

(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
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/151699 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/02 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) C04B 35/10 (2006.01)
B01D 69/04 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056336
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015)
- (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 2014-072670 2014 年 3 月 31 日(31.03.2014) 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 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 寺西 慎(TERANISHI, Makoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 鈴木 秀之(SUZUKI, Hideyuki); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 桑本 賢(KUWAMOTO, Ken); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式

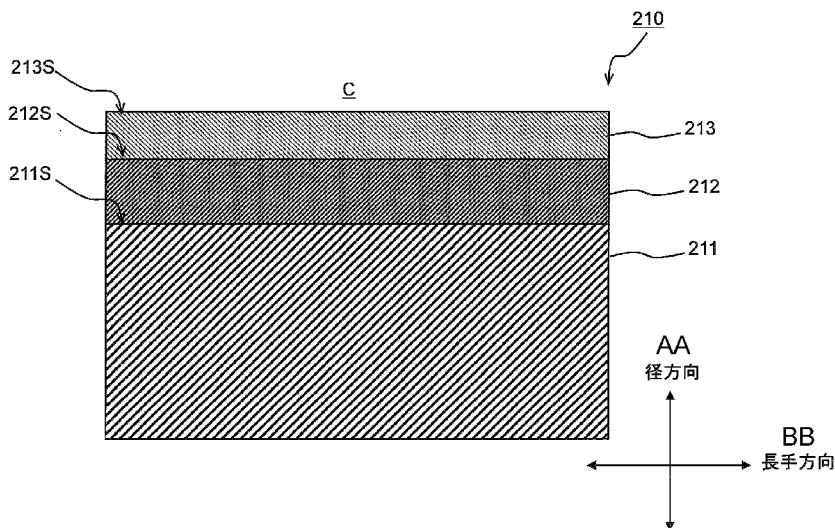
会社内 Aichi (JP). 武藤 建司(MUTOH, Kenji); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 勝 正則(KATSU, Masanori); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

- (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 1 9 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, 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, KN, KP, KR, 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

[続葉有]

(54) Title: MONOLITHIC SEPARATION MEMBRANE STRUCTURE

(54) 発明の名称: モノリス型分離膜構造体



AA Radial direction
BB Lengthwise direction

(57) Abstract: A monolithic separation membrane structure (100) is provided with a base material (211) and a first filtration layer (212). The first filtration layer (212) contains an aggregate having alumina as a main component thereof, and an inorganic binder having titania as a main component thereof. The first filtration layer (212) is less than 150 μm in thickness.

(57) 要約: モノリス型分離膜構造体(100)は、基材(211)と、第1濾過層(212)とを備える。第1濾過層(212)は、アルミナを主成分とする骨材と、チタニアを主成分とする無機結合材とを含有する。第1濾過層(212)の厚みは、150 μm 未満である。

WO 2015/151699 A1



ロシア (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), 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：モノリス型分離膜構造体

技術分野

[0001] 本発明は、モノリス型分離膜構造体に関する。

背景技術

[0002] 従来、複数の貫通孔を有する基材と、貫通孔の内表面に形成された筒状の濾過層とを備えるモノリス型分離膜構造体が知られている。

[0003] ここで、特許文献1では、濾過層の強度及び耐化学性の向上を目的として、骨材に結合材としてのチタニアを添加する手法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2013／146956号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、モノリス型分離膜構造体の耐化学性だけでなく、透水量を向上させることによって水流束（濾過層の内表面における単位面積当たりの透水量）も向上させたいという要請がある。

[0006] 本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、水流束を向上可能なモノリス型分離膜構造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] 本発明に係るモノリス型分離膜構造体は、基材と、筒状の第1濾過層とを備える。基材は、多孔質材料によって構成され、複数の貫通孔を有する。第1濾過層は、複数の貫通孔の内表面に形成される。第1濾過層は、アルミナを主成分とする骨材と、チタニアを主成分とする無機結合材とを含有する。第1濾過層の厚みは、150 μ m未満である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、水流束を向上可能なモノリス型分離膜構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]モノリス型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]第1濾過層の厚みと水流束の関係を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0010] 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。

[0011] 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貫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。

[0012] (モノリス型分離膜構造体100の構成)

図1は、モノリス型分離膜構造体100の斜視図である。図2は、図1のA－A断面図である。図3は、図2のB－B断面図である。

[0013] モノリス型分離膜構造体100は、基材本体210と、第1シール部220と、第2シール部230とを備える。モノリス型分離膜構造体100は、薬剤洗浄や逆洗浄に対する耐化学性を有し、上水処理に利用可能である。

[0014] 基材本体210は、円柱状に形成される。長手方向における基材本体210の長さは150～2000mmとすることができ、短手方向における基材本体210の直径は30～220mmとすることができるが、これに限られるものではない。

[0015] 基材本体210は、第1端面S1と、第2端面S2と、側面S3とを有する。第1端面S1は、第2端面S2の反対に設けられる。側面S3は、第1

端面 S 1 と第 2 端面 S 2 の外縁に連なる。

[0016] 基材本体 2 1 0 は、図 2 及び図 3 に示すように、基材 2 1 1 と、第 1 濾過層 2 1 2 と、第 2 濾過層 2 1 3 とを含む。

