

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-507533

(P2015-507533A)

(43) 公表日 平成27年3月12日 (2015.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 53/22 (2006.01)	B O 1 D 53/22	4 D 0 0 6
B O 1 D 69/10 (2006.01)	B O 1 D 69/10	4 G 1 4 0
B O 1 D 69/12 (2006.01)	B O 1 D 69/12	
B O 1 D 71/02 (2006.01)	B O 1 D 71/02 5 0 0	
C O 1 B 3/56 (2006.01)	C O 1 B 3/56 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-549169 (P2014-549169)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月17日 (2012.12.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年8月15日 (2014.8.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/070064
 (87) 国際公開番号 W02013/096183
 (87) 国際公開日 平成25年6月27日 (2013.6.27)
 (31) 優先権主張番号 61/577,479
 (32) 優先日 平成23年12月19日 (2011.12.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

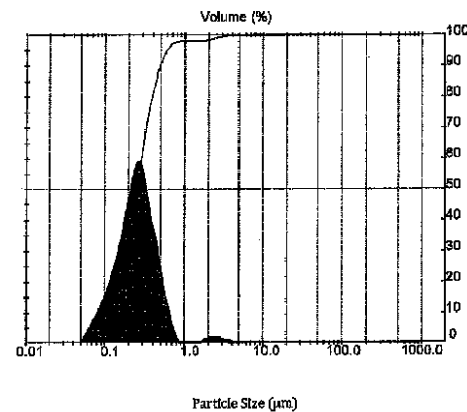
(71) 出願人 590002105
 シエル・インターナショナル・リサーチ・
 マートスハツペイ・ペー・ヴェー
 オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
 ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
 ーン・30
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所
 (72) 発明者 ソウカイティス、ジョン・チャールズ
 アメリカ合衆国、テキサス・77450、
 ケイティー、ライサム・レイン・2115
 Fターム (参考) 4D006 GA41 LA06 MA02 MA09 MB04
 MC02X NA46 NA49 PA02 PB18
 PB66
 4G140 FA06 FB09 FC01 FE01
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素分離複合膜の作製方法

(57) 【要約】

ガス分離システムを作製する方法が記載される。該方法は、(1) 初期平均孔径および初期表面粗さを有する多孔性担体を提供するステップ、ならびに(2)(a) 担体の平均孔径を機能的に縮小するためおよび(b) 担体の測定可能な表面粗さを機能的に低減するために、微粒子材料を多孔性担体の第1の表面に適用するステップを含む。サイズが小さくなる微粒子材料の追加の膜を適用して、平均孔径をさらに縮小させ、担体の粗さを低下させる。担体が所望のレベルの平滑性に達したら、これの上にガス選択性材料の薄膜を付着させる。膜および担体を次に、商業使用中の膜の亀裂発生を防止または実質的に低減する条件下でアニーリングする。

Figure 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ガス分離システムを作製する方法であって：

(a) 第 1 の表面および第 2 の表面を有し、各表面が互いに対向して担体の厚さを画成し、前記担体の前記第 1 の表面が第 1 の平均孔径を有する多孔性金属担体を提供するステップ；

(b) 前記担体の前記第 1 の表面を前記第 1 の平均孔径より小さい第 1 の平均粒径を有する第 1 の微粒子材料と接触させて、コート担体上に第 1 のコート表面を形成するステップ；

(c) 前記第 1 のコート表面から過剰な第 1 の微粒子材料を除去するステップ；

(d) 前記第 1 のコート表面を前記第 1 の平均粒径より小さい第 2 の平均粒径を有する第 2 の微粒子材料と接触させて、前記コート担体に第 2 のコート表面を形成するステップ；

(e) 前記第 2 のコート表面から過剰な第 2 の微粒子材料を除去するステップ；

(d) ガス選択性材料の少なくとも 1 層を付着させて前記担体の前記第 1 の表面を覆うステップ；ならびに

(e) 前記コート担体およびガス選択性材料の少なくとも 1 層をアニーリングするステップであって、前記アニーリングが前記ガス選択性材料の粒子成長を促進する温度にて行われる、ステップ；

を含む方法。

【請求項 2】

前記接触ステップの少なくとも 1 つが、前記担体の厚さにわたってより高い圧力とより低い圧力との圧力差が印加され、前記より高い圧力が担体の前記第 1 の表面側に印加されて行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の方法であって、第 3 の接触ステップをさらに含み、前記第 3 の接触ステップが前記第 2 のコート表面を前記第 2 の平均粒径より小さい第 3 の平均粒径を有する第 3 の微粒子材料と接触させて、前記コート担体上に第 3 のコート表面を形成することを含み、前記第 3 の接触ステップが前記付着ステップの前に行われる、方法。

【請求項 4】

前記アニーリングが水素の非存在下で、アニーリング温度が 300 を超えるまで行われる、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 の微粒子材料が貴金属エッグシェル触媒、耐火金属、無機酸化物およびこれらの組合せからなる群より選択され、ならびに前記第 2 の微粒子材料が貴金属エッグシェル触媒、耐火金属、無機酸化物およびこれらの組合せからなる群より選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

各接触ステップで使用する前記微粒子材料が同じまたは異なることが可能である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 1 のコート表面が測定可能な第 1 の表面粗さを有し、前記第 2 のコート表面が測定可能な第 2 の表面粗さを有し、および前記第 2 の表面粗さが前記第 1 の表面粗さより小さい、請求項 1 から 6 に記載の方法。

【請求項 8】

ガス分離システムを作製する方法であって：

(a) 第 1 の表面および第 2 の表面を有し、各表面が互いに対向して担体の厚さを画成し、前記担体の前記第 1 の表面が測定可能な初期表面粗さおよび初期平均孔径を有する多孔性金属担体を提供するステップ；

(b) 前記担体の前記第 1 の表面を前記第 1 の平均孔径より小さい第 1 の平均粒径を有する第 1 の微粒子材料と接触させて、コート担体上に第 1 のコート表面を形成するステップであって、前記第 1 のコート表面が測定された第 1 の表面粗さを有する、ステップ；

(c) 前記第 1 のコート表面から過剰な第 1 の微粒子材料を除去するステップ；

(d) 前記第 1 のコート表面を前記第 1 の平均粒径より小さい第 2 の平均粒径を有する第 2 の微粒子材料と接触させて、前記コート担体に第 2 のコート表面を形成するステップであって、前記第 2 のコート表面が測定された第 2 の表面粗さを有するステップ；ならびに

(e) 前記第 2 のコート表面から過剰な第 2 の微粒子材料を除去するステップ；ならびに

(f) 前記第 2 のコート表面を前記第 2 の平均粒径より小さい第 3 の平均粒径を有する第 3 の微粒子材料と接触させて、第 3 の測定された表面粗さを有する第 3 のコート表面を形成するステップ；

を含み、前記第 3 のコート表面の前記測定された表面粗さが前記第 1 のコート表面の前記測定された表面粗さより小さい、方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法であって、ガス選択性材料の少なくとも 1 層を付着させて前記担体の前記第 1 の表面を覆うステップ、ならびに前記担体およびガス選択性材料の少なくとも 1 層をアニーリングするステップであって、前記アニーリングが水素の非存在下でアニーリング温度が 300 を超えるまで行われる、ステップをさらに含む方法。

【請求項 10】

微粒子材料が除去される前に前記コート表面を乾燥させるステップをさらに含む、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記多孔性担体がインサイド・アウト・プレス技法によって形成される、請求項 8 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記付着の前記コート担体の前記測定された表面粗さが $0.1 \mu\text{m}$ から $3.5 \mu\text{m}$ の表面粗さ (Sa) であることを特徴とする、請求項 8 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 1 の微粒子材料が貴金属エッグシェル触媒、耐火金属、無機酸化物およびこれらの組合せからなる群より選択され、ならびに前記第 2 の微粒子材料が貴金属エッグシェル触媒、耐火金属、無機酸化物およびこれらの組合せからなる群より選択される、請求項 8 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記接触ステップの少なくとも 1 つが、前記担体の厚さにわたってより高い圧力とより低い圧力との圧力差が印加され、前記より高い圧力が担体の前記第 1 の表面側に印加されて行われる、請求項 8 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガス分離システムを作製する方法に関するものである。特に本発明は、混合ガス流から水素ガスを分離するのに特に好適であるガス分離システムを作製する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

多くの工業用途のために、安価な精製ガス源が必要とされている。水素はこのようなガスの一例である。安価な精製水素源は、多くの工業的化学工程、および燃料電池電力システムにおけるエネルギーの生産において需要がある。同様に安価な水素精製方法によって

10

20

30

40

50

炭化水素改質、改質反応装置および水性ガスシフト反応の適用可能性を著しく拡張することができる。安価な精製水素への要求に応えるために、水素および他のガスを含む各種の工業ガス流からの水素の選択的回収に使用できるより効果的な水素透過性ガス分離膜システムを開発するために、かなりの研究が行われてきた。

【0003】

貴金属薄膜を利用するガス分離システムは当分野で公知である。特に、パラジウム膜を含むシステムは、この高い水素透過性およびこの理論的に無限の水素選択性のために、広く研究されてきた。パラジウムガス分離膜は、幾つかの取得済みの特許および公開済み特許出願の主題である。

【0004】

パラジウム膜で遭遇する1つの問題は、膜の使用および/または製造中の亀裂発生である。パラジウム膜の亀裂により、望ましくないガスが膜を通過して、生成物ガス流が汚染される。膜の亀裂発生には考えられる幾つかの原因があり得るが、膜製造中のアニーリング条件が亀裂発生に寄与すると考えられる。

