

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月4日 (04.10.2007)

PCT

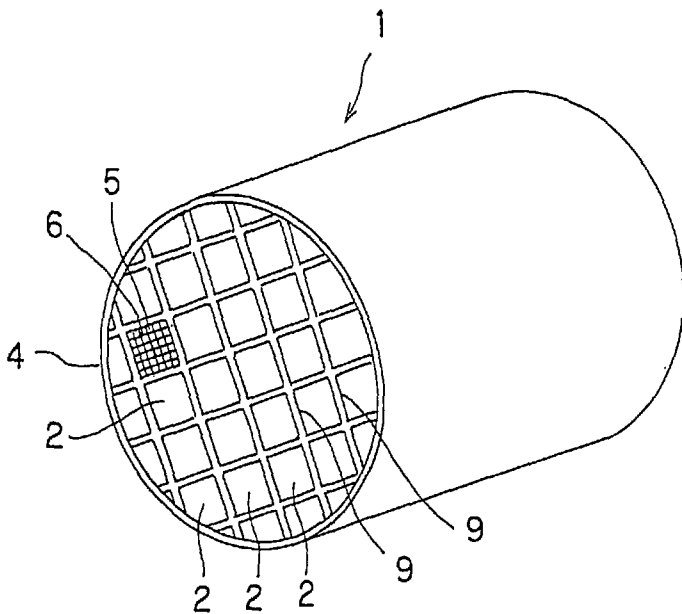
(10) 国際公開番号
WO 2007/111279 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 37/00 (2006.01) *B01D 46/00* (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) *F01N 3/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056106
- (22) 国際出願日: 2007年3月23日 (23.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2006-082103 2006年3月24日 (24.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富田 崇弘 (TOMITA, Takahiro) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 森本 健司 (MORIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 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, BH, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

[続葉有]

(54) Title: JUNCTION ELEMENT, JUNCTION MATERIAL COMPOSITION, HONEYCOMB SEGMENT JUNCTION ELEMENT, AND HONEYCOMB STRUCTURE THEREFROM

(54) 発明の名称: 接合体、接合材組成物、ハニカムセグメント接合体、並びにそれを用いたハニカム構造体



(57) Abstract: A junction material composition that reduces the anisotropy of Young's modulus of ceramic cement after hardening by the use of an isotropic filler without the use of any inorganic fiber, thereby realizing substantial suppression of cracking of end faces of the obtained honeycomb structure. There is provided a junction element comprising two or more junction objects unified together via a junction material layer, wherein when the Young's modulus along the direction perpendicular to the junction plane of the junction material layer is referred to as E_z and the Young's modulus along the direction parallel to the junction plane and parallel to the longitudinal direction of the junction plane referred to as E_x , the formula $0.5 < E_z/E_x < 1.5$ is satisfied, and wherein the porosity of the junction material layer is in the range of 25 to 85%.

(57) 要約: 無機繊維 (ファイバー) を用いることなく、等方的なフィラーを用いることにより、セラミックスセメントの硬化後のヤング率の異方性を低減し、得られたハニカム構造体の端面にクラックが入ることを大幅に抑制することができる接合材組成物を提供する。二つ以上の被接合物が接合材層を介して一体化されてなる接合体であって、接合材層の接合面に垂直な方向のヤング率を E_z 、接合面に平行で、接合面の長手方向に平行な方向のヤング率を E_x としたとき、 $0.5 < E_z/E_x < 1.5$ の関係式を満たし、且つ、接合材層の気孔率が 25 ~ 85 % である。

WO 2007/111279 A1



IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).

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。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

接合体、接合材組成物、ハニカムセグメント接合体、並びにそれを用いたハニカム構造体

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックス部材の複数を接合するセラミックス構造体、特に、ハニカムセグメントの複数を一体的に接合するハニカム構造体に好ましく用いられる接合体、と接合材組成物、及びハニカムセグメント接合体に関する。

背景技術

[0002] ハニカム構造体が、排ガス用の捕集フィルタとして、例えば、ディーゼルエンジン等からの排ガスに含まれている粒子状物質(パティキュレート)を捕捉して除去するために、ディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)として、ディーゼルエンジンの排気系等に組み込まれて用いられている。

[0003] このようなハニカム構造体は、例えば、炭化珪素(SiC)等からなる多孔質の隔壁によって区画、形成された流体の流路となる複数のセルが中心軸方向に互いに並行するように配設された構造を有している。また、隣接したセルの端部は、交互に(市松模様状に)目封じされている。すなわち、一のセルは、一方の端部が開口し、他方の端部が目封じされており、これと隣接する他のセルは、一方の端部が目封じされ、他方の端部が開口している。

[0004] このような構造とすることにより、一方の端部から所定のセル(流入セル)に流入させた排ガスを、多孔質の隔壁を通過させることによって流入セルに隣接したセル(流出セル)を経由して流出させ、隔壁を通過させる際に排ガス中の粒子状物質(パティキュレート)を隔壁に捕捉させることによって、排ガスの浄化をすることができる。

[0005] このようなハニカム構造体(フィルタ)を長期間継続して使用するためには、フィルタを再生させる必要がある。すなわち、フィルタ内部に経時的に堆積したパティキュレートによる圧力損失の増大を取り除くため、フィルタ内部に堆積したパティキュレートを燃焼させて除去する必要がある。このフィルタ再生時には大きな熱応力が発生し、この熱応力がハニカム構造体にクラックや破壊等の欠陥を発生させるという問題があ

った。このような熱応力に対する耐熱衝撃性の向上の要請に対応して、複数のハニカムセグメントを接合材層によって一体的に接合することによって熱応力を分散、緩和する機能を持たせた分割構造のハニカム構造体が提案され、その耐熱衝撃性のある程度改善することができるようになった。このような分割構造のハニカム構造体は、それぞれが全体構造の一部を構成する形状を有するとともに、中心軸に対して垂直な方向に組み付けられることによって全体構造を構成することになる形状を有する複数のハニカムセグメントが、接合材層によって一体的に接合されて、中心軸に対して垂直な平面で切断した全体の断面形状が円形等の所定の形状となるように、ハニカムセグメント接合体を成形した後、その外周面をコーティング材により被覆された構造となっている。