[0017] 基材 2 1 1 は、円柱状に形成される。基材 2 1 1 の内部には、複数の貫通孔 T H が形成されている。貫通孔 T H は、第 1 端面 S 1 から第 2 端面 S 2 まで基材 2 1 1 を貫通する。貫通孔 T H の断面形状は円形であるが、これに限られるものではない。貫通孔 T H の内径は 1 ～ 5 mm とすることができる。

[0018] 基材 2 1 1 は、多孔質材料によって構成される。基材 2 1 1 の多孔質材料としては、セラミックス、金属、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としては、アルミナ (Al_2O_3)、チタニア (TiO_2)、ムライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、セルペン及びコージェライト ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) 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。基材 2 1 1 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、ガラスフリット、チタニア、ムライト、易焼結性アルミナ、シリカ、粘土鉱物、易焼結性コージェライトのうち少なくとも一つを用いることができ、製造コストを考慮すると特にガラスフリットが好適である。

[0019] 基材 2 1 1 の気孔率は、25%～50%とすることができる。基材 2 1 1 の平均細孔径は、 $5\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ とすることができる。基材 2 1 1 の平均細孔径とは、基材 2 1 1 の内部に形成される細孔の内径の平均値である。基材 2 1 1 の平均細孔径は、水銀圧入法で測定することができる。基材 2 1 1 を構成する多孔質材料の平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ とすることができる。本実施形態において、「平均粒径」とは、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の算術平均値である。

[0020] 第 1 濾過層 2 1 2 は、図 3 に示すように、基材 2 1 1 の貫通孔 T H の内表面 2 1 1 S 上に形成される。第 1 濾過層 2 1 2 は、筒状に形成される。第 1

濾過層 2 1 2 は、多孔質セラミックス材料によって構成される。具体的に、第 1 濾過層 2 1 2 は、骨材と無機結合材とを含有する。第 1 濾過層 2 1 2 の骨材は、アルミナを主成分として含む。第 1 濾過層 2 1 2 の無機結合材は、チタニアを主成分として含む。無機結合材のチタニア粒子は、骨材のアルミナ粒子の少なくとも一部を被覆する薄膜を形成する。

[0021] 貫通孔 T H の中心軸に垂直な方向（以下、径方向という。）における第 1 濾過層 2 1 2 の厚みは、 $150\mu\text{m}$ 未満とすることができる。第 1 濾過層 2 1 2 の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。第 1 濾過層 2 1 2 の厚みは、 $70\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。本実施形態において各層の「厚み」は、長手方向の 5 箇所（少なくとも両端部及び中央部を含む）で測定した厚みの平均値を意味するものとする。

[0022] 第 1 濾過層 2 1 2 におけるアルミナ含有率は、 $60\text{wt}\%$ 以上 $95\text{wt}\%$ 以下とすることができ、 $80\text{wt}\%$ 以上 $95\text{wt}\%$ 以下であることが好ましい。アルミナ含有率は、EDS（エネルギー分散型 X 線分析）によって測定することができる。第 1 濾過層 2 1 2 におけるチタニア含有率は、 $5\text{wt}\%$ 以上 $40\text{wt}\%$ 以下とすることができ、 $5\text{wt}\%$ 以上 $20\text{wt}\%$ 以下であることが好ましい。チタニア含有率は、EDS によって測定することができる。

[0023] なお、本実施形態において、組成物 X が物質 Y を「主成分として含む」とは、組成物 X 全体のうち、物質 Y が好ましくは 60 重量% 以上を占めることを意味する。

[0024] 第 1 濾過層 2 1 2 の気孔率は、 25% ～ 60% とすることができる。第 1 濾過層 2 1 2 の平均細孔径は、基材 2 1 1 の平均細孔径よりも小さく、 $0.005\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ とすることができる。第 1 濾過層 2 1 2 の平均細孔径は、ASTM F316 (Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test) に記載のエアフロー法で測定することができる。

- [0025] 第2濾過層213は、第1濾過層212の内表面212S上に形成される。第2濾過層213は、筒状に形成される。第2濾過層213の内表面213Sの内側には、濾過対象である混合流体（例えば、上水など）を流通させるためのセルCが形成されている。径方向におけるセルCの内径は、0.5mm以上10mm以下とすることができる。
- [0026] 第2濾過層213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の骨材は、チタニアを主成分として含むことが好ましい。この場合、他のセラミックス材料（例えばアルミナなど）を用いる場合に比べて、透水性や酸アルカリによる薬洗耐久性を向上できるとともに、より低温で焼成できるため生産性を向上することもできる。なお、第2濾過層213は、基材211に用いることのできる無機結合材を含有していてもよい。
- [0027] 径方向における第2濾過層213の厚みは、1 μ m以上50 μ m以下とすることができる。第2濾過層213の厚みは、5 μ m以上であることが好ましく、20 μ m以下であることが好ましい。第2濾過層213の気孔率は、25%～50%とすることができる。第2濾過層213の平均細孔径は、第1濾過層212の平均細孔径よりも小さく、0.005 μ m～1 μ mとすることができる。第2濾過層213の平均細孔径は、ASTM F316に記載のエアフロー法で測定することができる。
- [0028] 第1シール部220は、第1端面S1の全面と側面S3の一部を覆う。第1シール部220は、貫通孔THに流入する混合流体が第1端面S1から基材本体210に直接浸潤することを抑制する。第1シール部220は、セルCの流入口を塞がないように形成される。第1シール部220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るが、基材本体210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。
- [0029] 第2シール部230は、第2端面S2の全面と側面S3の一部を覆う。第2シール部230は、貫通孔THから流出する混合流体が第2端面S2から基材本体210に直接浸潤することを抑制する。第2シール部230は、セ

ルCの流出口を塞がないように形成される。第2シール部230は、第1シール部220と同様の材料によって構成することができる。

[0030] (モノリス型分離膜構造体100の製造方法)

まず、多孔質材料を含む坯土を用いて、複数の貫通孔THを有する基材211の成形体を形成する。多孔質材料は、アルミナを主成分とする骨材と、ガラスフリットを主成分とする無機結合材とを含有することが好ましい。基材211の成形体を形成する方法としては、真空押出成形機を用いた押出成形法のほかプレス成型法や鋳込み成型法を用いることができる。

[0031] 次に、基材211の成形体を焼成（例えば、500℃～1500℃、0.2時間～100時間）することによって、基材211を形成する。

[0032] 次に、アルミナを主成分とする骨材と、チタニアを主成分とする無機結合材と有機バインダとpH調整剤と界面活性剤などを添加して第1濾過層用スラリーを調製する。

[0033] 次に、第1濾過層用スラリーを用いて、濾過法によって第1濾過層212の成形体を形成する。具体的には、第1濾過層用スラリーを基材211の貫通孔THに供給しながら基材211の側面S3からポンプで吸引することによって、貫通孔THの内表面211S上に第1濾過層212の成形体を堆積させる。

[0034] 次に、第1濾過層212の成形体を焼成（例えば、500℃～1450℃、0.2時間～100時間）することによって、第1濾過層212を形成する。

[0035] 次に、チタニアを主成分とする骨材と有機バインダとpH調整剤と界面活性剤などを添加して第2濾過層用スラリーを調製する。

[0036] 次に、第2濾過層用スラリーを用いて、濾過法によって第1濾過層212の成形体を形成する。具体的には、第2濾過層用スラリーを第1濾過層212の内側に供給しながら基材211の側面S3からポンプで吸引することによって、第1濾過層212の内表面212S上に第2濾過層213の成形体を堆積させる。

[0037] 次に、第2濾過層213の成形体を焼成（例えば、500℃～1450℃、0.2時間～100時間）することによって第2濾過層213を形成する。

[0038] （特徴）

本実施形態において、モノリス型分離膜構造体100は、基材211と、第1濾過層212とを備える。第1濾過層212は、アルミナを主成分とする骨材と、チタニアを主成分とする無機結合材とを含有する。第1濾過層212の厚みは、150μm未満である。

[0039] ここで、第1濾過層212の平均細孔径が基材211の平均細孔径よりも小さいため、第1濾過層212は基材211に比べて薬洗時及び逆洗時に無機結合材が薬剤中に溶出しやすい。そこで、本実施形態では、第1濾過層212の無機結合材の主成分をチタニアとしている。そのため、ガラスを主成分とする無機結合材を含有する場合に比べて、第1濾過層212の溶出を抑制することができる。

[0040] また、第1濾過層212の厚みが150μm未満であるため、第1濾過層212の厚みが150μm以上である場合に比べて、モノリス型分離膜構造体100の透水量を効果的に増大することができる。その結果、モノリス型分離膜構造体100の水流束（第1濾過層212の内表面212Sにおける単位面積当たりの透水量）を飛躍的に向上させることができる。

[0041] （その他の実施形態）

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。

[0042] （A）上記実施形態において、モノリス型分離膜構造体100は、第1シール部220と第2シール部230を有することとしたが、第1シール部220及び第2シール部230の少なくとも一方を有していなくてもよい。

[0043] （B）上記実施形態において、基材本体210は、第1濾過層212と第2濾過層213とを含むこととしたが、第2濾過層213を有していなくて

もよい。

[0044] (C) 上記実施形態において、基材本体 210 は、第 1 濾過層 212 と第 2 濾過層 213 とを含むこととしたが、基材 211 と第 1 濾過層 212 の間あるいは第 1 濾過層 212 と第 2 濾過層 213 の間に 1 以上の濾過層をさらに有していてもよい。このような濾過層は、第 1 濾過層 212 又は第 2 濾過層 213 と同様の材料で構成することができる。

[0045] (D) 上記実施形態において、セル C の断面形状は円形であることとしたが、楕円形或いは多角形であってもよい。

[0046] (E) 上記実施形態では特に触れていないが、第 2 濾過層 213 の内表面 213S 上には分離膜（例えば NF 膜（ナノろ過膜）や UF 膜（限外ろ過膜）など）が形成されていてもよい。このような分離膜は、基材本体 210 が第 2 濾過層 213 を備えない場合には、第 1 濾過層 212 の内表面 212S 上に形成されることになる。

[0047] (F) 上記実施形態では特に触れていないが、第 2 濾過層 213 の内表面に 1 以上の濾過層がさらに形成されていてもよい。このような濾過層は、第 1 濾過層 212 又は第 2 濾過層 213 と同様の多孔質セラミックス材料によって構成することができる。この場合、最も内側の濾過層の内表面上には分離膜が形成されていてもよい。

実施例

[0048] 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。

[0049] (サンプル No. 1～15 の作製)