【0005】

ガス分離システムの公知の製造工程において、1つ以上の貴金属（例えばパラジウム）薄層を、ある程度の前処理がなされた、またはなされていない多孔性担体に付着させる。複合システム（担体および金属膜）は次にアニーリングされて（即ち特定の条件下で高温にて保持される。）、個々の構成要素の溶融および焼戻しを助ける。このような1つのアニーリング処理は、Ma et al. の U.S. Patent 7,727,596 で論じられ、新たに形成されたパラジウム含有膜を水素の存在下で250 までの温度および8バールまでの範囲に及ぶ圧力にてアニーリングすることを含む。このような条件でアニーリングされた膜は、使用中の亀裂発生が認められている。亀裂発生は、少なくとも一部は、膜中のパラジウムヒドライドのアルファ形およびベータ形の両方が存在するためと思われる。アルファ形およびベータ形は、異なる結晶サイズを有する。

【0006】

コストは、ガス分離システム、とりわけパラジウムベースのシステムの研究の常に推進力であり得るもう1つの問題である。貴金属ベースのガス分離システムは、製造するのに費用がかかる。従って、製造効率を改善する当分野におけるいずれの改善も、きわめて貴重であり得て、システム製造者はこのような改善を見出すためにかなりの資源を投じている。

【0007】

要するに、公知の製造方法によって生産されたシステムに見られる機能上の問題（例えば膜の亀裂発生）の幾つかを低減または排除するガス分離システムを作成する方法に対する要求がある。加えて、公知の方法よりも経済上より効率的な（例えば必要なパラジウムがより少ない、またはメッキステップが少ない。）製造方法に対する要求がある。

【0008】

しかし、機能を犠牲にして製造効率を向上させることはできない。多くの用途では、ガス生成物の純度が最も重要であり、ガス分離システム製造における手抜きによって工業的需要を満たせないシステムが生じることが多い。従って製造者は、効率と機能との間で適正なバランスを見出す必要がある。このことは工程改善への全体的なアプローチをしばしば必要とする。言い換えれば、製造方法の一つの側面を変更することによって、効率の向上がもたらされることがあるが、この変更と下流での他の変更を組合せることは、全体の製造効率および生成物の性能を何倍にもするものとして作用することがある。本発明の基礎をなす研究は、このような全体的なアプローチに基づいている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第7,727,596号明細書

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

第1の平均孔径を有する多孔性金属担体を提供することを含む、ガス分離システムを作製する方法が提供される。多孔性担体は第1の表面および第2の表面を有し、各前記表面は他方の表面と対向して、担体の厚さを画成する。「第1の表面」は、この用語が本明細書で使用される場合、ガス分離材料の薄膜および該第1の表面と該薄膜との間に位置するいずれの中間拡散バリアも最終的に担持する多孔性担体の表面を意味する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

方法は、担体の第1の表面を、第1の平均粒径を有する第1の微粒子材料と接触させてコート担体上に第1のコート表面を形成し、次にいずれの過剰な第1の微粒子材料をも第1のコート表面から除去することを含む。

10

【0012】

方法はさらに、第1のコート表面を第1の平均粒径より小さい第2の平均粒径を有する第2の微粒子材料と接触させてコート担体上に第2のコート表面を形成し、続いて第2のコート表面から過剰な第2の微粒子材料を除去することを含む。

【0013】

方法は付着ステップおよびアニーリングステップも含む。付着ステップにおいて、コートされた第1の表面および間に位置するいずれの微粒子状物質をも覆うように、ガス選択性材料の少なくとも1つの層が付着される。アニーリングステップにおいて、コート担体およびこれの上に付着したガス選択性材料を、ガス選択性材料の粒子成長を促進する温度にてアニーリングする。

20

【0014】

多孔性金属担体であって、第1の表面および第2の表面を有し、各表面が互いに対向して担体の厚さを画成する担体を提供するステップを含む、ガス分離システムを作製する方法も提供される。担体の第1の表面は、測定可能な初期表面粗さおよび初期平均孔径を有する。担体の第1の表面は次に、初期平均孔径より小さい第1の平均粒径を有する第1の微粒子材料と接触して、コート担体上に第1のコート表面を形成する。過剰な第1の微粒子材料は第1のコート表面から除去される。

【0015】

30

方法は、第1のコート表面を第1の平均粒径より小さい第2の平均粒径を第2の微粒子材料と接触させてコート担体上に第2のコート表面を形成するステップをさらに含む。過剰な第2の微粒子材料は次に、第2のコート表面から除去される。

【0016】

方法は、前記第2のコート担体を第2の平均粒径より小さい第3の平均粒径を有する第3の微粒子材料と接触させて、第3のコート表面を形成するステップをさらに含み、第3のコート表面の測定された表面粗さは、第1のコート表面の測定された表面粗さよりも小さい。

【図面の簡単な説明】

【0017】

40

【図1】実施例で使用される1つの微粒子材料の粒径分布を示すグラフであり、X軸が粒径を表し、左Y軸が特定のサイズにてカウントした粒子の数を概して表し、右Y軸が測定した試料の総体積を表す。

【図2】実施例で使用される1つの微粒子材料の粒径分布を示すグラフであり、X軸が粒径を表し、左Y軸が特定のサイズにてカウントした粒子の数を概して表し、右Y軸が測定した試料の総体積を表す。

【図3】実施例で使用される1つの微粒子材料の粒径分布を示すグラフであり、X軸が粒径を表し、左Y軸が特定のサイズにてカウントした粒子の数を概して表し、右Y軸が測定した試料の総体積を表す。

【図4】実施例で使用される1つの微粒子材料の粒径分布を示すグラフであり、X軸が粒

50

径を表し、左 Y 軸が特定のサイズにてカウントした粒子の数を概して表し、右 Y 軸が測定した試料の総体積を表す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下の記述において、説明の目的で本発明の 1 つ以上の実施形態の理解を提供するために、多数の詳細事項、例えば例示的な濃度および代替的ステップまたは手順について述べる。しかし、これらの具体的な詳細事項が本発明を実施するために必要でないことは当業者には明らかである。

【0019】

さらに以下の詳細な記述は、本発明を実施するための現在考えられる最良の形態のものである。記述は限定的な意味を意図するものではなく、発明の一般原理を説明するためになされるにすぎない。本発明の多様な特徴および利点は、以下の詳細な記述を参照することによって、よりただちに理解され得る。

10

【0020】

最初の事項として、および読者への助けとなるように、複数の用語を定義し、ガス分離システムのごく一般的な記述を行う。

【0021】

概して、ガス分離システムは、薄手金属フィルムおよび / または他の材料の連続層が表面に付着して、液体および特定のガスに対して不透過性の複合膜を形成するガス透過性多孔性担体よりなる。1 つ以上の中間構造、例えば中間拡散バリアが金属フィルムと担体との間に存在することがあり、システムの性能を向上させる。

20

【0022】

本明細書で使用する場合、「覆う (overlie)」および「下位の (underlie)」という用語は、装置またはシステムの 1 つの要素の別の要素に対する相対的關係を記述するために使用する用語である。どちらの用語も、装置またはシステムの 1 つの要素が別の要素に隣接しているが、中間要素によって隔離されていることを意味すると解釈できる。例えば、膜は多孔性担体の第 1 の表面を覆うことができ、同時に膜と第 1 の表面との間に挟まれた中間拡散バリアを有する。さらに、担体を「上下反対に」または「表を上にして」保持することによって、「覆う」および「下位の」の意味は変わらない。

【0023】

30

「液密」という用語は、本明細書で使用する場合、製造中のガス分離膜システムに適用される説明用語である。「液密」という用語は、膜および膜が上に載っている担体の厚さにわたる圧力差の印加時に、液体 (通例は水) が膜の孔をもはや通過できないような密度にガス分離膜が達していることを意味する。多くの例において、例えば約 760 mmHg までの大気圧より低い圧力差の印加時に、水が膜を通過しない場合、膜は「液密」とであると考えられる。

【0024】

「ガス選択性材料」は、本明細書で使用する用語として、高密度の薄手フィルムの形である場合にガスに対して選択透過性であり、このためこのような材料の高密度薄層が選択したガスを選択的に通過させて、他のガスの通過を防止するように機能する材料である。該用語は、ガス選択性金属、特に貴金属を含む。

40

【0025】

「ガスタイト」または「ガス密」という用語は、本明細書で使用する場合、製造中のガス分離膜システムに適用される説明用語である。「ガスタイト」または「ガス密」という用語は、本明細書で使用する場合、膜が特定のガスを透過させるが、他のガスがある場合でも、膜をほとんど通過させないことを意味する。このため膜は、特定のガスに対して高い「選択性」を有する。多くの例において、特定のガスは水素である。

【0026】

「選択性」という用語は、本明細書で使用する場合、膜を通る漏れ検知ガス、例えば窒素またはヘリウムの流量で割った膜を通る特定のガスの流量の無次元の比によって表され

50

る、膜または膜システムの測定された属性である。「流量」という用語は、本明細書で使用する場合、所与の圧力にてガスが膜を通過できる速度を意味する。流量の測定に使用される次元は、使用する測定装置に応じて変わることがある。通例、流量は $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \text{ 時バール})$ として測定される。高純度の水素を製造する場合、理想的なガス選択性膜は無限に近づく選択性を有するが、実際には、膜の窒素に対する選択性は通常、100から1,000の範囲である。