- [0006] しかし、近年、フィルタはさらに大型化の要請が高まり、再生時に発生する熱応力も増大することになり、上述の欠陥を防止するため、構造体としての耐熱衝撃性の向上が強く望まれるようになった。中でも、複数のハニカムセグメントを一体的に接合するための接合材層には、優れた応力緩和機能と接合強度とを実現することによって耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体を実現することが望まれている。
- [0007] このような問題に対応して、複数のハニカムセグメントを一体的に接合するための接合材として、無機繊維(ファイバー)、有機バインダー、無機バインダー、無機粒子からなり、無機繊維の配向度が70%以上であるシール剤を用いることにより、フィルター(セラミック構造体)の長手方向に対する伸縮を抑制する効果が得られ、過酷な使用条件の下でもフィルター(セラミック構造体)に加わる熱応力を開放することができるが開示されている(特許文献1参照)。
- [0008] しかしながら、特許文献1に開示されたシール剤は、無機繊維(ファイバー)のような異方的な形状のフィラーが含有されているため、硬化後のヤング率に異方性が生じる。即ち、上記シール剤は、ハニカムセグメントとの接合面に垂直な方向では低ヤング率であるが、接合面内方向(特に、長手方向)では比較的高ヤング率となる。即ち、ハニカムセグメント間における長手方向に伸縮しようとするモードの熱応力に対して、上記シール剤がハニカムセグメントを拘束しすぎてしまい、その結果、得られたハニカム構造体の端面にクラックが入りやすくなるという問題点があった。

[0009] また、特許文献1に開示されたシール剤は、接合材であり、その特性をファイラーである無機繊維(ファイバー)の厚さ、幅及び長さで制御することが必要不可欠であるため、高コストであるという問題点があった。

[0010] 更に、特許文献1に開示されたシール剤は、接合材のファイラーとして無機繊維(ファイバー)を用いているため、人体に無害とはいえなかった。

特許文献1:特開2002-177719号公報

発明の開示

[0011] 本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高コストで且つ人体に無害とはいえない無機繊維(ファイバー)を用いることなく、等方的なファイラーを用いることにより、接合材の硬化後のヤング率の異方性を低減し、ハニカムセグメント間の接合材層における長手方向に伸縮しようとするモードの熱応力に対して、ハニカムセグメントを拘束しすぎることなく、得られたハニカム構造体の端面にクラックが入ることを大幅に抑制することができる接合材組成物及び接合体を提供することにある。

[0012] 上記目的を達成するため、本発明によれば、下記の接合体、それに用いる接合材組成物、それを用いたハニカムセグメント接合体、並びにそれを用いたハニカム構造体が提供される。

[0013] [1] 二つ以上の被接合物が接合材層を介して一体化されてなる接合体であって、接合材層の接合面に垂直な方向のヤング率を E_z 、接合面に平行で、接合面の長手方向に平行な方向のヤング率を E_x としたとき、 $0.5 < E_z/E_x < 1.5$ の関係式を満たし、且つ、接合材層の気孔率が25~85%である接合体。

[0014] [2] 前記接合材層を形成する接合材組成物に円形度が0.7~1であるファイラーを、全ファイラーに対して40~100体積%含む[1]に記載の接合体。

[0015] [3] 前記接合材層の平均気孔径が、0.5~50 μ mである[1]又は[2]に記載の接合体。

[0016] [4] 前記接合材層の0.5~50 μ mの気孔が全気孔に占める割合が、50%以上である[1]~[3]のいずれかに記載の接合体。

[0017] [5] 被接合物(A)および被接合物(B)を厚さ t の接合材層を介して接合する場合、

被接合物(A)と接合材層の界面から0.25tの厚さの接合材層を接合材層(1)、被接合物(B)と接合材層の界面から0.25tの厚さの接合材層を接合材層(3)、接合材層(1)と接合材層(3)の間の厚さ0.5tの接合材層を接合材層(2)としたとき、接合材層(1)と(3)の平均の気孔率を ε_1 、接合材層(2)の気孔率を ε_2 とするならば、 $0.9 < \varepsilon_2 / \varepsilon_1 < 1.4$ の関係式を満たす[1]~[4]のいずれかに記載の接合体。

- [0018] [6] 前記接合材層のヤング率(E_z)が、被接合物のヤング率の0.1~20%である[1]~[5]のいずれかに記載の接合体。
- [0019] [7] 前記接合材層の平均線熱膨張係数が、被接合物の0.1~70%である[1]~[6]のいずれかに記載の接合体。
- [0020] [8] 前記接合材層の熱伝導率が、0.1~20W/mKである[1]~[7]のいずれかに記載の接合体。
- [0021] [9] 前記フィラーが、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、コーディエライト、炭化珪素、シリカ質ガラス、アルミナシリカ質ガラスの群から選択された少なくとも1種以上である[1]~[8]のいずれかに記載の接合体。
- [0022] [10] [1]~[9]のいずれかに記載の接合体に用いられる接合材層を形成するための接合材組成物であって、フィラーと無機接合剤を主成分とする接合材組成物。
- [0023] [11] 前記フィラーが、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、コーディエライト、炭化珪素、シリカ質ガラス、アルミナシリカ質ガラスの群から選択された少なくとも1種以上である[10]に記載の接合材組成物。
- [0024] [12] 発泡樹脂を0.1~2.5質量%含む[10]又は[11]に記載の接合材組成物。
- [0025] [13] [10]~[12]のいずれかに記載の接合材組成物により形成される接合材層を有する接合体。
- [0026] [14] [10]~[12]のいずれかに記載の接合材組成物で、複数のハニカムセグメント同士を接合して作製されたハニカムセグメント接合体。
- [0027] [15] [14]に記載のハニカムセグメント接合体から作製されたハニカム構造体。
- [0028] 以上説明したように、本発明の接合材組成物は、高コストで且つ人体に無害とはいえない無機繊維(ファイバー)を用いることなく、等方的なフィラーを用いることにより、接合材組成物の硬化後のヤング率の異方性を低減し、ハニカムセグメント間の接合