1. サンプル No. 1～3

以下のようにして、サンプル No. 1～3 に係るモノリス型分離膜構造体を作製した。

[0050] まず、平均粒径 $20\mu\text{m}$ のアルミナ 100 質量部に対してガラスフリット 20 質量部を添加し、さらに、水、分散剤及び増粘剤を加えて混練することによって坯土を調整した。

[0051] 次に、調整した坯土を押出成形することによって、複数の貫通孔を有する基材の成形体を作製した。

[0052] 次に、基材の成形体を焼成（1250℃、1時間）して円柱状の基材を作製した。基材のサイズは、直径30mm、長さ1000mmであった。

[0053] 次に、骨材としてのアルミナと無機結合材としてのガラスフリットと有機バインダとpH調整剤と界面活性剤などを添加して第1濾過層用スラリーを調製した。骨材と無機結合材の含有比は10：1とした。

[0054] 次に、第1濾過層用スラリーを基材の貫通孔に供給しながら基材の側面からポンプで吸引することによって、貫通孔の内表面上に第1濾過層の成形体を堆積させた。

[0055] 次に、第1濾過層の成形体を焼成（1250℃、1時間）した。第1濾過層の厚みと内表面積は、表1に示すとおりである。

[0056] 次に、骨材としてのチタニアと有機バインダとpH調整剤と界面活性剤などを添加して第2濾過層用スラリーを調製した。

[0057] 次に、第2濾過層の成形体を焼成（950℃、3時間）した。

[0058] 2. サンプルNo. 4, 5

第2濾過層の骨材としてアルミナを用いて焼成温度を1250℃とした以外は上記サンプルNo. 1～3と同様の工程にてサンプルNo. 4, 5を作製した。

[0059] 3. サンプルNo. 6～11

第1濾過層の無機結合材としてチタニアを用いた以外は上記サンプルNo. 1～3と同様の工程にてサンプルNo. 6～11を作製した。ただし、サンプルNo. 11に係る基材のサイズは、直径180mm、長さ1500mmであった。

[0060] 4. サンプルNo. 12～15

第2濾過層を作製しなかった以外は上記サンプルNo. 1～3と同様の工程にてサンプルNo. 12～15を作製した。

[0061] （透水量と水流束の測定）

各サンプルを透水装置に組み込み、ポンプにて水を送液し、この際の透水量と透過圧力を測定した。表 1 中の透水量は 1 a t m の圧力にて水が透過する速度を示している。また、水流束とは、第 1 濾過層における単位面積当たりの透水量であり、透水量を第 1 濾過層の表面積で割ることで算出される。

[0062] (薬液処理後におけるビッカース硬度の測定)

サンプル N o. 1 ~ 3, 7 ~ 1 0 のそれぞれから切り出した試験片を圧力容器に組み込み、P H 1 . 8 の薬剤硫酸に浸漬した状態で 2 0 0 ° C にて 3 時間加熱した。その後、試験片を取り出してよく洗浄した。次に、試験片を圧力容器に組み込み、1 0 0 p p m の次亜塩素酸水溶液に試験片を浸漬した状態で再度 2 0 0 ° C にて 3 時間加熱した。この硫酸及び次亜塩素酸による 2 回の薬液負荷を 1 サイクルとする薬液処理を、第 1 支持層のビッカース硬度が 2 0 を下回るまで繰り返し行った。ビッカース硬度が 2 0 を下回ったときの薬液処理のサイクル数を表 1 に示す。

[0063] なお、ビッカース硬度は、J I S Z 2 2 4 4 に記載されたビッカース硬さ試験の試験方法に従って測定した。

[0064]

[表1]

サンプルNo.	基材			第1濾過層				第2濾過層		ピッカーズ硬度が 20を下回ったときの 薬液処理サイクル数 (回)	透水量 (m^3/d)	水流束 (m/d)
	骨材	無機結合材	平均細孔径 (μm)	骨材	無機結合材	厚み (μm)	内表面積 (m^2)	平均細孔径 (μm)	骨材	平均細孔径 (μm)		
1	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	ガラス	140	0.41	—	チタニア	0.1	—	45
2	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	ガラス	110	0.43	—	チタニア	0.1	—	—
3	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	ガラス	70	0.44	—	チタニア	0.1	—	—
4	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	140	0.41	—	アルミナ	0.1	—	22
5	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	250	0.38	—	アルミナ	0.1	—	20
6	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	250	0.38	—	チタニア	0.1	19	50
7	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	200	0.39	—	チタニア	0.1	40以上	20
8	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	140	0.41	—	チタニア	0.1	40以上	51
9	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	110	0.43	—	チタニア	0.1	21	52
10	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	70	0.44	—	チタニア	0.1	23	54
11	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	110	17	—	チタニア	—	26	60
12	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	250	0.38	0.8	なし	—	1100	65
13	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	140	0.41	0.8	なし	—	23	61
14	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	110	0.43	0.8	なし	—	30	73
15	アルミナ	ガラス	8	アルミナ	チタニア	70	0.44	0.8	なし	—	34	79
											39	88

[0065] 表1に示すように、第1濾過層の無機結合材としてチタニアを用いたサン

プルN o. 7～10では、ビッカース硬度が20を下回るまでの薬液処理のサイクル数を多くすることができた。これは、第1濾過層の無機結合材としてチタニアを用いることによって、第1濾過層の耐化学性を向上できたためである。なお、サンプルN o. 7～10では、薬液処理を40回繰り返した時点におけるビッカース硬度は25であった。この結果から、第1濾過層の無機結合材としてチタニアを用いたサンプルN o. 4～6, 11～15においても同等の耐化学性を得ることができるものと思われる。

[0066] ここで、図4は、サンプルN o. 6～10、12～15における第1濾過層の厚みと水流束の関係を示すグラフである。図4に示すように、第1濾過層の厚みが150 μm 以上である場合には、厚みが小さくなるに従って反比例的に水流束が向上している。一方で、第1濾過層の厚みが150 μm 未満である場合には、厚みが小さくなるに従って等比級数的に水流束が向上している。このように、第1濾過層の厚みと水流束の関係を示すグラフには厚み150 μm 付近に変曲点が存在しており、厚みを150 μm 未満とすることによって水流束を飛躍的に向上させられることが確認された。

[0067] また、サンプルN o. 4とサンプルN o. 8～10とを比較すると分かるように、第2濾過層がアルミナによって構成される場合に比べて、第2濾過層がチタニアによって構成される場合の方が水流束を向上できることが確認された。

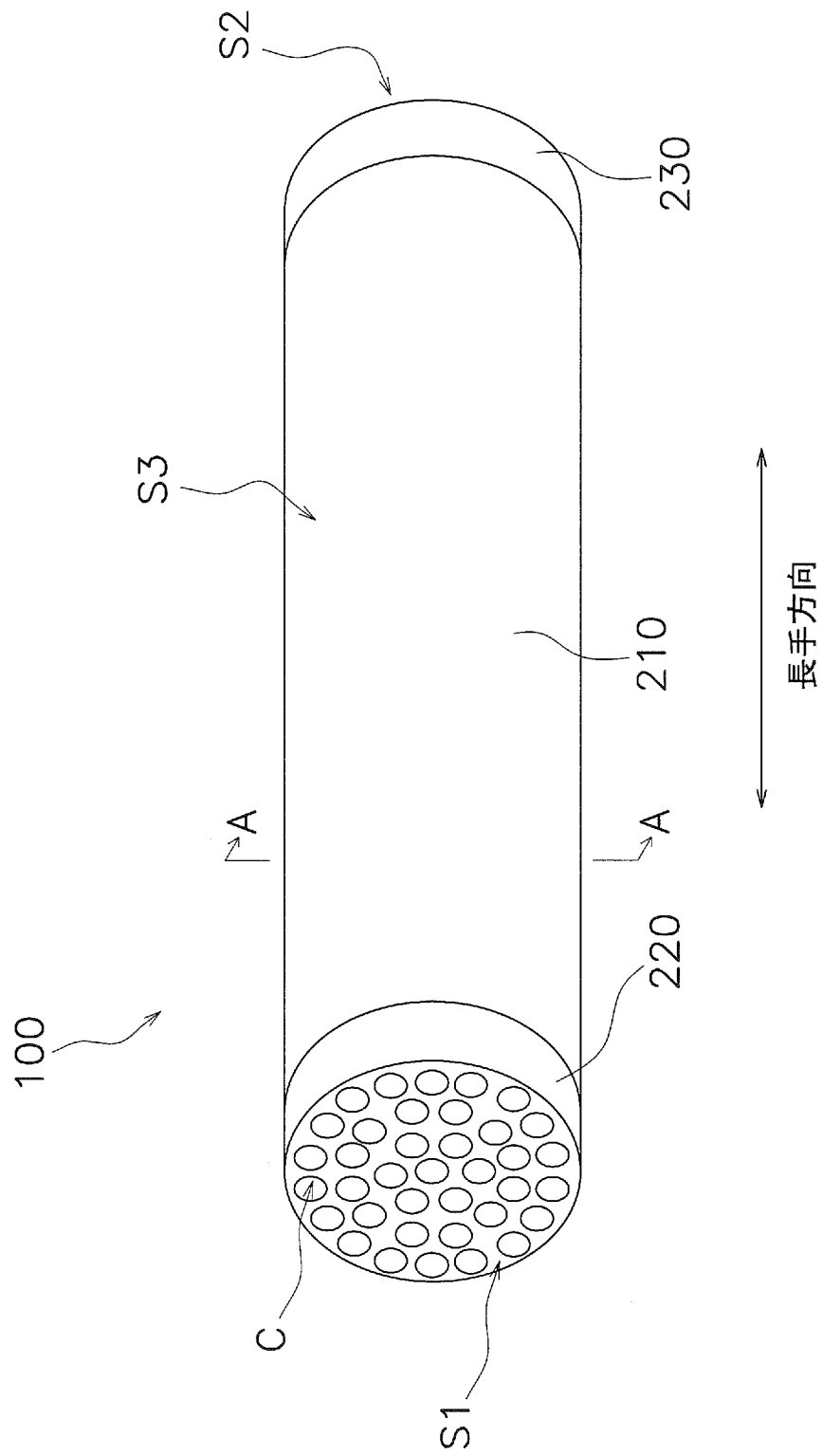
符号の説明

[0068]	100	モノリス型分離膜構造体
	210	基材本体