【0027】

「安定性」という用語は、ガス選択性膜に関して使用する場合、合理的に苛酷な高温高圧条件下であっても、膜が長期間にわたるガス混合物からの特定のガス（例えば水素）の分離に使用され、漏れを生じ得ないことを意味する。このため、高安定性膜は、膜の使用中に膜の選択性の低下率が合理的に低い。

10

【0028】

ガス分離システムの製造において遭遇する多様な表面の粗さ、特に中間拡散バリアとして利用される多孔性担体の粗さは、本発明の重要な一態様である。出願人は、金属付着前の多孔性担体の測定可能な表面粗さの低減により、製造工程の効率および生じるガス分離システムの性能の改善が提供されると判断している。

【0029】

表面の粗さは、当業者に公知の方法または手段のいずれをも使用することによって測定または決定され得る。表面の粗さを定量するために表面プロファイルを測定する装置手段の一例は、プロフィロメータである。ナノピア（登録商標）によって市販されているST400光学プロフィロメータとして知られる、光学プロフィロメータなど、いずれの市販のプロフィロメータも使用できる。この装置を使用して、あるユーザ定義された表面の表面形態およびトポグラフィーを測定、分析および定量することができる。

20

【0030】

表面粗さを定義するために使用され得る粗さパラメータとしては、平均表面粗さまたは算術平均高さ（Sa）、二乗平均高さまたはRMS表面粗さ（Sq）、高さ分布の歪度（Ssk）、高さ分布の尖度（Sku）、最大ピーク高さ（Sp）、最大谷深さとも呼ばれる最大ピット高さ（Sv）および最大高さ（Sv）などのパラメータが挙げられる。これらの粗さパラメータは、表面の粗さおよび他の特徴の測定およびキャラクターゼーションの分野の当業者に周知である。これらの特定のパラメータは表面を、平均線からの表面の粗さプロファイルの垂直方向の偏差に基づいてキャラクターゼーションする。

30

【0031】

ここで本発明による方法に転じると、本発明は、ガス分離膜を作製する方法およびこれの使用に関する。より詳細には、本発明は、少なくとも1つのガス選択性材料のきわめて薄い膜層を有するガス分離システムを製造する経済的に有利な方法、このような製造方法によって生じたガス分離膜システムおよびこれの使用に関するものである。

【0032】

非常に広い意味では、請求される発明は、（1）多孔性金属担体を微粒子材料によって連続的に処理またはコーティングして表面粗さおよび機能性平均孔径を低減するステップ、（2）金属薄膜をコート多孔性基材に付着させるステップならびに（3）商業使用中の膜の亀裂発生を低減または排除する条件下で、基材および膜をアニーリングするステップを含む、ガス分離システムを作製する方法である。

40

【0033】

本発明による方法は、多孔性担体の提供から開始する。本発明のガス分離膜システムの作製で使用される多孔性担体またはこれのいずれの要素も、ガス透過性（例えば水素透過性）であり、上に付着されるガス選択性材料の（複数の）膜の担体として使用するのに好適である、いずれの多孔性材料をも含み得る。多孔性担体は、多孔性材料が（以下で論じる。）金属間拡散バリア粒子の膜およびガス選択性材料の膜の多孔性材料への適用を可能にする表面を有するならば、いずれの形状または形態でもよい。このような形状は、多孔性材料の平面または曲線状シートを含み得る。好ましくは、多孔性担体は、相互に対向し

50

て担体の厚さを画成する、第 1 の表面（例えば上面）および第 2 の表面（例えば下面）を有する。または担体の形状は、共に担体の厚さを画成する第 1 の表面（例えば外側表面）および第 2 の表面（例えば内側表面）を有し、管形状の内側表面が管状導管を画成する管状、例えば長方形、正方形または円形管形状とすることが可能である。多孔性担体、特に多孔性担体の第 1 の表面も第 1 の平均孔径を有するとしてキャラクタリゼーションされる。

【0034】

多孔性担体は、これに限定されるわけではないが、ステンレス鋼、例えばステンレス鋼の 301、304、305、316、317 および 321 シリーズ、20 以上のハステロイ（登録商標）合金、例えばハステロイ（登録商標）B - 2、C - 4、C - 22、C - 276、G - 30、X および他ならびにインコネル（登録商標）合金、例えばインコネル（登録商標）合金 600、625、690 および 718 を含む、当業者に公知の材料のいずれからも選択される、いずれの好適な多孔性材料も含み得る。このため多孔性担体は、水素透過性であり、クロムを含み、好ましくはさらにニッケルを含む合金を含み得る。多孔性金属材料は、鉄、マンガン、モリブデン、タングステン、コバルト、銅、チタン、ジルコニウム、アルミニウムおよびこれのいずれの組合せからなる群より選択される追加の合金金属をさらに含み得る。

【0035】

多孔性金属材料としての使用に好適な 1 つの特に望ましい合金は、合金の総重量の約 70 % までの範囲の量のニッケルおよび合金の総重量の 10 から 30 重量パーセントの範囲の量のクロムを含み得る。多孔性金属材料として使用するための別の好適な合金は、30 から 70 重量パーセントの範囲のニッケル、12 から 35 重量パーセントの範囲のクロムおよび 5 から 30 重量パーセントの範囲のモリブデンを含み、これらの重量パーセントは合金の総重量に基づいている。インコネル合金が他の合金よりも好ましい。

【0036】

好ましい実施形態において、本発明の実施で利用される多孔性担体は円筒状である。このような円筒状多孔性基材は、コネチカット州、ファーマントンのモットコーポレーションなどの、当業者に公知の複数の供給元から市販されている。

【0037】

当業者に公知であるように、多孔性担体は金属粒子の圧縮を包含する技法を使用して作製することができる。円筒状多孔性担体の場合、多孔性担体の形成を補助する圧縮力を「アウトサイド・イン」または「インサイド・アウト」から印加することができる。アウトサイド・イン圧縮において、円筒状多孔性担体に印加される力ベクトルは、担体の外側（または第 1 の）表面から印加される。インサイド・アウト圧縮において、圧縮の方向は反対である。力ベクトルは、円筒状多孔性担体の内側表面に印加される。

【0038】

好ましい実施形態において、本発明の実施で利用される円筒状多孔性担体はインサイド・アウト圧縮を使用して製造される。インサイド・アウト圧縮が好ましいのは、従来の製造技法では、このような圧縮が通例、アウトサイド・イン圧縮よりも平滑な初期外部（または第 1 の）表面（金属膜が付着される表面）を与えるためである。

【0039】

アウトサイド・イン圧縮担体も使用され得る。しかしアウトサイド・イン担体が使用される場合、本発明による方法を開始する前に、該担体を「研削および再活性化」することが好ましいことがある。上記のように、このような種類の担体は、インサイド・アウト担体と比較していくらか粗い表面を有する傾向がある。「研削および再活性化」は、当業者に公知の手法である。一般に、これは本質的に、中間拡散バリアの付着前に行われる 1 つまたは複数のサンディング / 研磨ステップである。研削および再活性化は、アウトサイド・イン担体の表面粗さを低減して、これをインサイド・アウト担体で通常見られる粗さの範囲に近づけるように設計されている。研削および再活性化ステップは必須ではないが、後の微粒子接触ステップの回数を低減できるため、非常に粗い担体には好ましい。本発明

10

20

30

40

50

による方法は、アウトサイド・インおよび他の種類の担体で良好に機能し、本発明の利点の一つを強調している。該方法はきわめて柔軟性があり、各種の初期表面粗さを有する一連の種々の担体に使用できる。

【0040】

本発明の実施で利用される多孔性担体の初期表面粗さは、製造者および多孔性担体が作製される材料に応じて変化し、一部依存することがある。平均孔径が小さい多孔性担体を示す、多孔性担体の初期表面粗さの過度な平滑化も可能であると考えられる。下で論じるように、このような多孔性担体は、所有する初期ガス流量が小さすぎて商用環境での実用性に欠け、膜粘着の問題を引き起こしやすい。従って、多孔性担体の第1の表面の初期表面粗さ (S_a)、即ち平均表面粗さまたは算術平均高さが約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満、概して $0.05\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。多孔性担体の第1の表面のより好ましい初期表面粗さ (S_a) は、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 未満、概して $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $8\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。多孔性担体の第1の表面の特に好ましい初期表面粗さは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、概して $2\text{ }\mu\text{m}$ から $4\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

10

【0041】

多孔性担体の厚さ (例えば、上記のような壁厚またはシート厚)、多孔率および孔の孔径分布は、所望の性能特徴および他の所望の特性を有するガス分離膜システムを提供するために選択された多孔性担体の特性である。通過する高いガス流量を提供するために合理的に薄い厚さを有する多孔性担体を使用することが所望であり得る。

20

【0042】

以下で検討する用途のための多孔性担体の厚さは、約 0.05 mm から約 2.5 mm の範囲にあってよいが、好ましくは厚さは 0.1 mm から 12.5 mm の、より好ましくは 0.2 mm から 5 mm の範囲にある。

【0043】

多孔率という用語は、本明細書で使用する場合、多孔性担体材料の総体積 (即ち非固体および固体) に対する非固体体積の割合として定義される。多孔性担体の多孔率は、 0.01 から 1.0 の範囲にあってよい。より代表的な多孔率は 0.05 から 0.8 の、さらに 0.1 から 0.6 の範囲にある。

