

(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  
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/169591 A1

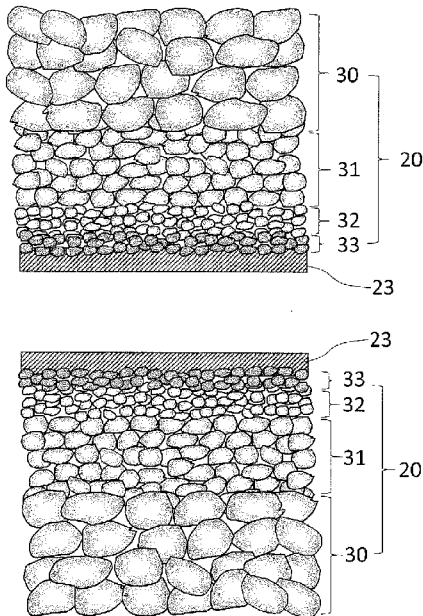
- (51) 国際特許分類:  
B01D 69/10 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)  
B01D 69/00 (2006.01) C04B 41/85 (2006.01)  
B01D 69/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009234
- (22) 国際出願日: 2017年3月8日(08.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-072611 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 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: 宮原 誠(MIYAHARA Makoto); 〒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). 谷島 健二(YAJIMA Kenji); 〒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: 新樹グローバル・アイピー特許業務法人(SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町1丁目4番19号 サウスホレストビル Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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),

[続葉有]

(54) Title: POROUS SUPPORT, METHOD FOR MANUFACTURING POROUS SUPPORT, SEPARATION MEMBRANE STRUCTURE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEPARATION MEMBRANE STRUCTURE

(54) 発明の名称: 多孔質支持体、多孔質支持体の製造方法、分離膜構造体及び分離膜構造体の製造方法

[図3]



(57) Abstract: A porous support (20) is provided with a base material (30), a supporting layer (32), and a topmost layer (33). The supporting layer (32) is disposed between the base material (30) and the topmost layer (33), and is in contact with the topmost layer (33). The ratio (A/B), i.e., the ratio of the porosity (A) of the topmost layer 33 to the porosity (B) of the supporting layer (32), is 1.08 or higher. The ratio (C/D), i.e., the ratio of the thickness (C) of the topmost layer (33) to the thickness (D) of the supporting layer (32), is 0.9 or smaller.

(57) 要約: 多孔質支持体(20)は、基材(30)と、支持層(32)と、最表層(33)とを備える。支持層(32)は、基材(30)と最表層(33)の間に配置され、最表層(33)に接する。支持層(32)の気孔率(B)に対する最表層33の気孔率(A)の比(A/B)は、1.08以上である。支持層(32)の厚み(D)に対する最表層(33)の厚み(C)の比(C/D)は、0.9以下である。

WO 2017/169591 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

多孔質支持体、多孔質支持体の製造方法、分離膜構造体及び分離膜構造体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、多孔質支持体、多孔質支持体の製造方法、分離膜構造体及び分離膜構造体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、基材と基材上に形成される中間層と中間層上に形成される表層とによって構成される多孔質支持体と、表層上に形成される分離膜とを備える分離膜構造体が知られている（特許文献1参照）。多孔質支持体の強度と分離膜の成膜性を向上させるために、中間層の平均細孔径は基材の平均細孔径よりも小さく、かつ、表層の平均細孔径は中間層の平均細孔径よりも小さくされている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2013/059146号

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、表層の平均細孔径を小さくすると、表層の気孔率が小さくなりやすいため、分離膜を透過した成分が分離膜から表層へ流れ込む通路の本数が少なくなる。その結果、分離膜の有効面積が減少して、分離膜の透過量が低下するという問題がある。

[0005] 本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、強度を維持しつつ分離膜の透過量を向上可能な多孔質支持体、多孔質支持体の製造方法、分離膜構造体及び分離膜構造体の製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る多孔質支持体は、基材と、支持層と、最表層とを備える。支持層は、基材と最表層の間に配置され、最表層に接する。支持層の気孔率に対する最表層の気孔率の比は、1.08以上である。支持層の厚みに対する最表層の厚みの比は、0.9以下である。

## 発明の効果

[0007] 本発明によれば、分離膜の透過量を向上可能な多孔質支持体、多孔質支持体の製造方法、分離膜構造体及び分離膜構造体の製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]分離膜構造体の斜視図

[図2]図1のA-A断面図

[図3]図2のB-B断面図

[図4]図3の部分拡大図

## 発明を実施するための形態

[0009] 次に、図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には、同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、各寸法の比率等は現実のものとは異なっている場合がある。従って、具体的な寸法等は以下の説明を参酌して判断すべきものである。又、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

[0010] 以下の実施形態において、「モノリス」とは、長手方向に形成された複数の連通孔を有する形状を意味し、ハニカム形状を含む概念である。

[0011] (分離膜構造体10の構成)

図1は、分離膜構造体10の斜視図である。図2は、図1のA-A断面図である。

[0012] 分離膜構造体10は、多孔質支持体20、第1シール部21、第2シール

部 2 2 及び分離膜 2 3 を備える。

[0013] 多孔質支持体 2 0 は、モノリス形状の多孔体である。多孔質支持体 2 0 の長さは特に制限されないが、例えば 1 5 0 mm ~ 2 0 0 0 mm とすることができる。多孔質支持体 2 0 の直径は特に制限されないが、例えば 3 0 mm ~ 2 2 0 mm とすることができる。ただし、多孔質支持体 2 0 の外形は、モノリス形状に限られるものではなく、平板形状、管形状、円筒形状、円柱形状、及び角柱形状などであってもよい。

[0014] 多孔質支持体 2 0 は、第 1 端面 S 1、第 2 端面 S 2 及び側面 S 3 を有する。第 1 端面 S 1 は、第 2 端面 S 2 の反対に設けられる。側面 S 3 は、第 1 端面 S 1 と第 2 端面 S 2 の外縁に連なる。多孔質支持体 2 0 は、第 1 端面 S 1 と第 2 端面 S 2 とに連なる複数の連通孔 T H を有する。複数の連通孔 T H は、多孔質支持体 2 0 の長手方向に延びる。

[0015] 第 1 シール部 2 1 は、第 1 端面 S 1 の略全面と側面 S 3 の一部とを覆う。第 1 シール部 2 1 は、濾過対象である混合流体（液体混合流体又は気体混合流体）が多孔質支持体 2 0 の第 1 端面 S 1 に浸潤することを抑制する。第 1 シール部 2 1 を構成する材料としては、ガラスや金属などを用いることができ、多孔質支持体 2 0 の熱膨張係数との整合性を考慮するとガラスが好適である。

[0016] 第 2 シール部 2 2 は、第 2 端面 S 2 の略全面と側面 S 3 の一部とを覆う。第 2 シール部 2 2 は、濾過対象の混合流体が多孔質支持体 2 0 の第 2 端面 S 2 に浸潤することを抑制する。第 2 シール部 2 2 を構成する材料としては、ガラスや金属などを用いることができ、多孔質支持体 2 0 の熱膨張係数との整合性を考慮するとガラスが好適である。

