

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 8 月 25 日(25.08.2011)

PCT

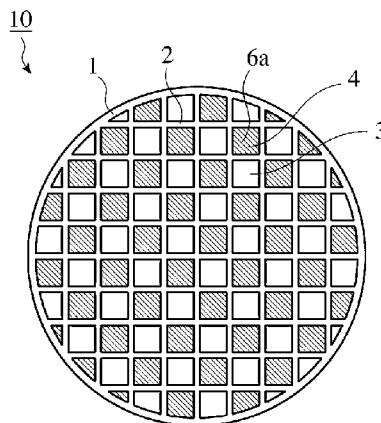
(10) 国際公開番号
WO 2011/102487 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 39/20 (2006.01) F01N 3/02 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053567
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 18 日(18.02.2011)
- (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 2010-035527 2010 年 2 月 22 日(22.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.)
[JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦 1 丁目 2-1
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡崎 俊二
(OKAZAKI Shunji) [JP/JP]; 〒8000393 福岡県京都
郡苅田町長浜町 3 5 番地 日立金属株式会
社内 Fukuoka (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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, 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, LR, 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
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))
- (74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI Kitsuma); 〒
1620825 東京都新宿区神楽坂 6 丁目 6 7 神楽
坂 F N ビル 5 階 Tokyo (JP).

(54) Title: CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: セラミックハニカム構造体及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a ceramic honeycomb structure having a multitude of flow paths separated by porous partitioning walls, wherein the partitioning walls satisfy the following: (a) the porosity is 55-80%; (b) the median pore diameter (D50) measured by mercury intrusion porosimetry is 5 to 27 μm ; (c) the opening area percentage of pores that are open in the surface is 20% or greater; (d) if the pores that are open in the surface are expressed in circle-equivalent diameter, the median opening diameter (d50) found on the basis of area is 10 to 45 μm ; (e) the density of pores that are open in the surface and that have circle-equivalent diameters of 10 μm or larger and smaller than 40 μm is 350 pores/ mm^2 or greater; (f) the maximum slope of a curve showing the cumulative pore volume to the pore diameter found by measuring the pore distribution by mercury intrusion porosimetry is 1.6 or greater; and (g) the ratio (D50/d50) between the median pore diameter (D50) and the median opening diameter (d50) is 0.65 or less.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/102487 A1



多孔質の隔壁で仕切られた多数の流路を有するセラミックハニカム構造体であって、前記隔壁は、(a) 気孔率が 55～80%、(b) 水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径 D_{50} が 5～27 μm 、(c) 表面に開口した細孔の開口面積率が 20%以上、(d) 表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の面積基準でのメジアン開口径 d_{50} が 10～45 μm 、(e) 表面に開口した細孔の円相当径が 10 μm 以上 40 μm 未満の細孔密度が 350 個/ mm^2 以上、(f) 細孔分布を水銀圧入法により測定した時の細孔径に対する累積細孔容積を示す曲線の傾きの最大値が 1.6 以上、及び(g) 前記メジアン細孔径 D_{50} とメジアン開口径 d_{50} との比 D_{50}/d_{50} が 0.65 以下であるセラミックハニカム構造体。

明 細 書

発明の名称： セラミックハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ディーゼル機関の排出ガス中に含まれる微粒子を除去するためのセラミックハニカムフィルタに用いられるセラミックハニカム構造体に関する。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジンの排気ガス中には、炭素質からなる煤と高沸点炭化水素成分からなるSOF分(Soluble Organic Fraction：可溶性有機成分)とを主成分とするPM(Particulate Matter：粒子状物質)が含まれており、これが大気中に放出されると人体や環境に悪影響を与えるおそれがある。このため、ディーゼルエンジンの排気管の途中に、PMを捕集するためのセラミックハニカムフィルタを装着することが従来から行われている。排気ガス中のPMを捕集し排気ガスを浄化するためのセラミックハニカムフィルタの一例を図1及び図2に示す。セラミックハニカムフィルタ10は、多数の流出側封止流路3及び流入側封止流路4を形成する多孔質隔壁2と外周壁1とからなるセラミックハニカム構造体と、流出側封止流路3及び流入側封止流路4の排気ガス流入側端面8及び排気ガス流出側端面9を市松模様に交互に封止する上流側封止部6aと下流側封止部6cとからなる。セラミックハニカムフィルタの前記外周壁1は、金属メッシュ又はセラミックス製のマット等で形成された把持部材(図示せず)で使用中に動かないように把持され、金属製収納容器(図示せず)内に配置されている。

[0003] セラミックハニカムフィルタ10において、排気ガスの浄化は次の通り行われる。排気ガスは図2に点線矢印で示すように、排気ガス流入側端面8に開口している流出側封止流路3から流入する。そして、隔壁2を通過する際に、詳しくは隔壁2の表面及び内部に存在する互いに連通した細孔により形成される連通孔を通過する際に、排気ガス中のPMが捕集される。浄化された排気ガス

は、排気ガス流出側端面9に開口している流入側封止流路4から流出し、大気中に放出される。

[0004] 隔壁2にPMが捕集され続けると、隔壁の表面及び内部の連通孔がPMにより目詰まりしてしまい、排気ガスがセラミックハニカムフィルタを通過する際の圧力損失が上昇する。このため、圧力損失が規定値に達する前にPMを燃焼除去してセラミックハニカムフィルタを再生する必要がある。セラミックハニカムフィルタは、微粒子の高い捕集率、及び低圧力損失を満足する必要があるが、両者は相反する関係にあるため、気孔率、細孔容積、隔壁表面に存在する細孔の大きさ等を制御して両者を満足させる技術が従来から検討されている。

[0005] さらに、近年の排出ガス規制の更なる強化に対応するため、NO_xを浄化するSCR装置及び微粒子を浄化するハニカムフィルタの両方を配置した排出ガス浄化装置の検討が行われており、ハニカムフィルタには従来以上に優れた圧力損失特性が求められている。

[0006] PM中には、粒径50 nm以下の、いわゆるナノ粒子が数多く存在する。これらのナノ粒子は、それより大きな同質量の粒子を吸入した場合に比べて、体内に吸入した場合の呼吸器系への沈着率が高い。またナノ粒子は体積当たりの表面積が相対的に大きいため、粒子表面に毒性を有する化学物質が吸着した場合、より強い毒性を有するPM粒子となるおそれがある。PM中に含まれるナノ粒子は質量的には少ないため、現行のPM質量基準の規制では不十分であり、今後の排出ガス規制として、排出される粒子数量に大きく影響するナノ粒子の排出を抑制するための基準（粒子数基準）が設けられると予測されている。このため、ハニカムフィルタには優れた圧力損失特性に加えて、現行のPM質量基準での捕集率ではなく、PM粒子数、とりわけナノ粒子数基準での捕集率を向上させることが要求される。

[0007] 特表2005-530616号は、端部を閉塞したコーディエライト・ハニカム構造体からなり、細孔径分布から求めた値 $d_{50}/(d_{50}+d_{90})$ が、0.70未満であり、式 $[d_{50}/(d_{50}+d_{90})]/[\% \text{多孔率}/100]$ により定義されるすす付着時透過率因子Sfが、

1. 55未満であり、熱膨張係数(25~800°C)が、 $17 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下である、ディーゼル排気微粒子を捕捉しかつ燃焼させるセラミックフィルタを開示しており、このような細孔構造(細孔径分布及び細孔連結性)を有することにより、炭素ススが付着している状態であっても低い圧力損失を維持することができる」と記載している。

[0008] 特開2002-219319号は、細孔分布を制御したコーディライトを主結晶相とする材料からなり、前記細孔分布が、細孔径10 μm 未満の細孔容積が全細孔容積の15%以下であり、細孔径10~50 μm の細孔容積が全細孔容積の75%以上であり、細孔径50 μm を超える細孔容積が全細孔容積の10%以下である多孔質ハニカムフィルタを開示しており、この多孔質ハニカムフィルタは、前記のような細孔分布を有するため、PM等の捕集効率が高く、かつ細孔の目詰まりによる圧力損失の上昇を防止できると記載している。特開2002-219319号は、このような細孔分布は、コーディライト化原料のシリカ成分の粒径を制御するとともに、カオリンを低濃度化することにより制御できると記載している。

[0009] 特開昭61-129015号は、隔壁の少なくとも導入通路側の表面に、孔径5~40 μm の小孔と、孔径40~100 μm の大孔からなり、小孔の数が大孔の数の5~40倍となるように構成された、隔壁の内部の内部細孔と連通する表面細孔を具備している排出ガス浄化用フィルタを開示しており、この排出ガス浄化用フィルタは、微粒子の捕集効率が使用開始初期からほとんど一定で高い値を示すと記載している。

[0010] 特開2003-40687号は、コージェライトを主成分とし、気孔率が55~65%、平均細孔径が15~30 μm 、隔壁表面に開口した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の35%以上であるハニカムセラミックス構造体を開示しており、このハニカムセラミックス構造体により、低い圧力損失と高い捕集効率を達成できると記載している。

[0011] 特開2002-355511号は、隔壁表面に担持された触媒を有し、隔壁の気孔率が55~80%、隔壁表面に開口した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の20%以

上である、セラミック製のハニカム構造を有する排ガス浄化フィルタを開示しており、この排ガス浄化フィルタは、隔壁に担持された触媒と堆積したPMとの接触面積を増加させることができ、触媒によるPMの酸化反応能力を向上させる効果、及び圧力損失の上昇を抑制する効果を有すると記載している。

[0012] 特開2002-349234号は、触媒が担持され、隔壁表面に開口するオープンポアの合計面積が、隔壁の全表面積に対して30%以上であり、開口径が $30\mu\text{m}$ 以上の大オープンポアの開口面積の合計が、前記オープンポアの全開口面積の50%以上である排ガス浄化フィルタを開示しており、このような構造を有することにより、PMの酸化燃焼効率が大幅に向上するとともに、熱応力による破損を防止できると記載している。

[0013] 特開2003-193820号は、60%以上の気孔率、 $15\mu\text{m}$ 以上の平均細孔径を有し、 n 番目の測定点における細孔径に対する隔壁の累積細孔容積曲線の傾き S_n の最大値が0.7以上 [ただし、 S_n は式： $S_n = -(V_n - V_{n-1}) / (\log(D_n) - \log(D_{n-1}))$ で表され、 D_n は (n) 番目の測定点における細孔径(μm)、 D_{n-1} は $(n-1)$ 番目の測定点における細孔径(μm)、 V_n は (n) 番目の測定点における累積細孔容積(cm^3/g)、及び V_{n-1} は $(n-1)$ 番目の測定点における累積細孔容積(cm^3/g)である。] であるセラミックハニカムフィルタを開示しており、このセラミックハニカムフィルタは、前記のような高い気孔率及び大きな平均細孔径を有していても、熱応力や熱衝撃応力に対して高い耐性を有すると記載している。

[0014] しかしながら、特表2005-530616号、特開2002-219319号、特開昭61-129015号、特開2003-40687号、特開2002-355511号、特開2002-349234号、及び特開2003-193820号に記載された排ガス浄化フィルタのPMの捕集性能は、PMがある程度堆積することにより高くなるものの、使用開始初期のPMが堆積する前の状態（セラミックハニカムフィルタを未使用の状態から使用する時、又は再生処理した後再び使用する時）では必ずしも十分でない。特に排ガス規制の強化に伴い問題視されるようになったナノサイズのPMの捕集効率が不十分であり、有害なナノサイズのPMが捕集されずに排出されるという問題がある。