【0044】

多孔性担体の孔径分布は、中央孔径値によって変化することがあり、平均孔径値は通例、約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある。より通例には、平均孔径は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $25\text{ }\mu\text{m}$ の、最も通例には $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ から $5\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい範囲である。

30

【0045】

本発明の方法の実施は、多孔性担体の平均孔径の縮小および多孔性担体の第1の表面の測定可能な表面粗さの低減を含む。このことは少なくとも一部は、多孔性担体の第1の表面への、ガス選択性金属イオンを上につ着させる前の、金属間拡散バリア粒子の連続適用によって行われる。多孔性担体上に金属間拡散バリアを生成することは当分野で公知である。しかし、金属間拡散バリアを生成する工程を使用して、多孔性担体の測定可能な表面粗さを特に変化させることは、ガス分離システム生産の発展を表す。

40

【0046】

背景として、金属間拡散バリアの当初の目的は、多孔性担体中の金属原子が多孔性担体に付着した貴金属薄膜中に拡散するのを防止するまたは実質的に排除することであった。このような拡散は、膜の選択性を損なうことがある。ガス分離膜付着の前に比較的不活性な微粒子材料の薄層を多孔性担体に適用すると、望ましくない拡散を防止するのに役立つことが見出された。本発明による方法は、この基本的な目的の発展である。

【0047】

本発明による方法において、金属間拡散バリアは、少なくとも2つのサイズが異なる微粒子材料を多孔性担体の第1の表面と連続的に接触させることによって形成される。このようにする間に、多孔性担体の平均孔径は縮小され、多孔性担体の測定可能な表面粗さは

50

低減される。

【0048】

本発明の実施で使用する微粒子材料は、金属間拡散バリアの形成で通常使用されるものである。このような材料は、無機酸化物、耐火金属、貴金属エッグシェル触媒およびこれの組合せからなる群より選択することができる。これらの粒子は、粒子または少なくとも粒子の一部が、多孔性担体の孔の少なくとも幾つかに嵌合できるようなサイズであるべきである。このため、粒子は概して約50 μm未満の最大平均粒径を有するべきである。

【0049】

本発明の実施で利用される微粒子材料は不均一形状であり得ることが認識されるべきである。ある材料は球形であり得る。ある材料は円筒状であり得る。ある材料は不規則であり得る。従って、いずれか1つの微粒子材料の「平均粒径」の決定は、測定される寸法および/または粒径分布曲線を決定する正確なプロトコルに依存する。粒径分布曲線を得るプロトコルは、粒径を測定する装置に応じて変わることがある。この詳細な説明を目的として、粒径測定値および分布は、マスターサイザーレーザ散乱分析装置（モードMAM 5005、マルバーンインスツルメント社、ウスターシャー（Worcestershire）、英国）を使用して決定した。

10

【0050】

粒径を決定するために、少量の微粒子材料を水に分散させて、マスターサイザ - 装置で分析した。粒径分布を監視して、5回連続で読取値を得た。微粒子材料の平均粒径は次に、同じ体積を有する球の平均直径である、平均体積径D_{4,3}（De Brouckere平均直径）として表される。これは粒径をキャラクター化するための公知の技法である。従って、本明細書で使用する場合、「平均粒径」という用語は、粒子の実際の形状が多少不規則でありがちであることに留意して、問題の微粒子材料の平均直径であると見なすことができる。

20

【0051】

金属間拡散バリア粒子の層を形成するのに使用され得る無機酸化物の例としては、特にアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ケイ素、カーバイド、酸化クロム、セラミック材料およびゼオライトが挙げられる。耐火金属としては、特にタングステン、タンタル、レニウム、オスミウム、インジウム、ニオブ、ルテニウム、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウムおよびモリブデンが挙げられる。金属間拡散バリア粒子の層を形成するのに使用され得る貴金属エッグシェル触媒に関して、このような貴金属エッグシェル触媒は、同一出願人によるU.S. Patents 7,744,675および7,998,247できわめて詳細に定義および記載され、この全体のテキストは参照により本明細書に組み入れられている。

30

【0052】

上記のように、金属間拡散バリアは、多孔性担体の第1の表面への粒子の連続適用として形成される。大まかに言えば、担体を第1の微粒子材料と、次に第2の微粒子材料と、次に第3の微粒子材料というように接触させる。第1の微粒子材料は、多孔性担体の平均孔径より小さい平均粒径（第1の平均粒径）を有する。同様に、第2の微粒子材料の平均粒径（第2の平均粒径）は第1の平均粒径より小さく、第3の微粒子材料の平均粒径（第3の平均粒径）は第2の平均粒径より小さい、などである。

40

【0053】

多孔性担体の表面をより小さい粒子でコーティングすると、担体の孔は完全に閉塞されることなく徐々に充填されて、より平滑な担体表面が生成される。この様式で、中間拡散バリアが生成される。

【0054】

ここで本発明による詳細な方法に転じると、該方法は、多孔性担体の第1の表面を多孔性担体の第1の平均孔径より小さい第1の平均粒径を有する第1の微粒子材料と接触させて、コート担体上に第1のコート表面を形成するステップを含む。

【0055】

50

本発明のガス分離装置の製造において、微粒子材料（例えば粉末）を多孔性表面に適用する分野の当業者に公知のいずれかの好適な方法によって、微粒子材料層を多孔性基材の第１の表面と接触させる。例えば微粒子材料は、ガスを用いた輸送により、または微粒子材料のペースト、スラリーもしくは懸濁物の適用により、または多孔性基材表面への微粒子材料の押し付けもしくは擦り込みによって、多孔性基材の表面に適用され得る。

【００５６】

好ましい実施形態において、接触ステップの少なくとも１つは、担体の厚さにわたってより高い圧力とより低い圧力との圧力差が印加され、より高い圧力が担体の第１の表面側に印加されて行われる。圧力差の印加は、陰圧（即ち担体の第２の表面に印加される真空）または陽圧（即ち担体の第１の表面に印加される圧力）または２つの組合せの使用によって行うことができる。好ましい実施形態において、微粒子材料は、多孔性担体の第２の表面への真空の印加中にスラリーとして付着される。

10

【００５７】

多孔性担体の第１の表面に印加される微粒子材料の品質およびサイズは、微粒子材料を付着させるために利用される方法に応じて多少変わることがある。微粒子材料の適用の主たる目的は、付着されたガス分離膜を最終に担持する、多孔性担体の表面を完全に被覆することである。

【００５８】

微粒子材料を多孔性担体の第１の表面と接触した状態で配置して第１のコート表面が形成された後に、担体上に存在するいずれの過剰な第１の微粒子材料も除去される。除去方法は適用方法に応じて変化し得るが、大半の例では、過剰分は摩擦（例えば機械または手で擦ること）によって除去されると想定される。好ましくは、過剰な微粒子材料を除去するステップは、担体の第２の表面（適用された微粒子材料とは反対の表面）に真空を印加する間に行われる。微粒子材料が湿式工程（例えばスラリーまたは懸濁物）を使用して付着された場合、微粒子材料を多孔性担体の孔から引き出すおそれがある、湿潤粒子ケーキのスラブの除去を避けるために、過剰な微粒子材料を除去する前に、コート担体を乾燥させるべきである。

20

【００５９】

微粒子材料の適用は、生じるコート多孔性担体の平均孔径を縮小し、多孔性担体の表面粗さを低減するために行うべきである。これらの目標の達成には、微粒子材料の選択における幾つかの変動要因（例えば微粒子材料の選定、適用方法、粒径など）に対処することが含まれる。

30

【００６０】

上記に照らして、第１の微粒子材料の第１の平均粒径の選定は、対処すべき重要な変動要因である。平均粒径が過度に小さい第１の微粒子材料を使用すると、多孔性基材の孔の閉塞が生じることがあり、この閉塞は担体の初期平均孔径を縮小するが、多孔性基材のガス流量も商業的に適さないレベルまで低下させることがある。このため、多孔性担体の第１の表面に適用される第１の微粒子材料の第１の平均粒径は、概して担体の初期平均孔径以下であるべきであるが、担体を介したガス流量を許容できないレベルにまで低下させるほど小さい大きさであるべきではない。

40

【００６１】

同様に、第１の微粒子材料の平均粒径は、これの適用（および過剰分の除去）後に、多孔性担体の第１のコート表面の測定可能な表面粗さが多孔性担体の第１の表面の初期表面粗さよりも小さくなるように選定すべきである。

【００６２】

要するに、本発明による方法の初期ステップは、（１）初期平均孔径および初期表面粗さを有する多孔性担体を提供すること、ならびに（２）（ａ）担体の平均孔径を機能的に縮小するためにおよび（ｂ）担体の測定可能な表面粗さを機能的に低減するために、第１の微粒子材料を多孔性担体の第１の表面に適用することを含む。

【００６３】

50

本発明による方法は、少なくとも1回の追加の繰返しのために、上で論じたステップを連続的に反復することを含む。従って、本発明の好ましい実施形態は、第1のコート担体の第1のコート表面を第1の微粒子材料の第1の平均粒径より小さい第2の平均粒径を有する第2の微粒子材料と接触させて、コート担体上に第2のコート表面を形成するステップを含む。過剰な第2の微粒子材料は次に、以前と同じまたは同様の方法で除去される。

