

(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
2024年7月18日(18.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/150548 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 38/00 (2006.01) **B01D 69/12** (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) **B01D 71/02** (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) **C04B 35/10** (2006.01)

MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/041982

(22) 国際出願日: 2023年11月22日(22.11.2023)

(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 2023-002563 2023年1月11日(11.01.2023) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋
二丁目7番1号 Tokyo (JP).

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(72) 発明者: 内藤 翔太 (NAITO, Shota); 〒7928521
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化
学株式会社内 Ehime (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(74) 代理人: 弁理士法人アスフィ国際
特許事務所 (USFI PATENT ATTORNEYS
INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300003 大阪
府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジ
タ東洋紡ビル9階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: POROUS CERAMIC LAMINATE AND SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 多孔質セラミックス積層体及び分離膜

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a porous ceramic laminate with which it is possible to reduce pressure loss of a fluid. The present invention is a porous ceramic laminate in which two or more layers containing a metal oxide are laminated, wherein the ratio V_{b1}/V_a of the cumulative log differential pore volume V_{b1} of pores having a pore diameter of 0.0909-0.216 μm to the cumulative log differential pore volume V_a of pores having a pore diameter of 0.51-13.35 μm is less than 0.256. V_{b1}/V_a is preferably at least 0.0255.

(57) 要約: 流体の圧力損失を低減可能な多孔質セラミックス積層体を提供することを目的とする。本発明は、金属酸化物を含む2以上の層が積層された多孔質セラミックス積層体であって、細孔径が0.51~13.35 μm の細孔の累積log微分細孔容量 V_a に対する、細孔径が0.0909~0.216 μm の細孔の累積log微分細孔容量 V_{b1} の比: V_{b1}/V_a が0.256未満である多孔質セラミックス積層体である。前記 V_{b1}/V_a は0.0255以上であることが好ましい。

WO 2024/150548 A1

明 細 書

発明の名称：多孔質セラミックス積層体及び分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質セラミックス積層体及び分離膜に関する。

背景技術

[0002] 多孔質セラミックス体は、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜、ガス分離膜などの、気体又は液体である流体の分離、濃縮または濾過等の機能を有する膜として様々な分野で利用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、気孔率が20～50%、平均気孔径が5～15 μm であるアルミナ質多孔体であって、チタン、マンガン及び銅からなる群より選択される少なくとも一種の金属酸化物を所定量含有するアルミナ質多孔体が開示されており、また、特許文献2には、気孔率が15～45%、平均気孔径が2～15 μm であるアルミナ質多孔体であって、所定量の酸化チタンと、所定量の銅、マンガン、カルシウム及びストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素とを含有するアルミナ質多孔質体が開示されている。特許文献1、2に開示されるアルミナ質多孔体は、その表面に当該アルミナ質多孔体の平均気孔径より小さな平均気孔径を有する多孔質セラミック膜を積層し、二層以上の積層体であるセラミックフィルターを製造することができ、上記のアルミナ質多孔体をフィルターの基材として用いることで、アルカリ性溶液や酸性溶液に対して優れた耐食性を発揮し、長期間に渡って高い強度が維持できることが記載される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-228946号公報

特許文献2：特開2010-228948号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] ところで、多孔質セラミックス積層体を用いて流体の分離等を行う場合、多孔質セラミックス積層体に流体が流れやすいこと、すなわち流体の圧力損失が小さいことが重要である。しかし、上記特許文献1、2では、流体の圧力損失を低減できる多孔質セラミックス積層体について検討されていない。
- [0006] そこで、本発明は、流体の圧力損失を低減可能な多孔質セラミックス積層体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

- [0007] 本発明者が検討したところ、所定の2つの細孔径範囲について累積10g微分細孔容量を測定し、これらの比を適切に調整することで、流体の圧力損失を低減できることを見出した。上記課題を達成した本発明は以下の通りである。
- [0008] [1] 金属酸化物を含む2以上の層が積層された多孔質セラミックス積層体であって、
- 細孔径が $0.51\mu\text{m}\sim 13.35\mu\text{m}$ の細孔の累積10g微分細孔容量 V_a に対する、細孔径が $0.0909\mu\text{m}\sim 0.216\mu\text{m}$ の細孔の累積10g微分細孔容量 V_{b_1} の比： V_{b_1}/V_a が0.256未満である多孔質セラミックス積層体。
- [2] 前記 V_{b_1}/V_a が0.0255以上である[1]に記載の多孔質セラミックス積層体。
- [3] 細孔径が $0.0909\mu\text{m}\sim 0.216\mu\text{m}$ の細孔の累積細孔面積 A_{b_1} が $0.010\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.180\text{m}^2/\text{g}$ 以下である[1]または[2]に記載の多孔質セラミックス積層体。
- [4] 細孔径が $0.050\mu\text{m}\sim 0.101\mu\text{m}$ の細孔の累積細孔面積 A_{b_2} が $0.030\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.160\text{m}^2/\text{g}$ 以下である[1]～[3]のいずれかに記載の多孔質セラミックス積層体。
- [5] 前記 V_{b_1}/V_a が0.028超、0.14以下である[1]～[4]のいずれかに記載の多孔質セラミックス積層体。
- [6] 前記金属酸化物がアルミナを含む[1]～[5]のいずれかに記載の