材層における長手方向に伸縮しようとするモードの熱応力に対して、ハニカムセグメントを拘束しすぎることなく、得られたハニカム構造体の端面にクラックが入ることを大幅に抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明に係るハニカム構造体の一の実施形態(中心軸に対して垂直な平面で切断した全体の断面形状が円形)を模式的に示す斜視図である。

[図2]本発明に係るハニカム構造体の他の実施形態(中心軸に対して垂直な平面で切断した全体の断面形状が正方形)の一部を端面側から見た正面図である。

[図3]本発明に係るハニカム構造体の他の実施形態に用いられるハニカムセグメントを模式的に示す斜視図である。

[図4]図3におけるA-A線断面図である。

符号の説明

[0030] 1:ハニカム構造体、2:ハニカムセグメント、4:コーティング材、5:セル、6:隔壁、7:充填材、9:接合材層。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明を具体的な実施形態に基づき詳細に説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。

[0032] 本発明に係る接合体は、二つ以上の被接合物が接合材層を介して一体化される接合体であって、接合材層の接合面に垂直な方向のヤング率を E_z 、接合面に平行で、接合面の長手方向に平行な方向のヤング率を E_x としたとき、 $0.5 < E_z / E_x < 1.5$ の関係式を満たし、且つ、接合材層の気孔率が25～85%である。

[0033] ここで、本発明に係る接合体の接合材層においては、 $0.5 < E_z / E_x < 1.5$ であり、より好ましくは、 $0.6 < E_z / E_x < 1.3$ である。

[0034] また、本発明の接合材層は、気孔率が25～85%、より好ましくは、30～80%である。これは、気孔率が25%未満ではヤング率が高くなりすぎ、被接合物を拘束しすぎるため応力緩和ができなくなり、一方85%より大きいと強度が不足して接合できないからである。

- [0035] このとき、本発明の接合材層を形成する接合材組成物には、円形度が0.7~1であるフィラーを、全フィラーに対して40~100体積% (より好ましくは、50~100体積%) 含むことが好ましい。これは、円形度が0.7~1であるフィラーの割合が全フィラーに対して40体積%未満であると、円形度が0.7未満のフィラーの割合が増え、それらの配向による、特性の異方性が顕著になるためである。
- [0036] また、本発明における接合材層の平均気孔径は、0.5~50 μm (より好ましくは1~40 μm) であることが好ましく、0.5~50 μm の気孔が全気孔に占める割合が50%以上 (より好ましくは、60%以上) であることが好ましい。これは、気孔が大きすぎると強度が低下し、接合できないことがあるためである。
- [0037] 更に、本発明の接合体においては、被接合物(A)および(B)を厚さ t の接合材層を介して接合する場合、被接合物(A)と接合材層の界面から0.25 t の厚さの接合材層を接合材層(1)、被接合物(B)と接合材層の界面から0.25 t の厚さの接合材層を接合材層(3)、接合材層(1)と接合材層(3)の間の厚さ0.5 t の接合材層を接合材層(2)としたとき、接合材層(1)と(3)の平均の気孔率を ε_1 、接合材層(2)の気孔率を ε_2 とするならば、 $0.9 < \varepsilon_2 / \varepsilon_1 < 1.4$ (より好ましくは、 $1 \leq \varepsilon_2 / \varepsilon_1 < 1.3$) の関係式を満たすことが好ましい。これは、0.9以下では、接合面に近いところでクラックが発生しやすくなることがあり、1.4以上では接合材層の中央に気孔が集中し、その面で接合部が破断することがあるからである。
- [0038] 本発明における接合材層は、ヤング率(E_z)が被接合物のヤング率の0.1~20% (より好ましくは、0.15~15%) であることが好ましい。
- [0039] また、本発明における接合材層は、平均線熱膨張係数が被接合物の0.1~70% (より好ましくは、0.2~65%) であることが好ましい。
- [0040] 更に、本発明における接合材層は、熱伝導率が0.1~20W/mK (より好ましくは、0.15~15W/mK) であることが好ましい。
- [0041] 尚、本発明に係る接合材組成物は、フィラーとマトリックスが主成分であり、有機バインダーや水等の添加物を含有するものである。接合材組成物中に占めるフィラーの割合は、10~95体積% (より好ましくは、20~90体積%) であることが好ましく、マトリックスの割合は、5~90体積% (より好ましくは、10~80体積%) であることが好まし

い。

- [0042] 尚、本発明で用いるフィラーは、酸化物、窒化物、炭化物、金属、の群から選択された少なくとも1種以上であることが好ましいが、中でも、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、コーディエライト、炭化珪素、シリカ質ガラス、アルミナシリカ質ガラスの群から選択された少なくとも1種以上であることがより好ましい。
- [0043] また、本発明で用いるマトリックスは、フィラー粒子同士および被接合物とフィラー間を適度に接合する必要があるため、無機接合剤であることが好ましく、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、エチルシリケート、水ガラス、シリカポリマー、リン酸アルミニウム、ベントナイト、などが例として挙げられるが、特に、コロイダルシリカであることがより好ましい。これは、接合力、フィラーとのなじみやすさ、化学的安定性、耐熱性等に優れているからである。
- [0044] 尚、本発明の接合材組成物は、上記フィラーを混合し、場合によって、有機バインダー（例えば、メチルセルロース(MC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等）、発泡樹脂及び分散剤を加え、更に、マトリックスとして、無機接合剤（例えば、コロイダルシリカ等）、場合によっては、水を混合し、ミキサーにて、所定時間の混練を行うことにより、接合材組成物（ペースト状の接合材）を作製することができる。
- [0045] 本発明の接合材組成物において、発泡樹脂の添加量は0.1～2.5質量%が好ましく、0.5～2.0質量%がより好ましい。0.1質量%未満では、十分な気孔率が得られずヤング率が高くなることがあり、2.5質量%を超えると、気孔率が大きくなりすぎて十分な接合強度が得られない場合がある。
- [0046] また、本発明の接合材組成物を用いて被接合物同士を接合させる際、被接合物との接合温度が、1000℃以下（より好ましくは、50℃以上900℃以下、さらに好ましくは100℃以上800℃以下）であることが、十分な強度や接合状態を発現できるという観点から望ましい。1000℃を超過した場合であっても問題なく接合させることができるが、所望の特性（ヤング率や熱膨張係数など）が得られ難くなるため、好ましくない。
- [0047] 次に、本発明の接合材組成物（接合材）を適用したハニカム構造体の構造の一例を具体的に説明する。

- [0048] 本発明のハニカム構造体1は、図1及び図2に示すように、多孔質の隔壁6によって区画、形成された流体の流路となる複数のセル5がハニカム構造体1の中心軸方向に互いに並行するように配設された構造を有し、それぞれが全体構造の一部を構成する形状を有するとともに、ハニカム構造体1の中心軸に対して垂直な方向に組み付けられることによって全体構造を構成することになる形状を有する複数のハニカムセグメント2が、本発明の接合材組成物(接合材)から形成された接合材層9によって一体的に接合されたハニカムセグメント接合体として構成されてなるものである。
- [0049] ここで、接合材層9によるハニカムセグメント2の接合の後、ハニカム構造体1の中心軸に対して垂直な平面で切断した全体の断面形状が円形、楕円形、三角形、正方形、その他の形状となるように研削加工され、外周面がコーティング材4によって被覆される。このハニカム構造体1をDPFとして用いる場合、ディーゼルエンジンの排気系等に配置することにより、ディーゼルエンジンから排出されるスootを含む粒子状物質(パーティキュレート)を捕捉することができる。
- [0050] また、図1においては、一つのハニカムセグメント2においてのみ、セル5及び隔壁6を示している。それぞれのハニカムセグメント2は、図3～4に示すように、ハニカム構造体1(図1参照)の全体構造の一部を構成する形状を有するとともに、ハニカム構造体1(図1参照)の中心軸に対して垂直な方向に組み付けられることによって全体構造を構成することになる形状を有している。セル5はハニカム構造体1の中心軸方向に互いに並行するように配設されており、隣接しているセル5におけるそれぞれの端部が交互に充填材7によって目封じされている。
- [0051] 所定のセル5(流入セル)においては、図3～4における左端部側が開口している一方、右端部側が充填材7によって目封じされており、これと隣接する他のセル5(流出セル)においては、左端部側が充填材7によって目封じされるが、右端部側が開口している。このような目封じにより、図2に示すように、ハニカムセグメント2の端面が市松模様状を呈するようになる。このような複数のハニカムセグメント2が接合されたハニカム構造体1を排ガスの排気系内に配置した場合、排ガスは図4における左側から各ハニカムセグメント2のセル5内に流入して右側に移動する。
- [0052] 図4においては、ハニカムセグメント2の左側が排ガスの入口となる場合を示し、排

ガスは、目封じされることなく開口しているセル5(流入セル)からハニカムセグメント2内に流入する。セル5(流入セル)に流入した排ガスは、多孔質の隔壁6を通過して他のセル5(流出セル)から流出する。そして、隔壁6を通過する際に排ガス中のスートを含む粒子状物質(パーティキュレート)が隔壁6に捕捉される。このようにして、排ガスの浄化を行うことができる。このような捕捉によって、ハニカムセグメント2の内部にはスートを含む粒子状物質(パーティキュレート)が経時的に堆積して圧力損失が大きくなるため、スート等を燃焼させる再生が行われる。なお、図2~4には、全体の断面形状が正方形のハニカムセグメント2を示すが、三角形、六角形等の形状であってもよい。また、セル5の断面形状も、三角形、六角形、円形、楕円形、その他の形状であってもよい。

[0053] 図2に示すように、接合材層9は、本発明の接合材組成物(接合材)から形成されており、ハニカムセグメント2の外周面に塗布されて、ハニカムセグメント2を接合するように機能する。接合材層9の塗布は、隣接しているそれぞれのハニカムセグメント2の外周面に行ってもよいが、隣接したハニカムセグメント2の相互間においては、対応した外周面の一方に対してだけ行ってもよい。このような対応面の片側だけへの塗布は、接合材層9の使用量を節約できる点で好ましい。接合材層9の塗布する方向は、ハニカムセグメント外周面内の長手方向、ハニカムセグメント外周面内の長手に垂直な方向、ハニカムセグメント外周面に垂直な方向など、特に限定されるものではないが、ハニカムセグメント外周面内の長手方向に向かって塗布するのが好ましい。接合材層9の厚さは、ハニカムセグメント2の相互間の接合力を勘案して決定され、例えば、0.5~3.0mmの範囲で適宜選択される。

[0054] 本実施の形態に用いられるハニカムセグメント2の材料としては、強度、耐熱性の観点から、炭化珪素(SiC)、炭化珪素(SiC)を骨材としてかつ珪素(Si)を結合材として形成された珪素-炭化珪素系複合材料、窒化珪素、コーージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素-コーージェライト系複合材、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe-Cr-Al系金属からなる群から選択される少なくとも一種から構成された物を挙げることができる。中でも、炭化珪素(SiC)又は珪素-炭化珪素系複合材料から構成されてなるものが好ましい。

- [0055] ハニカムセグメント2の作製は、例えば、上述の材料から適宜選択したものに、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等のバインダー、界面活性剤、溶媒としての水等を添加して、可塑性の坯土とし、この坯土を上述の形状となるように押出成形し、次いで、マイクロ波、熱風等によって乾燥した後、焼結することにより行うことができる。
- [0056] セル5の目封じに用いる充填材7としては、ハニカムセグメント2と同様な材料を用いることができる。充填材7による目封じは、目封じをしないセル5をマスキングした状態で、ハニカムセグメント2の端面をスラリー状の充填材7に浸漬することにより開口しているセル5に充填することにより行うことができる。充填材7の充填は、ハニカムセグメント2の成形後における焼成前に行っても、焼成後に行ってもよいが、焼成前に行うことの方が、焼成工程が1回で終了するため好ましい。
- [0057] 以上のようなハニカムセグメント2の作製の後、ハニカムセグメント2の外周面にペースト状の接合材(接合材組成物)を塗布し、接合材層9を形成し、所定の立体形状(ハニカム構造体1の全体構造)となるように複数のハニカムセグメント2を組み付け、この組み付けた状態で圧着した後、加熱乾燥する。このようにして、複数のハニカムセグメント2が一体的に接合された接合体が作製される。その後、この接合体を上述の形状に研削加工し、外周面をコーティング材4によって被覆し、加熱乾燥する。このようにして、図1に示すハニカム構造体1が作製される。コーティング材4の材質としては、接合材層9と同様のものを用いることができる。コーティング材4の厚さは、例えば、0.1~1.5mmの範囲で適宜選択される。

実施例

- [0058] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。
- [0059] (実施例1)
- (ハニカムセグメントの作製)

ハニカムセグメント原料として、SiC粉末及び金属Si粉末を80:20の質量割合で混合し、これに造孔材、有機バインダー、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坯

土を作製した。この坯土を押出成形し、乾燥して隔壁の厚さが $310\ \mu\text{m}$ 、セル密度が約 $46.5\ \text{セル}/\text{cm}^2$ ($300\ \text{セル}/\text{平方インチ}$)、断面が一辺 35mm の正四角形、長さが 152mm のハニカムセグメント成形体を得た。このハニカムセグメント成形体を、端面が市松模様状を呈するように、セルの両端面を目封じした。すなわち、隣接するセルが、互いに反対側の端部で封じられるように目封じを行った。目封じ材としては、ハニカムセグメント原料と同様な材料を用いた。セルの両端面を目封じし、乾燥させた後、大気雰囲気中約 400°C で脱脂し、その後、Ar不活性雰囲気中で約 1450°C で焼成して、SiC結晶粒子をSiで結合させた、多孔質構造を有するハニカムセグメントを得た。

[0060] (接合材組成物の調製)

表1に示す条件で、各フィラーを混合したものに、分散剤、発泡樹脂及び有機バインダー(CMCとMC)を添加し、更にマトリックスとしてコロイダルシリカを混合し、ミキサーにて30分間混練を行い、種類及び組成比の異なるペースト状の接合材(接合材No. 1~12)をそれぞれ得た。尚、表1では、フィラーとマトリックスの体積%(vol%)は、その合計が100%となるように表示し、その他の添加剤は、フィラーとマトリックスを100%としたときの外配の質量%で表示した。

[0061] (フィラーの円形度測定)

尚、フィラーの円形度は、フロー式粒子像分析装置を用い、フィラー粒子の投影像を解析し、下記式を用いて算出した。その結果を表1に示す。

円形度 = (投影された粒子面積と等しい円の周囲長) / (投影された粒子周囲長)

[0062] (ハニカム構造体の作製)

ハニカムセグメントの外壁面に、厚さ約 1mm となるように接合材No. 1を塗布方向をハニカムセグメントの長手方向としてコーティングして接合材層を形成し、その上に別のハニカムセグメントを載置する工程を繰り返し、 4×4 に組み合わせた16個のハニカムセグメントからなるハニカムセグメント積層体を作製し、適宜、外部より圧力を加えるなどして、全体を接合させた後、 140°C 、2時間乾燥してハニカムセグメント接合体を得た。得られたハニカムセグメント接合体の外周を円筒状に切断後、その外周面をコーティング材で塗布し、 700°C 、2時間、乾燥硬化させ、ハニカム構造体を得た。

[0063] (接合材層の評価)

ヤング率は、ハニカム構造体の接合材部分を切断して所定の形状のサンプルを切り出し、サンプルに対して所定の圧縮荷重を負荷したときの変位を計測し、その応力-歪線図から算出した。(被接合物のヤング率はJIS R1601に準じた3点曲げ試験における荷重-変位曲線から算出した。)また、平均熱膨張係数、気孔率、熱伝導率、平均気孔径は、ハニカム構造体の接合材部分を切断して所定の形状のサンプルを切り出し、JIS R1618に準じた平均線熱膨張係数を、JIS R1611に準じた熱伝導率を、アルキメデス法により気孔率を、水銀ポロシメトリーにより平均気孔径を測定した。また、5~50 μ mの気孔が全気孔に占める割合は水銀ポロシメトリーによって得られた気孔径分布をもとに算出した。尚、接合材層(1)と(3)の平均の気孔率である ε_1 、接合材層(2)の気孔率である ε_2 は、接合材の接合面に対して垂直な断面を電子顕微鏡にて観察し、画像解析により計測した。結果を表2に示す。

[0064] (ハニカム構造体の評価)

得られたハニカム構造体の接合後の状態を確認するとともに、急速加熱試験(バーナースポーリング試験)を試験温度900°C、1000°Cにて行った。試験後のハニカム構造体のクラックの発生状況を観察した。結果を表3に示す。

[0065] [バーナースポーリング試験(急速加熱試験)]

ハニカム構造体にバーナーで加熱した空気を流すことにより中心部分と外側部分との温度差をつくり、ハニカム構造体のクラックの発生しない温度により耐熱衝撃性を評価する試験(温度が高いほど耐熱衝撃性が高い)である。尚、表3の表示では、×の場合、試験温度900°Cでクラック発生あり、○の場合、試験温度900°Cでクラック発生なし、◎の場合、試験温度1000°Cでクラック発生なしを意味する。

[0066] (実施例2~12、比較例1~4)

実施例2~12は、実施例1において、接合材1を、表1に示す接合材No. 2~12に変えたこと以外、実施例1と同様に、ハニカム構造体を作製した。また、比較例1~3は、接合材No. 13~15に変えたこと以外は実施例1と同様に、ハニカム構造体を作製した。比較例4は、比較例1において、接合材No. 13のコーティング方法を変えたこと以外は比較例1と同様にハニカム構造体を作製した。それぞれ得られたハニカム

構造体(実施例2~12、比較例1~4)について、実施例1と同様の評価及び試験を行った。その結果を表2及び表3に示す。

[0067] [表1]

接合材No.	フィラー種	フィラーの円形度	フィラー割合 (vol%)	全フィラー中の円形度 0.7 以上 1 以下のフィラーの割合(vol%)	マトリックス割合 (vol%)	その他添加剤 (質量%)
1	A: シリカ質ガラス B: 炭化珪素	A: 0.95 B: 0.85	A: 45 B: 10	100	45	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.1
2	A: コーディエライト B: 炭化珪素	A: 0.86 B: 0.85	A: 45 B: 10	100	45	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.1
3	A: 炭化珪素 B: 炭化珪素	A: 0.88 B: 0.85	A: 45 B: 10	100	45	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.1
4	A: 炭化珪素 B: 炭化珪素 C: シリカアルミナ質ガラス	A: 0.85 B: 0.89 C: 0.62	A: 40 B: 10 C: 5	91	45	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.1
5	A: シリカ質ガラス B: 炭化珪素	A: 0.95 B: 0.85	A: 30 B: 30	100	40	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.1
6	A: コーディエライト B: 炭化珪素	A: 0.87 B: 0.85	A: 30 B: 30	100	40	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.1
7	A: 炭化珪素 B: 炭化珪素	A: 0.88 B: 0.85	A: 30 B: 30	100	40	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.1
8	A: 炭化珪素 B: 炭化珪素 C: シリカアルミナ質ガラス	A: 0.85 B: 0.88 C: 0.62	A: 25 B: 30 C: 5	91	40	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.1
9	A: 炭化珪素 B: 炭化珪素 C: シリカアルミナ質ガラス	A: 0.85 B: 0.88 C: 0.62	A: 25 B: 30 C: 5	91	40	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.5
10	A: シリカ質ガラス B: 炭化珪素	A: 0.95 B: 0.85	A: 45 B: 10	100	45	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.1 有機バインダー:0.5
11	A: シリカ質ガラス B: 炭化珪素	A: 0.95 B: 0.85	A: 45 B: 10	100	45	分散剤:0.15 発泡樹脂:2 有機バインダー:0.5
12	A: シリカ質ガラス B: 炭化珪素	A: 0.95 B: 0.85	A: 45 B: 10	100	45	分散剤:0.15 発泡樹脂:2.5 有機バインダー:0.5
13	A: シリカアルミナ質ガラス B: 炭化珪素	A: 0.62 B: 0.88	A: 40 B: 20	33	40	分散剤:0.15 発泡樹脂:0.5 有機バインダー:0.1
14	A: シリカ質ガラス B: 炭化珪素	A: 0.95 B: 0.85	A: 45 B: 10	100	45	分散剤:0.15 発泡樹脂:3 有機バインダー:0.5
15	A: シリカ質ガラス B: 炭化珪素	A: 0.95 B: 0.85	A: 45 B: 10	100	45	分散剤:0.2 発泡樹脂:0.001 有機バインダー:0.01

	接 合 材 No.	Ez/E x	接 合 材 層 の 気 孔 率 (%)	平 均 気 孔 径 (μ m)	5 ~ 50 μ m の 気 孔 が 全 気 孔 占 め る 割 合 (%)	$\epsilon 2 /$ $\epsilon 1$	被 接 合 物 に 対 す る 接 合 材 層 の ヤ ン グ 率 の 割 合 (%)	被 接 合 物 に 対 す る 接 合 材 層 の 平 均 線 熱 膨 張 係 数 の 割 合 (%)	接 合 材 層 の 熱 伝 導 率 (W / m K)
実施例1	1	0.92	51	11	65	1.07	0.8	45	0.6
実施例2	2	0.90	52	9	68	1.10	1.1	40	0.7
実施例3	3	0.83	48	10	70	1.03	1.3	86	0.6
実施例4	4	0.79	46	12	63	1.10	1.0	72	0.6
実施例5	5	0.91	53	13	55	1.14	0.6	43	0.5
実施例6	6	0.87	55	11	58	1.20	0.9	41	1.4
実施例7	7	0.81	50	15	62	1.18	1.3	85	0.6
実施例8	8	0.80	51	13	60	1.19	0.6	72	0.5
実施例9	9	0.77	67	16	48	1.22	0.4	70	1.2
実施例10	10	0.89	45	9	60	1.08	1.3	45	0.9
実施例11	11	0.90	60	11	65	1.10	0.7	44	0.4
実施例12	12	0.91	63	12	64	1.12	0.5	42	0.3
比較例1	13	0.48	50	0.2	5	1.61	0.3	69	0.4
比較例2	14	0.88	87	53	23	1.27	0.3	43	0.5
比較例3	15	0.83	22	8	12	1.08	26	47	0.6
比較例4	13	1.52	52	0.2	6	1.09	11	68	0.4

[0069] [表3]

	接 合 材 No.	接 合 後 の 状 態	端 部 の ク ラ ッ ク	外 周 部 の ク ラ ッ ク
実施例1	1	良好	◎	○
実施例2	2	良好	◎	○
実施例3	3	良好	○	○
実施例4	4	良好	○	○
実施例5	5	良好	○	○
実施例6	6	良好	○	○
実施例7	7	良好	○	○
実施例8	8	良好	○	○
実施例9	9	良好	○	○
実施例10	10	良好	○	○
実施例11	11	良好	○	○
実施例12	12	良好	○	○
比較例1	13	良好	×	○
比較例2	14	接合不可	-	-
比較例3	15	良好	×	×
比較例4	13	良好	○	×

[0070] (考察:実施例1~12、比較例1~4)

表2及び表3の結果から、実施例1~12は、全ファイラー中の円形度0.7~1のファイラーを全ファイラーに対して、40~100体積%含み、且つ添加剤である分散剤、発泡樹脂及び有機バインダーが最適化された接合材組成物を用いているため、接合材層の評価が良好であり、ハニカムセグメント間の接合状態も良好であり、且つ急速加熱試験後であっても、ハニカム構造体の端部及び外周部にクラックが発生することなく、

良品であった。特に、実施例1及び2は、 E_z/E_x の値が1に近いこと、さらに高温の急速加熱試験であっても、ハニカム構造体の端部にクラックが発生することなく、良品であった。

- [0071] 一方、比較例1では、全ファイラー中の円形度0.7~1のファイラーを全ファイラーに対して、40体積%未満(33体積%)の接合材組成物を用いているため、 E_z/E_x が0.5未満であるとともに、5~50 μm の気孔が全気孔に占める割合が5%と極めて低く、 $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ も1.4を超過(1.61)しており、急速加熱試験後、ハニカム構造体の端部にクラックが発生していた。また、比較例2では、硬化後の気孔率が85%を超過しているため、ハニカムセグメント間の接合をすることができなかった。更に、比較例3では、硬化後の気孔率が25%に満たないため、ハニカムセグメント間の接合状態は良好であったが、急速加熱試験後、ハニカム構造体の端部および外周部にクラックが発生していた。比較例4では、全ファイラー中の円形度0.7~1のファイラーを全ファイラーに対して、40体積%未満(33体積%)の接合材組成物を用いているため、 E_z/E_x が1.5を越えるとともに、5~50 μm の気孔が全気孔に占める割合が6%と極めて低く、急速加熱試験後、ハニカム構造体の外周部にクラックが発生していた。

産業上の利用可能性

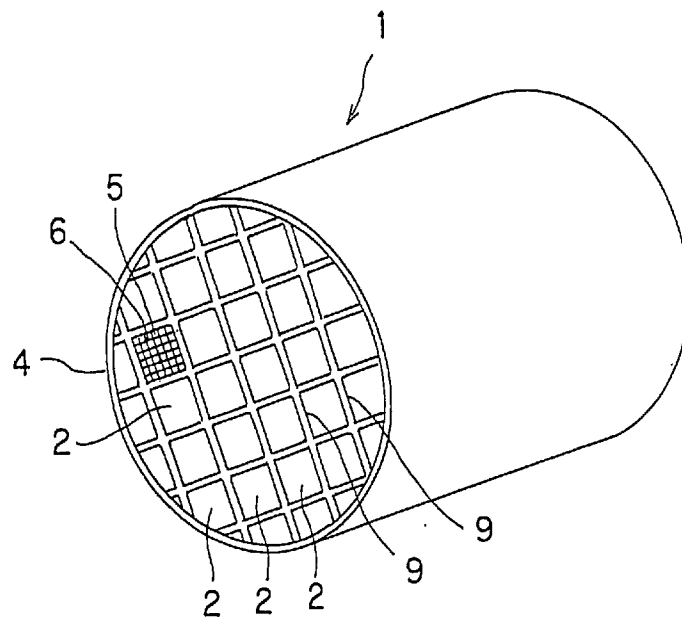
- [0072] 本発明の接合材組成物及び接合体は、排ガス用の捕集フィルタ、中でも、ディーゼルエンジンの排ガス中の粒子状物質(パーティキュレート)等を捕集するディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF)の作製時に好適に用いることができる。

請求の範囲

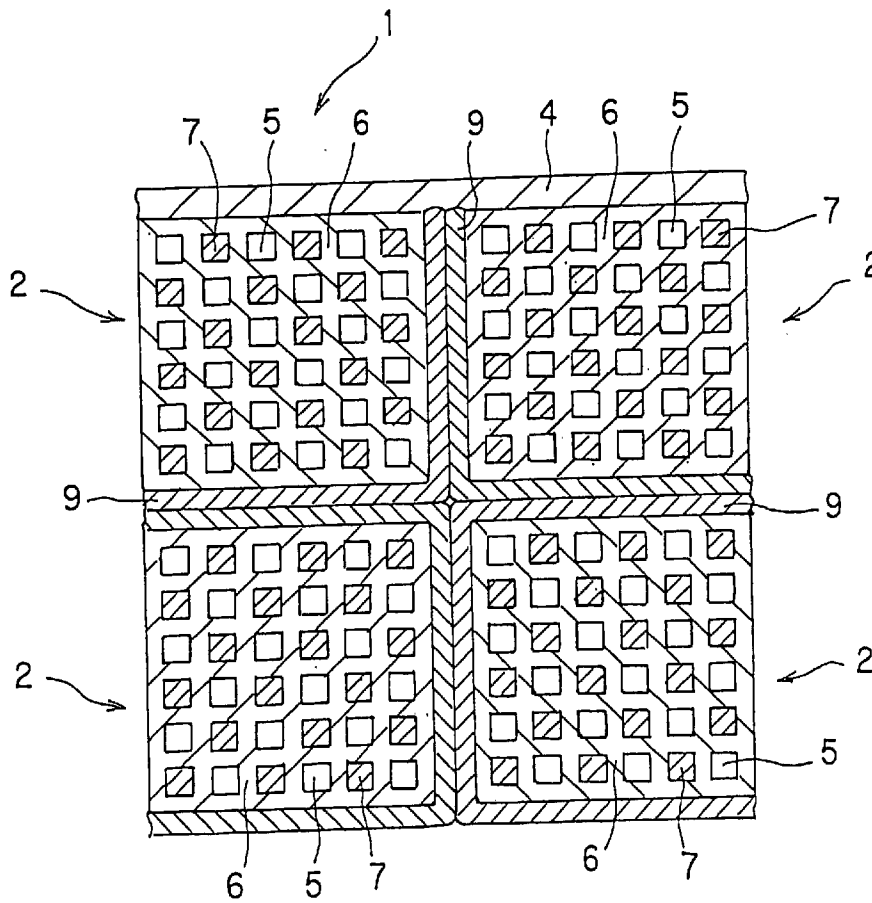
- [1] 二つ以上の被接合物が接合材層を介して一体化されてなる接合体であつて、接合材層の接合面に垂直な方向のヤング率を E_z 、接合面に平行で、接合面の長手方向に平行な方向のヤング率を E_x としたとき、 $0.5 < E_z / E_x < 1.5$ の関係式を満たし、且つ、接合材層の気孔率が25～85%である接合体。
- [2] 前記接合材層を形成する接合材組成物に円形度が0.7～1であるフィラーを、全フィラーに対して40～100体積%含む請求項1に記載の接合体。
- [3] 前記接合材層の平均気孔径が、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項1又は2に記載の接合体。
- [4] 前記接合材層の $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の気孔が全気孔に占める割合が、50%以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の接合体。
- [5] 被接合物(A)および被接合物(B)を厚さ t の接合材層を介して接合する場合、被接合物(A)と接合材層の界面から $0.25t$ の厚さの接合材層を接合材層(1)、被接合物(B)と接合材層の界面から $0.25t$ の厚さの接合材層を接合材層(3)、接合材層(1)と接合材層(3)の間の厚さ $0.5t$ の接合材層を接合材層(2)としたとき、接合材層(1)と(3)の平均の気孔率を ε_1 、接合材層(2)の気孔率を ε_2 とするならば、 $0.9 < \varepsilon_2 / \varepsilon_1 < 1.4$ の関係式を満たす請求項1～4のいずれか1項に記載の接合体。
- [6] 前記接合材層のヤング率(E_z)が、被接合物のヤング率の0.1～20%である請求項1～5のいずれか1項に記載の接合体。
- [7] 前記接合材層の平均線熱膨張係数が、被接合物の0.1～70%である請求項1～6のいずれか1項に記載の接合体。
- [8] 前記接合材層の熱伝導率が、 $0.1 \sim 20\text{W/mK}$ である請求項1～7のいずれか1項に記載の接合体。
- [9] 前記フィラーが、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、コーディエライト、炭化珪素、シリカ質ガラス、アルミナシリカ質ガラスの群から選択された少なくとも1種以上である請求項1～8のいずれか1項に記載の接合体。
- [10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の接合体に用いられる接合材層を形成するための接合材組成物であつて、フィラーと無機接合剤を主成分とする接合材組成物。

- [11] 前記フィラーが、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、コーディエライト、炭化珪素、シリカ質ガラス、アルミナシリカ質ガラスの群から選択された少なくとも1種以上である請求項10に記載の接合材組成物。
- [12] 発泡樹脂を0.1～2.5質量%含む請求項10又は11に記載の接合材組成物。
- [13] 請求項10～12のいずれか1項に記載の接合材組成物により形成される接合材層を有する接合体。
- [14] 請求項10～12のいずれか1項に記載の接合材組成物で、複数のハニカムセグメント同士を接合して作製されたハニカムセグメント接合体。
- [15] 請求項14に記載のハニカムセグメント接合体から作製されたハニカム構造体。

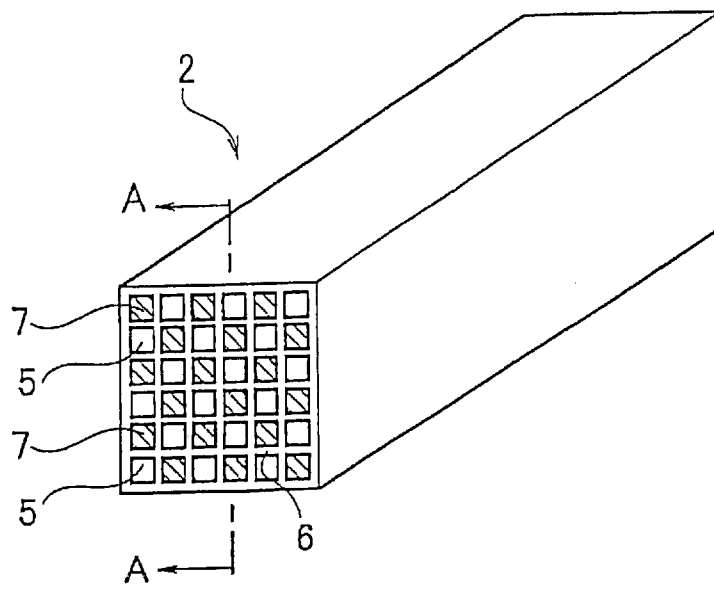
[図1]



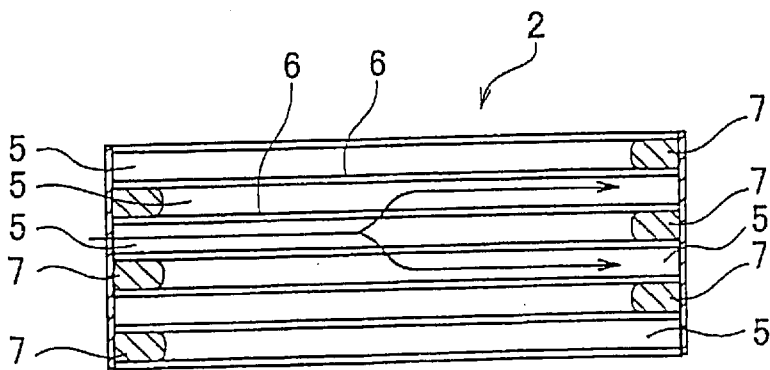
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/056106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B37/00(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i

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)
C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00, B01J35/04, F01N3/02, F01N3/28

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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	WO 2003/067041 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 14 August, 2003 (14.08.03), Description, pages 9 to 21, 30 to 35; examples 16 to 18 & US 2005-109023 A1 & EP 1479881 A1	1-5, 7, 9-15 6, 8
Y	JP 2001-190916 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Abstract & US 2002-197193 A1 & EP 1249262 A1 & WO 2001/051173 A1	6
Y	JP 2001-162119 A (Ibiden Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), Abstract & US 6669751 B1 & EP 1142619 A1 & WO 2001/023069 A1	8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"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 12 June, 2007 (12.06.07)	Date of mailing of the international search report 26 June, 2007 (26.06.07)
---	--

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. C04B37/00(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01D46/00(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i

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. C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00, B01J35/04, F01N3/02, F01N3/28

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 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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	WO 2003/067041 A1 (イビデン株式会社) 2003.08.14, 明細書 9-21, 30-35 頁, 実施例 16-18 &US 2005-109023 A1 &EP 1479881 A1	1-5, 7, 9-15 6, 8
Y	JP 2001-190916 A (日本碍子株式会社) 2001.07.17, 要約 &US 2002-197193 A1 &EP 1249262 A1 &WO 2001/051173 A1	6
Y	JP 2001-162119 A (イビデン株式会社) 2001.06.19, 要約 &US 6669751 B1 &EP 1142619 A1 &WO 2001/023069 A1	8

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 12.06.2007	国際調査報告の発送日 26.06.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 大橋 賢一 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T	8825
---	--	----	------