【0064】

この第2の接触ステップによって、第1の接触ステップ後に残った小さな間隙および孔に第2の微粒子材料が配置され、第1の微粒子材料の粒径の選定を決定するのと同じ考慮事項が第2の微粒子物質にも等しく適用できる。第2の微粒子材料の平均粒径は、残存する小さい孔に適合するが、これらを完全には閉塞しないように選定されるべきである。これにより、第1のコート表面の平均孔径より小さい平均孔径、前に測定された第1の表面粗さより小さい測定可能な第2の表面粗さおよび許容されるガス流量を有する、第2のコート表面が生じる。

10

【0065】

特に好ましい実施形態において、本発明による方法はさらに、第3の接触ステップを行うことを含む。第3の接触ステップは、第2のコート担体を第3の微粒子材料と接触させることを含む。第3の微粒子材料は、第2の平均粒径より小さいが、ガス流量を許容されないレベルまで低下させるほど小さくない、第3の平均粒径を有する。第3の接触ステップは、好ましくは第2の表面粗さより小さい測定可能な第3の表面粗さを有するコート担体上に、第3のコート表面を形成する。

20

【0066】

上の接触ステップは、連続的に小さくなる微粒子サイズを使用して最終接触ステップが行われるまで反復することができ、この時点でマルチコート多孔性担体によって、所望の測定された表面粗さおよび/または所望のガス流量が達成される。

【0067】

最終接触ステップにより、最終コート表面が形成される。本発明による方法の好ましい実施形態において、過剰分の拭き取りは微粒子物質の最後の適用後には行われない。最終接触ステップ後に過剰分を残しておくことによって、続いて付着されるいずれの薄膜中にも拡散し得る、いずれの下位金属の露出を防止するのに役立つ。次にコート担体には、微粒子固定ステップおよび付着ステップを含むことが可能である、残りの工程が行われる。

30

【0068】

微粒子物質の種類およびサイズならびに微粒子物質を接触させる方法は、いずれの所与の接触ステップと同じでも異なってもよい。

【0069】

当業者は、上述のステップにおける、特にいずれの所与のステップの微粒子材料の種類およびサイズの選定における、変動に著しい余地があることを認識している。

【0070】

概して、拡散バリア粒子のサイズ(即ち粒子の最大寸法)は、ガス分離システムの作製に使用する多孔性担体の孔の孔径分布に照らして選定される。このため、適切な粒径は変動することがあり、必要または所望ならば50 μm を超えることができる。通例、無機酸化物、耐火金属または貴金属エグシェル触媒の平均粒径は、0.05 μm から60 μm の範囲または必要ならばこれ以上となる。この範囲は、担体に適用され得る粒子すべてを含む。

40

【0071】

該方法は、次第にサイズが小さくなる粒子の連続塗布を包含するため、適用される微粒子材料の次の各層に使用される粒径は、先に適用された粒子よりも小さい大きさであるべきである。望ましくは、第1の微粒子材料の平均サイズは、8 μm から60 μm の範囲に、好ましくは10 μm から50 μm の、より好ましくは12 μm から40 μm の範囲にあるべきである。

【0072】

50

微粒子材料の第2の適用に望ましい平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $12\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ の、より好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ から $8\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることができる。

【0073】

粒子の第3の適用では、平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から $30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましいが、第3の適用の粒子の平均粒径の望ましい範囲は $1\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ から $8\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0074】

粒子の第4の適用では、平均粒径は $0.05\text{ }\mu\text{m}$ から $1\text{ }\mu\text{m}$ の、好ましくは $0.08\text{ }\mu\text{m}$ から $0.9\text{ }\mu\text{m}$ の、最も好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあるべきである。平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子は、主として多孔性担体の表面特徴の微調整のために適用されるが、第4の適用は必ずしも必要なステップでない場合がある。第4の適用の必要性は、先に適用された粒子に続いて生じたコート表面の表面粗さに依存している。

【0075】

本発明による方法のいずれの所与の適用についても、粒径の最適で最も経済効率の良い組合せの決定は、当業者が行うことができる。連続適用のための例示的な粒子の分布を実施例に示す。実施例に示す粒径分布および適用の順序は多くの考えられる組合せのうち3つのみを示していることに留意されたい。

【0076】

本発明の方法による望ましい実施形態において、固定ステップは、最終微粒子材料接触ステップの後に行われる。この固定ステップは、先に付着した微粒子材料を多孔性担体に固定するように機能するいずれの処理ステップも包含し得る。このステップは、利用する微粒子材料の種類に応じて幾つかの形態を取ることができる。

【0077】

望ましい実施形態において、固定ステップは短時間の無電解メッキ反応を含む。無電解メッキ反応について以下で多少詳細に論じる。このステップは、コート担体を、ガス選択性金属イオンを含有するメッキ溶液中に配置することと、微粒子材料の多孔性担体への付着を固定するために十分な長さだけ反応を行うことを含む。通例、固定ステップの反応時間は1分未満である。固定ステップは、無電解メッキを扱う項で論じるように、非常に低い真空下で行うことができるが、多孔性担体に引き付けるガス選択性金属材料が多すぎないように注意を払う必要がある。この固定ステップは、コート担体上に連続層ガス選択性材料を生成する必要があるため、より完全な付着またはメッキステップとは区別される。

【0078】

接触ステップおよび固定ステップの最終結果は、一連の粒径を有する勾配中間拡散バリアであり、該バリアでは、最大粒子の大部分が多孔性担体の第1の表面に近接しておよび/または嵌め込まれていて、最小粒子の大部分が概して最大粒子と比べて、第1の表面からさらに離れている。望ましい実施形態において、微粒子材料のサイズおよび量により、約 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ を超える、概して $0.01\text{ }\mu\text{m}$ から $25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する中間拡散バリアが生じるが、層厚は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $20\text{ }\mu\text{m}$ の、最も好ましくは1から $5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0079】

先に記載したように、本発明による方法の別の利点は、初期表面粗さより小さい、測定可能な最終表面粗さを有する多孔性担体が生じるということである。表面粗さが判明することは、ガス分離システムの生産にとって重要なデータ点である。下位担体の表面が粗すぎる場合、「谷」を埋めるためにより高価なガス選択性材料が必要であるため、コストが上昇する。下位担体があまりに平滑である場合は、付着したガス選択性材料が担体によく粘着しないことがあり、膜の亀裂発生および剥離を生じる可能性がある。多少大まかな例え話をすれば、ある量の担体表面粗さが付着ガス分離材料の「ベルクロ（マジックテープ）」（登録商標）として作用する必要があるということである。

【0080】

10

20

30

40

50

加えて、約 $0.7 \mu\text{m}$ を下回る表面粗さは、コート担体の浸透性が低すぎる（即ち生じるガス流量が低すぎる、通例 $25 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \text{ 時})$ より低い。）という指標である。好ましい実施形態において、ガス選択性材料を 1 層以上付着させる前に測定した担体の表面粗さは、 $0.1 \mu\text{m}$ から $3.5 \mu\text{m}$ の、好ましくは $1 \mu\text{m}$ から $2.5 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $1.8 \mu\text{m}$ から $2 \mu\text{m}$ の間である。

【0081】

ここでガス分離膜の形成に転じると、1 層以上のガス選択性材料が適用されて、多孔性基材の第 1 の表面を覆う。

【0082】

ガス選択性材料は、該用語を本明細書で使用する場合、ガスに対して選択透過性であり、このためこのような材料の上層は、選択したガスをこの材料に選択的に通過させながら他のガスの通過を防止するように機能する。考えられるガス選択性金属としては、貴金属、好ましくはパラジウム、白金、金、銀、ロジウム、レニウム、ルテニウム、イリジウム、ニオブおよびこれの 2 つ以上の合金である。本発明の好ましい実施形態において、ガス選択性材料は、水素選択性金属、例えば白金、パラジウム、金、銀および合金を含むこれらの組合せである。水素利用のための最も好ましいガス選択性材料は、パラジウム、銀ならびにパラジウムおよび銀の合金である。

【0083】

ガス選択性材料は、表面処理多孔性基材上に当業者に公知のいずれの好適な手段または方法によっても付着される。考えられる付着方法としては、無電解メッキ、熱付着、化学気相蒸着、電気メッキ、スプレー付着、スパッタコーティング、電子ビーム蒸着、イオンビーム蒸着およびスプレー熱分解が挙げられる。本明細書で使用する場合、「無電解メッキ」または「メッキ」という用語は、ガス選択性材料を付着するために使用される多様な技術の特定の部分集合と見なすことができる。

【0084】

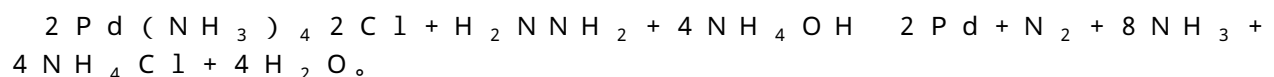
好ましい付着方法は無電解メッキである。ガス選択性材料をコート多孔性基材上に付着させるための好適な無電解メッキ法の一例は、Pub. No. US 2006/0016332 に開示されている方法であり、これの開示は参照により本明細書に組み入れられている。ガス選択性材料をコート多孔性基材上に付着させるための好適な無電解メッキ法の別の例は、同時係属で同一出願人による US Patent Application Serial No. 61/560,522 に開示されている方法であり、これの開示は参照により本明細書に組み入れられている。