[0015] 特開2004-360654号は、隔壁の気孔率が55~75%、平均細孔径が $15\sim 40\mu\text{m}$

、隔壁表面に開口した細孔の総面積が隔壁表面の総面積の10～30%、隔壁表面に開口した細孔のうち円相当径が5～20 μm である細孔が300個/ mm^2 以上存在するセラミックハニカムフィルタを開示している。しかしながら、特開2004-360654号に記載のセラミックハニカムフィルタは、PM質量基準での捕集率改善はある程度達成されたものの、使用開始初期のPMが堆積する前の状態では、ナノ粒子を有効に捕集することが困難である。つまり、PM粒子数基準での捕集効率が低く、粒子数基準での規制をクリアできる見込みが低い。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 従って、本発明の目的は、上記従来技術の課題を解消し、セラミックハニカムフィルタの使用開始初期のPMが堆積する前の状態（セラミックハニカムフィルタを未使用の状態から使用する時、又は再生処理した後再び使用する時）であっても、排出される粒子数量に大きく影響するナノ粒子を有効に捕集し、PM粒子数基準での捕集率を改善するとともに、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性の悪化程度を低減したセラミックハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] すなわち、本発明のセラミックハニカム構造体は、多孔質の隔壁で仕切られた多数の流路を有し、
前記隔壁は、
(a) 気孔率が55～80%、
(b) 水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径D50が5～27 μm 、
(c) 表面に開口した細孔の開口面積率が20%以上、
(d) 表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の面積基準でのメジアン開口径d50が10～45 μm 、
(e) 表面に開口した細孔の円相当径が10 μm 以上40 μm 未満の細孔密度が350個/ mm^2 以上、
(f) 細孔分布を水銀圧入法により測定した時の細孔径に対する累積細孔容積を

示す曲線の傾きの最大値が1.6以上、及び

(g) 前記メジアン細孔径D50とメジアン開口径d50との比D50/d50が0.65以下であることを特徴とする。

[0018] 前記隔壁のダルシー透過定数は $0.5 \times 10^{-12} \sim 3 \times 10^{-12} \text{m}^2$ であるのが好ましい。

[0019] 前記セラミックハニカム構造体の20～800℃間の熱膨張係数は $13 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であるのが好ましい。

[0020] 本発明のセラミックハニカムフィルタは、前記セラミックハニカム構造体の前記流路の排気ガス流入側又は排気ガス流出側が交互に目封止してなる。

[0021] セラミックハニカム構造体を製造する本発明の方法は、セラミック原料及び造孔材を含む坯土を所定の成形体に押出成形し、前記成型体を乾燥及び焼成する工程を有し、前記坯土は、前記セラミック原料100質量%に対して2～20質量%の前記造孔材を含有し、前記造孔材のメジアン径が5～70 μm であり、前記造孔材は、表面に無機粉体を有する、中実又は中空の樹脂粒子であることを特徴とする。

[0022] 前記無機粉体が、カオリン、シリカ、タルク、コーディエライト、アルミナ、水酸化アルミ、炭酸カルシウム、及び酸化チタンからなる群から選ばれた少なくとも1種であるのが好ましい。

[0023] 前記無機粉体のメジアン径は0.5～15 μm であるのが好ましい。

[0024] 前記セラミック原料はコーディエライト化原料であり、前記コーディエライト化原料にシリカを15～25%含み、前記シリカのメジアン径は20～30 μm 、真球度は0.5以上であるのが好ましい。

[0025] 前記コーディエライト化原料にメジアン径が1～10 μm であるタルクを含むのが好ましい。

発明の効果

[0026] 本発明のセラミックハニカム構造体からなるフィルタは、使用開始初期のPMが堆積する前の状態（セラミックハニカムフィルタを未使用の状態から使用する時、又は再生処理した後再び使用する時）であっても、排出される粒子数量に大きく影響するナノサイズのPMを有効に捕集することができるので、P

M粒子数基準での捕集率が改善され、かつPMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性が低下しないので、更なる排出ガス規制強化への対応が可能である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]セラミックハニカムフィルタの一例を示す正面図である。

[図2]セラミックハニカムフィルタの一例を示す模式断面図である。

[図3]セラミックハニカム構造体の隔壁表面に開口した細孔の円相当径と累積面積との関係を模式的に示すグラフである。

[図4]水銀圧入法によって測定したセラミックハニカム構造体の隔壁の細孔径と細孔容積との関係(累積細孔容積曲線)を示すグラフである。

[図5]累積細孔容積曲線から求めた傾き S_n を細孔径に対してプロットしたグラフである。

[図6]本発明の実施例7のセラミックハニカム構造体の隔壁の表面を示す電子顕微鏡写真である。

[図7]本発明の実施例7のセラミックハニカム構造体の隔壁の断面を示す電子顕微鏡写真である。

[図8]実施例1で使用した造孔材粒子(造孔材A)を示す電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0028] [1]セラミックハニカム構造体

本発明のセラミックハニカム構造体は、多孔質の隔壁で仕切られた多数の流路を有し、前記隔壁は、(a)気孔率が55~80%、(b)水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径D50が5~27 μm 、(c)表面に開口した細孔の開口面積率が20%以上、(d)表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の面積基準でのメジアン開口径d50が10~45 μm 、(e)表面に開口した細孔の円相当径が10 μm 以上40 μm 未満の細孔密度が350個/ mm^2 以上、(f)細孔分布を水銀圧入法により測定した時の細孔径に対する累積細孔容積を示す曲線の傾きの最大値が1.6以上、及び(g)前記メジアン細孔径D50とメジアン開口径d50との比D50/d50が0.65以下である。

[0029] セラミックハニカム構造体がこのような構成を有することにより、使用開始初期のPMが堆積する前の状態（セラミックハニカムフィルタを未使用の状態から使用する時、又は再生処理した後再び使用する時）においても、排出される粒子数量に大きく影響する微小なPMを有効に捕集することができ、PM粒子数基準での捕集率が改善されるとともに、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性の悪化程度が低減されたセラミックハニカム構造体を得ることができる。

[0030] (a) 隔壁の気孔率

隔壁の気孔率は55～80%である。前記気孔率が55%未満の場合、PMが捕集され蓄積した際の低い圧力損失を維持し難くなり、一方、前記気孔率が80%を超えると、使用開始初期の粒子数基準でのPM捕集率が低下する。前記気孔率は、好ましくは57%～75%、さらに好ましくは57%～70%、最も好ましくは57%～65%である。隔壁の気孔率は後述の水銀圧入法で測定する。

[0031] (b) 水銀圧入法により測定された隔壁の細孔のメジアン径

水銀圧入法により測定された隔壁の細孔のメジアン径（メジアン細孔径D50）は5～27 μm である。前記メジアン細孔径D50が5 μm 未満である場合、使用開始時の初期圧力損失を低く維持することが難しくなる。一方、前記メジアン細孔径D50が27 μm 以上の場合、PM捕集に有効な細孔径5～27 μm の細孔が少なくなり、粒子数基準でのPM捕集率が低下する場合がある。前記メジアン細孔径D50は、好ましくは7～25 μm であり、さらに好ましくは7～20 μm であり、さらに好ましくは7～18 μm である。なお前記メジアン細孔径D50は、水銀圧入法により測定した隔壁の細孔分布から求めたメジアン径である。

[0032] (c) 隔壁表面に開口した細孔の開口面積率

隔壁表面に開口した細孔の開口面積率は20%以上である。ここで、前記開口面積率は、隔壁表面の単位面積あたりに開口する細孔の面積の合計であり、隔壁の表面を撮影した電子顕微鏡写真から、画像解析装置（例えば、Media Cybernetics 社製 Image-Pro Plus ver. 3.0）で各細孔の開口面積の合計を求め、測定視野面積で除算して算出する。

[0033] 前記開口面積率が20%未満である場合、PMが捕集され蓄積した際の低い圧力損失を維持し難くなる。一方、使用開始初期の粒子数基準でのPM捕集率の低下を防止するため、前記開口面積率は40%以下であるのが好ましい。前記開口面積率は、より好ましくは23~38%の範囲である。

[0034] (d) 隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の面積基準でのメジアン径

隔壁表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の面積基準でのメジアン径（メジアン開口径d50）は10~45 μm である。ここで、前記メジアン開口径d50は、図3に示すように、開口した細孔の円相当径（細孔の開口面積と同等の面積を有する円の直径）に対して、隔壁表面に開口した細孔の累積面積（特定の円相当径以下の細孔の開口面積を累積した値）をプロットしたグラフにおいて、全細孔面積の50%に相当する累積面積となる細孔の円相当径である。前記細孔の開口面積及び円相当径は、隔壁の表面を撮影した電子顕微鏡写真を、画像解析装置（例えば、Media Cybernetics 社製 Image-Pro Plus ver. 6.3）で解析することによって求めることができる。

[0035] 前記メジアン開口径d50が10 μm 未満である場合、PMが捕集され蓄積した際に低い圧力損失を維持することができず、一方、前記メジアン開口径d50が45 μm 超である場合、使用開始初期の粒子数基準でのPM捕集率が低下する。前記メジアン開口径d50は、好ましくは15~40 μm 、さらに好ましくは15~35 μm である。

[0036] (e) 隔壁表面に開口した細孔の円相当径が10 μm 以上40 μm 未満の細孔密度

隔壁表面に開口した細孔の円相当径が10 μm 以上40 μm 未満の細孔密度は350個/ mm^2 以上である。ここで、隔壁表面に開口した細孔の円相当径が10 μm 以上40 μm 未満の細孔密度とは、隔壁表面に開口した全細孔数に対する、円相当径が10 μm 以上40 μm 未満の細孔数の割合である。

[0037] 前記細孔密度が350個/ mm^2 未満である場合、使用開始初期の粒子数基準でのPM捕集率が低下し、さらにPMが蓄積した際にもPM捕集率が向上しない。前記細孔密度は、好ましくは400個/ mm^2 以上である。また前記細孔密度は900個/ mm^2 以

下であるのが好ましい。

[0038] (f) 隔壁の累積細孔容積曲線の傾きの最大値

隔壁の細孔分布を水銀圧入法により測定した時の細孔径(対数値)に対する累積細孔容積を示す曲線(累積細孔容積曲線)の傾きの最大値は1.6以上である。ここで累積細孔容積曲線とは、細孔径(μm)の対数値に対して累積細孔容積(cm^3/g)をプロットしたものである。前記傾きの最大値が1.6未満である場合、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性が低下する。前記傾きの最大値は、好ましくは1.8以上である。 S_n の最大値が1.6以上であれば、細孔径分布が非常にシャープとなり、使用開始初期の粒子数基準でのPM捕集率が改善されるとともに、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性が改良されたセラミックハニカム構造体を得ることができる。

[0039] 前記傾きは、水銀圧入法により隔壁の細孔径に対する累積細孔容積を測定することによって求めることができる。水銀圧入法による累積細孔容積の測定は、例えばMicromeritics社製のオートポアIII 9410 を使用して測定することができる。測定は、セラミックハニカム構造体から切り出した試験片を測定セル内に収納し、セル内を減圧した後、水銀を導入して加圧したときに、試験片内に存在する細孔中に押し込まれた水銀の体積を求めることにより行う。この時加圧力が大きくなればなるほど、より微細な細孔にまで水銀が浸入するので、加圧力と細孔中に押し込まれた水銀の体積との関係から、細孔径と累積細孔容積(最大の細孔径から特定の細孔径までの細孔容積を累積した値)の関係を求めることができる。ここで、水銀の浸入は細孔径の大きいものから小さいものへと順次行われる。

[0040] 水銀圧入法により求めた細孔径と累積細孔容積との関係を示す曲線において、測定開始から、 $(n-1)$ 番目の測定点における細孔径 D_{n-1} (μm)及び累積細孔容積 V_{n-1} (cm^3/g)と、 (n) 番目の測定点における細孔径 D_n (μm)及び累積細孔容積 V_n (cm^3/g)とから、式：

$$S_n = -(V_n - V_{n-1}) / (\log(D_n) - \log(D_{n-1}))$$

により (n) 番目の測定点における累積細孔容積曲線の傾き S_n を求めることがで

きる。前記細孔径に対する累積細孔容積を示す曲線の傾きの最大値は、前記傾き S_n の最大値を用いるのが好ましい。ここで、水銀圧入法における各測定点の刻み幅は、できるだけ細かい方が好ましい。特に細孔径の変動幅が狭い試料に対してはできるだけ細かい刻み幅で測定するのが好ましい。