[0017] 分離膜 2 3 は、多孔質支持体 2 0 に形成された複数の連通孔 T H それぞれの内表面上に形成される。分離膜 2 3 は、筒状に形成される。分離膜 2 3 の内側は、濾過対象の混合流体を流すためのセル C L となっている。分離膜構造体 1 0 は、図 2 に示すように、中央セル C L 1 と複数の最外セル C L 2 とを含む複数のセル C L を有している。なお、セル C L の断面形状は円形に限

られるものではなく、三角形以上の多角形であってもよい。

[0018] 分離膜23を構成する材料としては、無機材料や金属などを用いることができる。分離膜23の無機材料としては、ゼオライト、炭素及びシリカなどが挙げられる。分離膜23を構成するゼオライトの結晶構造は特に限られるものではなく、例えばLTA、MFI、MOR、FER、FAU、DDR、CHA、BEAなどを用いることができる。分離膜23がDDR型ゼオライト膜である場合には、二酸化炭素を選択的に分離するためのガス分離膜として好適に用いることができる。分離膜23の金属材料としては、パラジウムなどが挙げられる。

[0019] セルCLの中心軸を中心とする径方向における分離膜23の厚みは、分離膜23を構成する材料種によって任意に設定できるが、混合流体のうち分離膜23を透過可能な透過成分の透過量を考慮すると、10 $\mu$ m以下であることが好ましく、5 $\mu$ m以下であることがより好ましい。

[0020] (多孔質支持体20の構成)

図3は、図2のB-B断面図である。多孔質支持体20は、基材30、中間層31、支持層32及び最表層33を含む。

[0021] 1. 基材30

基材30は、多孔質材料によって構成される。基材30を構成する多孔質材料としては、セラミックス、金属及び樹脂などを用いることができ、特に多孔質セラミックス材料が好適である。多孔質セラミックス材料の骨材粒子としては、アルミナ( $Al_2O_3$ )、チタニア( $TiO_2$ )、ムライト( $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ )、セルベン及びコージェライト( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ )などを用いることができ、入手容易性と坏土安定性と耐食性を考慮すると特にアルミナが好適である。

[0022] 基材30は、多孔質材料に加えて、無機結合材を含んでもよい。無機結合材は、骨材粒子を結合させるための結合材であり、骨材粒子が焼結しない温度で、焼結固化する無機成分のことである。無機結合材としては、チタニア、マグネシア、カルシア、ムライト、易焼結性アルミナ、シリカ、ガラ

スフリット、粘土鉱物、易焼結性コーゼライトのうち少なくとも一つを用いることができる。易焼結性アルミナは、骨材粒子がアルミナである場合に用いることができ、骨材粒子の平均粒径の $1/10$ 以下の平均粒径を有するものである。易焼結性コーゼライトとは、骨材粒子がコーゼライトである場合に用いることができ、骨材粒子の平均粒径の $1/10$ 以下の平均粒径を有するコーゼライトである。

[0023] 基材30の気孔率は特に制限されないが、25%~50%とすることができる。基材30の気孔率は、多孔質支持体20の強度（例えば、内圧破壊強度）を考慮すると、45%以下が好ましい。基材30の気孔率は、アルキメデス法により測定することができる。

[0024] 基材30の平均細孔径は特に制限されないが、 $5\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$ とすることができる。基材30の平均細孔径は、分離膜23を透過した透過成分の基材30における透過速度を考慮すると、 $10\mu\text{m}$ 以上が好ましい。基材30の平均細孔径は、水銀ポロシメータにより測定することができる。

[0025] 基材30の構成粒子の平均粒径は制限されないが、 $5\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ とすることができる。基材30の構成粒子の平均粒径は、基材30の透過抵抗を考慮すると $75\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ が好ましい。基材30の構成粒子の平均粒径は、SEM (Scanning Electron Microscope) を用いた断面微構造観察によって測定される30個の測定対象粒子の最大直径を算術平均することによって得られる。

[0026] 2つのセルCL間における基材30の厚み（以下、「隔壁厚み」という。）は特に制限されないが、 $0.5\text{mm}$ ~ $2.0\text{mm}$ とすることができる。隔壁厚みを厚くすることによって、多孔質支持体20の強度（例えば、内圧破壊強度）を向上させることができる。隔壁厚みを薄くすることによって、多孔質支持体20に形成できるセルCLの本数を多くできるため、透過成分の透過量を増大させることができる。

[0027] 2. 中間層31

中間層31は、基材30の内表面上に形成される。中間層31は、筒状に

形成される。中間層 31 は、多孔質セラミックス材料によって構成される。多孔質セラミックス材料としては、上述した基材 30 に用いることのできるものが挙げられる。中間層 31 は、多孔質材料に加えて無機結合材を含んでもよい。無機結合材としては、上述した基材 30 に用いることのできるものが挙げられる。

[0028] 中間層 31 の気孔率は特に制限されないが、5%~60%とすることができる。中間層 31 の気孔率は、多孔質支持体 20 の強度を考慮すると、30%以下が好ましい。中間層 31 の気孔率は、分離膜 23 を透過した透過成分の中間層 31 における透過速度を考慮すると、31%以上が好ましい。中間層 31 の気孔率は、FE-SEM 観察にて取得した画像を 2 値化処理することで算出により測定することができる。

[0029] 中間層 31 の厚みは特に制限されないが、50 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ とすることができ、100 $\mu\text{m}$ ~300 $\mu\text{m}$ が好ましい。中間層 31 の厚みを厚くすることによって、多孔質支持体 20 の強度を向上させることができる。中間層 31 の厚みを薄くすることによって、当該セル CL における分離膜 23 の表面積を広くできるため、透過成分の透過量を増大させることができる。

[0030] 中間層 31 の平均細孔径は特に制限されないが、基材 30 の平均細孔径より小さくてもよく、例えば 0.05 $\mu\text{m}$ ~5 $\mu\text{m}$ とすることができる。中間層 31 の平均細孔径は、分離膜 23 を透過した透過成分の中間層 31 における透過速度を考慮すると、0.1 $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。中間層 31 の平均細孔径は、ASTM F316 に記載のエアフロー法により測定することができる。

[0031] 中間層 31 の構成粒子の平均粒径は特に制限されないが、1 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ とすることができる。中間層 31 の構成粒子の平均粒径は、透過抵抗と強度を考慮すると 20 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ が好ましい。中間層 31 の構成粒子の平均粒径は、SEM を用いた断面微構造観察によって測定される 30 個の測定対象粒子の最大直径を算術平均することによって得られる。

[0032] 3. 支持層 32

支持層 3 2 は、中間層 3 1 の内表面上に形成される。支持層 3 2 は、筒状に形成される。支持層 3 2 は、後述する最表層 3 3 を支持する。支持層 3 2 は、多孔質セラミックス材料によって構成される。多孔質セラミックス材料としては、上述した基材 3 0 に用いることのできるものが挙げられる。支持層 3 2 は、多孔質材料に加えて無機結合材を含んでいてもよい。無機結合材としては、上述した基材 3 0 に用いることのできるものが挙げられる。

[0033] 支持層 3 2 の気孔率は、強度を確保するために最表層 3 3 の気孔率よりも低ければよく、例えば 5 % ~ 5 0 % とすることができる。支持層 3 2 の気孔率は、最表層 3 3 を支持する支持層 3 2 自体の強度を考慮すると 4 2 % 以下が好ましく、3 5 % 以下がより好ましく、2 7 % 以下が特に好ましい。支持層 3 2 の気孔率は、分離膜 2 3 を透過した透過成分の支持層 3 2 における透過速度を考慮すると 1 2 % 以上が好ましく、2 7 % 以上がより好ましく、3 5 % 以上が特に好ましい。支持層 3 2 の気孔率は、SEM 観察にて取得した画像を 2 値化処理することで算出することができる。

[0034] 支持層 3 2 の厚みは特に制限されないが、1  $\mu\text{m}$  ~ 3 0 0  $\mu\text{m}$  とすることができ、1 0  $\mu\text{m}$  ~ 2 5 0  $\mu\text{m}$  が好ましい。支持層 3 2 の厚みを厚くすることによって、多孔質支持体 2 0 の強度を向上させることができる。支持層 3 2 の厚みを薄くすることによって、当該セル CL における分離膜 2 3 の表面積を広くできるため、透過成分の透過量を増大させることができる。

[0035] 支持層 3 2 の平均細孔径は特に制限されないが、中間層 3 1 の平均細孔径より小さくてもよく、例えば 0. 0 0 1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  とすることができる。支持層 3 2 の平均細孔径は、分離膜 2 3 を透過した透過成分の支持層 3 2 における透過速度を考慮すると、0. 0 5  $\mu\text{m}$  以上が好ましい。支持層 3 2 の平均細孔径は、ASTM F 3 1 6 に記載のエアフロー法により測定することができる。

[0036] 支持層 3 2 の構成粒子の平均粒径は特に制限されないが、0. 0 1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  とすることができる。支持層 3 2 の構成粒子の平均粒径は、透過抵抗、強度を考慮すると 0. 0 5  $\mu\text{m}$  ~ 0. 8  $\mu\text{m}$  が好ましい。支持層 3 2 の構

成粒子の平均粒径は、SEMを用いた断面微構造観察によって測定される30個の測定対象粒子の最大直径を算術平均することによって得られる。

[0037] 4. 最表層33

最表層33は、支持層32の内表面上に形成される。最表層33は、筒状に形成される。最表層33は、多孔質セラミックス材料によって構成される。多孔質セラミックス材料としては、上述した基材30に用いることのできるものが挙げられる。最表層33は、多孔質材料に加えて無機結合材を含んでいてもよい。無機結合材としては、上述した基材30に用いることのできるものが挙げられる。

[0038] 最表層33の気孔率は、支持層32の気孔率よりも高い。具体的に、支持層32の気孔率に対する最表層33の気孔率の比は、1.08以上である。これによって、分離膜23を透過した透過成分が最表層33へ流れ込む通路の本数を十分確保できるため、分離膜23の有効面積が増大して分離膜23の透過量が向上する。支持層32の気孔率に対する最表層33の気孔率の比は、1.14以上がより好ましく、1.40以上が特に好ましい。

[0039] 支持層32の気孔率に対する最表層33の気孔率の比が1.08以上である限り、最表層33の気孔率は特に制限されないが、例えば10%~60%とすることができる。最表層33の気孔率は、分離膜23の透過量向上を考慮すると、38%以上が好ましく、42%以上がより好ましく、48%以上が特に好ましい。また、最表層33の気孔率は、最表層33の強度を考慮すると、60%以下が好ましく、50%以下がより好ましく、48%以下が特に好ましい。最表層33の気孔率は、FE-SEM観察にて取得した画像を2値化処理することで算出することができる。

[0040] 最表層33の厚みは、支持層32の厚みより薄い。具体的に、支持層32の厚みに対する最表層33の厚みの比は、0.9以下である。これによって、最表層33自体の強度を確保できるとともに、最表層33を支持する支持層32の強度も確保できるため、結果として多孔質支持体20の強度を向上させることができる。支持層32の厚みに対する最表層33の厚みの比は、

0.1以下が好ましく、0.05以下がより好ましく、0.025以下が特に好ましい。

[0041] 支持層32の厚みに対する最表層33の厚みの比は、0.9以下である限り、最表層33の厚みは特に制限されないが、例えば0.1~30 $\mu\text{m}$ とすることができる。最表層33の厚みは、最表層33自体の強度を考慮すると0.1 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、0.5 $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、1.0 $\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。

[0042] 最表層33の平均細孔径は特に制限されないが、支持層32の平均細孔径より大きくてもよく、例えば0.001 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$ とすることができる。分離膜23の成膜性や分離膜23の最表層33への染み込み（すなわち、後述する複合層33a）を考慮すると、最表層33の平均細孔径は0.5 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。最表層33の平均細孔径は、ASTM F316に記載のエアフロー法により測定することができる。

[0043] 最表層33の構成粒子の平均粒径は特に制限されないが、0.02 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$ とすることができる。最表層33の構成粒子の平均粒径は、透過抵抗、強度を考慮すると0.7 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。最表層33の構成粒子の平均粒径は、SEMを用いた断面微構造観察によって測定される30個の測定対象粒子の最大直径を算術平均することによって得られる。

[0044] ここで、図4は、図3の部分拡大図である。図4では、最表層33と分離膜23との接合領域が模式的に示されている。最表層33は、複合層33aを有する。複合層33aは、最表層33のうち分離膜23と接する部分である。最表層33に分離膜23が入り込むことによって、最表層33を構成する粒子と分離膜23を構成する物質とによる混層である複合層33aが形成されている。複合層33aの厚みは特に制限されないが、0.01 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$ とすることができる。複合層33aの厚みは、分離層23と最表層33の密着強度を考慮すると0.01 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、0.1 $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、0.2 $\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。最表層33の厚みは、透過量を考慮すると1 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.2 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、0.

1  $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0045] また、図2に示したように、多孔質支持体20は、中央セルCL1と最外セルCL2とを有しているところ、中央セルCL1に設けられた最表層33と最外セルCL2に設けられた最表層33の「厚み差」は小さいことが好ましい。具体的には、最表層33の成形体を流下法で作製すると、中央セルCL1に設けられた最表層33の第1厚みは、最外セルCL2に設けられた最表層33の第2厚みよりも大きくなりやすいが、第1厚みは第2厚みの1.2倍以下であることが好ましく、1.1倍以下がより好ましい。

[0046] (分離膜構造体10の製造方法)

次に、分離膜構造体10の製造方法の一例について説明する。

[0047] まず、基材30の原材料を押出成形、プレス成形、或いは鋳込み成形することによって、モノリス形状の基材30の成形体を形成する。そして、基材30の成形体を焼成(例えば、900℃~1600℃、1時間~100時間)することによって基材30を形成する。

[0048] 次に、中間層31の骨材と無機結合材に焼結助剤(例えば、シリカやマグネシアなど)と有機バインダとpH調整剤と界面活性剤を混合することによって中間層用スラリーを調製する。

[0049] 次に、中間層用スラリーを用いた流下法、濾過法又はディップ法によって、中間層31の成形体を形成する。そして、中間層31の成形体を焼成(例えば、900℃~1600℃、1時間~100時間)することによって中間層31を形成する。

[0050] 次に、支持層32の骨材と無機結合材に焼結助剤と有機バインダとpH調整剤と界面活性剤を混合することによって支持層用スラリーを調製する。

[0051] 次に、支持層用スラリーを用いた流下法、濾過法又はディップ法によって、支持層32の成形体を形成する。そして、支持層32の成形体を焼成(例えば、1100℃~1400℃、1時間~100時間)することによって支持層32を形成する。この際、焼成温度及び/又は焼成時間を調整することによって、支持層32の気孔率を制御することができる。

[0052] 次に、最表層 3 3 の骨材と無機結合材に焼結助剤と有機バインダと pH 調整剤と界面活性剤を混合することによって最表層用スラリーを調製する。この際、最表層用スラリー中の骨材の粒径、焼成助剤及び界面活性剤の添加量を調整することによって、最表層 3 3 の平均細孔径を調整することができる。

[0053] 次に、最表層用スラリーを用いた流下法、濾過法又はディップ法によって、最表層 3 3 の成形体を形成する。この際、最表層スラリーの濃度を調整することによって、最表層 3 3 の厚みを調整することができる。そして、最表層 3 3 の成形体を焼成（例えば、1100℃～1400℃、1時間～100時間）することによって最表層 3 3 を形成する。この際、焼成温度及び／又は焼成時間を調整することによって、最表層 3 3 の気孔率を制御することができる。

[0054] 具体的には、最表層 3 3 の焼成温度を支持層 3 2 の焼成温度よりも低くすることによって、最表層 3 3 の気孔率を支持層 3 2 の気孔率よりも高くすることができる。また、最表層 3 3 の焼成時間を支持層 3 2 の焼成時間よりも短くすることによって、最表層 3 3 の気孔率を支持層 3 2 の気孔率よりも高くすることができる。また、最表層 3 3 の焼成温度を支持層 3 2 の焼成温度よりも低く、かつ、焼成時間を短くすることで最表層 3 3 の気孔率を支持層 3 2 の気孔率よりも高くすることができる。

[0055] ただし、最表層用スラリーに造孔材を添加する場合には、焼成温度や焼成時間に関わらず、造孔材の添加量によって最表層 3 3 の気孔率を制御することができる。

[0056] 次に、最表層 3 3 の表面上に分離膜 2 3 を形成する。分離膜 2 3 の製法は、膜種に応じた周知の手法を適宜用いることができる。

[0057] 例えば、一酸化炭素分離膜（例えば、特許第 4006107 号公報参照）、ヘリウム分離膜（例えば、特許第 3953833 号公報参照）、水素分離膜（例えば、特許第 3933907 号公報参照）、炭素膜（例えば、特開 2003-286018 号公報参照）、ゼオライト膜（例えば、特開 2004

－ 6 6 1 8 8 号公報参照）、シリカ膜（例えば、国際公開第 2 0 0 8 / 0 5 0 8 1 2 号パンフレット参照）が知られている。

[0058] なお、分離膜 2 3 の形成と同時に最表層 3 3 の複合層 3 3 a も形成されるが、複合層 3 3 a の厚みは、ゼオライト膜のように種結晶を二次成長させる場合には、種結晶の粒径、合成温度、合成時間、最表層の 3 3 の平均細孔径、及びこれらの組み合わせによって調整できる。また、シリカ膜や炭素膜などのように直接膜を形成させる場合、複合層 3 3 a の厚みは、膜原料の粒径、固形分、粘度、最表層 3 3 の平均細孔径、及びこれらの組み合わせによって調整することができる。

[0059] 次に、第 1 シール部 2 1 及び第 2 シール部 2 2 の原材料に水と有機バインダを混合してシール用スラリーを調製する。次に、多孔質支持体 2 0 の第 1 端面 S 1 と第 2 端面 S 2 にシール用スラリーを塗布することによって、第 1 シール部 2 1 と第 2 シール部 2 2 の成形体を形成する。そして、第 1 シール部 2 1 と第 2 シール部 2 2 の成形体を焼成（8 0 0 ～ 1 0 0 0 °C、1 時間～ 1 0 0 時間）することによって、第 1 シール部 2 1 と第 2 シール部 2 2 を形成する。

[0060] （他の実施形態）

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

[0061] 上記実施形態において、多孔質支持体 2 0 は、中間層 3 1 を 1 層だけ有することとしたが、複数の中間層 3 1 を有していてもよい。この場合、複数の中間層 3 1 ごとに気孔率、平均細孔径、平均粒径及び厚みが異なってもよい。複数の中間層 3 1 における気孔率、平均細孔径、平均粒径及び厚みは、支持層 3 2 に近づくほど小さくなるように設定することができる。

[0062] 上記実施形態において、分離膜構造体 1 0 は、中間層 3 1 を有することとしたが、中間層 3 1 を有していなくてもよい。

[0063] 上記実施形態において、分離膜構造体 1 0 は、支持層 3 2 を有することと

したが、支持層32を有していなくてもよい。この場合、中間層31が最表層33の支持層として機能する。

## 実施例

[0064] 以下において、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

[0065] (サンプルNo. 1~35の作製)

まず、平均粒径100 $\mu$ mのアルミナ粉末(骨材)100質量部に対してガラス粉末(無機結合材)20質量部を添加し、更に、水、分散剤、及び増粘剤を加えて混合し混練することにより坯土を調製した。得られた坯土を押出成形することによって、モノリス形状の基材の成形体を作製した。そして、基材の成形体を焼成(1250 $^{\circ}$ C、2時間、昇温及び降温速度100 $^{\circ}$ C/時間)した。基材の平均細孔径は、20 $\mu$ mであった。

[0066] 次に、平均粒径50 $\mu$ mのアルミナ粉末100質量部に対してチタニア粉末14質量部を添加し、更に、水、分散剤、及び増粘剤を加えて混合することにより中間層用スラリーを調製した。次に、中間層用スラリーを流下法で基材30の連通孔の内周面に付着させることによって中間層の成形体を形成した。そして、大気雰囲気下、電気炉にて焼成(1250 $^{\circ}$ C、1時間、昇温及び降温速度100 $^{\circ}$ C/時間)した。

[0067] 次に、表1に示す支持層材料粉末(平均粒径0.2 $\mu$ m)、水、分散剤及び増粘剤を加えて混合することにより支持層用スラリーを調製した。次に、支持層用スラリーをろ過法で中間層の内周面に付着させることによって支持層の成形体を形成した。そして、大気雰囲気下、電気炉にて焼成した。

[0068] 具体的に、サンプルNo. 1~3、12~30、33では、焼成条件を1250 $^{\circ}$ C、100時間、昇温及び降温速度100 $^{\circ}$ C/時間とした。サンプルNo. 4~6では、焼成条件を1250 $^{\circ}$ C、200時間、昇温及び降温速度100 $^{\circ}$ C/時間とした。サンプルNo. 7では、焼成条件を1250 $^{\circ}$ C、110時間、昇温及び降温速度100 $^{\circ}$ C/時間とした。サンプルNo. 8~10では、焼成条件を1250 $^{\circ}$ C、10時間、昇温及び降温速度100 $^{\circ}$ C/時

間とした。サンプルNo. 11, 31, 34, 35では、焼成条件を1200℃、1時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。サンプルNo. 32では、焼成条件を1150℃、1時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。

[0069] 次に、表1に示す最表層材料粉末、水、分散剤及び増粘剤を加えて混合することにより最表層用スラリーを調製した。サンプルNo. 22では最表層材料粉の平均粒径を0.05µmとし、サンプルNo. 28では最表層材料粉の平均粒径を0.5µmとし、その他のサンプルでは最表層材料粉の平均粒径を0.2µmとした。また、サンプルNo. 31, 32, 34, 35では、最表層材料粉末、水、分散剤及び増粘剤に焼結助剤（コロイダルシリカ）を加えて最表層用スラリーを調製した。

[0070] 次に、最表層用スラリーを流下法で支持層の内周面に付着させることによって最表層の成形体を形成した。そして、大気雰囲気下、電気炉にて焼成した。

[0071] 具体的に、サンプルNo. 1, 4, 8, 12~21, 23~24, 29~30, 33では、焼成条件を1250℃、1時間、昇温及び降温速度50℃/時間とした。サンプルNo. 2, 5, 9では、焼成条件を1200℃、1時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。サンプルNo. 3, 6, 10~11, 25では、焼成条件を1150℃、1時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。サンプルNo. 7では、焼成条件を1250℃、90時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。サンプルNo. 22では、焼成条件を950℃、6時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。サンプルNo. 26では、焼成条件を950℃、1時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。サンプルNo. 27では、焼成条件を1250℃、1時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。サンプルNo. 28では、焼成条件を1250℃、1時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。サンプルNo. 31, 34, 35では、焼成条件を1250℃、10時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。サンプルNo. 32では、焼成条

件を1250℃、1時間、昇温及び降温速度100℃/時間とした。

[0072] 次に、最表層の内表面上に表1に示す分離膜を形成した。サンプルNo. 1～28, 31～33では分離膜としてDDR型ゼオライト膜を形成し、サンプルNo. 29, 34では分離膜としてシリカ膜を形成し、サンプルNo. 30, 35では分離膜として炭素膜を形成した。それぞれの作製方法は以下の通りとした。

[0073] (1) DDR型ゼオライト膜の作製

まず、M. J. den Exter, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Studies in Surface Science and Catalysis vol. 84*, Ed. by J. Weitkamp et al., Elsevier (1994) 1159–1166、または特開2004-083375に記載のDDR型ゼオライトを製造する方法を基に、DDR型ゼオライト結晶粉末を製造し、これを種結晶に使用した。そして、種結晶を水に分散させた後、粗い粒子を除去して種結晶分散液を作製した。

[0074] 次に、種結晶分散液をイオン交換水で希釈することでDDR濃度が0.001～0.36質量%になるように調整して種付け用スラリー液とした。次に、種付け用スラリー液をセル内に流し込んで、最表層の表面に種結晶を付着させた。

[0075] 次に、7.35gのエチレンジアミン（和光純薬工業製）に1.156gの1-アダマンタンアミン（アルドリッチ製）を加えて溶解させた。また、98.0gの30質量%のコロイダルシリカ（スノーテックスS, 日産化学製）と516.55gのイオン交換水を入れた後、これをエチレンジアミンと1-アダマンタンアミンの混合液に加えて原料溶液とした。そして、原料溶液に多孔質支持体20を原料溶液に入れて、125℃で30時間加熱処理（水熱合成）を行ってDDR型ゼオライト膜を形成した。

[0076] 次に、DDR型ゼオライト膜を電気炉で加熱（大気中、450℃、50時間）することによって、1-アダマンタンアミンを燃焼除去した。

[0077] (2) シリカ膜の作製

まず、テトラエトキシシランをエタノール中で加水分解して作製したシリカゾル液に分散させ、固形分1%のコーティング液とした。コーティング液を最表層の表面に塗布乾燥した後、400℃で1時間大気焼成した。以上のコーティング液の塗布と焼成を3回繰り返すことによってシリカ膜を形成した。

[0078] (3) 炭素膜の作製

まず、フェノール樹脂を有機溶媒に混合及び溶解させることによって、前駆体溶液を得た。次に、ディップコーティング法によって、前駆体溶液を表層の内表面に成膜した。次に、成膜された前駆体溶液の表面に熱処理(300℃、1時間)によって前駆体であるポリイミド樹脂を配設した。その後、ポリイミド樹脂を熱処理(非酸化雰囲気下、600℃、5時間)することによって炭素膜を形成した。

[0079] (支持層及び最表層の気孔率測定)

以下のようにして、各サンプルの支持層及び最表層における気孔率を測定した。

まず、切断したサンプルをエポキシ樹脂に埋めこみ、機械研磨後にイオンミリング法にて表面処理を行った。その後FE-SEM(JEOL製JSM-7800F)にて反射電子像30000倍で観察した。撮影したSEM写真の樹脂とセラミック部分を2値化処理(Image-Pro Plus)することで気孔率を測定した。

[0080] 最表層の気孔率(A)と、支持層の気孔率(B)と、支持層の気孔率(B)に対する最表層の気孔率(A)の比(A/B)とを表1に示す。

[0081] (支持層、最表層、複合層及び分離膜の厚み測定)

以下のようにして、各サンプルの支持層、最表層、複合層及び分離膜の厚みを測定した。

まず、気孔率の測定に用いたSEM写真上で均等に離れた3箇所の測定値の算術平均値を各層及び分離膜の厚みとした。

最表層の厚み (C)、支持層の厚み (D)、支持層の厚み (D) に対する最表層の厚み (C) の比 (C/D)、複合層の厚み、及び分離膜の厚みを表 1 に示す。

[0082] (CO<sub>2</sub>透過量測定)

各サンプルのセル内にCO<sub>2</sub> (二酸化炭素) とCH<sub>4</sub> (メタン) の混合ガス (CO<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> = 50 vol% : 50 vol%、各ガスの分圧 ; 0.3 MPa) を供給して、分離膜構造体を透過したガスの透過流量をマスフローメーターで測定することによって、CO<sub>2</sub>透過量を算出した。算出結果を表 1 にまとめて示す。

[0083] (耐圧強度の測定)

各サンプルのセル内に流入させた水に加圧することによって、分離膜構造体が破壊される内圧破壊強度 (耐圧強度) を測定した。測定結果を表 1 にまとめて示す。

[0084]

[表1]

サンプル No.	最表層の材料	支持層の材料	最表層の気孔率 (A) %	支持層の気孔率 (B) %	気孔率比 (A/B)	最表層の膜厚 (C) μm	支持層の膜厚 (D) μm	膜厚比 (C/D)	複合層の厚み μm	分離膜	分離層の厚み μm	CO <sub>2</sub> 透過量 L/min・m <sup>2</sup>	耐圧強度 Mpa
1	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	0.5	20	0.025	0.1	ゼオライト	1	201	21
2	アルミナ	アルミナ	42	27	1.55	1	20	0.050	0.1	ゼオライト	1	220	20.5
3	アルミナ	アルミナ	48	27	1.77	2	20	0.100	0.1	ゼオライト	1	259	20
4	アルミナ	アルミナ	38	12	3.16	0.5	20	0.025	0.1	ゼオライト	1	190	26.0
5	アルミナ	アルミナ	42	12	3.50	1	20	0.050	0.1	ゼオライト	1	205	25.8
6	アルミナ	アルミナ	48	12	4.00	2	20	0.100	0.1	ゼオライト	1	240	24.9
7	アルミナ	アルミナ	30	12	2.50	0.5	20	0.025	0.1	ゼオライト	1	170	28
8	アルミナ	アルミナ	38	35	1.08	0.5	20	0.025	0.1	ゼオライト	1	230	19.2
9	アルミナ	アルミナ	42	35	1.20	1	20	0.050	0.1	ゼオライト	1	255	19
10	アルミナ	アルミナ	48	35	1.37	2	20	0.100	0.1	ゼオライト	1	293	18.5
11	アルミナ	アルミナ	48	42	1.14	0.5	20	0.025	0.1	ゼオライト	1	350	16.9
12	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	0.5	30	0.017	0.1	ゼオライト	1	200	22.5
13	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	1	30	0.033	0.1	ゼオライト	1	200	21.9
14	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	2	30	0.067	0.1	ゼオライト	1	198	21.6
15	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	20	30	0.667	0.1	ゼオライト	1	180	20.3
16	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	0.5	10	0.050	0.1	ゼオライト	1	210	19.5
17	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	1	10	0.100	0.1	ゼオライト	1	208	19.1
18	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	2	10	0.200	0.1	ゼオライト	1	208	19
19	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	9	10	0.900	0.1	ゼオライト	1	203	18.1
20	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	20	100	0.200	0.1	ゼオライト	1	180	25
21	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	20	250	0.080	0.1	ゼオライト	1	175	28
22	アルミナ	アルミナ	35	27	1.29	0.1	20	0.005	0.1	ゼオライト	1	198	20.2
23	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	0.5	20	0.025	0.2	ゼオライト	1.5	180	20.1
24	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	0.5	20	0.025	0.5	ゼオライト	2	170	20.1
25	アルミナ	アルミナ	48	27	1.77	0.5	20	0.025	1	ゼオライト	2.5	151	20.1
26	チタニア	アルミナ	40	27	1.48	0.5	20	0.025	0.1	ゼオライト	1	210	20.8
27	ジルコニア	アルミナ	38	27	1.40	0.5	20	0.025	0.2	ゼオライト	1	200	19.5
28	ムライト	アルミナ	48	27	1.77	3	20	0.150	1	ゼオライト	2.3	177	19.9
29	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	0.5	20	0.025	0.2	シリカ	0.3	152	21
30	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	0.5	20	0.025	0.2	炭素	0.3	380	20.9
31	アルミナ	アルミナ	20	27	0.74	1	20	0.050	0.1	ゼオライト	1	110	20.2
32	アルミナ	アルミナ	27	38	0.71	1	20	0.050	0.1	ゼオライト	1	150	16.9
33	アルミナ	アルミナ	38	27	1.40	15	10	1.500	0.1	ゼオライト	1	190	15.8
34	アルミナ	アルミナ	20	27	0.74	0.5	20	0.025	0.2	シリカ	0.3	80	20.3
35	アルミナ	アルミナ	20	27	0.74	0.5	20	0.025	0.2	炭素	0.3	200	20.3

- [0085] 表1に示すように、ゼオライト膜を分離膜としたサンプルNo. 1~28, 31~33において、支持層の気孔率に対する最表層の気孔率の比 ( $A/B$ ) を1.08以上とし、かつ、支持層の厚みに対する最表層の厚みの比 ( $C/D$ ) を0.9以下としたサンプルNo. 1~28では、サンプルNo. 31~33に比べて $CO_2$ 透過量と耐圧強度の両方について良好な結果が得られた。
- [0086] 同様に、シリカ膜を分離膜としたサンプルNo. 29, 34において、支持層の気孔率に対する最表層の気孔率の比 ( $A/B$ ) を1.40とし、かつ、支持層の厚みに対する最表層の厚みの比 ( $C/D$ ) を0.025としたサンプルNo. 29では、サンプルNo. 34に比べて $CO_2$ 透過量と耐圧強度の両方について良好な結果が得られた。
- [0087] 同様に、炭素膜を分離膜としたサンプルNo. 30, 35において、支持層の気孔率に対する最表層の気孔率の比 ( $A/B$ ) を1.40とし、かつ、支持層の厚みに対する最表層の厚みの比 ( $C/D$ ) を0.025としたサンプルNo. 30では、サンプルNo. 35に比べて $CO_2$ 透過量と耐圧強度の両方について良好な結果が得られた。
- [0088] 以上の結果が得られたのは、気孔率比 ( $A/B$ ) を1.08以上とすることによって、分離膜から最表層に $CO_2$ が流れ込む通路の本数を多くできたとともに、厚み比 ( $C/D$ ) を0.9以下とすることによって最表層を支持する支持層の強度を維持できたためである。
- [0089] また、表1に示すように、サンプルNo. 1~28のうち気孔率比 ( $A/B$ ) を2.50以上としたサンプルNo. 4~7では、耐圧強度をより向上させることができた。
- [0090] また、表1に示すように、サンプルNo. 1~28のうち気孔率 ( $A$ ) を38%以上とし、かつ、気孔率 ( $B$ ) を35%以上としたサンプルNo. 8~11では、 $CO_2$ 透過量をより向上させることができた。

## 符号の説明

[0091]	1 0	分離膜構造体
	2 0	多孔質支持体
	2 1	第1シール部
	2 2	第2シール部
	2 3	分離膜
	3 0	基材
	3 1	中間層
	3 2	支持層
	3 3	最表層
	3 3 a	複合層
	C L	セル
	T H	連通孔

## 請求の範囲

- [請求項1] 基材と、  
最表層と、  
前記基材と前記最表層の間に配置され、前記最表層に接する支持層と、  
と、  
を備え、  
前記支持層の気孔率に対する前記最表層の気孔率の比は、1.08以上であり、  
前記支持層の厚みに対する前記最表層の厚みの比は、0.9以下である、  
多孔質支持体。
- [請求項2] 前記支持層の気孔率は、12%以上であり、  
前記最表層の気孔率は、30%以上である、  
請求項1に記載の多孔質支持体。
- [請求項3] 前記支持層の気孔率は、35%以上であり、  
前記最表層の気孔率は、38%以上である、  
請求項2に記載の多孔質支持体。
- [請求項4] 前記支持層の厚みは、10 $\mu$ m以上であり、  
前記最表層の厚みは、0.1 $\mu$ m以上である、  
請求項1乃至3のいずれかに記載の多孔質支持体。
- [請求項5] 基材を形成する工程と、  
前記基材上に配置された支持層の成形体を焼成することによって、  
前記支持層を形成する工程と、  
前記支持層の表面上に配置された最表層の成形体を焼成することによって、  
前記最表層を形成する工程と、  
を備え、  
前記最表層を形成する工程では、前記支持層の気孔率に対する前記最表層の気孔率の比を1.08以上とし、かつ、前記支持層の厚みに

対する前記最表層の厚みの比を0.9以下とする、  
多孔質支持体の製造方法。

[請求項6] 前記最表層を形成する工程における前記最表層の前記成形体の焼成温度を、前記支持層を形成する工程における前記支持層の前記成形体の焼成温度よりも低くする、  
請求項5に記載の多孔質支持体の製造方法。

[請求項7] 前記最表層を形成する工程における前記最表層の前記成形体の焼成時間を、前記支持層を形成する工程における前記支持層の前記成形体の焼成時間よりも短くする、  
請求項5又は6に記載の多孔質支持体の製造方法。

[請求項8] 基材と、最表層と、前記基材と前記最表層の間に配置され、前記最表層に接する支持層とを有する多孔質支持体と、  
前記最表層上に形成される分離膜と、  
を備え、  
前記支持層の気孔率に対する前記最表層の気孔率の比は、1.08以上であり、  
前記支持層の厚みに対する前記最表層の厚みの比は、0.9以下である、  
分離膜構造体。

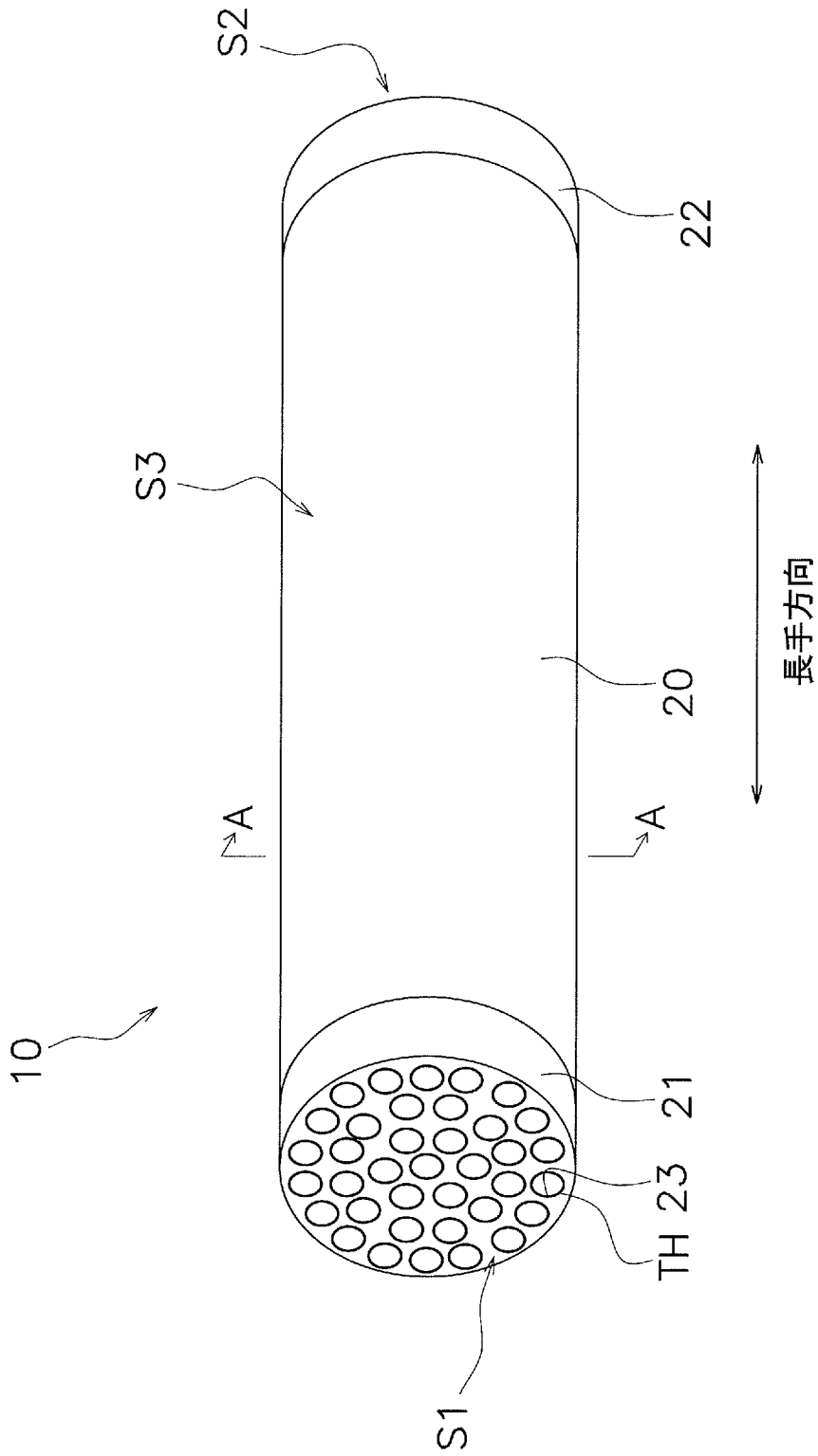
[請求項9] 前記最表層は、前記分離膜との接合領域において、前記分離膜の一部が入り込んだ複合層を有しており、  
前記複合層の厚みは、0.1  $\mu\text{m}$ 以上1.0  $\mu\text{m}$ 以下である、  
請求項8に記載の分離膜構造体。

[請求項10] 基材を形成する工程と、  
前記基材上に配置された支持層の成形体を焼成することによって、前記支持層を形成する工程と、  
前記支持層の表面上に配置された最表層の成形体を焼成することによって、前記最表層を形成する工程と、

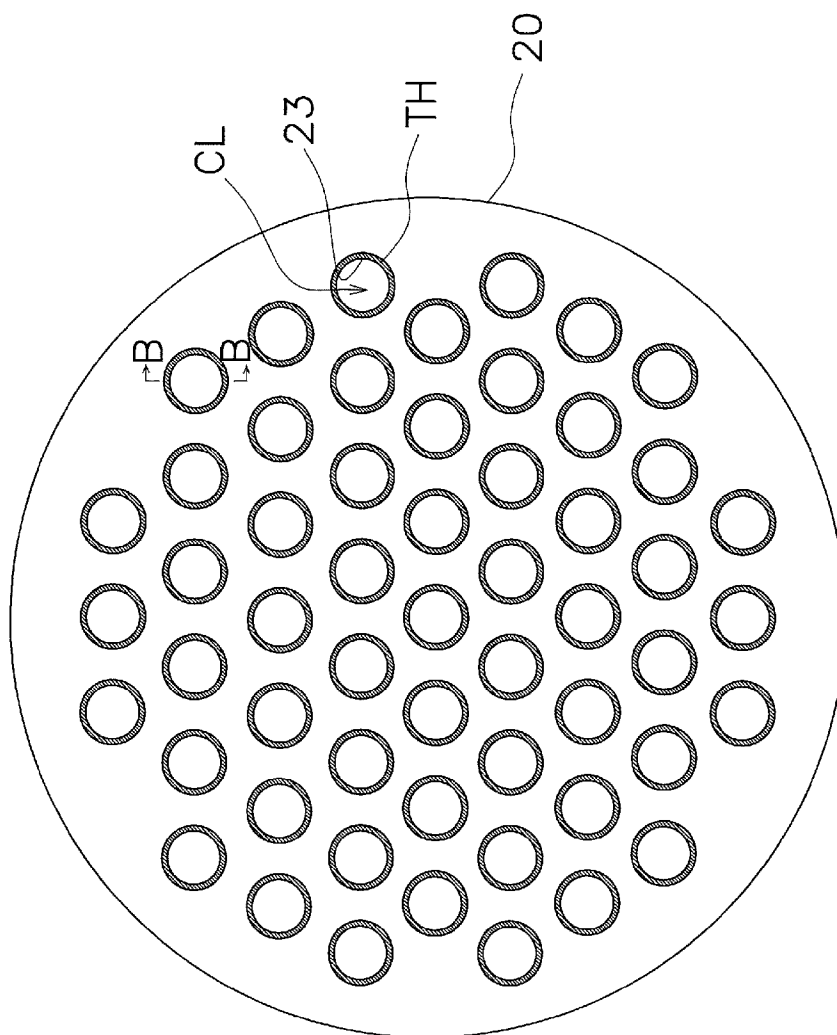
前記最表層の表面上に分離膜を形成する工程と、  
を備え、

前記最表層を形成する工程では、前記支持層の気孔率に対する前記最表層の気孔率の比を1.08以上とし、かつ、前記支持層の厚みに対する前記最表層の厚みの比を0.9以下とする、  
分離膜構造体の製造方法。

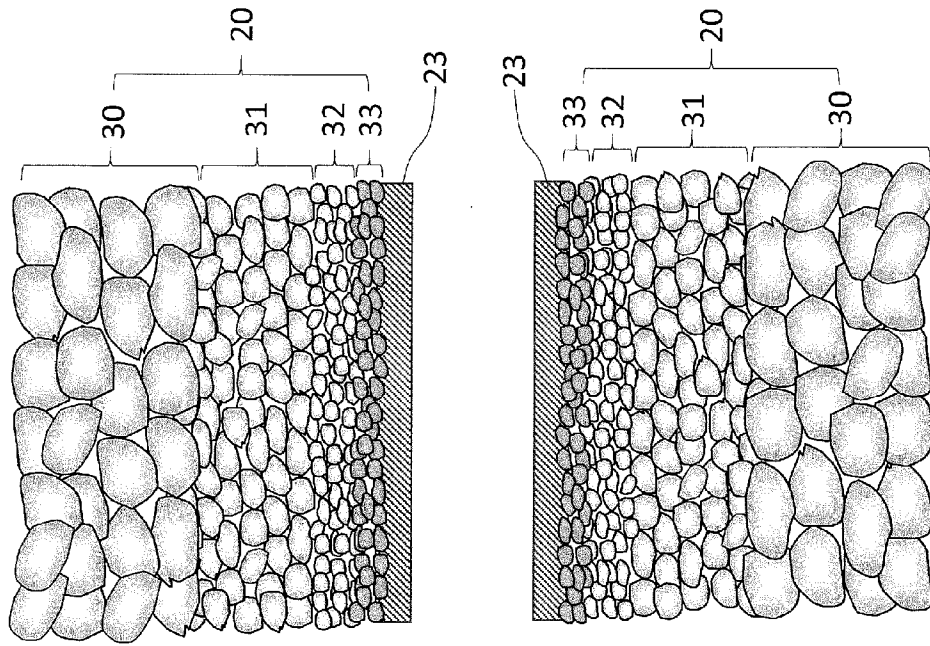
[図1]



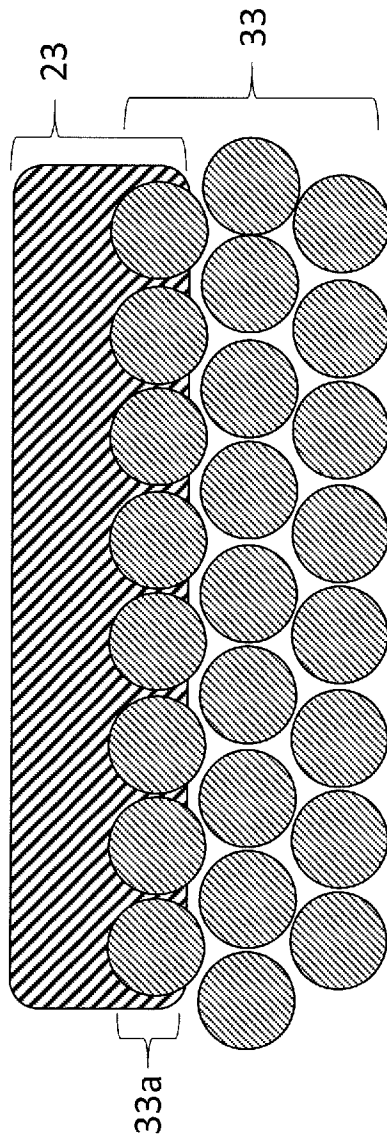
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/009234

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01D69/10(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i, C04B41/85(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)  
 B01D69/10, B01D69/00, B01D69/12, C04B38/00, C04B41/85

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/146354 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 01 October 2015 (01.10.2015), paragraphs [0010] to [0078]; fig. 1 to 3 & US 2016/0375405 A1 paragraphs [0012] to [0078]; fig. 1 to 3 & EP 3124104 A1 & CN 106102879 A	1-10
Y	JP 2010-188262 A (NGK Insulators, Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), paragraphs [0028] to [0121]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-10

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 10 May 2017 (10.05.17)	Date of mailing of the international search report 23 May 2017 (23.05.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/042262 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraphs [0026] to [0056]; fig. 2 & US 2014/0199478 A1 paragraphs [0029] to [0058]; fig. 2 & EP 2759519 A1 & AU 2011377235 A1 & CA 2849643 A1 & CN 103813981 A	1-10
Y	JP 2009-220039 A (Toshiba Corp.), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraphs [0019] to [0027]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2005-81246 A (Noritake Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), claims 1 to 12 (Family: none)	1-10

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01D69/10(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i, C04B41/85(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01D69/10, B01D69/00, B01D69/12, C04B38/00, C04B41/85</p>											
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2017年										
日本国実用新案登録公報	1996-2017年										
日本国登録実用新案公報	1994-2017年										
<p>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)</p> <p>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>W0 2015/146354 A1 (日本碍子株式会社) 2015. 10. 01, [0010]-[0078], 図 1-3 &amp; US 2016/0375405 A1, [0012]-[0078], FIG. 1-3 &amp; EP 3124104 A1 &amp; CN 106102879 A</td> <td style="text-align:center;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>JP 2010-188262 A (日本碍子株式会社) 2010. 09. 02, [0028]-[0121], 図 1-6 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-10</td> </tr> </tbody> </table>			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	W0 2015/146354 A1 (日本碍子株式会社) 2015. 10. 01, [0010]-[0078], 図 1-3 & US 2016/0375405 A1, [0012]-[0078], FIG. 1-3 & EP 3124104 A1 & CN 106102879 A	1-10	Y	JP 2010-188262 A (日本碍子株式会社) 2010. 09. 02, [0028]-[0121], 図 1-6 (ファミリーなし)	1-10
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	W0 2015/146354 A1 (日本碍子株式会社) 2015. 10. 01, [0010]-[0078], 図 1-3 & US 2016/0375405 A1, [0012]-[0078], FIG. 1-3 & EP 3124104 A1 & CN 106102879 A	1-10									
Y	JP 2010-188262 A (日本碍子株式会社) 2010. 09. 02, [0028]-[0121], 図 1-6 (ファミリーなし)	1-10									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">10.05.2017</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">23.05.2017</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">富永 正史</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%;">4D</td> <td style="width:50%;">8616</td> </tr> </table>	4D	8616							
4D	8616										

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	WO 2013/042262 A1 (日本碍子株式会社) 2013. 03. 28, [0026]-[0056], 図 2 & US 2014/0199478 A1, [0029]-[0058], FIG. 2 & EP 2759519 A1 & AU 2011377235 A1 & CA 2849643 A1 & CN 103813981 A	1-10
Y	JP 2009-220039 A (株式会社東芝) 2009. 10. 01, [0019]-[0027], 図 1-4 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-81246 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2005. 03. 31, 請求項 1-12 (ファミリーなし)	1-10