【0085】

ガス選択性材料を付着させるための好適な無電解メッキ法のさらなる例は、US 7,390,536 および 7,727,596 に開示され、これらのどちらもこれの全体が参照により組み入れられている。Pd および Ag 付着の反応速度に対する温度、メッキ溶液成分の濃度および多孔性担体の回転の効果を示す無電解メッキのさらなる例は、Ay tur k, et. al., Electroless Pd and Ag deposition kinetics of the composite Pd and Pd/Ag membranes synthesized from agitated plating baths, Journal of Membrane Science, 330 (2009) 233-245 (「Ay tur k 論文」) にて論じられ、これの全体は参照により組み入れられている。

【0086】

大まかには、無電解メッキ工程は、酸化還元反応を使用して、電流を通すことなく金属を物体に付着させる。無電解技術は、温和な還元剤を使用する錯化金属の還元を包含する。例えばパラジウムの付着は以下の式によって行うことができる：



【0087】

概して、公知の無電解メッキ工程において、メッキ槽には公知の量のメッキ溶液が投入される。メッキ溶液は、公知の濃度のガス選択性金属イオン（例えばパラジウムまたは金）および他の成分を含有する。次にメッキされる物品（例えば多孔性担体）を、メッキ槽にメッキ溶液と接触させて一定期間にわたって配置する。この期間に酸化還元反応が起こり、ガス選択性金属の薄層が物品に付着する。無電解メッキがガス分離膜の好ましい作製方法であるのは、メッキ溶液がメッキする物体のすべての部分に浸漬して、端部に沿って穴の内側に、および電気メッキによって均一なメッキが困難である不規則形状の物体を覆って金属を付着させる傾向があるためである。

【0088】

読者への助けとなるように、無電解メッキは、混合ガス流から水素ガスを分離するためのパラジウム膜を形成する状況にて論じられる。この状況で助けとなるものは、特許請求の範囲を制限するものとして解釈されない。

【0089】

ひとたび所望の多孔性担体が選ばれ、金属間拡散層を用いて上で論じた様式で作製されると、多孔性担体は一定量のメッキ溶液を含有するメッキ槽内に配置されて、無電解メッキの工程が開始される。しかし、本発明による無電解メッキの機構を論じる前に、当分野における標準慣行となった多孔性担体を作製するための必須ではないステップ、即ち多孔性担体の前処理または「シーディング」（担体を「活性化すること」としても公知である。）について論じることが必要である。

【0090】

多孔性担体の「シーディング」は、選ばれたガス選択性材料の粒子によって多孔性担体を前処理して、ガス選択性材料の次の層の付着を補助する核形成部位を提供することを含む。この前処理は複数の形を取ることが可能であり、この形の幾つかは、金属間拡散バリアを形成する工程と重複することがある。例えば、本発明の一実施形態において、多孔性担体は、これをアルミナの層、またはジルコニアの安定化形、例えばパラジウムもしくは金を含有するイットリア安定化ジルコニアによってコーティングすることによって前処理される。

【0091】

または多孔性担体は、貴金属エッグシェル触媒の層を多孔性担体の表面に配置することによって前処理できる。このようなエッグシェル触媒の層を多孔性担体に施すための方法は、参照により本明細書に組み入れられている、US Patent 7,744,675に教示されている。

【0092】

同様に、前処理は、参照により本明細書に組み入れられているUS Patent 7,959,711に記載されているように、ガス選択性金属または金属合金のナノ粉末またはナノ粒子を多孔性担体の表面に施す形をとることができる。

【0093】

前処理のさらなる方法は、多孔性担体を液状活性化組成物によって処理することである。例えば、多孔性担体は、すず（II）ジクロリドの酸性水溶液に浸漬して、次に酸性パラジウム（II）ジクロリド水溶液浴に浸漬して、表面にパラジウムをシーディングすることができる。多孔性担体をパラジウム塩で処理して、続いてヒドラジンで処理することは、パラジウム核を多孔性担体に付着させる別の方法である。

【0094】

前処理のまたさらなる方法は、多孔性担体の表面に少量のガス選択性材料によって「シーディング」するための、短時間のメッキ反応（以下で論じる。）を行うことである。本発明による方法において、この前処理方法は、上で論じた固定ステップに相当する。

【0095】

ここで無電解メッキ工程に転じると、一定濃度のガス選択性金属イオンを有するメッキ溶液が提供される。本発明の実施で用いるメッキ溶液に含有されるガス選択性金属イオンとしては、多孔性担体の表面上に層として配置される場合に、ガスに対して選択的に透過

10

20

30

40

50

性である特性を有するいずれの金属または金属合金または合金可能な金属の混合物が挙げられる。ガス選択性金属は水素選択性であることが好ましい。

【0096】

このような溶液を形成する方法は、当業者に周知であり、本明細書で詳細に論じる必要はない。サンプルメッキ溶液としては、Ay Turk文献；US Patent 7,727,596；US Patent 7,390,536；US Patent 7,744,675；US Published Application 2009/0120293およびUS Patent Application Serial No. 61/560,522に記載されている組成物を用いたメッキ溶液が挙げられる。代表的なメッキ溶液は、金属イオン源（例えば PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2$ ）、錯化剤（例えばエチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、 NH_4OH またはエチレンジアミン（EDA））、還元剤（ NH_2NH_2 、 NaH_2PO_2 、 H_2O 、トリメチルアミンボラン）、安定剤および加速剤を含む。

10

【0097】

多孔性担体はメッキ槽内に配置され、メッキ溶液と接触させられる。多孔性担体は、メッキ溶液から多孔性担体のコート表面（例えば外表面）上へのガス選択性金属イオンの無電解付着を促進するのに十分な条件下で、一定期間にわたるメッキ溶液との接触が維持される。

【0098】

20

温度範囲、時間、メッキ溶液成分などを含む無電解付着を促進するのに十分な条件は、当業者に公知であり、上記の特許、特許出願およびAy Turk論文で論じられている。これらの条件は工程の装置および製造者の特定の目標に応じて変化し得るが、多くの例において、無電解メッキステップは、20 から80 の範囲の、より好ましくは30 から70 の範囲の、最も好ましくは40 から60 の範囲の温度にて行われることが想定される。同様に、メッキ反応を行う時間は、他のメッキ条件に応じて広い範囲にわたって変化することがある。好ましい実施形態において、メッキ反応は、10分から3時間以上の間の時間で行う。好ましい実施形態において、反応は30分から120分の間続く。45分から90分の反応時間が特に好ましい。

【0099】

30

1回以上のメッキステップの間に担体の厚さに圧力差を印加することによって、ガスタイト膜を得るために必要なメッキの反復数が減少することが示されている。従って、本発明による方法の好ましい実施形態は、付着/メッキステップの1つ以上の間に担体の厚さへの圧力差の印加を利用する。大まかに言えば、圧力差の印加は、多孔性担体の一方の表面（ガス選択性材料が上に付着されている表面）により高い圧力を、反対の表面により低い圧力を生成することよりなる。

【0100】

このような圧力差を生成する1つの方式は、ガス選択性金属が上に付着されている表面と反対の多孔性担体の面（即ち多孔性担体の第2の表面）に真空を印加することによる。真空は、より多くのガス選択性金属を多孔性担体の孔中に吸引し、これによりガスタイト膜をより少ないステップでの生成を補助することができる。しかし、工程の早すぎる時期に印加する真空が過度に高いと、またはより低い真空をあまりに長期にわたって印加すると、過剰なガス選択性金属が孔中に吸引されることがあり、これにより孔の長さにガス選択性材料が充填されて非常に厚い膜が作製され、水素に対する透過性が低くなる。好ましい実施形態において、真空はアニーリング済み膜層が液密となるまで印加されず、このことは多すぎるガス選択性材料が多孔性担体中に吸引されるのを防止する助けとなる。真空印加に対するこのような制限の考えられる1つの例外は、先に論じた固定ステップの間である。この例では、弱い真空を印加して、少量のガス選択性材料を担体中に吸引することができる。

40

【0101】

50

圧力差を生成する他の考えられる方法としては、多孔性担体の第1の表面への陽圧の印加（即ち担体のメッキ溶液側への圧力の印加）または陽圧および真空の組合せが挙げられる。無電解メッキ工程中の圧力差の生成は、参照により本明細書に組み入れられている、同一出願人によるUS Patent Application Serial No. 61/560,552にて相当詳しく論じられている。

【0102】

複合ガス選択性膜によって液密、ガスタイトおよびガス選択性状態が達成される時点を決するため、1つまたは複数のアニーリング済み膜層の試験を定期的に、好ましくは各付着ステップ後に行うが、商業用途ではより長期の間隔が使用されると考えられる。好ましい実施形態において、アニーリング済み膜層は、この液体に対する密度を判定するために定期的に試験される。

10

【0103】

アニーリング済み膜層の密度を試験する代表的な方法は、多孔性担体を液体、通常は水に暴露しながら、定義された真空レベルを多孔性担体の1つの表面、通例、アニーリング済み膜層と反対の表面に印加することによる。水がアニーリング済み膜層を通じて吸引されない場合、システムはこの特定の圧力差では液密であると見なされる。

【0104】

メッキ反応を決められた期間にわたって行った後、多孔性担体および付着したガス選択性金属膜をメッキ溶液から取り出す。この後、担体および膜を洗浄、乾燥およびアニーリングすると、アニーリング済みの膜層を有するアニーリング済み担持膜が提供される。

20

【0105】

付着ガス選択性材料、特に貴金属のアニーリングは、当分野で公知である。2つの例示的なアニーリング工程は、US Patent 7,727,596および同一出願人によるUS Published Patent Application 2009/0120293で論じられている。