[0041] 前記傾き S_n の測定例を図5に示す。図5に示すグラフは、図4に示す水銀圧入法で測定された累積細孔容積曲線から以下のようにして求めることができる。例えば、図5中の点aは、図4に示す累積細孔容積曲線での測定開始から5番目と6番目の測定点における細孔径 D_5 と D_6 及び累積細孔容積 V_5 と V_6 から求めた傾き $S_6 = -(V_6 - V_5) / (\log D_6 - \log D_5)$ であり、点bは6番目と7番目の測定点における細孔径 D_6 と D_7 及び累積細孔容積 V_6 と V_7 から求めた傾き $S_7 = -(V_7 - V_6) / (\log D_7 - \log D_6)$ である。

[0042] 気孔率は、最大加圧時に細孔中に押し込まれた水銀の体積と、試験片の見かけの体積とから求めることができる。メジアン細孔径は、細孔径と累積細孔容積との関係を示す曲線において、全細孔容積の1/2に相当する細孔容積での細孔径(μm)である。

[0043] (g) メジアン細孔径D50とメジアン開口径d50との比D50/d50

前記メジアン細孔径D50と前記メジアン開口径d50との比D50/d50は0.65以下である。隔壁内部のメジアン細孔径D50を、隔壁表面に開口した細孔のメジアン開口径d50よりも小さくする、特に前記D50/d50を0.65以下にすることにより、使用開始初期において、粒子数量に大きく影響する微小なPMが、隔壁表面に開口する細孔よりも小さい隔壁内部の細孔により有効に捕集されるようになる。前記D50/d50が0.65を超える場合、隔壁内部のメジアン細孔径d50が、表面に開口した細孔のメジアン開口径D50に近づくので、使用開始初期において、粒子数量に大きく影響する微小なPMの、表面に開口した細孔と同等の大きさである隔壁内部の細孔への捕集効率が低下する。前記D50/d50は、好ましくは0.60以下、さらに好ましくは0.55以下である。また使用開始初期での圧力損失の上昇を防止するためには、D50/d50は0.1以上であるのが好ましい。

[0044] (h) 細孔径 $10\mu\text{m}$ 以下の細孔の容積

水銀圧入法により測定された隔壁の細孔分布において、細孔径 $10\mu\text{m}$ 以下の細孔の容積の合計は、圧力損失特性を向上させるために、全細孔容積の5~70%であるのが好ましく、8~60%であるのがさらに好ましく、10~50%であるのが最も好ましい。

[0045] (i) ダルシー透過定数

セラミックハニカム構造体の隔壁のダルシー透過定数は $0.5 \times 10^{-12} \sim 3 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ であるのが好ましい。ダルシー透過定数が前記の範囲にあることで、使用開始時の初期圧力損失を低く維持でき、使用開始初期の粒子数基準でのPM捕集率が改善されるとともに、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性が改良される。ダルシー透過定数が $0.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 未満である場合、使用開始時の圧力損失を低く維持することが難しくなる。一方、ダルシー透過定数が $3 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ を超える場合、PM捕集性能が低下する場合がある。ダルシー透過定数は、好ましくは $0.8 \times 10^{-12} \sim 2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ である。

[0046] (j) 熱膨張係数

セラミックハニカム構造体は、 $20 \sim 800^\circ\text{C}$ 間の熱膨張係数が $13 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であるのが好ましい。このような熱膨張係数を有するセラミックハニカム構造体は、高い耐熱衝撃性を有するので、ディーゼル機関の排出ガス中に含まれる微粒子を除去するためのセラミックハニカムフィルタとして、十分に実用に耐えることができる。前記熱膨張係数は、好ましくは $3 \times 10^{-7} \sim 11 \times 10^{-7}$ である。

[0047] (k) 隔壁構造

セラミックハニカム構造体は、平均隔壁厚さが $9 \sim 15 \text{ mil}$ ($0.229 \sim 0.381 \text{ mm}$)、平均セル密度が $150 \sim 300 \text{ cpsi}$ ($23.3 \sim 46.5 \text{ セル}/\text{cm}^2$)であるのが好ましい。このような隔壁構造を有することで、使用開始時において圧力損失を低く維持でき、粒子数基準でのPM捕集率を改善することができるとともに、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性が改良される。平均隔壁厚さが 9 mil 未満の場合、隔壁の強度が低下し、一方 15 mil を超える場合、低い圧力損失を維持

することが難しくなる。平均セル密度が150c psi未満の場合、隔壁の強度が低下し、一方、300 cpsiを超える場合、低い圧力損失を維持することが難しくなる。

[0048] (I) 隔壁の材質

隔壁の材質としては、セラミックハニカム構造体の用途がディーゼルエンジンから排出される排気ガスを浄化するためのフィルタであることから、耐熱性を有するセラミックス、すなわちアルミナ、ムライト、コーディエライト、炭化珪素、窒化珪素、ジルコニア、チタン酸アルミニウム、リチウムアルミニウムシリケート等を主結晶とするセラミックスであるのが好ましい。中でも耐熱衝撃性に優れる低熱膨張のコーディエライト又はチタン酸アルミニウムを主結晶とするものが好ましい。主結晶相がコーディエライトである場合、スピネル、ムライト、サフィリン等の他の結晶相を含有しても良く、さらにガラス成分を含有しても良い。主結晶相がチタン酸アルミニウムである場合、チタン酸アルミニウム結晶相中にMg、Si等の元素が固溶していても良く、ムライト等の他の結晶相を含有していても良く、また粒界相としてガラス成分を含有していても良い。

[0049] [2] セラミックハニカムフィルタ

本発明のセラミックハニカムフィルタは、本発明のセラミックハニカム構造体の流路の排気ガス流入側又は排気ガス流出側を交互に目封止してなる。本発明のセラミックハニカム構造体を使用することで、使用開始時においては、低い圧力損失を維持できるとともに粒子数基準でのPM捕集率を改善することができ、さらにPMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性が改良されたセラミックハニカムフィルタとすることができる。ここで、流路に形成される目封止は、必ずしも流路の排気ガス流入側又は排気ガス流出側の端面部に形成する必要はなく、流入側端面又は流出側端面から流路内部に入った位置に形成してもよい。

[0050] [3] セラミックハニカム構造体の製造方法

本発明のセラミックハニカム構造体を製造する方法は、セラミック原料及

び造孔材を含む坯土を所定の成形体に押出成形し、前記成型体を乾燥及び焼成する工程を有し、前記坯土は、前記セラミック原料100質量%に対して2～20質量%の前記造孔材を含有し、前記造孔材のメジアン径が5～70 μm であり、前記造孔材は、表面に無機粉体を有する、中実又は中空の樹脂粒子である。

[0051] このような方法により、気孔率が55～80%、水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径D50が5～27 μm 、表面に開口した細孔の開口面積率が20%以上、表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の面積基準でのメジアン開口径d50が10～45 μm 、表面に開口した細孔の円相当径が10 μm 以上40 μm 未満の細孔密度が350個/ mm^2 以上、水銀圧入法により細孔を測定した時の細孔径に対する累積細孔容積を示す曲線の傾きの最大値が1.6以上、及び前記メジアン細孔径D50とメジアン開口径d50との比D50/d50が0.65以下である多孔質の隔壁で仕切られた多数の流路を有する本発明のセラミックハニカム構造体を得ることができる。

[0052] セラミックスに形成される細孔は、セラミック原料が焼成されて形成されるものと、造孔材が燃焼されて形成されるものがある。そのうち、造孔材により形成される細孔が大部分を占めることから、造孔材のメジアン径及び粒度分布を調節することにより、セラミックスが焼成された際に形成される細孔を制御することができる。

[0053] 本発明の製造方法においては、前記造孔材として樹脂粒子（中実又は中空）の表面に無機粉体を有するものを使用することにより、セラミック原料及び造孔材を含む成形体を焼成した時に、樹脂粒子が燃焼して空隙となるとともに、セラミック原料及び樹脂粒子表面の無機粉体が焼成して細孔が形成される。このとき、前記樹脂粒子表面の無機粉体が焼成して形成される細孔が、セラミック原料が焼成して生じる細孔と樹脂粒子によって形成される細孔とを連通させ、隔壁表面から内部にかけての細孔の連通性が改良されるとともに、水銀圧入法で測定された隔壁の細孔径と隔壁表面に開口した細孔とを上記の範囲とすることができる。

[0054] このように、セラミック原料が焼成して生じる細孔と造孔材から形成され

る細孔とを連通性良く所定の細孔径範囲に形成することにより、使用開始初期の粒子数基準でのPM捕集率が改善されるとともに、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性が改良された本発明のセラミックハニカム構造体を得ることができる。

[0055] (1) 造孔材

(a) 構造

本発明で使用する造孔材は、中実の樹脂粒子又は中空の樹脂粒子からなり、無機粉体を含有する。前記無機粉体は、前記中実又は中空の樹脂粒子の表面に付着させるのが好ましい。前記無機粉体が表面に付着した樹脂粒子からなる造孔材は、水分を含んだ前記樹脂粒子に無機粉体を接触させることによって作製することができる。

[0056] 前記造孔材の添加量は、セラミック原料100質量%に対して2～20質量%である。前記造孔材の添加量がこの範囲を外れると、前記細孔構造を有する隔壁が得られ難くなる。前記造孔材の添加量が2質量%未満である場合、造孔材により形成される細孔の量が少なくなるので、PMが捕集され蓄積した際の低い圧力損失を維持できなくなる。造孔材の添加量が20質量%を超えると、使用開始初期の粒子数基準でのPM捕集率が低下する。前記造孔材の添加量は、好ましくは3～18質量%であり、さらに好ましくは4～15質量%である。

[0057] 前記造孔材粒子（無機粉体を含む）のメジアン径は5～70 μm である。前記メジアン径が5 μm 未満の場合、使用開始初期の粒子数基準でのPM捕集率が低下し、PMが捕集され蓄積した際の低い圧力損失が維持できない。前記メジアン径が70 μm を超えると、形成される細孔が粗大になるので、使用開始初期のPM捕集率を低下する。前記造孔材粒子のメジアン径は、好ましくは8～50 μm であり、さらに好ましくは10～35 μm である。

[0058] 前記造孔材粒子は、その粒子径と累積体積（特定の粒子径以下の粒子体積を累積した値）との関係を示す曲線において、90%の累積体積に相当する粒子径 d_{90} がメジアン径の1.5～2.5倍、及び10%の累積体積に相当する粒子径 d_{10} がメジアン径の0.2～0.8倍であるのが好ましい。前記造孔材粒子がこのような粒

径分布を有する場合に、前記細孔構造を有する隔壁が得られ易くなる。造孔材の粒子径は、日機装(株)製マイクロトラック粒度分布測定装置(MT3000)を用いて測定することができる。

- [0059] 前記造孔材粒子の真球度は、0.5以上であるのが好ましい。前記造孔材粒子の真球度が0.5未満である場合、隔壁表面に開口した細孔の円形度が大きくなり、使用開始初期のPM捕集効率を低下させる粗大細孔が多くなるとともに、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性を悪化させる微小細孔が多くなる。前記造孔材粒子の真球度は、好ましくは0.7以上であり、さらに好ましくは0.8以上である。なお、造孔材粒子の真球度は、造孔材粒子の投影面積を、造孔材粒子の重心を通り粒子外周の2点を結ぶ直線の最大値を直径とする円の面積で割った値であり、電子顕微鏡写真から画像解析装置で求めることができる。

[0060] (b) 樹脂粒子

前記樹脂粒子は中実又は中空のものを使用することができる。中空の樹脂粒子としては発泡させた樹脂粒子（多孔体樹脂粒子）が好ましい。造孔材粒子としてどちらを使用しても良いが、特に外形200 mm以上の大型のセラミックハニカム構造体を製造する場合は、燃焼による発熱量が少ない中空樹脂粒子を使用した方が、成形体を焼成する過程での焼成割れが発生し難くなるため好ましい。造孔材粒子として用いる樹脂としては、(ポリ)メタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリルエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、メチルメタクリレート・アクリロニトリル共重合体等が好適である。中空の樹脂粒子は、外殻厚さが0.1~3 μm であるのが好ましく、炭化水素等のガスを内包させているのが好ましい。

[0061] (c) 無機粉体

前記無機粉体は、カオリン、シリカ、タルク、コーディエライト、アルミナ、水酸化アルミ、炭酸カルシウム、酸化チタンからなる群から選ばれた少なくとも1種類であるのが好ましい。中でも、セラミック原料としてコーディ

エライト化原料を使用する場合、無機粉体としてはカオリン、シリカ、タルク、コーディエライト、アルミナ及び水酸化アルミが好ましく、タルクが最も好ましい。

[0062] セラミック原料及び前記無機粉体が焼成された際に連通性良く細孔が形成されるために、前記無機粉体のメジアン径は $0.5\sim 15\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.6\sim 12\mu\text{m}$ であるのがさらに好ましい。前記無機粉体の粒子径は、日機装(株)製マイクロトラック粒度分布測定装置(MT3000)を用いて測定することができる。なお樹脂粒子に付着させる前の前記無機粉体を得られない場合は、造孔材から超音波等で無機粉体を剥離させて測定する。

[0063] 前記無機粉体のメジアン径 d は、前記中実又は中空の樹脂粒子のメジアン径 D に対して、 d/D が 0.5 以下となるように選択するのが好ましい。前記 d/D をこのような範囲にすることにより、前記無機粉体が前記樹脂粒子の表面に良好に付着させることができる。前記 d/D が 0.5 を超えるように無機粉体を選択すると、前記無機粉体が前記樹脂粒子の表面に付着しにくくなるので、セラミック原料が焼成して生じる細孔と樹脂粒子から形成される細孔とを連通させる前記無機粉体の効果が減少し、隔壁表面から内部にかけての細孔の連通性が悪くなる。前記 d/D は、好ましくは $0.01\sim 0.45$ である。

[0064] 前記造孔材粒子は、樹脂粒子と無機粉体との体積比(樹脂粒子/無機粉体)が $0.1\sim 200$ であるのが好ましい。樹脂粒子と無機粉体との体積比をこの範囲とすることで、セラミック原料が焼成して生じる細孔と造孔材から形成される細孔とを連通性良く、所定の細孔径範囲に形成することに貢献する。前記体積比は、好ましくは $0.5\sim 150$ である。

[0065] (2)セラミック原料

前記セラミック原料はコーディエライト化原料であるのが好ましい。コーディエライト化原料は、主結晶がコーディエライト(主成分の化学組成が $42\sim 56$ 質量%の SiO_2 、 $30\sim 45$ 質量%の Al_2O_3 及び $12\sim 16$ 質量%の MgO)となるように、シリカ源成分、アルミナ源成分及びマグネシア源成分を有する各原料粉末を配合したものである。コーディエライトを主結晶とするセラミックスに形成さ

れる細孔は、コーディエライト化原料のシリカ及びタルクが焼成されて生じる細孔と、造孔材が燃焼されて生じる細孔によるものである。中でもシリカと造孔材は、形成される細孔の大部分を占めることから、それらの粒径及び粒度分布を調節することにより、コーディエライト質セラミックスが焼成された際に生じる細孔を制御することができる。

[0066] (a) シリカ

シリカは、他の原料に比べて高温まで安定に存在し、1300℃以上で熔融拡散し、細孔を形成することが知られている。このため、15～25質量%のシリカを含有すると、所望の量の細孔が得られる。25質量%を超えてシリカを含有させると、主結晶をコーディエライトに維持するために、他のシリカ源成分であるカオリン及び／又はタルクを低減させなければならず、その結果、カオリンによって得られる低熱膨張化の効果（押出し成形時にカオリンが配向されることで得られる効果）が低減し耐熱衝撃性が低下する。一方、15質量%未満の場合、隔壁表面に開口した細孔の数が少なくなるので、PMが捕集され蓄積した際の低い圧力損失が得られなくなる場合がある。シリカの含有量は、好ましくは17～23質量%である。なお、無機粉体としてシリカを含有させた造孔材を用する場合、前記造孔材中のシリカ配合量を勘案して、コーディエライト化原料に含まれるシリカの配合量を適宜変更する。

[0067] シリカのメジアン径は、本発明のセラミックハニカム構造体の隔壁構造を形成するためには20～30 μm であるのが好ましい。このようなメジアン径を有するシリカ粒子を前記造孔材と組合せにて使用することにより、非常にシャープな細孔分布が得られる。シリカのメジアン径が20 μm 未満の場合、隔壁表面に開口した細孔のうち、PMが捕集され蓄積した際に圧力損失を上昇させる原因となる微小細孔の割合が多くなる。一方、30 μm を超える場合、使用開始初期のPM捕集効率を低下させる粗大細孔が多くなる。シリカのメジアン径は、好ましくは22～28 μm である。

[0068] 粒子径10 μm 以下のシリカ粒子は5質量%以下、粒子径100 μm 以上のシリカ粒子は5質量%以下であるのが好ましい。このような粒径分布を有することによ

り、前記造孔材と組合せて使用した場合、よりシャープな細孔分布が得られる。粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子が5質量%を超える場合、隔壁表面に開口した細孔のうち、PMが捕集され蓄積した際に圧力損失を上昇させる微小細孔の割合が多くなる。粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子の割合は、好ましくは3質量%以下である。粒子径 $100\mu\text{m}$ 以上のシリカ粒子が5質量%を超える場合、使用開始初期のPM捕集率を低下させる粗大細孔が多くなる。粒子径 $100\mu\text{m}$ 以上のシリカ粒子の割合は、好ましくは3質量%以下である。

[0069] 前記シリカ粒子の真球度は、0.5以上であるのが好ましい。シリカ粒子の真球度が、0.5未満である場合、隔壁表面に開口した細孔の円形度が大きくなり、使用開始初期のPM捕集率を低下させる粗大細孔が多くなるとともに、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失を上昇させる微小細孔が多くなる。シリカ粒子の真球度は、好ましくは0.6以上であり、さらに好ましくは0.7以上である。シリカ粒子の真球度は、シリカ粒子の投影面積を、シリカ粒子の重心を通り粒子外周の2点を結ぶ直線の最大値を直径とする円の面積で割った値であり、電子顕微鏡写真から画像解析装置で求めることができる。

[0070] 前記シリカ粒子は結晶質のもの、又は非晶質のものをを用いることができるが、粒度分布を調整する観点から非晶質のものが好ましい。非晶質シリカは高純度の天然珪石を高温熔融して製造したインゴットを粉砕して得ることができる。シリカ粒子は不純物として Na_2O 、 K_2O 、 CaO を含有しても良いが、熱膨張係数が大きくなるのを防止するため、前記不純物の含有量は合計で0.1%以下であるのが好ましい。

[0071] 真球度の高いシリカ粒子は、高純度の天然珪石を微粉砕し高温火炎の中に溶射することにより得られる。高温火炎の中への溶射によりシリカ粒子の熔融と球状化とを同時に行い、真球度の高い非晶質シリカを得ることができる。さらに、この球状シリカ粒子の粒度を分級等の方法により調整するのが好ましい。

[0072] (b) カオリン

コーディエライト化原料に用いるシリカ原料としては、前記シリカ粉末に

加えて、カオリン粉末を配合することができる。カオリン粉末は1~15質量%含有するのが好ましい。カオリン粉末を15質量%を超えて含有すると、セラミックハニカム構造体の細孔径 $2\mu\text{m}$ 未満の細孔を10容積%以下に調整することが困難になる場合があり、1質量%未満の場合は、セラミックハニカム構造体の熱膨張係数が大きくなる。カオリン粉末の含有量は、さらに好ましくは4~8質量%である。

[0073] カオリン粒子は、そのc軸が押出し成形されるハニカム構造体の長手方向と直交するように配向すれば、コーディエライト結晶のc軸がハニカム構造体の長手方向と平行となり、ハニカム構造体の熱膨張係数を小さくすることができる。カオリン粒子の配向には、その形状が大きく影響する。カオリン粒子の形状を定量的に示す指数である、カオリン粒子のへき開指数は0.80以上であるのが好ましく、0.85以上であるのがさらに好ましい。カオリン粒子のへき開指数は、プレス成形したカオリン粒子をX線回折測定し、得られた(200)面、(020)面及び(002)面の各ピーク強度 $I_{(200)}$ 、 $I_{(020)}$ 及び $I_{(002)}$ から、次式：

$$\text{へき開指数} = I_{(002)} / [I_{(200)} + I_{(020)} + I_{(002)}]$$

により求めることができる。へき開係数が大きいほどカオリン粒子の配向が良好であると言える。

[0074] (c) タルク

コーディエライト化原料には、メジアン径が1~15 μm であるタルクを含むのが好ましい。隔壁には、コーディエライト化原料中のシリカ及びタルクが焼成されて生じる細孔と、造孔材が燃焼されて生じる細孔とを有しているが、シリカと造孔材とにより形成された細孔間に、シリカ及び造孔材のメジアン径よりも小さいメジアン径1~15 μm のタルク粒子が細孔を形成することで、前記造孔材とシリカとにより形成された細孔がタルク粒子の細孔で連通され、隔壁内の細孔の連通性が向上する。タルクのメジアン径が1 μm 未満の場合、細孔の連通性が低くなり、PMが捕集され蓄積した際の圧力損失特性が低下する。一方、タルクのメジアン径が15 μm を超える場合、使用開始初期のPM捕集率を低下させる粗大細孔が多くなる。タルクのメジアン径は、好ましく

は2~12 μm であり、さらに好ましくは3~10 μm である。

[0075] タルクの粒子径と累積体積(特定の粒子径以下の粒子体積を累積した値)との関係を示す曲線において、全体積の90%に相当する累積体積での粒子径d90が40 μm 以下であるのが好ましい。前記粒子径d90が40 μm を超える場合、使用開始初期のPM捕集率を低下させる粗大細孔が多くなる。前記粒子径は、好ましくは35 μm 以下であり、さらに好ましくは30 μm 以下である。

[0076] タルクは結晶相の主成分がコーディエライトであるセラミックハニカム構造体の熱膨張係数を低減する観点から、板状粒子であるのが好ましい。タルク粒子の平板度を示す形態係数は、0.50以上であるのが好ましく、0.60以上であるのがより好ましく、0.70以上であるのが最も好ましい。前記形態係数は、米国特許第5,141,686号に記載されているように、板状のタルク粒子をX線回折測定し、得られた(004)面の回折強度 I_x 、及び(020)面の回折強度 I_y から次式：

$$\text{形態係数} = I_x / (I_x + 2I_y)$$

により求めることができる。形態係数が大きいほどタルク粒子の平板度が高い。

[0077] タルクは、不純物として Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等を含むしても良い。 Fe_2O_3 の含有率は、所望の粒度分布を得るために、マグネシア源原料中、0.5~2.5質量%であるのが好ましく、 Na_2O 、 K_2O 及び CaO の含有率は、熱膨張係数を低くするという観点から、合計で0.5質量%以下であるのが好ましい。

[0078] コーディエライト化原料に配合するタルクの添加量は、主結晶がコーディエライトとなるように40~43質量%であるのが好ましい。ただし無機粉体としてタルクを用いた樹脂粒子又は中空樹脂粒子からなる造孔材を使用する場合、前記造孔材に含まれるタルク分を勘案して、コーディエライト化原料に添加するタルクの配合量を適宜調節する。

[0079] (d) アルミナ

アルミナ原料としては、不純物が少ないという点で酸化アルミニウム及び／又は水酸化アルミニウムが好ましい。酸化アルミニウム及び水酸化アルミ

ニウム中の不純物である Na_2O 、 K_2O 及び CaO の含有量の合計は、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.3質量%以下、最も好ましくは0.1質量%以下である。水酸化アルミニウムを用いる場合のコーディエライト化原料中の水酸化アルミニウムの含有量は、好ましくは6~42質量%である。酸化アルミニウムを用いる場合のコーディエライト化原料中の酸化アルミニウムの含有量は、好ましくは35質量%以下である。

[0080] (3) 製造方法

セラミックハニカム構造体は、セラミック原料及び造孔材に、バインダー、必要に応じて分散剤、界面活性剤等の添加剤を加えて乾式で混合した後、水を加えて混練し、得られた可塑性の坯土を、公知のハニカム構造体成形用の金型から公知の押出成形法により押出してハニカム構造の成形体を形成し、この成形体を乾燥した後、必要に応じて端面及び外周等の加工を施し、焼成することによって製造する。

[0081] 焼成は、連続炉又はバッチ炉を用いて、昇温及び冷却の速度を調整しながら行う。セラミック原料がコーディエライト化原料である場合、1350~1450℃で1~50時間保持し、コーディエライト主結晶が十分生成した後、室温まで冷却する。前記昇温速度は、特に外径150 mm以上、及び全長150 mm以上の大型のセラミックハニカム構造体を製造する場合、焼成過程で成形体に亀裂が発生しないよう、バインダーが分解する温度範囲（例えば150~350℃）では0.2~10℃/hr、コーディエライト化反応が進行する温度域（例えば1150~1400℃）では5~20℃/hrであるのが好ましい。冷却は、特に1400~1300℃の範囲では20~40℃/hの速度で行うのが好ましい。

[0082] 得られたハニカム構造体は、公知の方法で所望の流路の端部を目封止することによりセラミックハニカムフィルタとすることができる。なお、この目封止部は、焼成前に形成してもよい。

[0083] 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0084] 実施例1~24及び比較例1~6

表1~表4に示す粒子形状（粒径、粒度分布等）及び不純物を有するシリカ

粉末、カオリン粉末、タルク粉末、アルミナ粉末及び水酸化アルミニウム粉末を表6に示す添加量で配合して、化学組成が50質量%の SiO_2 、36質量%の Al_2O_3 及び14質量%の MgO となるコーディエライト化原料粉末を得た。なお、表6に記載の各セラミックス原料の添加量は、セラミックス原料の合計量（造孔材に含まれるタルク又はシリカを含む）が100質量部となるように規格化した数値である。このコーディエライト化原料粉末に対し、表5に示す粒子形状の造孔材を表6に示す量で添加し、メチルセルロースを添加した後、水を加えて混練し、可塑性のコーディエライト化原料からなるセラミック坯土を作製した。なお造孔材G以外の造孔材は、ブタンガスを内包気体とする中空の樹脂粒子を使用した。実施例1で使用した造孔材Aの電子顕微鏡写真を図8に示す。

[0085] シリカ粉末、カオリン粉末、タルク粉末、アルミナ粉末、水酸化アルミニウム粉末及び造孔材の粒径及び粒度分布は日機装(株)製マイクロトラック粒度分布測定装置(MT3000)を用いて測定し、粒度分布から粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下の割合、 $100\mu\text{m}$ 以上の割合、 d_{90} 、 d_{10} 等を求めた。シリカ粒子の真球度は、電子顕微鏡により撮影した粒子の画像から画像解析装置で求めた、投影面積 A_1 、及び重心を通り粒子外周の2点を結ぶ直線の最大値を直径とする円の面積 A_2 から、式： A_1/A_2 で算出した値であり、20個の粒子についての平均値で表した。

[0086] 得られた坯土を押出して、隔壁厚さ13 mil (0.33 mm) 及びセル密度255 cps i (39.5セル/ cm^2) のハニカム構造の成形体を作製し、乾燥後、周縁部を除去加工し、焼成炉にて200時間のスケジュール（室温～ 150°C は $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 、 $150\sim 350^\circ\text{C}$ は $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 、 $350\sim 1150^\circ\text{C}$ は $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 及び $1150\sim 1400^\circ\text{C}$ は $15^\circ\text{C}/\text{hr}$ の平均速度で昇温、最高温度 1410°C で24hr保持、並びに $1400\sim 1300^\circ\text{C}$ は $30^\circ\text{C}/\text{hr}$ 、及び $1300\sim 100^\circ\text{C}$ は $80^\circ\text{C}/\text{hr}$ の平均速度で冷却）で焼成した。焼成したセラミックハニカム体の外周に、非晶質シリカとコロイダルシリカとからなる外皮材をコーティングして乾燥させ、外径266.7 mm及び全長304.8 mmの実施例1～24及び比較例1～6のセラミックハニカム構造体を得た。実施例7のセラミックハニカム構造体の隔壁の表面及び断面を電子顕微鏡で観察した結果をそれぞれ図6及び図7に示す。

[0087] これらのセラミックハニカム構造体の流路端部に、交互に目封止されるように、コーディエライト化原料からなる目封止材スラリーを充填した後、目封止材スラリーの乾燥及び焼成を行い、実施例及び比較例の各コーディエライト質セラミックハニカムフィルタを作製した。焼成後の目封止材の長さは7～10 mmの範囲であった。各セラミックハニカムフィルタは、それぞれ同じものを2個ずつ作製した。

[0088] 実施例25

チタン酸アルミニウム組成となるように、セラミックス原料粉末として、32.0質量部のチタニア粉末(メジアン径 $1.6\mu\text{m}$)、56.1質量部のアルミナ粉末(メジアン径 $5\mu\text{m}$)、3.0質量部のシリカ粉末(メジアン径 $20\mu\text{m}$)、3.0質量部のマグネシア粉末(メジアン径 $2\mu\text{m}$)、成形助剤及び7.0質量部の造孔材(酸化チタンコート中空樹脂粒子、メジアン径 $20\mu\text{m}$ 、真球度0.92)を混合、混練、及び押出して、外径50 mm、長さ90 mm、隔壁厚さ10 mil (0.25 mm) 及びセル密度300 cpsi (46.5セル/ cm^2) のハニカム構造の成形体を得た。前記成形体を乾燥後、周縁部を除去加工し、室温～150℃は50℃/h、150～300℃は10℃/h、300～1000℃は50℃/h、1000℃以上では30℃/hの昇温速度で昇温し、最高温度1600℃で10時間保持し、1600℃～室温まで70℃/hの速度で冷却して焼成した。焼成したセラミックハニカム体の外周に、非晶質シリカとコロイダルシリカからなる外皮材をコーティングして乾燥させ、外径150 mm、全長200 mmのセラミックハニカム構造体を得た。

[0089] このセラミックハニカム構造体の流路端部に、交互に目封止されるように、チタン酸アルミニウム化原料からなる目封止材スラリーを充填した後、目封止材スラリーの乾燥及び焼成を行い、チタン酸アルミニウム質セラミックハニカムフィルタを作製した。焼成後の目封止材の長さは7～10 mmの範囲であった。このセラミックハニカムフィルタは、同じものを2個作製した。

[0090] 得られた実施例1～25及び比較例1～6のセラミックハニカムフィルタの1個を用いて、隔壁表面に開口した細孔の画像解析、水銀圧入法による測定、及びダルシーの透過定数の測定を行った。以下にそれらの方法を記載し、結果

を表7に示す。

- [0091] 隔壁表面に開口した細孔の開口面積率は、ハニカムフィルタから切り出した隔壁の表面の電子顕微鏡写真を画像解析装置(Media Cybernetics 社製 Image-Pro Plus ver. 6.3)で処理(強調フィルタ: LoPass(ローパス)、オプション: 3×3 、パス(回数): 2、及び強さ: 8の条件でフィルタ処理)及び解析し、測定視野の面積に対する各細孔の開口面積の合計の割合(%)として求めた。
- [0092] 隔壁表面に開口した細孔のメジアン開口径 d_{50} は、隔壁表面に開口した細孔の円相当径(前記画像解析により求めた隔壁表面に開口した細孔の面積 S から、式: $2 \times (S/\pi)^{1/2}$ で算出)を算出し、隔壁表面に開口した細孔の累積面積(特定の円相当径以下の細孔の開口面積を累積した値)を円相当径に対してプロットしたグラフ(図3を参照)から、全細孔面積の50%に相当する累積面積となる細孔の円相当径として算出した。
- [0093] 隔壁表面に開口した細孔の円相当径が $10 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 未満の細孔密度は、隔壁表面の単位面積あたりに開口する細孔のうち、円相当径が $10 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 未満の細孔の数として算出した。
- [0094] 全細孔容積、気孔率、メジアン細孔径 D_{50} 、累積細孔容積曲線の傾き S_n 、及び $10 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積は水銀圧入法により求めた。
- [0095] 水銀圧入法による測定は、セラミックハニカムフィルタから切り出した試験片($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)を、Micromeritics社製オートポアIIIの測定セル内に収納し、セル内を減圧した後、水銀を導入して加圧し、加圧時の圧力と試験片内に存在する細孔中に押し込まれた水銀の体積との関係を求めることにより行った。前記圧力と体積との関係から細孔径と累積細孔容積との関係を求めた。水銀を導入する圧力は 0.5 psi ($0.35 \times 10^{-3} \text{ kg/mm}^2$)とし、圧力から細孔径を算出する際の常数は、接触角 $=130^\circ$ 及び表面張力 $=484 \text{ dyne/cm}$ の値を使用した。
- [0096] 気孔率は、全細孔容積の測定値から、コーゼライトの真比重を 2.52 g/cm^3 として、計算によって求めた。

- [0097] 累積細孔容積曲線の傾き S_n 及び $10\mu\text{m}$ 以上の細孔容積は、細孔径に対する累積細孔容積を示す曲線から求めた。ここで、前記 S_n [(n)番目の測定点における累積細孔容積曲線の傾き]は、測定開始から、($n-1$)番目の測定点における細孔径 $D_{n-1}(\mu\text{m})$ 及び累積細孔容積 $V_{n-1}(\text{cm}^3/\text{g})$ と、(n)番目の測定点における細孔径 $D_n(\mu\text{m})$ 及び累積細孔容積 $V_n(\text{cm}^3/\text{g})$ とから、式： $S_n = -(V_n - V_{n-1}) / (\log(D_n) - \log(D_{n-1}))$ により求めることができる。各測定点における前記 S_n の値から、その最大値を求めた。
- [0098] ダルシーの透過定数は、Perm Automated Porometer(登録商標)6.0版(ポラスマテリアルズ社)を使用し、エア流量を 30 cc/sec から 400 cc/sec まで増加させながら測定した通気度の最大値とした。
- [0099] $20\sim 800^\circ\text{C}$ 間の熱膨張係数(CTE)は、ハニカムフィルタから切り出した別の試験片を用いて測定した。
- [0100] 初期圧力損失、煤 2 g/リットル 捕集した時の圧力損失、及び捕集効率の評価は、実施例1~25及び比較例1~6で作製したもう一つのセラミックハニカムフィルタを用いて行った。結果をあわせて表7に示す。
- [0101] 初期圧力損失は、圧力損失テストスタンドに固定したセラミックハニカムフィルタに、空気を流量 $10\text{ Nm}^3/\text{min}$ で送り込み、流入側と流出側との差圧(圧力損失)で表した。圧力損失が、
1.0 kPaを超える場合を($\times$)、
0.8 kPaを超え1.0 kPa以下の場合を(Δ)、
0.6 kPaを超え0.8 kPa以下の場合を($\bigcirc$)、及び
0.6 kPa以下の場合を($\odot$)
として初期圧力損失を評価した。
- [0102] 煤 2 g/リットル 捕集した時の圧力損失(煤捕集圧力損失)は、圧力損失テストスタンドに固定したセラミックハニカムフィルタに、空気流量 $10\text{ Nm}^3/\text{min}$ で、平均粒径 $0.042\mu\text{m}$ の燃焼煤を 3 g/h の速度で投入し、フィルタ体積1リットルあたりの煤付着量が 2 g となった時の流入側と流出側との差圧(圧力損失)で表した。圧力損失が、

1.5 kPaを越える場合を(×)、
 1.3 kPaを超え1.5 kPa以下の場合を(△)、
 1.0 kPaを超え1.3 kPa以下の場合を(○)、及び
 1.0 kPa以下の場合を(◎)
 として煤捕集圧力損失を評価した。

[0103] 捕集効率は、圧力損失テストスタンドに固定したセラミックハニカムフィルタに、空気流量10 Nm³/minで、平均粒径0.042 μmの燃焼煤を3 g/hの速度で投入しながら、1分毎にハニカムフィルタに流入する燃焼煤の粒子数とハニカムフィルタから流出する燃焼煤の粒子数とをSMPS(Scanning Mobility Particle Sizer) (TIS社製モデル3936)を用いて計測し、投入開始3分から4分までのハニカムフィルタに流入する燃焼煤の粒子数 N_{in} 、及びハニカムフィルタから流出する燃焼煤の粒子数 N_{out} から、式： $(N_{in}-N_{out})/N_{in}$ により求めた。捕集効率が、
 98%以上の場合を(◎)、
 96%以上98%未満の場合を(○)、
 95%以上96%未満の場合を(△)、及び
 95%未満の場合を(×)
 として捕集効率を評価した。

[0104] [表1]

原料名	メジアン径 (μm)	10 μm 以下 の割合 (%)	100 μm 以上 の割合 (%)	真球度	不純物 (%)		
					CaO	Na ₂ O	K ₂ O
シリカ A	30	1.0	4.2	0.85	0.001	0.0024	0.0026
シリカ B	20	4.2	0.7	0.85	0.001	0.0024	0.0026
シリカ C	25	1.8	1.0	0.50	0.001	0.0019	0.0021
シリカ D	25	1.8	1.0	0.84	0.001	0.0019	0.0021
シリカ E	40	0.9	7.0	0.83	0.001	0.0024	0.0026
シリカ F	15	7.0	1.5	0.83	0.001	0.0024	0.0026
シリカ G	17	30.0	11.0	0.20	0.001	0.0024	0.0026

[0105]

[表2]

原料名	メジアン径 (μm)	へき開指数	不純物 (%)		
			CaO	Na ₂ O	K ₂ O
カオリン A	3.1	0.95	0.20	0.03	0.09
カオリン B	0.3	0.75	0.20	0.03	0.09

[0106] [表3]

原料名	メジアン径 (μm)	d90 (μm)	形態係数	不純物 (%)			
				CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
タルク A	7.5	20.0	0.83	0.50	0.001	0.001	1.1
タルク B	7.5	20.0	0.77	0.51	0.001	0.001	1.1
タルク C	1.0	10.0	0.83	0.52	0.001	0.001	1.1
タルク D	10.0	26.0	0.83	0.52	0.001	0.001	1.1
タルク E	0.5	9.0	0.83	0.52	0.001	0.001	1.0
タルク F	17.0	65.0	0.84	0.51	0.001	0.001	1.0
タルク G	7.7	16.0	0.56	0.50	0.001	0.001	1.0
タルク H	12.0	35.0	0.72	0.50	0.001	0.001	1.0

[0107] [表4]

原料名	メジアン径 (μm)	不純物 (%)		
		CaO	Na ₂ O	K ₂ O
アルミナ A	6.1	0.001	0.30	0.001
アルミナ B	4.2	0.001	0.31	0.001
水酸化 アルミニウム	1.8	0.001	0.05	0.001

[0108] [表5]

原料名	種類	メジアン径 (μm)	d90 (μm)	d10 (μm)	真球度
造孔材 A	タルクコート中空樹脂	20.0	40.2	9.8	0.92
造孔材 B	タルクコート中空樹脂	5.0	12.0	2.6	0.92
造孔材 C	タルクコート中空樹脂	70.0	140.0	34.0	0.91
造孔材 D	タルクコート中空樹脂	85.0	172.0	43.0	0.92
造孔材 E	タルクコート中空樹脂	2.0	4.5	0.9	0.92
造孔材 F	シリカコート中空樹脂	20.0	40.1	10.0	0.92
造孔材 G	グラファイト	20.0	62.0	3.0	0.50
造孔材 H	中空樹脂	41.0	110.0	8.0	0.91
造孔材 I	タルクコート中空樹脂	70.0	140.0	34.0	0.90
造孔材 J	チタニアコート中空樹脂	20.0	39.0	9.5	0.90

[0109] 表5 (続き)

原料名	樹脂粒子の メジアン径 D (μm)	無機粉体の メジアン径 d (μm)	d/D^{*1}	体積比 (樹脂粒子/ 無機粒子)	中空樹脂粒 子の外殻厚 さ (μm)
造孔材 A	18.0	2.0	0.11	1.7	1.0
造孔材 B	4.7	0.8	0.17	1.2	0.3
造孔材 C	63.0	15.0	0.24	0.4	2.0
造孔材 D	74.0	23.0	0.31	0.4	3.0
造孔材 E	1.9	0.3	0.16	3.8	0.8
造孔材 F	18.0	1.5	0.08	2.3	1.0
造孔材 G ^{*2}	-	-	-	-	-
造孔材 H ^{*2}	41.0	-	-	-	2.0
造孔材 I	61.0	17.0	0.28	0.3	1.5
造孔材 J	19.0	3.0	0.16	1.6	1.5

*1：無機粉体のメジアン径 d と樹脂粒子のメジアン径 D との比である。

*2：造孔材 G 及び H は、無機粉体を含有しないものである。

[0110]

[表6]

例番号	シリカ		カオリン		タルク	
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)
実施例 1	シリカ A	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
実施例 2	シリカ B	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
実施例 3	シリカ C	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
実施例 4	シリカ D	20.4	カオリン A	6.0	タルク B	36
実施例 5	シリカ D	20.4	カオリン A	6.0	タルク A	36
実施例 6	シリカ D	20.4	カオリン B	6.0	タルク A	36
実施例 7	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
実施例 8	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク C	36
実施例 9	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク D	36
実施例 10	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク E	36
実施例 11	シリカ D	15.0	カオリン A	12.4	タルク A	36
実施例 12	シリカ D	25.0	カオリン A	1.0	タルク A	36
実施例 13	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
実施例 14	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	40.5
実施例 15	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	29
実施例 16	シリカ E	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
実施例 17	シリカ F	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
実施例 18	シリカ D	13.0	カオリン A	15.0	タルク A	36
実施例 19	シリカ D	15.5	カオリン A	6.0	タルク A	41
実施例 20	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	39
実施例 21	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
実施例 22	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク F	36
実施例 23	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク G	36
実施例 24	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク G	36
比較例 1	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
比較例 2	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
比較例 3	シリカ D	18.0	カオリン A	6.0	タルク F	41.4
比較例 4	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	42
比較例 5	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	36
比較例 6	シリカ D	20.5	カオリン A	6.0	タルク A	41.3

[0111] 表6 (続き)

例番号	アルミナ		水酸化 アルミニウム	造孔材	
	種類	添加量 (質量部)	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)
実施例 1	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 2	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 3	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 4	アルミナ B	31.6	0.0	造孔材 B	7.0
実施例 5	アルミナ B	31.6	0.0	造孔材 C	7.0
実施例 6	アルミナ B	31.6	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 7	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 8	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 9	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 10	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 11	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 12	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 13	アルミナ A	23.0	11.0	造孔材 A	7.0
実施例 14	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	2.0
実施例 15	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	20.0
実施例 16	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 17	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 18	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 19	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 F	7.0
実施例 20	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	4.0
実施例 21	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	15.0
実施例 22	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 23	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	7.0
実施例 24	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 I	7.0
比較例 1	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 D	7.0
比較例 2	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 E	7.0
比較例 3	アルミナ A	23.3	11.3	造孔材 H	10.0
比較例 4	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 G	20.0
比較例 5	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	25.0
比較例 6	アルミナ A	31.5	0.0	造孔材 A	1.0

[0112]

[表7]

例番号	隔壁表面に開口した細孔		
	開口面積率 (%)	メジアン径 d50 (円相当径) (μm)	10 μm 以上 40 μm 未満 の細孔密度 (個/ mm^2)
実施例 1	49.1	29.6	680
実施例 2	20.2	16.3	880
実施例 3	20.3	19.5	618
実施例 4	21.9	16.5	930
実施例 5	49.2	39.5	365
実施例 6	31.4	25.5	560
実施例 7	37.8	32.6	412
実施例 8	20.1	17.5	760
実施例 9	41.7	37.1	351
実施例 10	20.8	18.8	680
実施例 11	21.2	22.5	485
実施例 12	59.3	31.0	715
実施例 13	34.1	25.0	631
実施例 14	20.3	23.0	444
実施例 15	55.8	30.6	690
実施例 16	49.9	39.8	365
実施例 17	20.3	17.9	732
実施例 18	21.1	25.4	378
実施例 19	35.7	28.8	498
実施例 20	21.0	23.5	440
実施例 21	41.3	31.5	482
実施例 22	34.8	31.6	404
実施例 23	32.2	25.8	561
実施例 24	47.9	39.8	350
実施例 25	20.8	21.5	520
比較例 1	65.1	51.0	290
比較例 2	2.1	9.2	281
比較例 3	33.6	34.1	335
比較例 4	6.1	15.0	315
比較例 5	52.8	51.0	235
比較例 6	2.3	9.0	325

[0113] 表7 (続き)

例番号	水銀圧入法での細孔測定結果				
	全細孔容積 (cm ³ /g)	気孔率 (%)	メジアン径D50 (μm)	S _n の最大値	10 μm以下の細孔容積 (%)
実施例 1	0.840	67.9	17.0	1.7	13
実施例 2	0.560	58.5	7.5	1.8	50
実施例 3	0.731	64.8	8.6	2.0	67
実施例 4	0.498	55.7	5.8	1.8	65
実施例 5	1.460	78.6	19.2	1.7	22
実施例 6	0.810	67.1	14.0	1.7	37
実施例 7	0.640	61.7	16.0	2.2	18
実施例 8	0.677	63.0	6.0	1.7	67
実施例 9	1.180	74.8	24.0	1.6	8
実施例 10	0.599	60.2	5.5	1.6	72
実施例 11	0.570	59.0	9.0	1.8	64
実施例 12	1.230	75.6	18.5	2.0	28
実施例 13	0.756	65.6	14.5	2.1	32
実施例 14	0.562	58.6	5.2	1.7	68
実施例 15	1.350	77.3	18.2	1.9	27
実施例 16	0.885	69.0	20.0	1.7	23
実施例 17	0.485	55.0	5.1	1.6	70
実施例 18	0.486	55.1	8.8	1.6	54
実施例 19	0.654	62.2	15.5	2.3	34
実施例 20	0.594	60.0	9.8	1.8	53
実施例 21	0.910	69.6	19.0	1.8	18
実施例 22	0.630	61.4	15.4	1.7	32
実施例 23	0.860	68.4	11.0	1.6	43
実施例 24	1.485	78.9	19.8	1.7	25
実施例 25	0.490	55.3	12.9	1.6	36
比較例 1	1.650	80.6	32.0	1.2	17
比較例 2	0.390	49.6	3.8	0.8	96
比較例 3	0.655	62.3	23.0	0.7	14
比較例 4	0.640	61.7	16.0	0.5	32
比較例 5	1.701	81.1	30.0	1.1	20
比較例 6	0.255	39.1	8.0	0.3	56

[0114] 表7（続き）

例番号	D50/d50	ダルシー透過定数 ($\times 10^{-12} \text{ m}^2$)	CTE(20-800°C) ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)
実施例 1	0.57	0.70	8.0
実施例 2	0.46	0.60	8.0
実施例 3	0.44	0.48	7.8
実施例 4	0.35	0.15	9.1
実施例 5	0.49	1.90	12.2
実施例 6	0.55	0.35	11.5
実施例 7	0.49	0.55	7.5
実施例 8	0.34	0.35	8.1
実施例 9	0.65	0.80	8.1
実施例 10	0.29	0.36	8.0
実施例 11	0.40	0.16	7.5
実施例 12	0.60	1.70	7.5
実施例 13	0.58	0.55	7.5
実施例 14	0.23	0.35	7.5
実施例 15	0.59	1.80	7.5
実施例 16	0.50	2.20	7.9
実施例 17	0.28	0.05	7.9
実施例 18	0.35	0.04	7.9
実施例 19	0.54	0.58	7.5
実施例 20	0.42	0.45	7.6
実施例 21	0.60	1.30	7.7
実施例 22	0.49	0.59	12.4
実施例 23	0.43	0.80	9.0
実施例 24	0.50	1.90	12.2
実施例 25	0.60	1.60	6.1
比較例 1	0.63	2.50	7.8
比較例 2	0.41	0.05	7.8
比較例 3	0.67	3.50	7.0
比較例 4	1.07	0.55	7.5
比較例 5	0.59	3.50	8.0
比較例 6	0.89	0.07	7.8

[0115] 表7 (続き)

例番号	評価結果					
	初期圧力損失 (kPa)		煤捕集圧力損失 ^{*1} (kPa)		捕集効率 (%)	
実施例 1	0.5	◎	1.0	◎	96.0	○
実施例 2	0.9	△	1.3	○	98.2	◎
実施例 3	0.7	○	1.3	○	98.0	◎
実施例 4	1.0	△	1.4	△	95.3	△
実施例 5	0.4	◎	0.9	◎	95.0	△
実施例 6	0.8	○	1.3	○	95.4	△
実施例 7	0.6	◎	0.9	◎	98.8	◎
実施例 8	0.8	○	1.4	△	98.3	◎
実施例 9	0.7	○	1.0	◎	95.9	△
実施例 10	1.0	△	1.5	△	98.2	◎
実施例 11	1.0	△	1.3	○	99.3	◎
実施例 12	0.5	◎	1.1	○	95.2	△
実施例 13	0.6	◎	1.1	○	98.6	◎
実施例 14	0.8	○	1.3	○	99.4	◎
実施例 15	0.5	◎	1.0	◎	96.2	○
実施例 16	0.6	◎	1.0	◎	95.1	△
実施例 17	1.0	△	1.5	△	98.8	◎
実施例 18	1.0	△	1.5	△	99.3	◎
実施例 19	0.6	◎	1.0	◎	98.6	◎
実施例 20	0.7	○	1.3	○	99.4	◎
実施例 21	0.6	◎	1.0	◎	96.1	○
実施例 22	0.6	◎	1.0	◎	98.6	◎
実施例 23	0.7	○	0.9	◎	97.4	○
実施例 24	0.4	◎	1.0	◎	95.6	△
実施例 25	1.0	△	1.3	○	95.4	△
比較例 1	0.4	◎	1.2	○	88.0	×
比較例 2	1.5	×	1.9	×	96.5	○
比較例 3	0.4	◎	1.7	×	95.0	△
比較例 4	1.5	×	1.9	×	93.0	×
比較例 5	0.3	◎	1.1	○	86.0	×
比較例 6	1.6	×	2.0	×	97.0	○

*1: 煤 2 g/リットル捕集した時の圧力損失

[0116] 表7より、実施例1～25の本発明のセラミックハニカムフィルタは、低い圧力損失を維持しつつ、捕集開始初期の粒子数基準でのPM捕集率が改善されていることがわかる。これに対して、比較例1のセラミックハニカムフィルタは、85 μ mのメジアン径（70 μ mより大きい）を有する造孔材Dを使用しているため、形成された細孔の径が大きく捕集効率が低い。比較例2のセラミックハニカムフィルタは、2.0 μ mのメジアン径（5 μ mより小さい）を有する造孔材Eを使用しているため、形成された細孔の径が小さく圧力損失特性が低い。比較

例3のセラミックハニカムフィルタは、無機粉体を含有しない造孔材Hを使用しているため、累積細孔容積曲線の傾き S_n の最大値が小さく（すなわち細孔分布が広い）煤捕集圧力損失特性が低い。比較例4のセラミックハニカムフィルタは、無機粉体を含有しないグラファイトからなる造孔材Gを使用しているため、細孔のメジアン径及び累積細孔容積曲線の傾き S_n の最大値が小さく圧力損失特性及び捕集効率がともに低い。比較例5のセラミックハニカムフィルタは、造孔材の使用量が多すぎるため、形成された細孔の径が大きく捕集効率が低い。比較例6のセラミックハニカムフィルタは、造孔材の使用量が少なすぎるため、形成された細孔の径が小さく圧力損失特性が低い。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質の隔壁で仕切られた多数の流路を有するセラミックハニカム構造体であって、
前記隔壁は、
(a) 気孔率が55～80%、
(b) 水銀圧入法により測定されたメジアン細孔径D50が5～27 μm 、
(c) 表面に開口した細孔の開口面積率が20%以上、
(d) 表面に開口した細孔を円相当径で表した場合の面積基準でのメジアン開口径d50が10～45 μm 、
(e) 表面に開口した細孔の円相当径が10 μm 以上40 μm 未満の細孔密度が350個/ mm^2 以上、
(f) 細孔分布を水銀圧入法により測定した時の細孔径に対する累積細孔容積を示す曲線の傾きの最大値が1.6以上、及び
(g) 前記メジアン細孔径D50とメジアン開口径d50との比D50/d50が0.65以下であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [請求項2] 請求項1に記載のセラミックハニカム構造体において、前記隔壁のダルシー透過定数が $0.5 \times 10^{-12} \sim 3 \times 10^{-12} \text{m}^2$ であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載のセラミックハニカム構造体において、前記セラミックハニカム構造体の20～800℃間の熱膨張係数が $13 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の、前記流路の排気ガス流入側又は排気ガス流出側を交互に目封止してなるセラミックハニカムフィルタ。
- [請求項5] セラミック原料及び造孔材を含む坯土を所定の成形体に押出成形し、前記成形体を乾燥及び焼成する工程を有するセラミックハニカム構造体の製造方法であって、前記坯土は、前記セラミック原料100質量%に対して2～20質量%の前記造孔材を含有し、前記造孔材のメジアン径が

5～70 μm であり、前記造孔材は、表面に無機粉体を有する中実又は中空の樹脂粒子であることを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

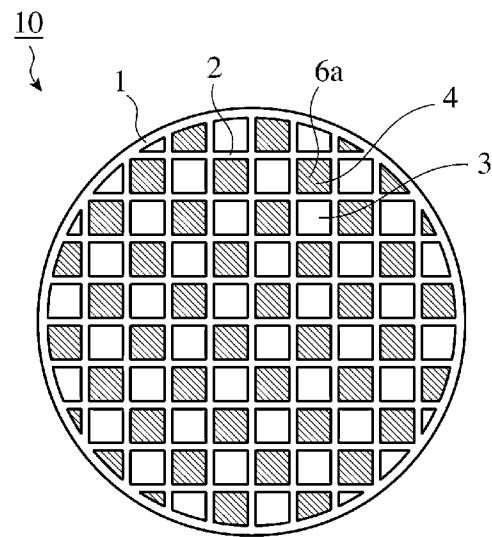
[請求項6] 請求項5に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記無機粉体が、カオリン、シリカ、タルク、コーディエライト、アルミナ、水酸化アルミ、炭酸カルシウム、及び酸化チタンからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

[請求項7] 請求項5又は6に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記無機粉体のメジアン径が0.5～15 μm であることを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

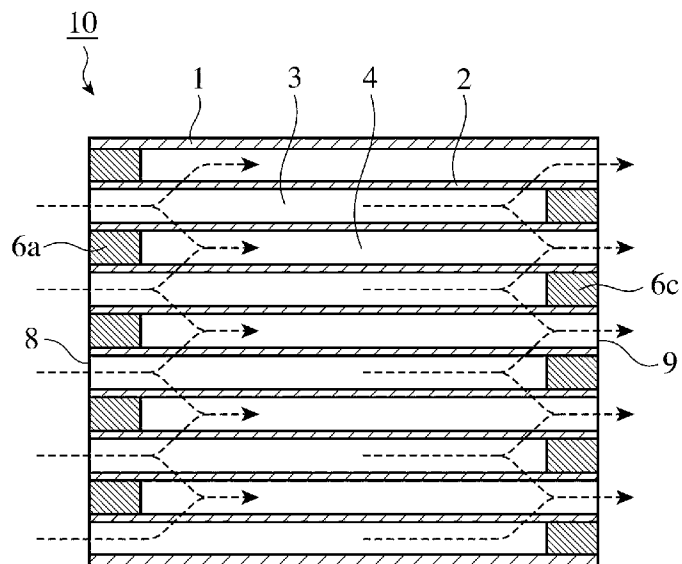
[請求項8] 請求項5～7のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記セラミック原料がコーディエライト化原料であり、前記コーディエライト化原料にシリカを15～25%含み、前記シリカのメジアン径が20～30 μm 、真球度が0.5以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

[請求項9] 請求項8に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コーディエライト化原料にメジアン径が1～10 μm であるタルクを含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

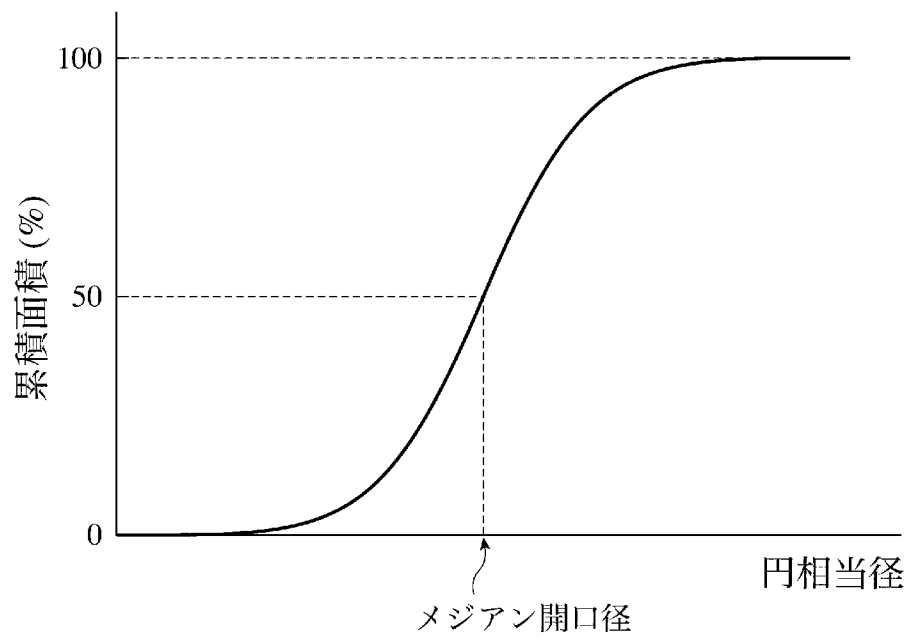
[図1]



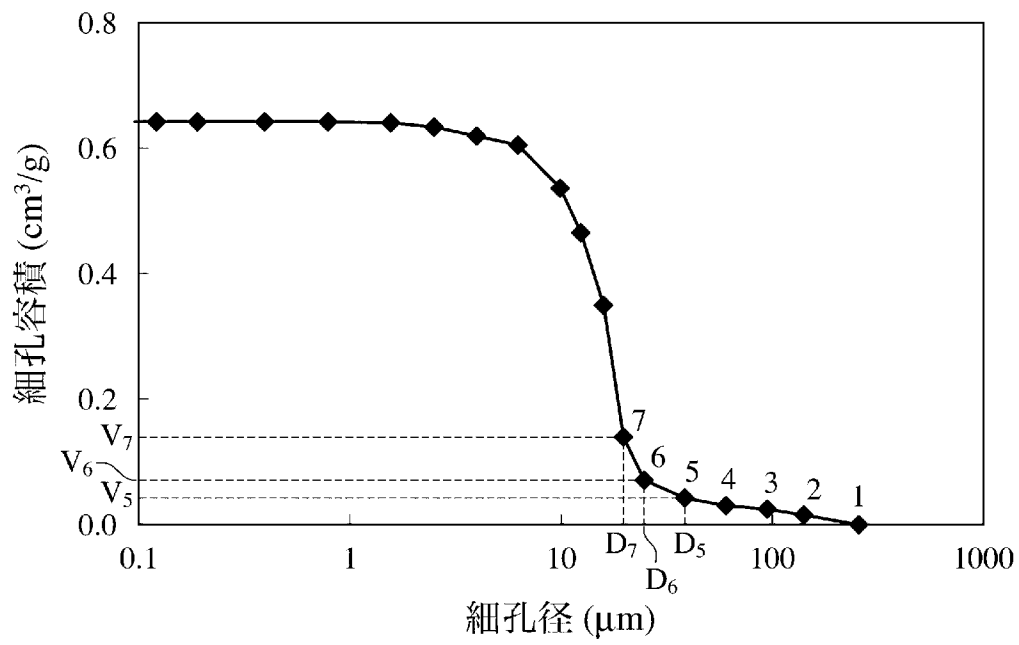
[図2]



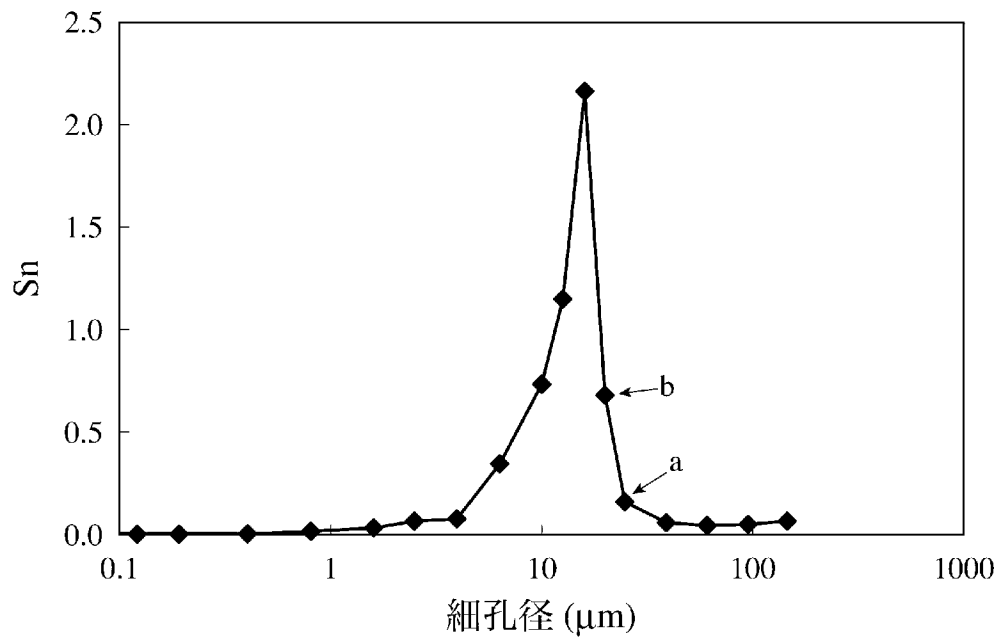
[図3]



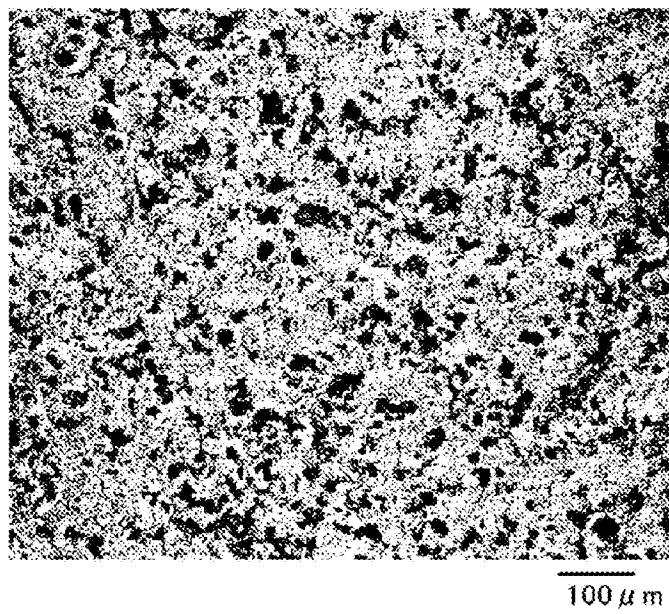
[図4]



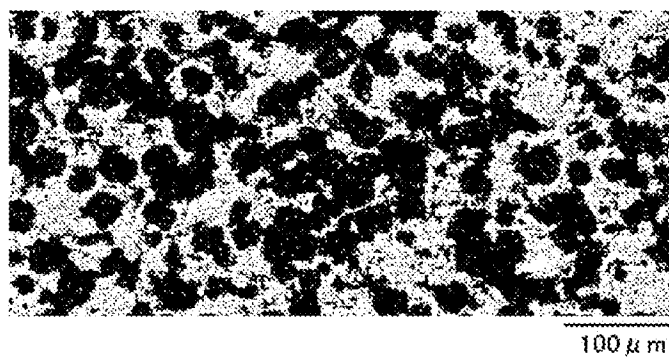
[図5]



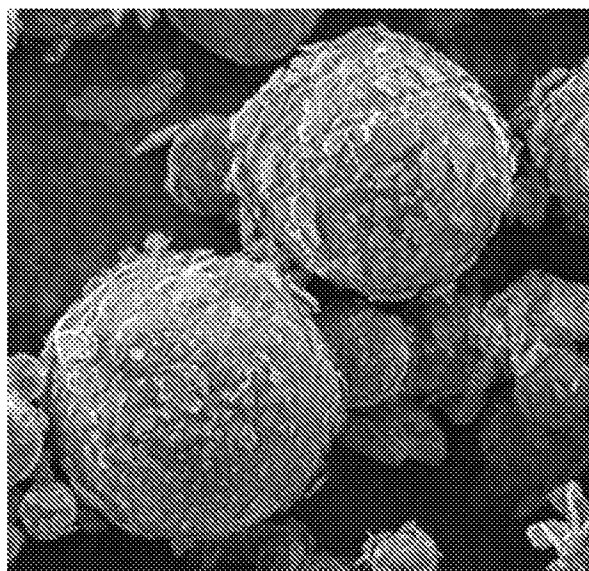
[図6]



[図7]



[図8]

10 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D39/20 (2006.01) i, C04B38/00 (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)

B01D39/20, B01D46/00, C04B35/00-22, C04B38/00-10, F01N3/02

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
Y	JP 2005-095884 A (Hitachi Metals, Ltd.), 14 April 2005 (14.04.2005), claim 1; paragraphs [0011], [0012], [0018], [0019]; table 1 & EP 1666436 A1 & US 2007/39297 A1 & WO 2005/21463 A1	1-4
Y	JP 2009-532195 A (Corning Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), paragraph [0049] & EP 2001819 A2 & US 2007/254798 A1 & WO 2007/126708 A2	1-4
Y	JP 2007-290951 A (Ibiden Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), paragraph [0021] & EP 1839720 A1 & US 2007/293392 A1	1-4

☒ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May, 2011 (11.05.11)Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053567

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-177626 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 July 2005 (07.07.2005), claim 4; paragraph [0010] (Family: none)	1-4
Y	JP 2009-149500 A (NGK Insulators, Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), paragraph [0067]; table 2 & EP 2067756 A2 & US 2009/176043 A1	2
Y	JP 2005-519834 A (Corning Inc.), 07 July 2005 (07.07.2005), claims 5, 7 & EP 1483221 A1 & US 6620751 B1 & WO 2003/078352 A1	3
X	WO 2005/068397 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claim 1; paragraphs [0033] to [0042]; examples 1, 4, 9 & EP 1588995 A1 & US 2005/161849 A1 & US 2006/154021 A1 & US 2006/228521 A1 & US 2007/116908 A1	5-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053567

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This international application involves two inventions which do not comply with the requirement of unity of invention on account of the following reason.

Main invention: claims 1 - 4

Second invention: claims 5 - 9

The configuration common to the main invention and the second invention pertains to "ceramic honeycomb structure".

However, the above-said configuration is well known.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053567

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Therefore, the above-said configuration cannot be considered to be a "special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence. Consequently, it is not considered that there is a technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features between the main invention and the second invention.

In conclusion, the main invention and the second invention do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D39/20(2006.01)i, C04B38/00(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 (I P C))

Int.Cl. B01D39/20, B01D46/00, C04B35/00-22, C04B38/00-10, F01N3/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号
Y	JP 2005-095884 A (日立金属株式会社) 2005.04.14, 請求項 1、段落【0011】、【0012】、【0018】、【0019】、表 1 & EP 1666436 A1 & US 2007/39297 A1 & WO 2005/21463 A1	1-4
Y	JP 2009-532195 A (コーニング インコーポレイテッド) 2009.09.10, 段落【0049】 & EP 2001819 A2 & US 2007/254798 A1 & WO 2007/126708 A2	1-4

☒ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

吉岡 沙織

4 Q

3 6 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

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 請求項の番号
Y	JP 2007-290951 A (イビデン株式会社) 2007. 11. 08, 段落【0021】 & EP 1839720 A1 & US 2007/293392 A1	1-4
Y	JP 2005-177626 A (住友電気工業株式会社) 2005. 07. 07, 請求項4、 段落【0010】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2009-149500 A (日本碍子株式会社) 2009. 07. 09, 段落【0067】、表2 & EP 2067756 A2 & US 2009/176043 A1	2
Y	JP 2005-519834 A (コーニング インコーポレイテッド) 2005. 07. 07, 請求項5、7 & EP 1483221 A1 & US 6620751 B1 & WO 2003/078352 A1	3
X	WO 2005/068397 A1 (イビデン株式会社) 2005. 07. 28, 請求の範囲第1項、段落【0033】～【0042】、 実施例1、4、9 & EP 1588995 A1 & US 2005/161849 A1 & US 2006/154021 A1 & US 2006/228521 A1 & US 2007/116908 A1	5-9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

以下の理由により、この国際出願は発明の単一性の要件を満たさない2つの発明を含む。

主発明：「請求項1～4」

第2発明：「請求項5～9」

主発明と第2発明とにおける共通の構成は、「セラミックハニカム構造体」である。

しかしながら、上記の構成は、周知のものである。

したがって、上記の構成は、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」とは認められない。そのため、これら主発明と第2発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在するとは認められない。

よって、主発明と第2発明とは、発明の単一性の要件を満たすものではない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。