金属化合物としては、例えば、バリウムなどの化合物が挙げられ、酸化物としては、ペロブスカイト ($\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{MnO}_3$ など) および CeO_2 などが挙げられる。得られたハニカム触媒は、特に限定されるものではないが、例えば自動車の排気ガス浄化用のいわゆる三元触媒や NO_x 吸蔵触媒として用いることができる。

20

実施例

以下本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

(試験1)

この試験は、酸化物等の材料を種々変化させた複数のシール材層（接着材、コーティング材）を作製すると共に、このシール材を、様々な表面粗さをもつ炭化珪素や繊維強化アルミナからなるハニカムユニットの外表面に形成した時の、そ

の作用効果を確認するために行ったものである。

(シール材用ペーストの作製)

ペースト1~27の配合について、まとめて、表1に示す。

シール材ペーストの一例としては、まず、無機粉末(α アルミナ粒子、平均粒
5 径0.01 μ m)30質量%、無機繊維(シリカーアルミナ繊維(平均繊維径1
0 μ m、平均繊維長200 μ m)10質量%、シリカゾル(固体濃度30質
量%)30質量%、カルボキシメチルセルロース5質量%および水25質量%を
混合し耐熱性のシール材用ペーストとした。これを、ペースト1とした。なお、
10 上記 α アルミナはX線回折でピークが出たので、結晶質のものであることがわか
った。以下、全てこの結晶質アルミナを使った。

同様に、表1に示したように、原料粉末、無機繊維、シリカゾル、カルボキシ
メチルセルロースの配合、比率を変更して27種類のペーストを作製した。

そして、それぞれのペーストを、10gずつ、2mmの厚みとなるように平板
で挟み110 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥した。その結果、表1に示すように、ペースト25、
15 26、27については、可塑性が低下しており、平板との間に所々に隙間が生じ
ていた。そこで、以下の実施例からは、ペースト25、26、27については、
使用しないようにした。

【表1】

	無機粉末: αアラミナ (mass%)	無機粉末: シリコニア (mass%)	無機粉末: SiC(mass%)	無機粉末の 平均粒径 (μm)	シリカアルミナフア イハ(mass%) 繊維長200μm、 繊維径10μm	シリカゾル (mass%) 固形分30mass%	カルボキシメチル セルロース (mass%)	水 (mass%)	隙間
ペースト1	30	0	0	0.01	10	30	5	25	無
ペースト2	30	0	0	0.1	10	30	5	25	無
ペースト3	30	0	0	0.5	10	30	5	25	無
ペースト4	30	0	0	10	10	30	5	25	無
ペースト5	30	0	0	75	10	30	5	25	無
ペースト6	30	0	0	100	10	30	5	25	無
ペースト7	30	0	0	200	10	30	5	25	無
ペースト8	30	0	0	0.005	10	30	5	25	無
ペースト9	0	30	0	0.01	10	30	5	25	無
ペースト10	0	30	0	0.1	10	30	5	25	無
ペースト11	0	30	0	0.5	10	30	5	25	無
ペースト12	0	30	0	10	10	30	5	25	無
ペースト13	0	30	0	75	10	30	5	25	無
ペースト14	0	30	0	100	10	30	5	25	無
ペースト15	0	30	0	200	10	30	5	25	無
ペースト16	0	30	0	0.005	10	30	5	25	無
ペースト17	0	0	30	0.01	10	30	5	25	無
ペースト18	0	0	30	0.1	10	30	5	25	無
ペースト19	0	0	30	0.5	10	30	5	25	無
ペースト20	0	0	30	10	10	30	5	25	無
ペースト21	0	0	30	75	10	30	5	25	無
ペースト22	0	0	30	100	10	30	5	25	無
ペースト23	0	0	30	200	10	30	5	25	無
ペースト24	0	0	30	0.005	10	30	5	25	無
ペースト25	30	0	0	300	10	30	5	25	有
ペースト26	0	30	0	300	10	30	5	25	有
ペースト27	0	0	30	300	10	30	5	25	有

(ハニカム構造体の製作)

ハニカムユニットは以下の2種類の方法により作製した。

(炭化珪素系ハニカムユニットの製作)

平均粒子径 $8.5\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末80質量%と平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末20質量%とを混合し原料とした。

5 次に、この原料粉末100質量部に対して、成形助剤としてメチルセルロース10質量部を入れて混合した。また、有機溶媒および水からなる分散溶媒18質量部を加えて全ての原料を混練した。最後に、目的のハニカム形状となるような金型をもちいて押出し成形し、多数の貫通孔(セル孔)を有するハニカム成形体とし、これらの貫通孔のいずれか一方の端部が、市松模様状に封止されたハニカム成型体を製造した。このハニカム成形体を 150°C で乾燥、 500°C で脱脂し、その後、不活性ガス雰囲気中において 2200°C で焼成し、 $34.3\text{mm}\times 34.3\text{mm}\times 150\text{mm}$ のハニカムユニットを得た。

次に、このハニカムユニットを、必要に応じて約 1000°C の大気雰囲気下で、表5に示す条件(加熱時間)で熱処理を行い、ユニット表面に酸化膜を生じさせた。

なお、酸化膜の厚みは、AESによる深さ方向の分析値である。この分析装置は、JAMP-7800F(日本電子製)測定条件は、加圧電圧15kV、照射電流は $5\times 10^{-8}\text{A}$ 、ビーム径約 $100\text{nm}\phi$ 、エッチング条件イオン種 Ar^{+} 、エッチンググレード SiO_2 換算で $2.8\text{nm}/\text{min}$ で、エッチングして、3箇所

20 (繊維強化アルミナハニカムユニットの製作)

まず、 γ アルミナ粒子(平均粒径 $2\mu\text{m}$)40重量%、シリカーアルミナ繊維(平均繊維径 $10\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 、アスペクト比10)10重量%、シリカゾル(固体濃度30重量%)50重量%を混合し、得られた混合物100重量部に対して有機バインダとしてメチルセルロース6重量部、可塑剤および潤滑剤を少量加えて更に混合・混練して混合組成物を得た。次に、この混合組成物を押出成形機により押出成形を行い、生成形体を得た。

そして、マイクロ波乾燥機および熱風乾燥機を用いて前記生成形体を十分に乾燥し、400°Cで2時間保持して脱脂した。その後、800°Cで2時間保持して焼成を行い、角柱状(34.3mm×34.3mm×150mm)、セル密度が93個/cm²(600 c p s i)、セル形状が四角形(正方形)の多孔質アルミナセラミック製のハニカムユニットのサンプルを得た。

(ハニカム構造体の製作)

それぞれのハニカムユニットの外表面を、砥粒の粒度を変えたサンドブラスト加工処理をすることで、表面粗さを、Ra=0.5μm、1.0μm、5.0μm、15μm、20μm、30μm、40μmと変えたハニカムユニットのサンプルを得た。

なお、このとき、それぞれのサンプル(ハニカムユニット)の外表面(4面)の中央部を、セルと平行となるように走査し、その外壁の表面粗さRaの値を、表面粗さ測定機(東京精密社製 サーフコム 920A)で測定し、ハニカムユニットの4つの外表面とも数値を一致させた。そして、この表面粗さの調整の後に、上述した酸化膜の調整を行うことで、実施例のサンプルを一致させた。

次に、それぞれのサンプルを16本ずつ用意し、各々同等な水準のサンプルどうしを、上述したシール材ペースト(表1 No. 1~24)を用いて、150°C×2時間の乾燥、500°Cの焼成を行って、接着した後、外周部をダイヤモンドカッターにより切断して円柱状のセラミックブロック(集合型ハニカム構造体)にした。

このときのシール材層は2mmであった。さらに、同じシール材ペーストをセラミックブロックの外周部にも塗布することによって、2mmのシール材層(コーティング材層)を形成し、排気ガス浄化用ハニカムフィルタ(直径144mm、150mm)を製造した。

なお、炭化珪素質ハニカムユニットは、アルミナ質のシール材(ペースト1~6、比較例として、ペースト7、8、17~24)で接合し、繊維強化アルミナハニカムユニットは、ジルコニア質のシール材(ペースト9~14、比較例とし

て、ペースト15~24)で接合した。

(評価試験)

(1) 熱衝撃試験 (シール材層外周部)

ハニカム構造体を、それぞれ電気炉に入れて、昇温速度5°C/minで加熱し、
 5 700°Cの温度に30分保持した後、室温(20°C)にゆっくり冷却する熱衝撃試験を行った。上記、熱衝撃試験の結果を表2、表3に示した。

その結果、シール材中のアルミナやジルコニア平均粒径が、本発明に適合する0.01μm~100μmのシール材を用いたペースト1~6、9~14は、ハニカムユニット表面粗さRa=0.1~40μmのいずれにおいても、クラックの発生がなかったが、0.005μm、200μmの粒径のものは、ハニカム構造体にクラックが発生した。

【表2】

〈外周クラック〉		シール材:アルミナ粒子の平均粒径(μm)							
ハニカムユニット 表面粗さRa(μm)	ペースト								
	ペースト8 0.005	ペースト1 0.01	ペースト2 0.1	ペースト3 0.5	ペースト4 10	ペースト5 75	ペースト6 100	ペースト7 200	
0.1	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
1	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
10	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
15	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
20	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
30	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
40	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	

【表3】

〈外周クラック〉		シール材:ジルコニア粒子の平均粒径(μm)							
ハニカムユニット 表面粗さRa(μm)	ペースト								
	ペースト16 0.005	ペースト9 0.01	ペースト10 0.1	ペースト11 0.5	ペースト12 10	ペースト13 75	ペースト14 100	ペースト15 200	
0.1	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
1	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
10	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
15	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
20	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
30	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	
40	クラック有	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック無	クラック有	

15

(2) ハニカム構造体の密着性試験

ハニカム構造体を中空状の円筒治具に設置した後、それぞれのハニカム構造体の略中央部分のハニカムフィルタ 1 本を選択し、そのハニカムフィルタを直径 3 1 mm のステンレス製の円筒治具によって、押し抜かれる方向に圧力を加えて、

5 破壊されるまでの荷重（接着強度）を測定し、これをシール材層接合部の押しぬき荷重（破壊荷重）とした。その結果を、表 4～6 に示した。

なお、表 4 は、炭化珪素質ハニカムユニットをアルミナ製シール材で接着したハニカム構造体について、シール材中のアルミナ粒子径と、ハニカムユニット表面粗さを変更したときの前記押しぬき荷重を示すものであり、図 4、図 5 として

10 図示した。これらの結果からわかるように、粒子径は 0. 0 1～1 0 0 μm のとき、高い押しぬき荷重を示すことがわかった。

また、表 5 は、炭化珪素質ハニカムユニットをアルミナ製シール材で接着したハニカム構造体について、シール材中のアルミナ粒子径と、ハニカムユニットの酸化膜を変更するときの押しぬき荷重を示すものであり、この関係を図 6、図 7 に図

15 示した。アルミナ粒子径 0. 0 1～1 0 0 μm のシール材を用いたものでは高い押しぬき荷重を示した。

また、表 6 は、繊維強化アルミナ製ハニカムユニットをアルミナ製シール材で接着したハニカム構造体について、シール材中のジルコニア粒子径と、ハニカムの表面粗さを変更したときの押しぬき荷重を示すものであり、この関係を図 8、

20 図 9 に図示した。これらの結果からわかるように、ジルコニアの粒子径は 0. 0 1～1 0 0 μm のシール材の場合、高い押しぬき荷重 6 4 0 から 9 9 4 k g を示した。

【表4】

〈押しぬき荷重〉								
ハニカムユニット 表面粗さRa(μm)	シール材:アルミナ粒子の平均粒子径(μm)							
	ペースト8 0.005	ペースト1 0.01	ペースト2 0.1	ペースト3 0.5	ペースト4 10	ペースト5 75	ペースト6 100	ペースト7 200
0.1	380	700	735	850	738	660	460	350
1	470	770	820	920	820	740	550	450
10	540	860	897	1010	898	823	635	520
15	570	870	919	1025	920	840	650	550
20	524	850	883	1000	885	810	613	505
30	480	774	821	930	823	744	555	458
40	390	705	743	860	745	674	467	365
ハニカムユニット 表面粗さRa(μm)	シール材:SiC粒子の平均粒子径(μm)							
	ペースト24 0.005	ペースト17 0.01	ペースト18 0.1	ペースト19 0.5	ペースト20 10	ペースト21 75	ペースト22 100	ペースト23 200
SiC:0.1μm	380	380	380	382	380	380	380	380

【表5】

〈押しぬき荷重〉									
ハニカムユニットの 酸化物層厚み(nm)	シール材:アルミナ粒子の平均粒子径(μm)								加熱時間 (分)
	ペースト8 0.005	ペースト1 0.01	ペースト2 0.1	ペースト3 0.5	ペースト4 10	ペースト5 75	ペースト6 100	ペースト7 200	
0.5	380	700	735	850	738	660	460	350	1
1	470	770	820	920	820	740	550	450	10
50	540	860	897	1010	898	823	635	520	100
100	570	870	919	1025	920	840	650	550	150
500	524	850	883	1000	885	810	613	505	200
1000	480	774	821	930	823	744	555	458	300
2000	390	705	743	860	745	674	467	365	400
ハニカムユニットの 酸化物層厚み(nm)	シール材:SiC粒子の平均粒子径(μm)								加熱時間 (分)
	ペースト24 0.005	ペースト17 0.01	ペースト18 0.1	ペースト19 0.5	ペースト20 10	ペースト21 75	ペースト22 100	ペースト23 200	
SiC:1nm	380	380	380	382	380	380	380	380	1

5 【表6】

〈押しぬき荷重〉								
ハニカムユニット 表面粗さRa(μm)	シール材:ジルコニア粒子の平均粒子径(μm)							
	ペースト16 0.005	ペースト9 0.01	ペースト10 0.1	ペースト11 0.5	ペースト12 10	ペースト13 75	ペースト14 100	ペースト15 200
0.1	368	679	714	824	715	640	446	339
1	455	746	796	892	795	717	533	436
10	523	834	872	980	871	798	615	504
15	552	843	890	994	892	814	630	533
20	508	824	855	970	858	785	594	489
30	465	751	797	902	798	721	538	444
40	378	683	722	834	722	653	452	354
ハニカムユニット 表面粗さRa(μm)	シール材:SiC粒子の平均粒子径(μm)							
	ペースト24 0.005	ペースト17 0.01	ペースト18 0.1	ペースト19 0.5	ペースト20 10	ペースト21 75	ペースト22 100	ペースト23 200
SiC:0.1μm	380	380	380	382	380	380	380	380

通常、車両用排気ガス浄化用のハニカム構造体は、エンジンの振動と排気ガスの圧力によって、150cm×34.3mm×34.3mmのフィルタの場合、単位面積あたり1.0~2.0kg/cm²(98.0~196.1KPa)程度の負荷がかかるといわれている。この荷重を、試験体(サンプル)に適用すると、

5 ハニカム構造体のハニカムユニット1本(34.3mm×34.3mm×150mm)を接合するシール材層(荷重支持面積206cm²)に要求される密着強度は最大約412kgとなる。この結果から、シール材層は実使用に耐え得る十分な密着性を示すことがわかった。

そして、図4、図8からわかるようにハニカムユニット、ハニカムモノリスの外表面の表面粗さRaは1~30μmのとき、シール性がよいことが確認できた。

10 また、図6に示すように、酸化膜があるとシール性はより向上することが確認できた。

さらに、それぞれのシール材ペースト1~14のサンプルについて、厚み5mm×直径5cmの円盤状にして、乾燥し熱処理した。そのサンプルの、密度を測定して、レーザーフラッシュ法によって、熱伝導率を測定した。その結果を、表

15 7、表8に示す。

【表7】

密度kg/m ³ =2000	シール材:アルミナ粒子の平均粒子径(μm)							
	ペースト8 0.005	ペースト1 0.01	ペースト2 0.1	ペースト3 0.5	ペースト4 10	ペースト5 75	ペースト6 100	ペースト7 200
熱伝導率λ(W/mk)	0.34	0.35	0.45	0.596	0.5	0.4	0.35	0.3

【表8】

密度kg/m ³ =2200	シール材:ジルコニア粒子の平均粒子径(μm)							
	ペースト16 0.005	ペースト9 0.01	ペースト10 0.1	ペースト11 0.5	ペースト12 10	ペースト13 75	ペースト14 100	ペースト15 200
熱伝導率λ(W/mk)	0.3	0.33	0.43	0.48	0.432	0.40	0.3	0.2

20

その結果、シール材のアルミナ粒子径、ジルコニア粒子径が0.1~75μm、とくに、0.1~10μmだと、高い熱伝導率になることがわかった。これは粗粒だと粒子間に隙間が生じ、微粒だと2次粒子が生じ、やはりその隙間が生じる

のに対して、充填性が向上し、接触箇所が増す結果と推察される。

産業上の利用可能性

- 本発明は、内燃機関の排気ガス浄化装置の他、ボイラ、加熱炉、ガスタービン、
5 あるいは各種工業プロセスなどから排出される排気ガスの浄化装置やフィルタと
して使用されるものである。とくに、車両の排気ガス浄化用の触媒担体や、排気
ガス中の粒状物質（PM）をろ過し燃焼浄化する機能を持つディーゼル・パティ
キュレート・フィルタ（DPF）として有用である。勿論、触媒成分を担持する
10 ことなく使用する用途（例えば、気体成分や液体成分を吸着させる吸着材など）
などにも利用することができる。

請求の範囲

1. セルを設けてなる複数のハニカムユニットどうしをシール材層を介して接着してなるハニカム構造体であって、前記シール材層が、無機バインダーと粒子径
5 0.01~100 μm の酸化物粒子とを含むものにて構成されていることを特徴とするハニカム構造体。
2. 複数個の前記ハニカムユニットを接合してなるハニカムブロックの最外周部には、これを包囲するようにシール材層が設けられていることを特徴とする請求の範囲1に記載のハニカム構造体。
- 10 3. 前記シール材層中の酸化物粒子は、アルミナ、ジルコニア、チタニアおよびシリカのうちから選ばれるいずれか1種以上の粒子であることを特徴とする請求の範囲1または2に記載のハニカム構造体。
4. 前記酸化物粒子の粒径が0.1~75 μm であることを特徴とする請求の範囲1~3のいずれかに記載のハニカム構造体。
- 15 5. 前記ハニカムユニットは、酸化物セラミックスからなることを特徴とする請求の範囲1または2に記載のハニカム構造体。
6. 前記ハニカムユニットは、表面に酸化物層を有するセラミックスからなることを特徴とする請求の範囲1または2に記載のハニカム構造体。
7. 前記酸化物層は、その厚みが、1nm~1 μm であることを特徴とする請求
20 の範囲6に記載のハニカム構造体。
8. 前記ハニカムユニットのシール材層と接する側の表面は、粗さRaが1.0~30 μm であることを特徴とする請求の範囲1~7のいずれか1項に記載のハニカム構造体。
9. 前記ハニカムユニットは、セル両端開口部のいずれか一方が封止材によって
25 封止されていることを特徴とする請求の範囲1~8のいずれか1項に記載のハニカム構造体。
10. 前記ハニカムユニットには、セル壁表面に触媒が担持されていることを特

徴とする請求の範囲 1～9 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体。

1 1 . 車両の排気ガス浄化装置として用いられることを特徴とする請求の範囲 1～10 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体。

5 1 2 . 無機バインダと粒子径が 0 . 0 1 ~ 1 0 0 μm の酸化物粒子を含むものからなることを特徴とするハニカム構造体用シール材。

1 3 . 前記酸化物粒子は、アルミナ、ジルコニア、チタニアおよびシリカのうちから選ばれるいずれか 1 種以上の粒子であること特徴とする請求の範囲 1 2 に記載のハニカム構造体用シール材。

FIG. 1

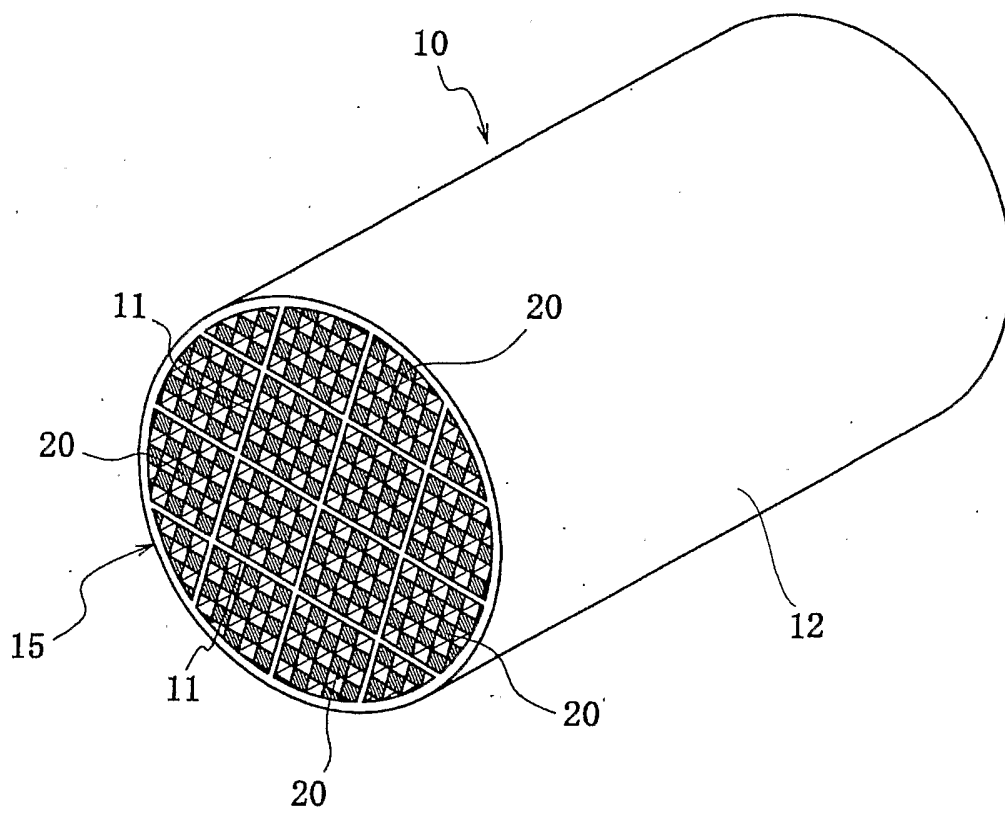


FIG. 2

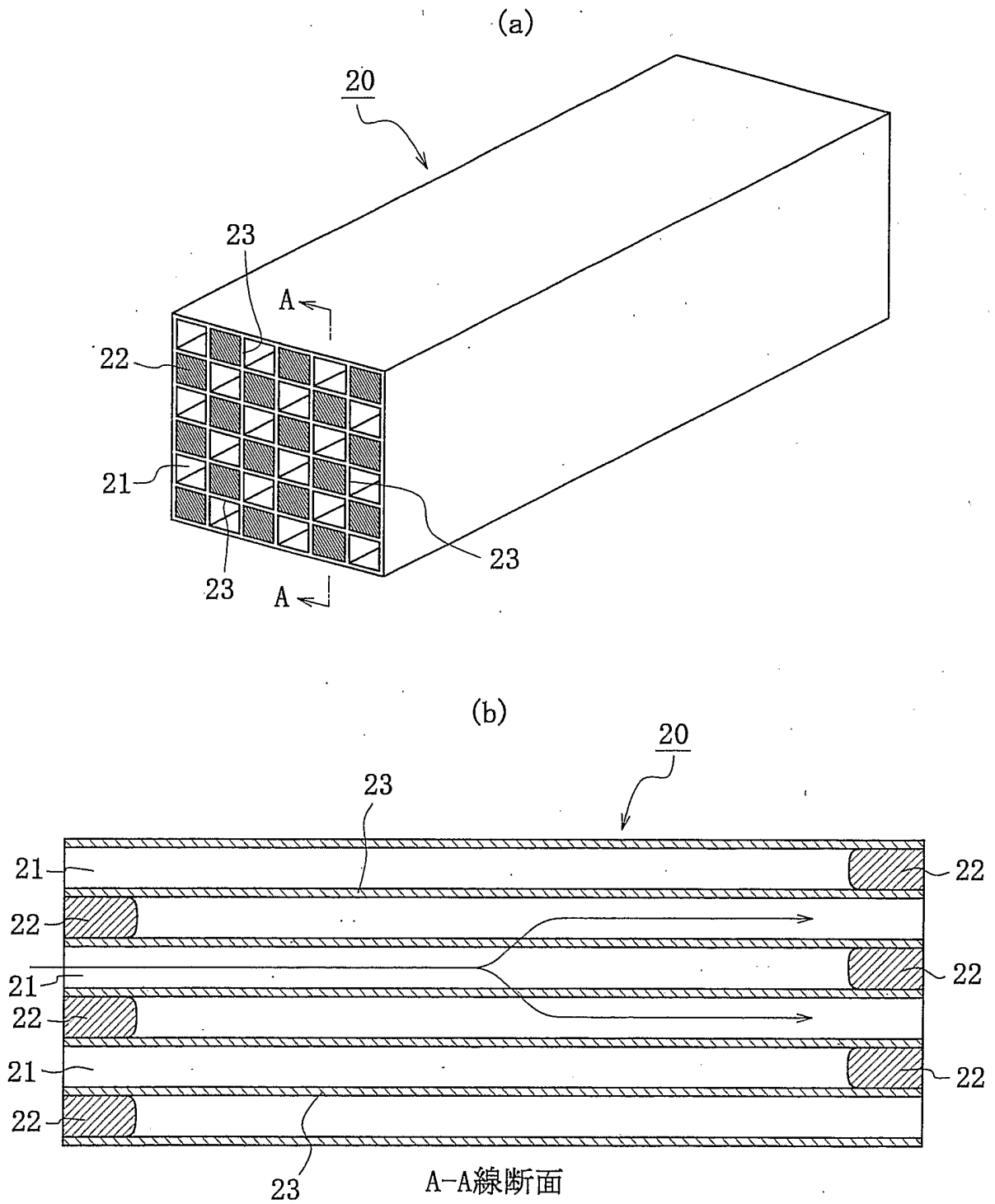


FIG. 3

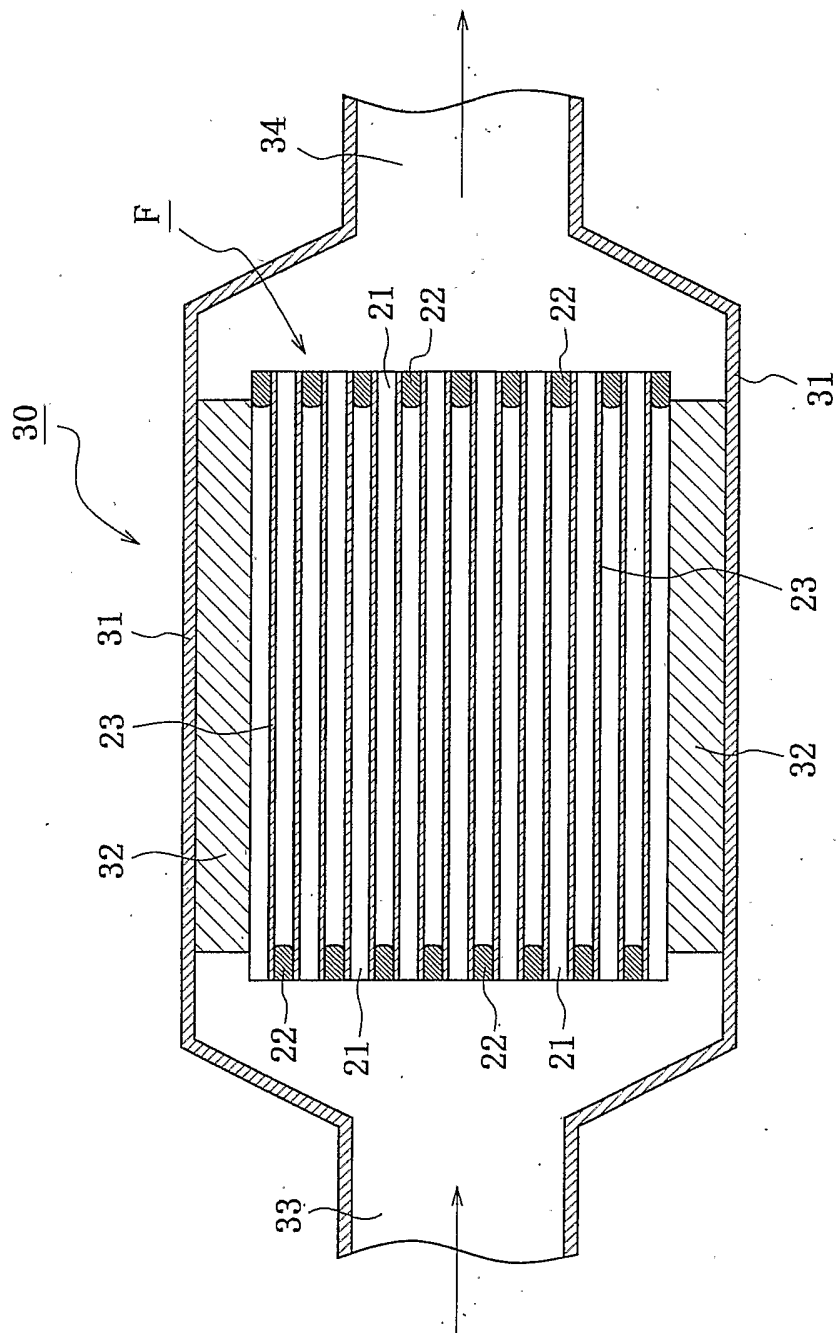


FIG. 4

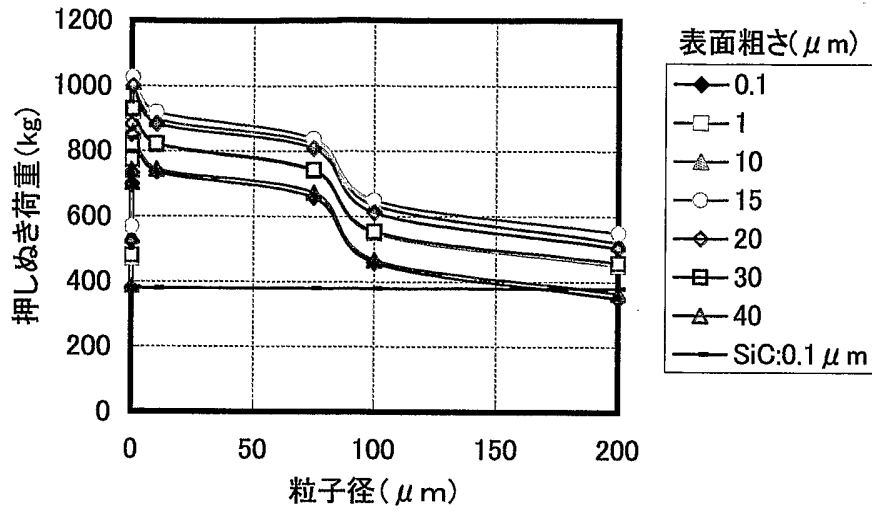


FIG. 5

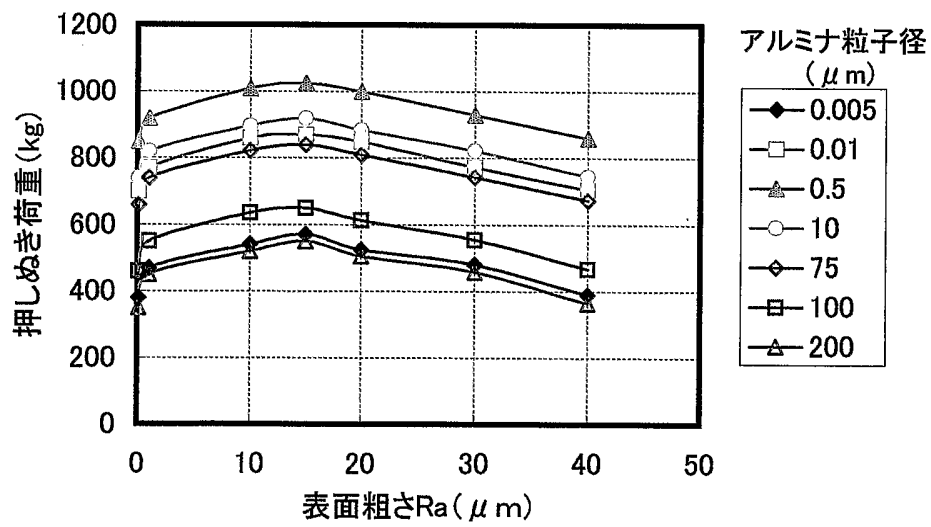


FIG.6

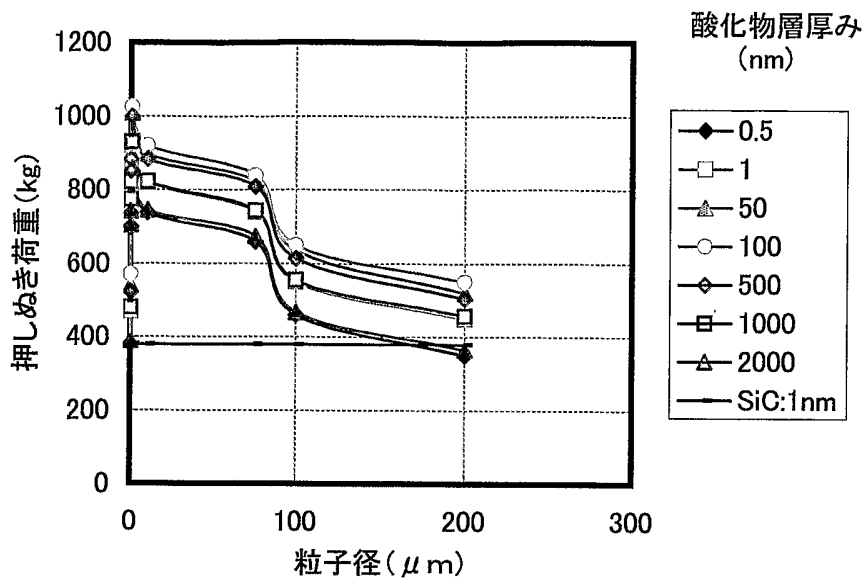


FIG.7

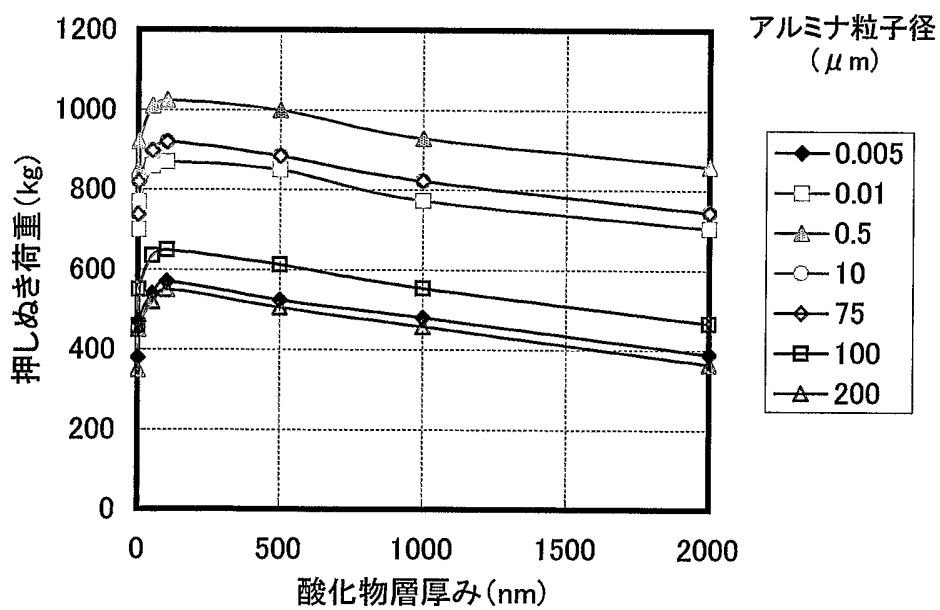


FIG.8

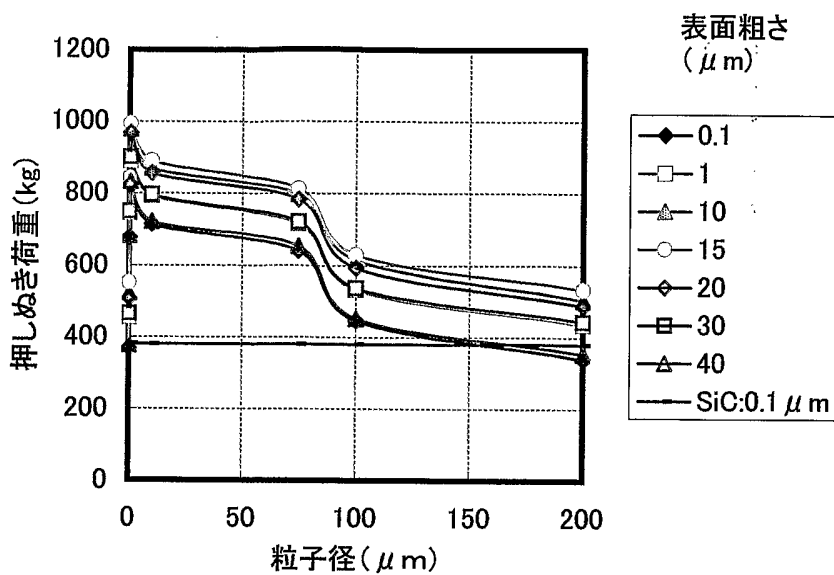
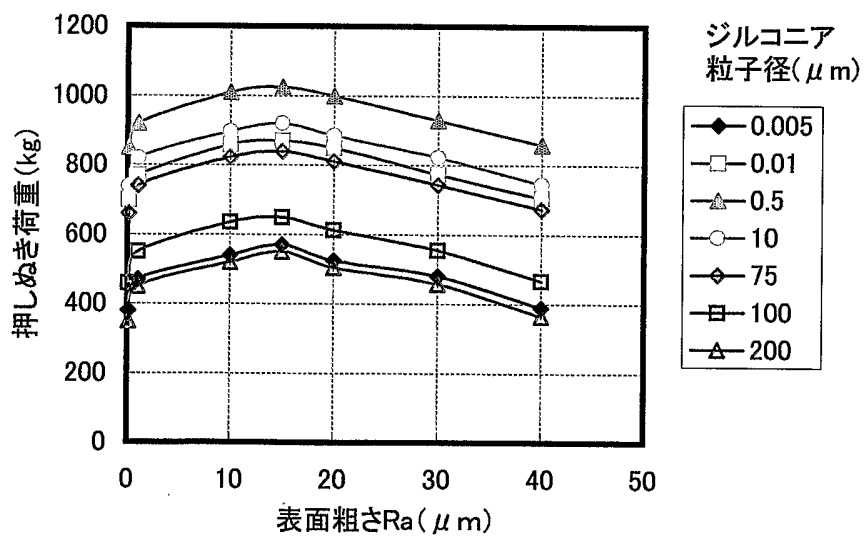


FIG.9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B37/00, B01D39/20, B01J35/04, F01N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-130176 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 April, 2004 (30.04.04), Claims; Par. Nos. [0024] to [0025], [0027] to [0028], [0036], [0038], [0044], [0047], [0050] & US 2005/05050845 A1 & WO 2004/033070 A1	1-5, 8-13 6, 7
Y	WO 03/048072 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 12 June, 2003 (12.06.03), Claims; page 2, lines 3 to 12; page 6, lines 2 to 15; page 7, lines 18 to 24; page 9, lines 18 to 27 & US 2005/079975 A1 & EP 1452511 A1	6, 7
A	JP 2002-200409 A (Ibiden Co., Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), Par. No. [0077] (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2005 (31.05.05)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ C04B37/00,B01D39/20,B01J35/04,F01N3/02

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ C04B37/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-130176 A (日本碍子株式会社) 2004. 04. 30, 特許請求の範囲, [0024]-[0025], [0027]-[0028], [0036], [0038], [0044], [0047], [0050] & US 2005/05050845 A1 & WO 2004/033070 A1	1-5, 8-13 6, 7
Y	WO 03/048072 A1 (日本碍子株式会社) 2003. 06. 12, 特許請求の範囲, 第2頁第3-12行, 第6頁第2-15行, 第7頁第18-24行, 第9頁第18-27行 & US 2005/079975 A1 & EP 1452511 A1	6, 7
A	JP 2002-200409 A (イビデン株式会社) 2002. 07. 16, [0077] (ファ	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 31. 05. 2005

国際調査報告の発送日
 14. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 村守 宏文
 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ミリーなし)	