【0106】

7,727,596で利用するアニーリング工程は、製造または商業使用のどちらかの間のガス選択性膜の亀裂発生の考えられる原因であると思われる。より詳細には、'596特許は、新たに付着したガス選択性材料が水素の存在下で250以下の温度にてアニーリングされるアニーリングステップを教示している。このような条件下でアニーリングされた膜は、商業使用中にまたは次のアニーリングステップに亀裂発生が頻発し、このため商業使用には不適となることが認められている。このことはおそらく、パラジウムヒドリドのアルファ形およびベータ形が存在するためである。アルファ形およびベータ形は、異なる結晶サイズを有し、パラジウム膜に亀裂を発生させることが公知である。

30

【0107】

本発明による方法は、各種のアニーリングステップを利用する。本発明による方法において、多孔性基材がガス選択性材料の層によってコーティングまたはメッキされるたびに、コート多孔性基材はこの後、不活性ガス雰囲気中の存在下または不活性ガス雰囲気中でより低い温度にて、熱処理またはアニーリングされる。より詳細には、アニーリングは水素の非存在下で、アニーリング温度が少なくとも250、好ましくは少なくとも300、より好ましくは少なくとも350となるまで行われる。アニーリング温度がひとたび250、好ましくは300、より好ましくは350に達すると、水素および酸素がアニーリングステップに存在することがある。別の言い方をすれば、好ましい実施形態において、アニーリングステップが水素含有雰囲気中で行われるが、ただし温度が最低300、好ましくは少なくとも350、より好ましくは少なくとも400に達した後であるアニーリングステップを非常に高温（例えば600以上）にすることができるが、多くの例では、アニーリングステップは350から550の間の、最も好ましくは400から500の間の温度で行われる。好ましい実施形態において、膜が複数の付着ステップの間に冷却されるときに、水素がシステムから放出される。通例、膜の冷却が開始するとき、システムに不活性ガスを流入させることによって水素が放出されるので、

40

50

300、好ましくは400に達するときには、水素は存在しない。

【0108】

この熱処理ステップでの使用が考えられる不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオンおよび二酸化炭素が挙げられる。アニーリングステップでの使用に好ましい不活性ガスは、窒素、アルゴン、ネオンおよび二酸化炭素からなる群より選択されるものであり、熱処理での使用に最も好ましい不活性ガスは窒素である。

【0109】

アニーリングステップが行われるガス状雰囲気は、アニーリング温度がひとたび少なくとも300（好ましくはこれ以上）に達したら、多少の水素を有するべきである。メッキ多孔性基材のアニーリングステップ中に使用されるガス状雰囲気は、3から100%の水素および97から0%の不活性ガスの混合物を含むべきである。

10

【0110】

アニーリングは、多孔性基材の第1の表面を覆うガス選択性材料（金属）の薄層を十分に処理する温度にて行われる。必要とされるアニーリング温度は、多孔性基材にメッキされている特定の金属または金属合金およびこの層の厚さにいくらか依存するが、熱処理温度は概して、少なくとも300から800の範囲にあるべきである好ましい熱処理温度は325から700の範囲にあり、最も好ましくは、熱処理温度は350から550の範囲にある。

【0111】

アニーリングステップは、ガス選択性材料層の必要な処理を与え、次の一連のメッキ、研磨およびアニーリングのために該層を準備するために十分な期間にわたって行われる。アニーリング期間はこのため、長くは48時間以上の範囲であり得るが、通例のアニーリング期間は0.1時間から12時間の範囲にある。しかしアニーリング時間は、本発明の利点を達成するのに必要なガス選択性金属の層の処理を提供するのに必要な時間のみに最短縮することが好ましい。このような期間は、0.2から10時間の範囲に、または0.3時間から4時間の範囲にあることさえ期待される。

20

【0112】

アニーリングが行われる圧力は、0.5気圧（絶対）から20気圧の範囲にあることが可能である。より通例には、熱処理圧力は0.8気圧から10気圧の範囲にある。

【0113】

研究は、'596特許のアニーリングステップと比較した、本発明によるアニーリングステップで見られる利点をさらに定義するために進行中であるが、現時点で、付着した金属の粒子成長パラメータは、膜安定性を上昇させ、高温での変化に膜安定性が耐えられるように補助すると考えられる。例えば'596特許は、水素の存在下での低温におけるアニーリングによりパラジウムの粒子成長を遅延または防止され、理論的にこれが基材のより均一な被覆につながると述べている。実際にこれらの条件は、パラジウムヒドライドのアルファ形およびベータ形が共存するために、パラジウム層の亀裂発生を引き起こす傾向がある。

30

【0114】

他方、出願人は、アニーリング温度の上昇による粒子成長の促進が、特にガス選択性材料の層が複数のメッキステップの間に研磨される場合に、有益な効果を有すると思われることを発見した。研磨ステップについて下でより詳細に論じる。粒子を研磨してこれらを効果的に開孔中に塗り込んで、均一な金属層を形成することには、幾つかのプラスの効果があると考えられる。このような様式で形成されたガス分離システムは、'596特許の方法によって形成されたシステムと比較して、高い操作温度での亀裂発生に耐えることが観察されている。

40

【0115】

アニーリング後、多孔性担体はこれのアニーリング済みの担持膜層と共に研磨/研削される。研磨によって、表面の異常や変形を最小限に抑えることにより、ならびに薄膜層に存在し得る開口部、例えば亀裂、ピンホールおよび他の欠陥を充填することにより、さら

50

にメッキを行うためにメッキ層の表面が改良される。研削および研磨法は、U S P u b l i s h e d P a t e n t A p p l i c a t i o n 2 0 0 9 / 0 1 2 0 2 8 7 に開示されている。

【0116】

液密、ガスタイトおよびガス選択性である複合ガス選択性膜が生成されるまで、上のメッキステップ、洗浄ステップ、アニーリングステップおよび研削ステップが反復される。

【0117】

複合ガス選択性膜によって液密、ガスタイトおよびガス選択性状態が達成される時点を決定するために、1つまたは複数のアニーリング済み膜層の試験を定期的に、好ましくは各付着ステップ後に、または商業用途にて好適なスケジュールで行う。適切な試験方法は当業者に公知であり、本明細書で具体的に記載する必要はない。

10

【0118】

膜システムが可能な限り高い選択性を有することが最良であるが、通例、膜システムで水素に許容されるまたは所望の選択性は、窒素、二酸化炭素またはメタンに対して、少なくとも約100である。より通例には、膜システムの所望の選択性は少なくとも500であり、最も通例には、膜システムの所望の選択性は1000を超えるべきである。膜システムの選択性は、5,000さえ、または10,000さえ超え、このため膜システムがこのような選択性を有することは望ましい。

【0119】

基材上に所望の厚さのガス選択性金属層を得るのに必要な回数だけメッキ操作が繰返される。多孔性担体上に担持された膜層の通例の厚さは、0.001 μmから30 μmの範囲にあり得るが、多くのガス分離用途では、この範囲の上端にある膜厚は厚すぎて、所望のガス分離を可能にする合理的なガス流量を提供できないことがある。概して、膜厚は20 μm未満、好ましくは10 μm未満であるべきである。上述したように、請求する発明は、商業的に許容される膜を他の公知の工程と比較してより少ないステップで得る能力を示している。

20

【0120】

最後に、本明細書に記載する本発明の方法によって作製されるガス分離膜システムまたはこの要素は、ガス混合物から選択されたガスの選択的分離で使用され得る。ガス分離膜は、とりわけ高温用途において、水素含有ガス流から水素を分離するのに特に有用である。

30

【0121】

ガス分離膜システムが使用され得る高温用途の一例は、一酸化炭素および水素を得るための炭化水素、例えばメタンの水蒸気改質と、続いての、二酸化炭素を得るための水素いわずの水性ガスシフト反応における、生じた一酸化炭素と水との反応においてである。これらの触媒反応は、平衡型反応であり、本発明のガス分離膜は、水素収率に有利となるように平衡条件を向上させるために、反応を行いながら、生じた水素を同時分離するのに有用である。反応が同時に行われる反応条件は、400 から600 の範囲の反応温度および1から60バールの範囲の反応圧力を含むことができる。

【0122】

以下の実施例は、本発明をさらに例証するために与えられているが、これらはこの範囲を制限するものとして解釈されるべきではない。

40

【実施例】

【0123】

[実施例1]

本実施例は、本発明による方法によって得た表面粗さの低減を示す。本実施例において、310ステンレス鋼から作製したインサイド・アウト・プレス円筒状多孔性担体を販売業者から入手した。担体の初期表面粗さは、ナノピア（登録商標）から市販されているST400光学プロファイロメータを使用して測定した。次に担体を図2に示す微粒子材料と、上記のスラリー接触法を使用して接触させた。過剰な微粒子材料の除去後に、図1の微

50

粒子材料との第2の接触ステップを行った。表面粗さの結果を表1に示す。

【0124】

【表1】

表1		
インサイド・アウト・プレス310ステンレス鋼担体		
	Sa (μm)	微粒子材料
未処理担体	2.550	該当なし
第1接触ステップ後	1.898	図2
第2接触ステップ後	1.240	図1

10

【0125】

微粒子材料接触ステップに続いて、パラジウム薄膜を処理済み担体上に、上記の連続した無電解メッキステップおよび研磨ステップを利用して付着させた。次に生じたガス分離システムを15psiにて試験して、ガス漏れ発生を伴わずに26m³/(m²時パール)のガス透過率を示すことが明らかになった。加えて、膜はきわめて耐久性であり、操作温度では亀裂発生がなかった。