多孔質セラミックス積層体。

[7] チューブ状またはモノリス状である [1] ~ [6] のいずれかに記載の多孔質セラミックス積層体。

[8] [1] ~ [7] のいずれかに記載の多孔質セラミックス積層体を含む分離膜。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、流体の圧力損失が低減された多孔質セラミックス積層体を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、金属酸化物を含む2以上の層が積層された多孔質セラミックス積層体であって、細孔径が $0.51\mu\text{m} \sim 13.35\mu\text{m}$ の細孔の累積 $\log$ 微分細孔容量 V_a に対する、細孔径が $0.0909\mu\text{m} \sim 0.216\mu\text{m}$ の細孔の累積 $\log$ 微分細孔容量 V_{b_1} の比： V_{b_1}/V_a が 0.256 未満である多孔質セラミックス積層体である。 $\log$ 微分細孔容量は、 V を細孔容量、 D を細孔径、 dV を測定ポイント間の細孔容量の差分値、 $d(\log D)$ を細孔径の対数の差分値と表した場合に、 $dV/d(\log D)$ で表わされる。

[0011] 細孔径が $0.51\mu\text{m} \sim 13.35\mu\text{m}$ の細孔の累積 $\log$ 微分細孔容量 V_a は主に基材（第1多孔質層）の細孔に由来し、細孔径が $0.0909\mu\text{m} \sim 0.216\mu\text{m}$ の細孔の累積 $\log$ 微分細孔容量 V_{b_1} は主に基材上に積層される第2多孔質層に由来する値である。当該数値の比である V_{b_1}/V_a が 0.256 以上であると、基材（第1多孔質層）に対する第2多孔質層のガスの流路が長くなり、透過性能が低下する。 V_{b_1}/V_a は、 0.2 以下が好ましく、 0.14 以下がより好ましい。 V_{b_1} は 0.0200mL/g 以上、 0.250mL/g 以下が好ましく、 0.0250mL/g 以上、 0.250mL/g 以下がより好ましく、 0.0280mL/g 以上、 0.120mL/g 以下が更に好ましい。 V_a は 0.900mL/g 以上、 1.2mL/g 以下が好ましく、 0.900mL/g 以上、 1.100mL/g 以下が

より好ましい。

[0012] 一方、 Vb_1/Va が小さくなりすぎると、基材（第1多孔質層）に対する第2多孔質層のガス流路が少なくなり、透過性能が低下しやすくなるため、 Vb_1/Va は0.0255以上であることが好ましく、0.028超であることがより好ましい。

[0013] すなわち Vb_1/Va は、0.0255以上、0.256未満であることが好ましく、0.0255以上、0.2以下がより好ましく、0.028超、0.14以下であることが更に好ましい。

[0014] 本発明の多孔質セラミックス積層体は、第2多孔質層に由来する細孔径の小さい範囲の累積細孔面積が所定範囲に調整されていることも好ましい。より具体的には、細孔径が $0.0909\mu m \sim 0.216\mu m$ の細孔の累積細孔面積 Ab_1 が $0.010m^2/g$ 以上、 $0.180m^2/g$ 以下であること、及び細孔径が $0.050\mu m \sim 0.101\mu m$ の細孔の累積細孔面積 Ab_2 が $0.030m^2/g$ 以上、 $0.160m^2/g$ 以下であることの少なくともいずれかの要件を満たすことが好ましく、少なくとも前記 Ab_1 の要件を満たすことがより好ましく、前記 Ab_1 及び Ab_2 の両方の要件を同時に満たすことが更に好ましい。上記累積細孔面積 Ab_1 の要件及び Ab_2 の少なくともいずれかが、前記の範囲であると、前記多孔質セラミックス積層体に流れる流体の流速を、高流速から低流速に切り替えた際の透過性能の低下を抑制できる。

[0015] 細孔径が $0.0909\mu m \sim 0.216\mu m$ の細孔の累積細孔面積 Ab_1 は、 $0.020m^2/g$ 以上がより好ましく、また $0.150m^2/g$ 以下がより好ましく、 $0.130m^2/g$ 以下が更に好ましい。すなわち前記 Ab_1 は、 $0.020m^2/g$ 以上、 $0.150m^2/g$ 以下であることがより好ましく、 $0.020m^2/g$ 以上、 $0.130m^2/g$ 以下が特に好ましい。

[0016] 細孔径が $0.050\mu m \sim 0.101\mu m$ の細孔の累積細孔面積 Ab_2 は、 $0.150m^2/g$ 以下がより好ましく、 $0.10m^2/g$ 以下が更に好ましく、 $0.075m^2/g$ 以下が一層好ましく、 $0.060m^2/g$ 以下が特に

好ましい。前記 $A b_2$ は、 $0.030 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $0.030 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.075 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $0.030 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.060 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。

[0017] 前記 $A b_1$ の好ましい上限及び好ましい下限並びに前記 $A b_2$ の好ましい上限及び好ましい下限は適宜組み合わせることができ、前記 $A b_1$ が $0.020 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.130 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ前記 $A b_2$ は、 $0.030 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.075 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることも好ましい。

[0018] 上記した $\log$ 微分細孔容量及びその累積値、並びに累積細孔面積は、前記多孔質セラミックス積層体を水銀圧入法で測定することにより得ることができる。

[0019] 上記多孔質セラミックス積層体は、上述の通り、金属酸化物を含む2以上の層が積層されており、基材となる層a（第1多孔質層）であって、 $\log$ 微分細孔容量の値が最大となる細孔径 D_{LD-max} が $4 \sim 25 \mu\text{m}$ （好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ ）の層aと、層aよりも D_{LD-max} が小さく D_{LD-max} が $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である層b（第2多孔質層）の、これら2層を含むことが好ましい。前記層aと層bは、他の層を介することなく、直接積層されていることが好ましい。層b（第2多孔質層）は1層で構成されていてもよく、2層以上の複数の層で構成されていてもよい。

[0020] 多孔質セラミックス積層体に含まれる金属酸化物は、例えば Li_2O 、 BeO 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 CaO 、 ScO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 、 As_2O_5 、 Rb_2O 、 SrO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ag_2O 、 CdO 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_5 、 TeO_2 、 Cs_2O 、 BaO 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 HgO 、 Tl_2O 、 PbO 、 PbO_2 、及び ThO_2 よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、金属酸化物として Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 Cr_2O_3 、及び Y_2O_3 の少なくとも1種が含まれることが好ましく、 Al_2O_3 が含まれることがより好ましい。なお、本明細書における「金属」とは、 Si 等の半金属も含む意味で用いる。

- [0021] 前記多孔質セラミックス積層体が、前記層 a 及び層 b を含む場合、層 a 及び層 b のいずれにも、 Al_2O_3 （アルミナ）が含まれていることが好ましく、層 a には Al_2O_3 と、 Al_2O_3 以外の 1 種以上の金属酸化物が含まれていることがより好ましい。層 a に含まれることが好ましい Al_2O_3 以外の 1 種以上の金属酸化物は、上記で例示した金属酸化物から任意に選択することができ、層 a は Al_2O_3 と SiO_2 を含むガラスであることが特に好ましい。
- [0022] 前記多孔質セラミックス積層体の形状は特に限定されず、例えば板状、チューブ状、又はモノリス状などが挙げられ、特にチューブ状又はモノリス状であることが好ましい。なお、モノリス状とは、軸方向に貫通した孔を複数有する柱（円柱、角柱、楕円柱など）形状を意味する。前記多孔質セラミックス積層体がチューブ状であって前記層 a 及び層 b を含む場合、層 b はチューブの内周面のみ、外周面のみ、又は内周面と外周面の両方に形成されていることが好ましく、内周面のみ又は外周面のみに形成されていることがより好ましく、内周面のみに形成されていることが更に好ましい。前記多孔質セラミックス積層体がモノリス状であって前記層 a 及び層 b を含む場合、モノリス形状が有する各貫通孔の内部表面のみに層 b が形成されていることが好ましい。
- [0023] 前記多孔質セラミックス積層体の厚み（平均値）は、例えば $450\mu m \sim 10000\mu m$ であり、より好ましくは $500\mu m \sim 6000\mu m$ である。前記多孔質セラミックス積層体がモノリス状である場合の厚みとは、軸に垂直な平面での、隣り合う貫通孔の最近接距離の平均値であってもよい。前記層 a の厚みは $400 \sim 8000\mu m$ であることが好ましく、層 b の厚みは $3\mu m \sim 300\mu m$ であることが好ましい。
- また、前記多孔質セラミックス積層体の長手方向の長さは例えば $50mm \sim 5000mm$ である。長手方向の長さとは、例えば板状の場合には長辺の長さ、チューブ状またはモノリス状の場合には軸方向の長さを意味する。
- [0024] 前記多孔質セラミックス積層体は、流体の圧力損失を低減することができ、後記する実施例で評価されるパーミアンスを $1.25 \times 10^{-4} m^3 / (m^2$

・ sec・Pa) 以上にすることができ、好ましくは $1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以上であり、より好ましくは $3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以上であり、更に好ましくは $3.4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以上であり、上限は特に限定されないが、例えば $9.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ であってもよい。

[0025] また、後記する実施例に従って、前記多孔質セラミックス積層体を流れる流体の流速が $0.5 \text{ m}^3 / \text{h}$ の時のパーミアンスを、 $2.0 \text{ m}^3 / \text{h}$ の時のパーミアンスで除して得られるパーミアンス上昇率（百分率）は、98%以上102%以下が好ましく、より好ましくは98.7%以上101.3%以下である。

[0026] 次に、本発明の多孔質セラミックス積層体の製造方法について説明する。本発明の多孔質セラミックス積層体は、細孔径 $0.51 \sim 200 \mu\text{m}$ の累積細孔面積が $0.050 \sim 0.070 \text{ m}^2 / \text{g}$ である多孔質基材を撥水撥油処理し、次に体積基準の累積50%相当径 D_{50} と累積10%相当径 D_{10} との差が $0.27 \mu\text{m}$ 以上 $0.95 \mu\text{m}$ 以下の金属酸化物粒子と、分散剤を含み、金属酸化物粒子の濃度が3質量%以上、7質量%以下であるスラリーを用意し、該スラリーを前記基材の撥水撥油処理された表面に塗布し熱処理（焼成）するという塗布及び熱処理の工程を1回行うことで製造できる。

[0027] 多孔質基材を撥水撥油処理し、撥水撥油処理面にスラリーを塗布することで、基材の孔にスラリーが入りこむことを防止でき、前記 V_{b1} / V_a を適切に調整できる。撥水撥油処理の方法は、スプレーコート、ディップコート、バーコート、吸引コート、超音波噴霧、刷毛塗り、スキージ塗布、吹き付け塗布等が挙げられる。撥水剤及び撥油剤の組成は限定されないが、例えばパラフィン系撥水撥油剤、フッ素系撥水撥油剤、ポリシロキサン系撥水撥油剤を用いることができる。フッ素系撥水撥油剤としては、パーフルオロアルキル基を有するもの、パーフルオロポリエーテル構造を有するものなどが挙げられる。

[0028] 多孔質基材としては、細孔径 $0.51 \sim 200 \mu\text{m}$ の累積細孔面積が $0.$

0.50～0.070 m²/gである多孔質基材を用いる。前記範囲の累積細孔面積を有する多孔質基材を用いることで、前記累積10g微分細孔容量 V_a を適切に調整できる結果、 V_{b_1}/V_a を0.256未満にできる。このような基材は、例えばアルミナとSiO₂を含む市販品の基材を用いることができ、萩ガラス社製のアルミナ基材A-12などが挙げられる。

[0029] 次に、撥水撥油処理された多孔質基材の表面に、体積基準の累積50%相当径 D_{50} と累積10%相当径 D_{10} との差が0.27 μm以上0.95 μm以下の金属酸化物粒子と、分散剤を含むスラリーを用意する。

[0030] 金属酸化物粒子の微粒側の状態を適切に調整する、より詳細には D_{50} と D_{10} との差が0.27 μm以上0.95 μm以下の金属酸化物粒子を用いることで、前記0.0909～0.216 μmの細孔の累積10g微分細孔容量 V_{b_1} を適切に調整できる結果、 V_{b_1}/V_a を0.256未満にできる。このような金属酸化物粒子として市販品を用いてもよく、金属酸化物がアルミナである場合には、住友化学株式会社製AKP-700、AES-11などの市販のαアルミナを用いることができる。また、市販の金属酸化物粒子を篩によって D_{50} と D_{10} との差が0.27 μm以上0.95 μm以下となるように調整してもよい。

[0031] 金属酸化物の粒度分布は、例えばレーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により測定することができる。

[0032] 金属酸化物がαアルミナである場合には、αアルミナの前駆体をジェットミルでBET比表面積が0.1 m²/g～0.3 m²/gとなるように粉碎した後、1150℃～1300℃で1～4時間焼成して得られる、 D_{50} と D_{10} との差が0.27 μm以上0.95 μm以下であるαアルミナを用いてもよい。

αアルミナ前駆体とは、例えば1000℃以上（好ましくは1150℃以上）の焼成後にαアルミナが得られる化合物であり、具体的には結晶相がα相のアルミナでもよく、γ相、χ相、θ相、δ相、ρ相、κ相である結晶質の中間アルミナ、非晶質の中間アルミナなどの中間アルミナなどがある。結

晶相がギブサイト、ベーマイト、擬ベーマイト、バイヤライト、ノルストランドイト、ダイアスポアなどである結晶質の水酸化アルミニウム、非晶質の水酸化アルミニウムなどの水酸化アルミニウムなどを用いることもできる。

ジェットミル粉碎後の α アルミナ前駆体の焼成温度は、通常 1150°C 以上、好ましくは 1170°C 以上であり、また例えば 1300°C 以下であり、好ましくは 1200°C 以下である。焼成時間は、 60 分以上、好ましくは 2 時間以上であり、また例えば 4 時間以内であり、好ましくは 3 時間以内である。上記条件で焼成処理を行うことで、ジェットミルにより粉碎された α アルミナ前駆体の表面のアモルファス層を、凝集を抑制しながら焼結させ、 D_{50} が $0.27\mu\text{m}$ 以上 $0.95\mu\text{m}$ 以下に調整された α アルミナを得ることができる。

[0033] 前記分散剤は、スラリー中の金属酸化物粒子同士の凝集を抑制できる。分散剤は、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤のいずれを用いてもよい。中でも、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アミン塩などのアニオン系界面活性剤が好ましく、サンノプコ社製のSNディスパーサント5020、SNディスパーサント5023、SNディスパーサント5027、SNディスパーサント5468、ノパルファD-6010、ノプコール5200、ノプコサントRFA、ノプコスパス6100、ノプコスパス6150などを用いることができる。前記分散剤のスラリー中の濃度は、例えば 0.1 質量%以上、 3 質量%以下であり、 0.3 質量%以上、 1 質量%以下であることが好ましい。

[0034] スラリーに含まれる金属酸化物は、本発明の多孔質セラミックス積層体に含まれる金属酸化物として例示したものから選択することができ、特に Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 Cr_2O_3 、及び Y_2O_3 の少なくとも 1 種が含まれることが好ましく、 Al_2O_3 が含まれることがより好ましい。スラリー中の金属酸化物濃度は、 3 質量%以上、 7 質量%以下であり、このような濃度とすることで前記 V_{b1}/V_a を適切に調整できる。

[0035] スラリーには、金属酸化物及び分散剤の他、溶剤及び増粘剤が含まれるこ

とが好ましい。

溶剤としては、水または有機系溶剤が挙げられる。

増粘剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。前記増粘剤のスラリー中の濃度は、例えば0.5質量%以上、5質量%以下であり、好ましくは1質量%以上、3質量%以下である。

[0036] スラリーを、多孔質基材の撥水撥油処理面に塗布する方法としては、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、バーコート法、スピンコート法、スリットコート法、刷毛塗り等が挙げられる。スラリーを塗布した後は、熱処理（焼成）を行う。熱処理温度は例えば1000℃以上、1500℃以下であり、熱処理時間は例えば1時間以上、8時間以下である。スラリーの塗布及び熱処理の一連の工程は1回のみ行う。スラリーの塗布及び熱処理を1回のみで行うことで、前記した V_{b1}/V_a を適切に調整できる。

[0037] 本発明の多孔質セラミックス積層体は、必要に応じて更に機能膜を積層して、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜、ガス等の分離膜として用いることができる。

[0038] 上記記載の機能膜は、ゼオライト、MOF（Metal Organic Frameworks）、多孔質シリカ膜等の機能膜を適宜選択して用いることができる。

[0039] 本願は、2023年1月11日出願された日本国特許出願第2023-002563号に基づく優先権の利益を主張するものである。2023年1月11日出願された日本国特許出願第2023-002563号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0040] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実

施例によって制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0041] 実施例 1

第 1 多孔質層（層 a）として、アルミナと SiO_2 を含む萩ガラス社製アルミナ基材 A-12 を用いた。前記基材 A-12 の形状は、内径が 7.0 mm、外径が 9.5 mm、長さが 10 cm の円筒形であり、細孔径 200~0.51 μm の累積細孔面積は 0.060 m^2/g （下記（3）の測定方法と同様にして、基材 A-12 のみを測定して得られた値）であった。株式会社コロンブス製の撥水剤 SHコンク（フッ素樹脂と石油系炭化水素を含む）に前記基材 A-12 をディップし、常温で 12 時間以上乾燥させた。次に、住友化学株式会社製のアルミナ粉末 AKP-700 と、増粘剤として信越化学工業株式会社製のヒドロキシプロピルメチルセルロース 65SH-30000 と、分散剤として SN ディスパーサント 5468 をそれぞれ、5 wt%、1.5 wt%、0.5 wt% の濃度で水に混合して層 b 形成用のスラリーを用意した。なお、前記アルミナ粉末 AKP-700 の D_{50} と D_{10} との差は 0.65 μm であった。前記基材 A-12 の内周面に前記スラリーが入り込まないように、前記基材 A-12 の上端及び下端を封止して、前記スラリーで前記基材 A-12 をディップコートした。その後、前記外周面に前記スラリーが塗布された前記基材 A-12 を 1000℃ で 3 時間熱処理（焼成）した。すなわち、前記スラリーのディップコート処理及び熱処理は 1 回行った。

[0042] 実施例 2

アルミナ粉末を AES-11 とし、熱処理温度を 1200℃ とした以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 2 の多孔質セラミックス積層体を得た。なお、前記 AES-11 の D_{50} と D_{10} との差は 0.27 μm であった。

[0043] 実施例 3

酸化アルミニウムを、ジェットミルを用いて比表面積が 0.21 m^2/g となるように粉碎した後、1170℃ 3 h で焼成し、粒度分布の D_{50} と D_{10} と

の差が $0.92\mu\text{m}$ の α アルミナ（１）を得た。アルミナ粉末を上記 α アルミナ（１）とした以外は実施例２と同様の方法で実施例３の多孔質セラミックス積層体を得た。

[0044] 実施例４

スラリーが塗布された前記基材Ａ－１２の熱処理温度を 1000°C とした以外は実施例３と同様の方法で実施例４の多孔質セラミックス積層体を得た。

[0045] 比較例１

第１多孔質層として、実施例１と同じアルミナ基材Ａ－１２を用いた。株式会社コロンプス製の撥水剤ＳＨコンクに前記基材Ａ－１２をディップし、常温で１２時間以上乾燥させた。次に、実施例３に記載の α アルミナ（１）と、増粘剤として信越化学工業株式会社製のヒドロキシプロピルメチルセルロース６５ＳＨ－３００００を、それぞれ、５ｗｔ％、１．５ｗｔ％の濃度で水に混合したのち、スラリーを用意した。前記基材Ａ－１２の内周面に前記スラリーが入り込まないように、前記基材Ａ－１２の上端及び下端を封止して、前記スラリーで前記基材Ａ－１２をディップコートした。その後、前記外周面に前記スラリーが塗布された前記基材Ａ－１２を 1200°C で３時間熱処理した。前記の熱処理を行った基材Ａ－１２を一旦室温まで冷却した後、再び同じ条件でスラリーのディップコート及び熱処理を行った。すなわち、ディップコート処理及び熱処理を２回行った。

[0046] 上記実施例及び比較例で得られた多孔質セラミックス積層体を以下の方法で評価した。

[0047] （１）パーミアンスの測定

円筒形の多孔質セラミックス積層体試料の外側から空気を $1.0\text{m}^3/\text{h}$ の一定流速で流し、試料の内側から透過した空気を下流に流した。この時、上流側と下流側の圧力差を測定した。測定した結果を下記の式で変換し、パーミアンスを得た。なお、パーミアンスの値が高い程、圧力損失が低いことを意味する。

[0048] [数1]

$$\begin{aligned} & \text{パーミアンス} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}} \right) \\ &= \frac{\text{流速} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right) / 3600}{\{ \text{試料を測定した時の圧力差(Pa)} - \text{試料無しで測定したときの圧力差(Pa)} \} \times \text{膜面積} \left(\text{m}^2 \right)} \end{aligned}$$

[0049] (2) 流体の流速低下時のパーミアンス維持率評価

円筒形の試料の外側から空気を $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 、及び $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$ の一定流速で流し、試料の内側から透過した空気を下流に流した。この時、上流側と下流側の圧力差を測定した。測定した結果から上記(1)と同様の式を用いてそれぞれのパーミアンスを得た。 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ の低流速の際のパーミアンスを、 $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$ の際の高流速のパーミアンスで除して、パーミアンスの維持率(百分率)を評価した。維持率の値が100%に近い程、高流速から低流速に切り替えた際の透過性能のバラツキを抑制できる。

[0050] (3) 細孔分布の測定

まず、試料を 120°C で4時間乾燥後、オートポア IV 9520 (micromeritics 社製) を用いて水銀圧入法により測定した。

測定条件の詳細は以下の通りである。

Hg Surface Tension: 480.000 dynes/cm

Hg Density: 13.5335 g/mL

Adv. Contact Angle: 140.000 degrees

Rec. Contact Angle: 140.000 degrees

Pen. Constant: $11.007 \mu\text{L/pF}$

Pen. Weight: 1.0000 g

Stem Volume: 0.3920 mL

Max. Head Pressure: 4.4500 psia

Pen. Volume: 1.0000 mL

Assembly Weight: 141.0000 g

Low Pressure (Evacuation Pressure) :
50 μ mHg

Evacuation Time : 10 secs

Mercury Filling Pressure : 1.03 psia

Equilibration Time : 10 secs

High Pressure (Evacuation Time) : 10 secs

Maximum Intrusion Volume : 0 mL/g

(3-1) 累積log微分細孔容量の測定

細孔径0.0909 μ mから0.216 μ mまでの各細孔径におけるlog微分細孔容量 ($dV/d(\log D)$: Log Differential Intrusion、単位 : mL/g) を、細孔径0.0909 μ mから細孔径0.216 μ mまで合計した累積log微分細孔容量 V_{b1} と、細孔径0.51~13.35 μ mまでの各細孔径におけるlog微分細孔容量を合計した累積log微分細孔容量 V_a を測定し、 V_{b1}/V_a の値を求めた。

(3-2) 累積細孔面積の測定

細孔径0.216 μ m~0.0909 μ mの累積細孔面積 A_{b1} (Cumulative pore area、単位 : m^2/g) は、細孔径0.0909~200 μ mまでの累積細孔面積から、細孔径0.216~200 μ mまでの累積細孔面積を差し引くことにより算出した。

また、細孔径0.101 μ m~0.050 μ mの累積細孔面積は、細孔径0.050 μ m~200 μ mまでの累積細孔面積から、細孔径0.101 μ m~200 μ mまでの累積細孔面積を差し引くことにより算出した。

[0051] (4) 粒度分布測定

実施例および比較例で使用したアルミナについて、粒度分布を、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置 (マイクロトラック社製 マイクロトラックMT3000 II、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.2 wt %水溶液) を用いて測定し、体積基準の累積50%相当径 D_{50} と累積10%相当径 D_{10} との差を

算出した。

[0052] 結果を表 1 に示す。

[0053] [表1]

	アルミナ粉末	熱処理 温度 (°C)	塗布 回数	累積log 微分 細孔容量 Va (mL/g)	累積log 微分 細孔容量 Vb1 (mL/g)	累積log微分 細孔容量比 Vb1/Va	累積細孔面積 (m ² /g)		パーミアンス [m ³ / (m ² ・sec・Pa)]	低流速/ 高流速の パーミアンス 維持率 (%)
							Ab1 0.0909~ 0.216μm	Ab2 0.050~ 0.101μm		
実施例1	AKP-700	1000	1	1.031	0.0263	0.0255	0.013	0.158	1.57 × 10 ⁻⁴	98.77
実施例2	AES-11	1200	1	1.054	0.0300	0.0285	0.021	0.034	5.70 × 10 ⁻⁴	101.12
実施例3	αアルミナ(1)	1200	1	1.054	0.1053	0.0999	0.117	0.059	3.34 × 10 ⁻⁴	101.32
実施例4	αアルミナ(1)	1000	1	0.968	0.1305	0.135	0.131	0.076	3.43 × 10 ⁻⁴	98.65
比較例1	αアルミナ(1)	1200	2	1.008	0.2576	0.256	0.194	0.062	1.22 × 10 ⁻⁴	103.12

[0054] 更に、実施例及び比較例について以下の測定も行った。

[0055] (5) 層 a と層 b の D_{LD-max} の測定

なお、水銀圧入法による測定では、スラリーが塗布された後の基材 A-12 を測定した他、基材 A-12 のみも測定した。横軸を細孔径とする $\log$ 微分細孔容量分布において、基材 A-12 のみの測定では 1 つのピークが観測され、スラリーが塗布された基材 A-12 の測定では 2 つのピークが観察された。基材 A-12 のみの測定で観測されたピークにより基材 (層 a) の D_{LD-max} を評価し、スラリーが塗布された基材 A-12 の観測において観察された 2 つのピークのうち、低細孔径側のピークにより、スラリーにより形成された層 (層 b) の D_{LD-max} が評価した。

[0056] 上記 (5) に従って測定した結果、アルミナ粉末を含むスラリーにより形成された層 (層 b) の D_{LD-max} は、実施例 1 : $0.081 \mu m$ 、実施例 2 : $0.24 \mu m$ 、実施例 3 : $0.16 \mu m$ 、実施例 4 : $0.16 \mu m$ 、比較例 1 : $0.22 \mu m$ であった。また、層 a の D_{LD-max} は $14.7 \mu m$ であった。

請求の範囲

- [請求項1] 金属酸化物を含む2以上の層が積層された多孔質セラミックス積層体であって、
- 細孔径が $0.51 \sim 13.35 \mu\text{m}$ の細孔の累積 $\log$ 微分細孔容量 V_a に対する、細孔径が $0.0909 \sim 0.216 \mu\text{m}$ の細孔の累積 $\log$ 微分細孔容量 V_{b_1} の比： V_{b_1}/V_a が 0.256 未満である多孔質セラミックス積層体。
- [請求項2] 前記 V_{b_1}/V_a が 0.0255 以上である請求項1に記載の多孔質セラミックス積層体。
- [請求項3] 細孔径が $0.0909 \mu\text{m} \sim 0.216 \mu\text{m}$ の細孔の累積細孔面積 A_{b_1} が $0.010 \text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.180 \text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1または2に記載の多孔質セラミックス積層体。
- [請求項4] 細孔径が $0.050 \mu\text{m} \sim 0.101 \mu\text{m}$ の細孔の累積細孔面積 A_{b_2} が $0.030 \text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.160 \text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項3記載の多孔質セラミックス積層体。
- [請求項5] 前記 V_{b_1}/V_a が 0.028 超、 0.14 以下である請求項4に記載の多孔質セラミックス積層体。
- [請求項6] 前記金属酸化物がアルミナを含む請求項1または2に記載の多孔質セラミックス積層体。
- [請求項7] チューブ状またはモノリス状である請求項1または2に記載の多孔質セラミックス積層体。
- [請求項8] 請求項1または2に記載の多孔質セラミックス積層体を含む分離膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/041982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 38/00(2006.01)i; **B01D 69/00**(2006.01)i; **B01D 69/10**(2006.01)i; **B01D 69/12**(2006.01)i; **B01D 71/02**(2006.01)i;
C04B 35/10(2006.01)i

FI: C04B38/00 303Z; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02; C04B35/10

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)

C04B38/00; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02; C04B35/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-20124

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	US 5773103 A (MEDIA AND PROCESS TECHNOLOGY INC.) 30 June 1998 (1998-06-30) columns 6-8, example 1, fig. 2a, 2b	1-8
X	JP 2013-529132 A (CORNING INCORPORATED) 18 July 2013 (2013-07-18) paragraphs [0084]-[0087], fig. 17	1-3, 5, 7-8
A		4, 6
A	WO 2020/080225 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 23 April 2020 (2020-04-23) entire text	1-8

☐ 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

06 February 2024

Date of mailing of the international search report

20 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/041982

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	5773103	A	30 June 1998	(Family: none)	
JP	2013-529132	A	18 July 2013	US 2011/0300335 A1	
				fig. 17, paragraphs [0101]- [0104]	
				WO 2011/150124 A1	
				EP 2576025 A1	
WO	2020/080225	A1	23 April 2020	US 2021/0395157 A1	
				entire text	
				EP 3868733 A1	
				CN 112805264 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 38/00(2006.01)i; B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; C04B 35/10(2006.01)i FI: C04B38/00 303Z; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02; C04B35/10		
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）） C04B38/00; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02; C04B35/10 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
X	US 5773103 A (MEDIA AND PROCESS TECHNOLOGY INC.) 30.06.1998 (1998-06-30) cols.6-8, Example1, Fig.2a, Fig.2b	1-8
X A	JP 2013-529132 A (コーニング インコーポレイテッド) 18.07.2013 (2013-07-18) [0084] - [0087], [図17]	1-3, 5, 7-8 4, 6
A	WO 2020/080225 A1 (住友化学株式会社) 23.04.2020 (2020-04-23) 全文	1-8
☐ 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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 06.02.2024	国際調査報告の発送日 20.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 浅野 昭 4T 5794 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/041982

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
US	5773103	A	30.06.1998	(ファミリーなし)	
JP	2013-529132	A	18.07.2013	US 2011/0300335 A1	
				[Fig.17], [0101] - [0104]	
				WO 2011/150124 A1	
				EP 2576025 A1	
WO	2020/080225	A1	23.04.2020	US 2021/0395157 A1	
				全文	
				EP 3868733 A1	
				CN 112805264 A	