	211	基材
	212	第1濾過層
	213	第2濾過層
	TH	貫通孔
	C	セル

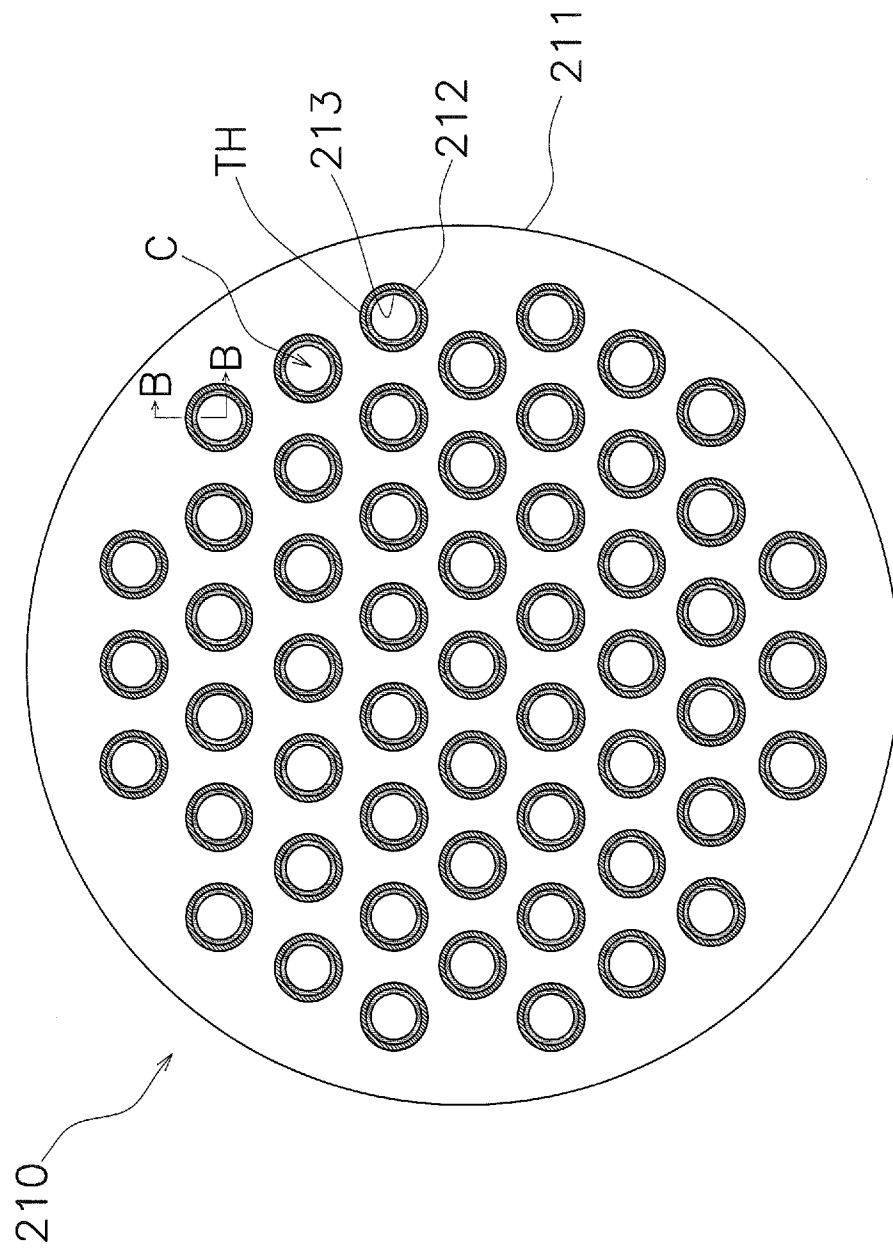
請求の範囲

- [請求項1] 多孔質材料によって構成され、複数の貫通孔を有する基材と、
前記複数の貫通孔の内表面に形成される筒状の第1濾過層と、
を備え、
前記第1濾過層は、アルミナを主成分とする骨材と、チタニアを主成分とする無機結合材とを含有し、
前記第1濾過層の厚みは、150 μ m未満である、
モノリス型分離膜構造体。
- [請求項2] 前記第1濾過層の内表面に形成される筒状の第2濾過層を備え、
前記第2濾過層は、チタニアを主成分とする骨材を含有する、
請求項1に記載のモノリス型分離膜構造体。
- [請求項3] 前記基材は、アルミナを主成分とする骨材と、ガラスを主成分とする無機結合材とを含有する、
請求項1又は2に記載のモノリス型分離膜構造体。
- [請求項4] 前記第1濾過層の平均細孔径は、前記基材の平均細孔径よりも小さい、
請求項3に記載のモノリス型分離膜構造体。

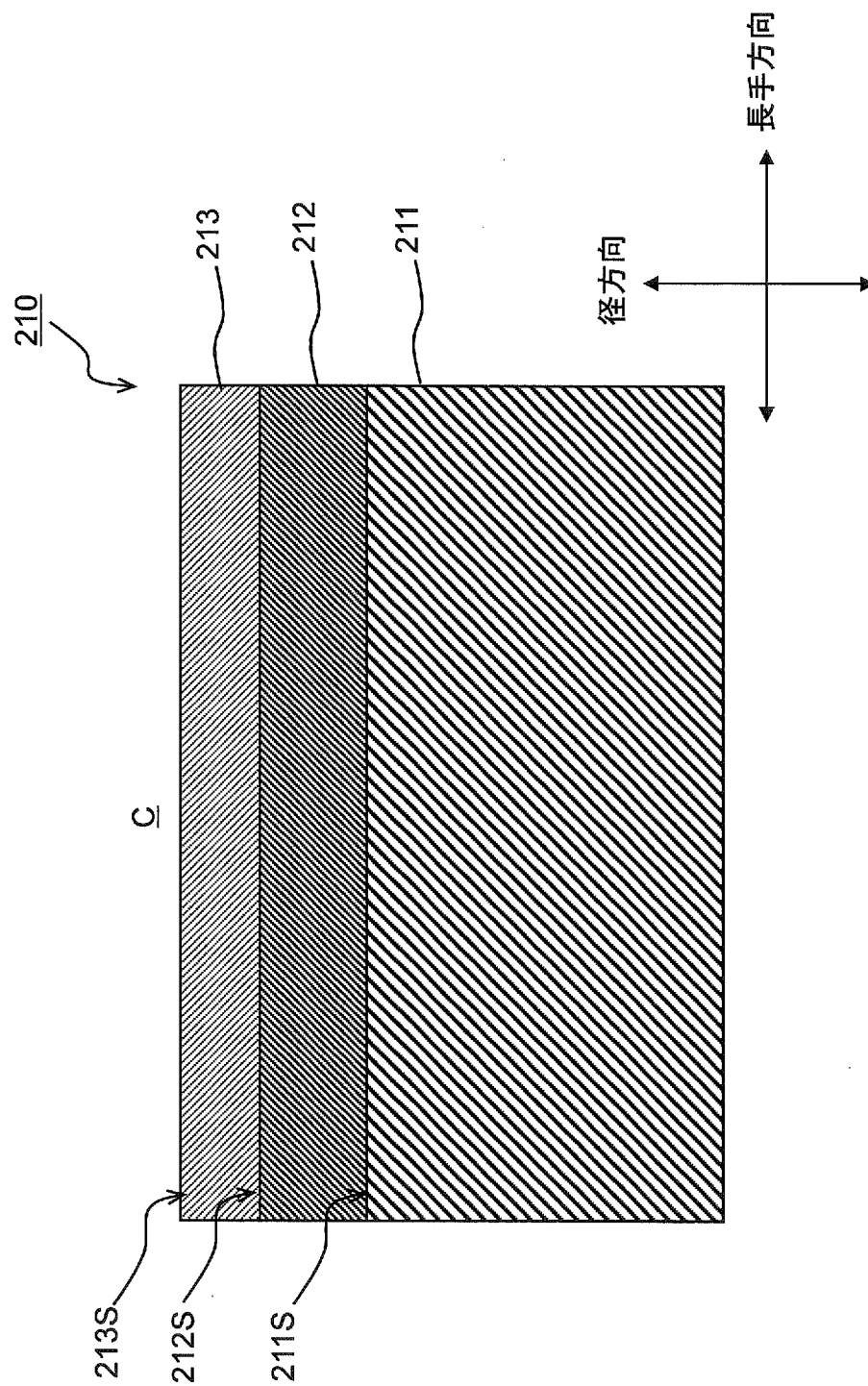
[図1]



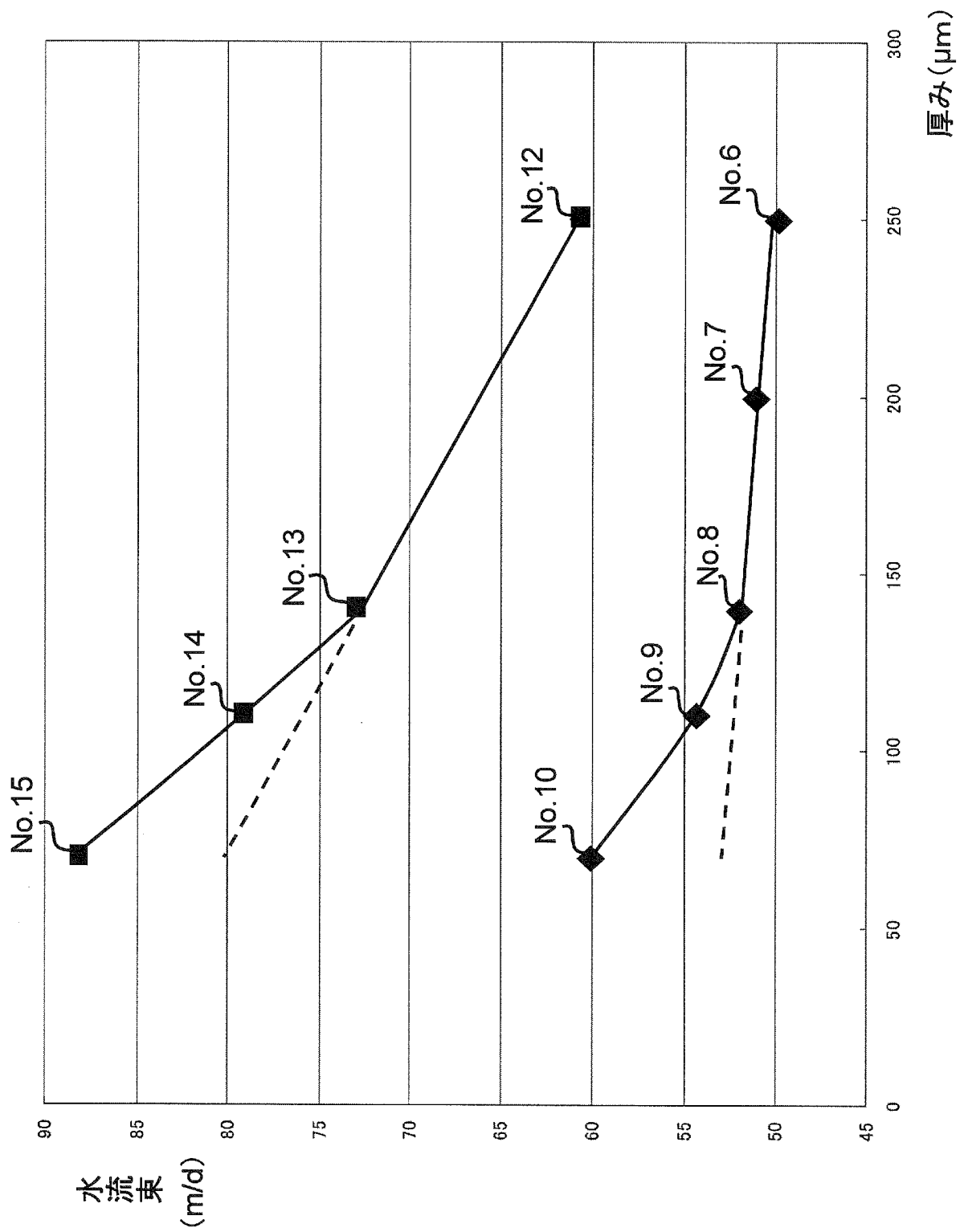
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/02(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01D69/04(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C04B35/10(2006.01)i, C04B38/00(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)

B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, B01D39/00-39/20

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 10-236887 A (NGK Insulators, Ltd.), 08 September 1998 (08.09.1998), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0016] to [0025], [0037] to [0039] & JP 10-235172 A & US 6077800 A & US 6341701 B1 & EP 0850681 A1 & EP 0850680 A1	1-4
Y	WO 2013/146956 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), paragraphs [0019], [0025] to [0027], [0044]; fig. 1 & US 2015/0008180 A	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
30 March 2015 (30.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

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/JP2015/056336

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 2013/147271 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), paragraphs [0025], [0033] to [0034], [0048] to [0050]; fig. 1 & US 2015/0008177 A	1-4
Y	JP 2001-259324 A (NGK Insulators, Ltd.), 25 September 2001 (25.09.2001), claim 1; paragraphs [0013] to [0015] (Family: none)	1-4
Y	JP 2009-255035 A (NGK Insulators, Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 1 to 4; paragraphs [0016] to [0018], [0023] to [0028] & US 2010/0300960 A1 & WO 2009/119292 A1 & EP 2258465 A1	2
Y	WO 2008/010452 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims 1, 4 to 7; paragraphs [0001], [0018], [0023] to [0024] & US 2008/0105613 A1 & EP 2045001 A1	2
A	WO 2012/128217 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), paragraphs [0001], [0084], [0087] to [0094], [0102] to [0103]; fig. 1 to 2 & US 2014/0021129 A1 & EP 2689828 A1	1-4
A	JP 2003-012381 A (Kyocera Corp.), 15 January 2003 (15.01.2003), paragraphs [0001], [0020] to [0043], [0059] to [0060]; fig. 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2010-228948 A (NGK Insulators, Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), paragraphs [0001], [0024] to [0025], [0030] to [0031], [0043] to [0049]; fig. 1 to 2 & US 2010/0243557 A1 & EP 2236197 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D71/02(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01D69/04(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C04B35/10(2006.01)i, C04B38/00(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. B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, B01D39/00-39/20

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 10-236887 A（日本碍子株式会社）1998.09.08, 請求項 1-3, [0001], [0016] - [0025], [0037] - [0039] & JP 10-235172 A & US 6077800 A & US 6341701 B1 & EP 0850681 A1 & EP 0850680 A1	1-4
Y	WO 2013/146956 A1（日本碍子株式会社）2013.10.03, [0019], [0025] - [0027], [0044], 図 1 & US 2015/0008180 A	1-4
Y	WO 2013/147271 A1（日本碍子株式会社）2013.10.03, [0025], [0033] - [0034], [0048] - [0050], 図 1 & US 2015/0008177 A	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

3 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 1 5

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）

長谷川 真一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

4 0 3 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 2001-259324 A (日本碍子株式会社) 2001. 09. 25, 請求項 1, [0013] - [0015] (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2009-255035 A (日本碍子株式会社) 2009. 11. 05, 請求項 1-4, [0016] - [0018], [0023] - [0028] & US 2010/0300960 A1 & WO 2009/119292 A1 & EP 2258465 A1	2
Y	WO 2008/010452 A1 (日本碍子株式会社) 2008. 01. 24, 請求項 1, 4-7, [0001], [0018], [0023] - [0024] & US 2008/0105613 A1 & EP 2045001 A1	2
A	WO 2012/128217 A1 (日本碍子株式会社) 2012. 09. 27, [0001], [0084], [0087] - [0094], [0102] - [0103], 図 1-2 & US 2014/0021129 A1 & EP 2689828 A1	1-4
A	JP 2003-012381 A (京セラ株式会社) 2003. 01. 15, [0001], [0020] - [0043], [0059] - [0060], 図 1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2010-228948 A (日本碍子株式会社) 2010. 10. 14, [0001], [0024] - [0025], [0030] - [0031], [0043] - [0049], 図 1-2 & US 2010/0243557 A1 & EP 2236197 A1	1-4