【0126】

[実施例2]

本実施例は、3つの接触ステップを利用した本発明による方法によって得た、表面粗さの低減を示す。本実施例において、310ステンレス鋼から作製したインサイド・アウト・プレス円筒状多孔性担体を販売業者から入手した。担体の初期表面粗さは、ナノピア(登録商標)から市販されているST400光学プロファイロメータを使用して測定した。次に担体を図4に示す微粒子材料と、上記のスラリ接触法を使用して接触させた。図3および2に示す材料を使用して、接触および関連ステップをさらに2回反復した。表面粗さの結果を表2に示す。

20

【0127】

【表2】

表2		
インサイド・アウト・プレス310ステンレス鋼担体		
	Sa (μm)	微粒子材料
未処理担体	5.145	該当なし
第1接触ステップ後	4.917	図4
第2接触ステップ後	3.368	図3
第3接触ステップ後	1.964	図2

30

【0128】

微粒子材料接触ステップに続いて、パラジウム薄膜を処理済み担体上に、上記の連続した無電解メッキステップおよび研磨ステップを利用して付着させた。膜は35.5m³/(m²時パール)の透過率を有し、試験前に15psiにて1.0cc/分未満であった初期漏れ速度を超える、漏れ速度のいかなる上昇を示さなかった。加えて、膜はきわめて耐久性であるように思われ、操作温度ではさらなる漏れの発生は認められなかった。

40

【0129】

[実施例3]

本実施例は、上記の4回の接触ステップを利用した本発明による方法によって得た、表面粗さの低減を示す。本実施例において、310ステンレス鋼から作製したインサイド・アウト・プレス円筒状多孔性担体を販売業者から入手した。担体の初期表面粗さは、ナノピア(登録商標)から市販されているST400光学プロファイロメータを使用して測定した。次に担体を図4に示す微粒子材料と、上記のスラリ接触法を使用して接触させた。図3、2および1に示す材料を使用して、接触および関連ステップをさらに3回反復した

50

。表面粗さの結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 0 】

【 表 3 】

表 3		
インサート・アウト・プレス 310 ステンレス鋼担体		
	Sa (μm)	微粒子材料
未処理担体	5.074	該当なし
第1接触ステップ後	4.849	図4
第2接触ステップ後	2.768	図3
第3接触ステップ後	2.768	図2
第4接触ステップ後	1.727	図1

10

【 0 1 3 1 】

微粒子材料接触ステップに続いて、パラジウム薄膜を処理済み担体上に、上記の連続した無電解メッキステップおよび研磨ステップを利用して付着させた。窒素下で 50 p s i まで加圧したときに、膜は漏れを示さなかった。

【 0 1 3 2 】

本発明の多くの考えられる実施形態を、この範囲から逸脱せずに行うことができるため、本明細書で述べるすべての事項が、限定的な意味でなく、例証的であるとして解釈されるべきである。

20

【 0 1 3 3 】

本発明は、この多様な実施形態に関して記載されてきたが、本発明の精神、範囲および教示から逸脱することなく、詳細にわたる多様な変更が本発明の中で行われ得ることが当業者によって理解される。従って、本明細書で開示する本発明は、以下の特許請求の範囲に明記されるように限定されるにすぎない。

【 図 1 】

【 図 2 】

Figure 1

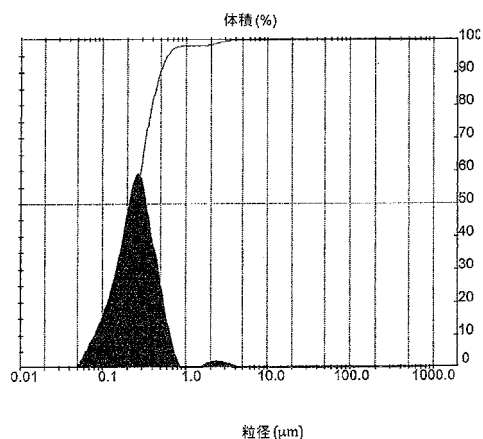
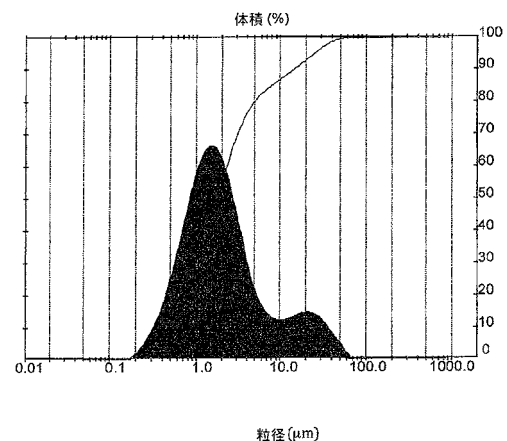
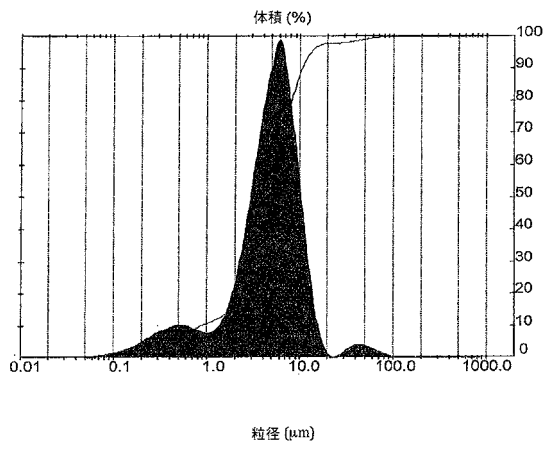


Figure 2



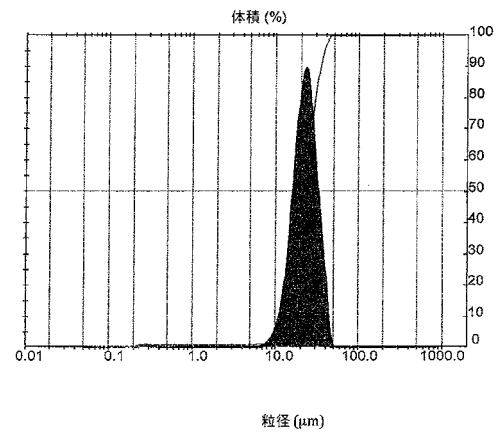
【 図 3 】

Figure 3



【 図 4 】

Figure 4



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/070064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D53/22 B01D69/10 B01D69/12 B01D71/02 B01D67/00 C01B3/50 ADD. 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) B01D C01B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/277331 A1 (LI ANWU [CA] ET AL) 12 November 2009 (2009-11-12)	1,2,4-7
Y	paragraphs [0027], [0028], [0031]; claims 1,9,15,16,17	3,8-14

X	WO 2006/034086 A1 (SHELL OIL CO [US]; WORCESTER POLYTECH INST [US]; WELLINGTON SCOTT LEE) 30 March 2006 (2006-03-30)	1,2,5-7
Y	page 27, line 27 - page 28, line 2; figure 3A page 31, line 13 - page 32, line 10; example 15	3,8,10, 13,14

X	WO 2008/127406 A2 (SHELL OIL CO [US]; SHELL INT RESEARCH [NL]; SAUKAITIS JOHN CHARLES [US] 23 October 2008 (2008-10-23)	1,2,5,6
Y	page 14, line 28 - page 15, line 31; claims 1,2	3,8,10, 13,14

	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 22 March 2013		Date of mailing of the international search report 02/04/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Goers, Bernd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/070064

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/105613 A1 (ICHIKAWA AKIMASA [JP] ET AL) 8 May 2008 (2008-05-08) paragraphs [0014], [0021], [0023] - [0029]; figure 1 -----	3,8-14
Y	US 2006/260466 A1 (TANAKA TAKEHARU [JP] ET AL) 23 November 2006 (2006-11-23) paragraphs [0063], [0064], [0082], [0085]; claims -----	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/070064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009277331	A1	12-11-2009	NONE
WO 2006034086	A1	30-03-2006	AU 2005287034 A1 30-03-2006 CA 2580580 A1 30-03-2006 EP 1789172 A1 30-05-2007 JP 2008513337 A 01-05-2008 WO 2006034086 A1 30-03-2006
WO 2008127406	A2	23-10-2008	CA 2669868 A1 23-10-2008 CN 101568373 A 28-10-2009 EP 2091637 A2 26-08-2009 JP 4955067 B2 20-06-2012 JP 2010509055 A 25-03-2010 KR 20090086247 A 11-08-2009 TW 200835550 A 01-09-2008 US 2008282882 A1 20-11-2008 US 2010221167 A1 02-09-2010 WO 2008127406 A2 23-10-2008
US 2008105613	A1	08-05-2008	AU 2007263408 A1 28-02-2008 BR P10702895 A2 15-03-2011 CA 2615643 A1 24-01-2008 CN 101351263 A 21-01-2009 EP 2045001 A1 08-04-2009 US 2008105613 A1 08-05-2008 WO 2008010452 A1 24-01-2008
US 2006260466	A1	23-11-2006	CA 2544922 A1 23-11-2006 DE 102006024178 A1 30-11-2006 JP 2007000858 A 11-01-2007 KR 20060121704 A 29-11-2006 US 2006260466 A1 23-11-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC