

(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
2023年8月31日(31.08.2023)



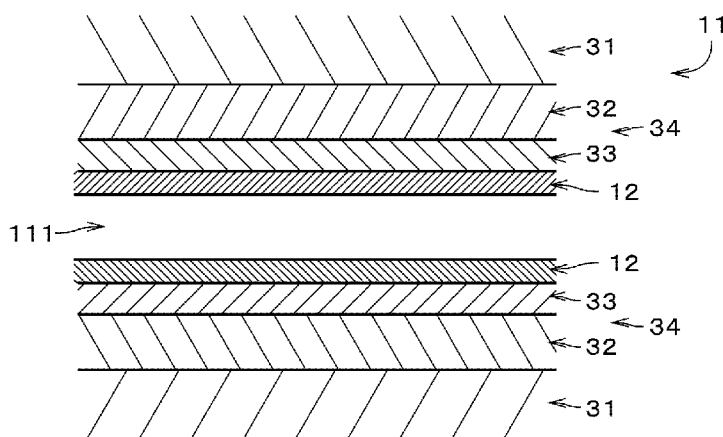
(10) 国際公開番号

WO 2023/162879 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/10 (2006.01) *C04B 38/00* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B01J 20/18* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/005691
- (22) 国際出願日: 2023年2月17日(17.02.2023)
- (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 2022-029265 2022年2月28日(28.02.2022) 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: 中西 貴大 (NAKANISHI, Takahiro); 〒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). 野田 憲一 (NODA, Kenichi); 〒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: 松阪 正弘, 外(MATSUSAKA, Masahiro et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目16番23号 パレロワイヤル順慶町204 松阪国際特許事務所 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, JP,

(54) Title: CERAMIC SUBSTRATE, CERAMIC SUPPORT, AND SEPARATION MEMBRANE COMPLEX

(54) 発明の名称: セラミックス基材、セラミックス支持体および分離膜複合体



(57) Abstract: A porous substrate (31) used in supporting a separation membrane (12) is provided with: a plurality of coarse grains, each of which is a ceramic particle having a particle size of 30 μm or greater; and a plurality of fine grains, each of which is a ceramic particle having a particle size of at least 1 μm and less than 30 μm . The ratio of the number of the plurality of coarse grains to the number of the plurality of fine grains (i.e., the coarse grain ratio) is 0.05-0.3 inclusive. The average aspect ratio of the plurality of coarse grains is 1.5-2 inclusive. This makes it possible to both reduce the penetration resistance of the substrate (31) and ensure strength.



WO 2023/162879 A1

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 分離膜 (12) の支持に利用される多孔質の基材 (31) は、それぞれが粒子サイズ $30\mu\text{m}$ 以上のセラミックス粒子である複数の粗粒と、それぞれが粒子サイズ $1\mu\text{m}$ 以上かつ $30\mu\text{m}$ 未満のセラミックス粒子である複数の微粒と、を備える。複数の微粒の個数に対する複数の粗粒の個数の比 (すなわち、粗粒比) は、 0.05 以上かつ 0.3 以下である。複数の粗粒の平均アスペクト比は、 1.5 以上かつ 2 以下である。これにより、基材 (31) の透過抵抗の低減と強度確保とを両立することができる。

明 細 書

発明の名称：

セラミックス基材、セラミックス支持体および分離膜複合体

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックス基材、並びに、当該セラミックス基材を備えるセラミックス支持体および分離膜複合体に関する。

[関連出願の参照]

本願は、2022年2月28日に出願された日本国特許出願JP2022-29265からの優先権の利益を主張し、当該出願の全ての開示は、本願に組み込まれる。

背景技術

[0002] 現在、ゼオライト膜等の分離膜による特定の分子の分離や吸着等について、様々な研究や開発が行われている。当該分離膜は、例えば、多孔質支持体上に形成され、分離膜複合体として使用される。当該多孔質支持体では、一般的に、気孔率や細孔径分布によって透過抵抗や強度が制御される。例えば、気孔率を高くすると、透過抵抗は低減されるが、多孔質支持体の強度が低下する。一方、気孔率を低くすると、多孔質支持体の強度は向上されるが、透過抵抗は増大する。

[0003] そこで、特開昭62-252381号公報（文献1）では、100重量部の粗大結晶粒と、20重量部以上の微細結晶粒とを含むジルコニア多孔質体が提案されている。当該ジルコニア多孔質体では、粗大結晶粒の相互間に微細結晶粒が位置し、当該微細結晶粒により粗大結晶粒が相互に結合されるため、ジルコニア多孔質体の気孔率や通気率を高くして透過抵抗を低減するとともに、強度を高くすることができる。特開2011-201722号公報（文献2）および特開2008-156170号公報（文献3）においても、粗大粒子と微細粒子とを含む多孔質体が提案されている。

[0004] ところで、上述の多孔質体において、透過抵抗の低減と強度確保とを両立

するためには、少なくとも、焼成後の多孔質体における粒度制御が必要である。しかしながら、文献2では、ゼオライト原料中における微粒ゼオライト粒子と粗粒ゼオライト粒子との体積比率を設定する等の原料の粒度制御が行われているのみである。当該ゼオライト原料が焼成される際には、焼成温度や他の条件によって焼成後のゼオライト結晶の粒度は様々に変化するため、原料の粒度制御だけでは、透過抵抗の低減と強度確保とを両立することは容易ではない。

[0005] また、文献1のように、ジルコニア多孔質体において粗大結晶粒と微細結晶粒との重量比率を設定した場合であっても、これだけでは、ジルコニア多孔質体の強度を確保しつつ透過抵抗を好適に低減することは困難であった。

発明の概要

[0006] 本発明は、分離膜の支持に利用される多孔質のセラミックス基材に向けられており、多孔質のセラミックス基材において透過抵抗の低減と強度確保とを両立することを一の目的としている。

[0007] 本発明の好ましい一の形態に係るセラミックス基材は、それぞれが粒子サイズ $30\mu\text{m}$ 以上のセラミックス粒子である複数の粗粒と、それぞれが粒子サイズ $1\mu\text{m}$ 以上かつ $30\mu\text{m}$ 未満のセラミックス粒子である複数の微粒と、を備える。前記複数の微粒の個数に対する前記複数の粗粒の個数の比は、 0.05 以上かつ 0.3 以下である。前記複数の粗粒の平均アスペクト比は、 1.5 以上かつ 2 以下である。

[0008] 本発明では、透過抵抗の低減と強度確保とを両立することができる。

[0009] 好ましくは、前記セラミックス基材は、前記複数の粗粒および／または前記複数の微粒を結合する無機結合材をさらに備える。前記複数の微粒のうち前記無機結合材により周囲を全周に亘って囲まれる微粒の個数は、前記複数の微粒の個数の 5% よりも大きくかつ 55% 未満である。

[0010] 好ましくは、気孔率は 20% 以上かつ 50% 以下である。

[0011] 好ましくは、前記複数の粗粒および前記複数の微粒は、アルミナ、ムライト、ジルコニアまたはチタニアの粒子である。

- [0012] 好ましくは、前記セラミックス基材は、長手方向に延びる柱状であり、複数のセルが長手方向に貫通する。
- [0013] 本発明は、分離膜の支持に利用される多孔質のセラミックス支持体にも向けられている。本発明の好ましい一の形態に係るセラミックス支持体は、上述のセラミックス基材と、前記セラミックス基材の表面に設けられるとともに、前記セラミックス基材の平均細孔径よりも小さい平均細孔径を有する多孔質のセラミックス付加層と、を備える。
- [0014] 本発明は、分離膜複合体にも向けられている。本発明の好ましい一の形態に係る分離膜複合体は、上述のセラミックス基材、または、上述のセラミックス支持体と、前記セラミックス基材の表面上、または、前記セラミックス支持体の前記セラミックス付加層上に設けられる分離膜と、を備える。
- [0015] 好ましくは、前記分離膜はゼオライト膜である。
- [0016] 好ましくは、前記ゼオライト膜を構成するゼオライトの最大員環数は8以下である。
- [0017] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]一の実施の形態に係る分離膜複合体の断面図である。
- [図2]分離膜複合体の一部を拡大して示す断面図である。
- [図3]基材の研磨断面画像の一部を拡大して示す図である。
- [図4]基材の研磨断面画像の一部を拡大して示す図である。
- [図5]分離膜複合体の製造の流れを示す図である。
- [図6]分離装置を示す断面図である。
- [図7]混合物質の分離の流れを示す図である。

発明を実施するための形態

- [0019] 図1は、本発明の一の実施の形態に係る分離膜複合体1の断面図である。図2は、分離膜複合体1の一部を拡大して示す断面図である。分離膜複合体1は、セラミックス支持体11（以下、単に「支持体11」とも呼ぶ。）と

、分離膜 1 2 とを備える。図 1 では、分離膜 1 2 を太線にて描いている。図 2 では、支持体 1 1 および分離膜 1 2 に平行斜線を付し、分離膜 1 2 の厚さを実際よりも厚く描いている。

[0020] 支持体 1 1 はガスおよび液体を透過可能な多孔質部材である。図 1 に示す例では、支持体 1 1 は、一体成形された一繋がりの柱状の本体に、当該本体の長手方向（すなわち、図 1 中の左右方向）にそれぞれ延びる複数の貫通孔 1 1 1（以下、「セル 1 1 1」とも呼ぶ。）が設けられたモノリス型支持体である。支持体 1 1 の外形は、例えば略円柱状である。複数のセル 1 1 1 は、長手方向に垂直な支持体 1 1 の断面において、例えばマトリクス状に配置される。各セル 1 1 1 の長手方向に垂直な断面は、例えば略円形である。なお、略円形とは、真円だけでなく、楕円や歪んだ円を含む。各セル 1 1 1 の当該断面の形状は、真円であることが好ましいが、必ずしも真円である必要はない。図 1 では、セル 1 1 1 の直径を実際よりも大きく、セル 1 1 1 の数を実際よりも少なく描いている。

[0021] 各セル 1 1 1 の内側面上には、分離膜 1 2 が配置される。分離膜 1 2 は、好ましくは、各セル 1 1 1 の内側面の略全体を被覆するように設けられる。支持体 1 1 は、分離膜 1 2 の支持に利用される。

[0022] 支持体 1 1 の長さ（すなわち、図 1 中の左右方向の長さ）は、例えば 1 0 c m ~ 2 0 0 c m である。支持体 1 1 の外径は、例えば 0. 5 c m ~ 3 0 c m である。隣接するセル 1 1 1 の中心軸間の距離は、例えば 0. 3 m m ~ 1 0 m m である。支持体 1 1 の表面粗さ（R a）は、例えば 0. 1 μ m ~ 5. 0 μ m であり、好ましくは 0. 2 μ m ~ 2. 0 μ m である。なお、支持体 1 1 の形状は、例えば、ハニカム状、平板状、管状、円筒状、円柱状または多角柱状等であってもよい。支持体 1 1 の形状が管状または円筒状である場合、支持体 1 1 の厚さは、例えば 0. 1 m m ~ 1 0 m m である。

[0023] 支持体 1 1 は、例えば、セル 1 1 1 の内側面近傍（すなわち、分離膜 1 2 の近傍）において、平均細孔径が異なる複数の層が厚さ方向に積層された多層構造を有する。図 2 に示す例では、支持体 1 1 は、多孔質のセラミックス

基材 3 1（以下、単に「基材 3 1」とも呼ぶ。）と、基材 3 1の表面に設けられる多孔質のセラミックス付加層 3 4（以下、単に「付加層 3 4」とも呼ぶ。）と、を備える。

[0024] 付加層 3 4は、基材 3 1上に直接的に形成される多孔質の中間層 3 2と、中間層 3 2上に形成される多孔質の表面層 3 3と、を備える。すなわち、表面層 3 3は、基材 3 1上に、中間層 3 2を介して間接的に設けられる。また、中間層 3 2は、基材 3 1と表面層 3 3との間に設けられる。表面層 3 3は、支持体 1 1の各セル 1 1 1の内側面を構成し、表面層 3 3上に分離膜 1 2が形成される。表面層 3 3の厚さは、例えば、 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ である。中間層 3 2の厚さは、例えば、 $100\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ である。なお、支持体 1 1の外側面および長手方向の端面には、中間層 3 2および表面層 3 3は設けられてもよく、設けられなくてもよい。

[0025] 支持体 1 1（すなわち、基材 3 1、中間層 3 2および表面層 3 3）の材料は、表面に分離膜 1 2を形成する工程において化学的安定性を有するセラミックスである。本実施の形態では、支持体 1 1はセラミックス焼結体により形成される。支持体 1 1の材料として選択されるセラミックス焼結体としては、例えば、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、チタニア、イットリア、窒化ケイ素、炭化ケイ素等が挙げられる。好ましくは、支持体 1 1は、アルミナ、ムライト、ジルコニアまたはチタニアにより形成される。基材 3 1、中間層 3 2および表面層 3 3の材料は、同じであってもよく、異なってもよい。

[0026] 支持体 1 1（すなわち、基材 3 1、中間層 3 2および表面層 3 3）は、例えば、上記セラミックス焼結体の骨材粒子を結合させるための無機結合材を含む。無機結合材としては、チタニア、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 1 つを用いることができる。

[0027] また、支持体 1 1は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含んでいてもよい。当該アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、例えば、ナ

トリウム (Na)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg) 等である。

[0028] 表面層 33 の平均細孔径は、中間層 32 の平均細孔径、および、基材 31 の平均細孔径よりも小さい。また、中間層 32 の平均細孔径は、基材 31 の平均細孔径よりも小さい。すなわち、付加層 34 の平均細孔径は、基材 31 の平均細孔径よりも小さい。基材 31 の平均細孔径は、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $70\ \mu\text{m}$ 以下である。中間層 32 の平均細孔径は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $10\ \mu\text{m}$ 以下である。表面層 33 の平均細孔径は、例えば、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上かつ $2\ \mu\text{m}$ 以下である。基材 31、中間層 32 および表面層 33 の平均細孔径は、例えば、水銀ポロシメータ、パームポロメータまたはナノパームポロメータにより測定することができる。

[0029] 例えば、表面層 33、中間層 32 および基材 31 の気孔率は略同じである。なお、表面層 33、中間層 32 および基材 31 の気孔率は異なってもよい。表面層 33、中間層 32 および基材 31 の気孔率は、例えば、 20% 以上かつ 50% 以下である。

[0030] 基材 31 の気孔率は、以下の手順にて求めることができる。まず、基材 31 の細孔を樹脂で埋め、機械研磨により研磨断面を作製する。続いて、レーザー顕微鏡によって当該研磨断面を観察して画像（以下、「研磨断面画像」とも呼ぶ。）を得る。そして、研磨断面画像を 2 値化し、気孔部分と粒子部分と無機結合材部分とに色分けして、全体に対する気孔部分の割合を気孔率とする。中間層 32 および表面層 33 の気孔率についても、略同様の手順にて求めることができる。

[0031] 表面層 33 の骨材粒子の平均粒径（すなわち、体積基準の粒度分布におけるメジアン径 (D_{50})）は、中間層 32 の骨材粒子の平均粒径よりも小さい。また、中間層 32 の骨材粒子の平均粒径は、基材 31 の骨材粒子の平均粒径よりも小さい。基材 31、中間層 32 および表面層 33 の骨材粒子の平均粒径は、例えば、レーザー回折法により測定することができる。

[0032] 図 3 は、基材 31 の研磨断面画像の一部を拡大して示す図である。基材 3

1は、複数の粗粒311（すなわち、粗大結晶粒）と、複数の微粒312（すなわち、微小結晶粒）と、を骨材粒子として備える。複数の粗粒311のそれぞれは、粒子サイズ30 μm 以上のセラミックス粒子である。複数の粗粒311の平均アスペクト比は、1.5以上かつ2以下である。複数の微粒312のそれぞれは、粒子サイズ1 μm 以上かつ30 μm 未満のセラミックス粒子である。基材31では、複数の微粒312の個数に対する複数の粗粒311の個数の比（以下、「粗粒比」とも呼ぶ。）は、0.05以上かつ0.3以下である。複数の粗粒311および複数の微粒312は、上述のように、アルミナ、ムライト、ジルコニアまたはチタニアの粒子であることが好ましい。本実施の形態では、複数の粗粒311および複数の微粒312は、アルミナ粒子である。

[0033] 基材31の骨材粒子（すなわち、粗粒311および微粒312）の粒子サイズは、以下の手順にて求めることができる。まず、基材31の細孔を樹脂で埋め、機械研磨により研磨断面を作製する。続いて、レーザー顕微鏡によって当該研磨断面を観察して得た画像（すなわち、研磨断面画像）において、一の骨材粒子に注目し、互いに平行な2本の直線を当該骨材粒子に外接させる。次に、当該2本の直線を骨材粒子に外接させた状態を維持しつつ、当該2本の直線の向きを変更し、当該2本の直線の間隔が最大となる向きにおいて、当該間隔を骨材粒子の長径として取得する。そして、当該長径を骨材粒子の粒子サイズとして、長径が30 μm 以上の骨材粒子を粗粒311と呼び、長径が1 μm 以上かつ30 μm 未満の骨材粒子を微粒312と呼ぶ。なお、長径が1 μm 未満の粒子は、粗粒311および微粒312には含めない。

[0034] 基材31の複数の粗粒311の平均アスペクト比は、以下の手順にて求めることができる。まず、上記研磨断面画像中の30個の粗粒311のそれぞれについて、長径に垂直な方向における長さ（すなわち、短径）を求め、長径を短径で除算した値を各粗粒311のアスペクト比として得る。そして、30個の粗粒311のアスペクト比の算術平均を、複数の粗粒311の平均

アスペクト比として得る。

[0035] 粗粒比は、以下の手順にて求めることができる。まず、倍率1000倍の上述の研磨断面画像を得る。続いて、当該研磨断面画像中の粗粒311の個数、および、微粒312の個数を目視にて数える。このとき、研磨断面画像中に含まれる粗粒311の数が50未満であれば、基材31上の位置を変更して研磨断面画像を取得し直し、粗粒311および微粒312の個数を目視にて数える。そして、得られた粗粒311の個数を微粒312の個数で除算することにより、粗粒比を求める。

[0036] 基材31では、骨材粒子として粗粒311が含まれることにより、骨材粒子の間隙が大きくなるため、基材31の透過抵抗を低減することができる。一方、骨材粒子の焼結性が低下して骨材粒子間のネッキング（結合）が弱くなるため、基材31の機械的強度（以下、単に「強度」とも呼ぶ。）が低下する。また、基材31では、骨材粒子として微粒312が含まれることにより、骨材粒子の焼結性が向上して骨材粒子間のネッキングが強化されるため、基材31の強度を増大させることができる。一方、骨材粒子の間隙が減少するため、基材31の透過抵抗が増大する。上述のように、基材31では、粗粒比を0.05以上かつ0.3以上とすることにより、基材31の透過抵抗の低減と強度確保とを両立することができる。

[0037] 基材31では、複数の粗粒311の平均アスペクト比を1.5以上とすることにより、当該平均アスペクト比が1.5未満である場合に比べて、隣接する粗粒311間の間隙が比較的直線状になるため（すなわち、当該間隙の湾曲が抑制されるため）、基材31の透過抵抗を低減することができる。また、複数の粗粒311の平均アスペクト比を2以下とすることにより、隣接する粗粒311間の接点が比較的大きく確保されるため、骨材粒子間のネッキングの弱化を抑制することができる。したがって、基材31では、透過抵抗の低減と強度確保とを好適に両立することができる。

[0038] 基材31は、複数の粗粒311および／または複数の微粒312を結合する無機結合材313を備える。図3では、図の理解を容易にするために、無

機結合材 3 1 3 に平行斜線を付す。研磨断面画像中では、無機結合材 3 1 3 は、例えば半透明である。無機結合材 3 1 3 は、粗粒 3 1 1 同士を結合してもよく、粗粒 3 1 1 と微粒 3 1 2 とを結合してもよく、微粒 3 1 2 同士を結合してもよい。無機結合材 3 1 3 は、例えば、ガラスフリットまたはチタニアである。基材 3 1 では、骨材粒子間のネッキングが無機結合材 3 1 3 によって補強されるため、基材 3 1 の強度が向上する。

[0039] また、基材 3 1 では、無機結合材 3 1 3 により微粒 3 1 2 の周囲が囲まれることが好ましい。これにより、微粒 3 1 2 の周囲の粒界が減少し、当該粒界に起因するクラックの発生が抑制される。基材 3 1 では、当該クラックの抑制による強度向上の観点から、複数の微粒 3 1 2 のうち、無機結合材 3 1 3 により周囲を全周に亘って囲まれる微粒 3 1 2 の個数は、当該複数の微粒 3 1 2 の個数の 5 % 以上であることが好ましい。一方、無機結合材 3 1 3 が多くなると、無機結合材 3 1 3 により骨材粒子間の間隙が埋められて基材 3 1 の透過抵抗が増大する。基材 3 1 では、透過抵抗の低減の観点から、複数の微粒 3 1 2 のうち、無機結合材 3 1 3 により周囲を全周に亘って囲まれる微粒 3 1 2 の個数は、当該複数の微粒 3 1 2 の個数の 55 % 以下であることが好ましい。以下の説明では、無機結合材 3 1 3 により周囲を全周に亘って囲まれる微粒 3 1 2 の個数が、上記複数の微粒 3 1 2 の個数に占める割合を「被包囲微粒割合」とも呼ぶ。

[0040] 図 4 は、図 3 と同様、基材 3 1 の研磨断面画像の一部を拡大して示す図である。図 4 では、複数の微粒 3 1 2 のうち、無機結合材 3 1 3 により周囲を全周に亘って囲まれる微粒 3 1 2 に平行斜線を付す。図 4 に示すように、無機結合材 3 1 3 により周囲を全周に亘って囲まれる微粒 3 1 2 とは、無機結合材 3 1 3 の外縁の内側において、当該外縁から離間した位置に全体が位置する微粒 3 1 2 を意味する。なお、微粒 3 1 2 の少なくとも一部が、無機結合材 3 1 3 の外縁よりも外側に位置している場合、当該微粒 3 1 2 は、無機結合材 3 1 3 により周囲を全周に亘っては囲まれていない、と判断される。また、微粒 3 1 2 の全体が無機結合材 3 1 3 の外縁の内側に位置していても

、微粒 3 1 2 の外縁が無機結合材 3 1 3 の外縁に接する場合も、当該微粒 3 1 2 は、無機結合材 3 1 3 により周囲を全周に亘っては囲まれていない、と判断される。

[0041] 図 2 に示す分離膜 1 2 は、上述のように、各セル 1 1 1 の内側面上（すなわち、付加層 3 4 の表面層 3 3 上）に形成され、当該内側面を略全面に亘って被覆する。分離膜 1 2 は、微細孔を有する多孔膜である。分離膜 1 2 は、複数種類の物質が混合した混合物質から、特定の物質を分離する。本実施の形態では、分離膜 1 2 は略円筒状である。

[0042] 分離膜 1 2 は、無機材料により形成された無機膜であることが好ましく、ゼオライト膜であることがより好ましい。すなわち、分離膜複合体 1 は、無機膜複合体であることが好ましく、ゼオライト膜複合体であることがより好ましい。ゼオライト膜とは、少なくとも、支持体 1 1 の表面にゼオライトが膜状に形成されたものであって、有機膜中にゼオライト粒子を分散させただけのものは含まない。本実施の形態では、分離膜 1 2 はゼオライト膜である。分離膜 1 2 は、構造や組成が異なる 2 種類以上のゼオライトを含むゼオライト膜であってもよい。

[0043] 分離膜 1 2 の厚さは、例えば、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上かつ $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $10\ \mu\text{m}$ 以下である。分離膜 1 2 を厚くすると分離性能が向上する。分離膜 1 2 を薄くすると透過速度が増大する。分離膜 1 2 の表面粗さ（ R_a ）は、例えば $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。分離膜 1 2 の細孔径は、例えば、 $0.2\ \text{nm} \sim 1\ \text{nm}$ である。分離膜 1 2 の細孔径は、支持体 1 1 の表面層 3 3 の平均細孔径よりも小さい。

[0044] 分離膜 1 2 を構成するゼオライトの最大員環数が n の場合、 n 員環細孔の短径を分離膜 1 2 の細孔径とする。また、ゼオライトが、 n が等しい複数種の n 員環細孔を有する場合には、最も大きい短径を有する n 員環細孔の短径を分離膜 1 2 の細孔径とする。なお、 n 員環とは、細孔を形成する骨格を構

成する酸素原子の数が n 個であって、各酸素原子が後述の T 原子と結合して環状構造をなす部分のことである。また、 n 員環とは、貫通孔（チャンネル）を形成しているものをいい、貫通孔を形成していないものは含まない。 n 員環細孔とは、 n 員環により形成される細孔である。選択性能向上の観点から、上述の分離膜 12 を構成するゼオライトの最大員環数は、8 以下（例えば、6 または 8）であることが好ましい。

[0045] 分離膜 12 の細孔径は当該ゼオライトの骨格構造によって一義的に決定され、国際ゼオライト学会の “Database of Zeolite Structures” [online]、インターネット<URL: <http://www.iza-structure.org/databases/>>に開示されている値から求めることができる。

[0046] 分離膜 12 を構成するゼオライトの種類は特に限定されないが、例えば、AEI 型、AEN 型、AFN 型、AFV 型、AFX 型、BEA 型、CHA 型、DDR 型、ERI 型、ETL 型、FAU 型（X 型、Y 型）、GIS 型、IHW 型、LEV 型、LTA 型、LTJ 型、MEL 型、MFI 型、MOR 型、PAU 型、RHO 型、SOD 型、SAT 型等のゼオライトであってもよい。当該ゼオライトが 8 員環ゼオライトである場合、例えば、AEI 型、AFN 型、AFV 型、AFX 型、CHA 型、DDR 型、ERI 型、ETL 型、GIS 型、IHW 型、LEV 型、LTA 型、LTJ 型、RHO 型、SAT 型等のゼオライトであってもよい。本実施の形態では、分離膜 12 を構成するゼオライトの種類は、DDR 型のゼオライトである。

[0047] 分離膜 12 を構成するゼオライトは、T 原子（すなわち、ゼオライトを構成する酸素四面体（ TO_4 ）の中心に位置する原子）として、例えば、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）とリン（P）の少なくとも一種を含む。分離膜 12 を構成するゼオライトは、T 原子が Si のみ、もしくは、Si と Al とからなるゼオライト、T 原子が Al と P とからなる ALPO 型のゼオライト、T 原子が Si と Al と P とからなる SAPO 型のゼオライト、T 原子がマグネシウム（Mg）と Si と Al と P とからなる MAPSO 型のゼオラ

イト、T原子が亜鉛（Zn）とSiとAlとPとからなるZnAPSO型のゼオライト等である。T原子の一部は、他の元素に置換されていてもよい。分離膜12を構成するゼオライトは、アルカリ金属を含んでいてもよい。当該アルカリ金属は、例えば、ナトリウム（Na）またはカリウム（K）である。

[0048] 分離膜12を構成するゼオライトがSi原子およびAl原子を含む場合、分離膜12を構成するゼオライトにおけるSi/Al比は、例えば1以上かつ10万以下である。Si/Al比は、分離膜12を構成するゼオライトに含有されるAl元素に対するSi元素のモル比率である。当該Si/Al比は、好ましくは5以上、より好ましくは20以上、さらに好ましくは100以上であり、高ければ高いほど分離膜12の耐熱性および耐酸性が高くなるため好ましい。後述する原料溶液中のSi源とAl源との配合割合等を調整することにより、当該Si/Al比を調整することができる。

[0049] なお、分離膜複合体1では、付加層34の中間層32および表面層33のうち一方が省略されてもよい。あるいは、付加層34は、3層以上の積層構造を有していてもよい。また、分離膜複合体1では、付加層34が省略され、基材31が単独で支持体11として機能してもよい。この場合、分離膜12は、基材31の表面上に直接的に設けられる。

[0050] 次に、図5を参照しつつ、分離膜複合体1の製造の流れの一例について説明する。分離膜複合体1が製造される際には、まず、支持体11が形成される（ステップS11）。具体的には、まず、セラミックス粒子、無機結合材、水、分散剤および増粘剤等が混練されることにより、支持体11の基材31の原料となる坯土が作製される。続いて、当該坯土が押出成形等により成形され、モノリス状の成形体が形成される。次に、当該成形体が焼成されることにより、基材31が得られる。

[0051] 上述の坯土の作製では、例えば、骨材粒子となるセラミックス粒子（本実施の形態では、アルミナ粒子）に対して、無機結合材3質量部～25質量部が添加される。当該セラミックス粒子は、粒径が大きい原料粗粒と、粒径が

小さい原料微粒とを含む。当該セラミックス粒子中の原料粗粒の含有率（すなわち、原料粗粒の質量を、原料粗粒および原料微粒の合計質量にて除算して百分率で表した値）は、例えば、5質量%～30質量%である。原料粗粒の体積基準の粒度分布における D_{10} は $60\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であり、 D_{50} （すなわち、平均粒径）は $80\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であり、 D_{90} は $200\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ である。原料微粒の体積基準の粒度分布における D_{10} は $3\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ であり、 D_{50} （すなわち、平均粒径）は $20\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ であり、 D_{90} は $60\mu\text{m}$ ～ $160\mu\text{m}$ である。上述の成形体の焼成温度は、例えば 500°C ～ 1500°C であり、本実施の形態では 1250°C である。上述の成形体の焼成時間は、例えば1時間～100時間であり、本実施の形態では2時間である。

[0052] 基材31の形成が終了すると、基材31の複数の貫通孔（すなわち、セル111になる予定の貫通孔）の内側面上に中間層32が形成され、中間層32上に表面層33が形成されることにより、支持体11が形成される。中間層32および表面層33の形成は、例えば、濾過成膜法により行われる。中間層32の形成では、まず、中間層32の骨材粒子、有機バインダ、pH調整剤および界面活性剤等を水に添加して混合し、所定量の水で希釈してスラリーを調製する。続いて、当該スラリーを基材31の上記複数の貫通孔に流入させることにより、当該複数の貫通孔の内側面上に中間層32の骨材粒子の膜を形成する。その後、基材31と共に当該膜を焼成することにより、中間層32が形成される。表面層33の形成は、中間層32の形成と略同じである。

[0053] 支持体11が形成されると、分離膜12の形成に利用される種結晶が生成されて準備される（ステップS12）。種結晶の生成では、Si源等の原料および構造規定剤（Structure-Directing Agent、以下「SDA」とも呼ぶ。）等を、溶媒に溶解または分散させることにより、種結晶の原料溶液が作製される。続いて、当該原料溶液の水熱合成が行われ、得られた結晶を洗浄および乾燥させることにより、ゼオライトの粉末が得られる。当該ゼオライト

の粉末はそのまま種結晶として用いられてもよく、当該粉末を粉砕等によって加工することにより種結晶が得られてもよい。なお、ステップS 1 2における種結晶の生成は、上述のステップS 1 1における支持体1 1の形成と並行して行われてもよく、支持体1 1の形成よりも前に行われてもよい。

[0054] 次に、種結晶を溶媒（例えば、水、または、エタノール等のアルコール）に分散させた分散液を、支持体1 1のセル1 1 1に流入させる。例えば、長手方向が重力方向と略平行になるように支持体1 1を基台上に載置し、各セル1 1 1の上側の開口から分散液を流し込むことにより、分散液中の種結晶が、セル1 1 1の内側面に付着する（ステップS 1 3）。具体的には、種結晶は支持体1 1の付加層3 4の表面に付着する。セル1 1 1に流し込まれた分散液は、セル1 1 1の下側の開口から排出される。

[0055] 好ましくは、ステップS 1 3は複数回（例えば、2回～10回）繰り返される。さらに好ましくは、ステップS 1 3を複数回行う途中で、支持体1 1の上下を反転させる。これにより、各セル1 1 1の内側面に均一に種結晶が付着した種結晶付着支持体が作製される。なお、種結晶は、他の手法によりセル1 1 1の内側面に付着されてもよい。

[0056] 続いて、種結晶が付着された支持体1 1は、原料溶液に浸漬される。原料溶液は、例えば、Si源およびSDA等を、溶媒に溶解させることにより作製する。原料溶液の溶媒には、例えば、水、または、エタノール等のアルコールが用いられる。原料溶液に含まれるSDAは、例えば有機物である。SDAとして、例えば、1-アダマンタンアミンを用いることができる。

[0057] そして、水熱合成により当該種結晶を核としてゼオライトを成長させることにより、支持体1 1の各セル1 1 1の内側面上（すなわち、付加層3 4上）に分離膜1 2が形成される（ステップS 1 4）。水熱合成時の温度は、好ましくは120℃～200℃であり、例えば160℃である。水熱合成時間は、好ましくは5時間～100時間であり、例えば30時間である。

[0058] 水熱合成が終了すると、支持体1 1および分離膜1 2を純水で洗浄する。洗浄後の支持体1 1および分離膜1 2は、例えば80℃にて乾燥される。支

持体 1 1 および分離膜 1 2 を乾燥した後に、分離膜 1 2 を加熱処理（すなわち、焼成）することによって、分離膜 1 2 中の S D A をおよそ完全に燃焼除去して、分離膜 1 2 内の微細孔を貫通させる。これにより、上述の分離膜複合体 1 が得られる（ステップ S 1 5）。

[0059] 次に、図 6 および図 7 を参照しつつ、分離膜複合体 1 を利用した混合物質の分離について説明する。図 6 は、分離装置 2 を示す断面図である。図 6 では、図の理解を容易にするために、分離膜複合体 1 の断面を簡素化して概念にて示す。図 7 は、分離装置 2 による混合物質の分離の流れを示す図である。

[0060] 分離装置 2 では、複数種類の流体（すなわち、ガスまたは液体）を含む混合物質を分離膜複合体 1 に供給し、混合物質中の透過性が高い物質を、分離膜複合体 1 を透過させることにより混合物質から分離させる。分離装置 2 における分離は、例えば、透過性が高い物質（以下、「高透過性物質」とも呼ぶ。）を混合物質から抽出する目的で行われてもよく、透過性が低い物質（以下、「低透過性物質」とも呼ぶ。）を濃縮する目的で行われてもよい。

[0061] 当該混合物質（すなわち、混合流体）は、複数種類のガスを含む混合ガスであってもよく、複数種類の液体を含む混合液であってもよく、ガスおよび液体の双方を含む気液二相流体であってもよい。

[0062] 混合物質は、例えば、水素（ H_2 ）、ヘリウム（ He ）、窒素（ N_2 ）、酸素（ O_2 ）、水（ H_2O ）、一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、窒素酸化物、アンモニア（ NH_3 ）、硫黄酸化物、硫化水素（ H_2S ）、フッ化硫黄、水銀（ Hg ）、アルシン（ AsH_3 ）、シアン化水素（ HCN ）、硫化カルボニル（ COS ）、 $C1 \sim C8$ の炭化水素、有機酸、アルコール、メルカプタン類、エステル、エーテル、ケトンおよびアルデヒドのうち、1種類以上の物質を含む。上述の高透過性物質は、例えば、 CO_2 、 NH_3 および H_2O のうち1種類以上の物質である。なお、混合物質および高透過性物質はこれらの物質以外の物質であってもよい。

[0063] 窒素酸化物とは、窒素と酸素の化合物である。上述の窒素酸化物は、例え

ば、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2)、亜酸化窒素 (一酸化二窒素ともいう。) (N_2O)、三酸化二窒素 (N_2O_3)、四酸化二窒素 (N_2O_4)、五酸化二窒素 (N_2O_5) 等の NO_x (ノックス) と呼ばれる物質である。

[0064] 硫黄酸化物とは、硫黄と酸素の化合物である。上述の硫黄酸化物は、例えば、二酸化硫黄 (SO_2)、三酸化硫黄 (SO_3) 等の SO_x (ソックス) と呼ばれる物質である。

[0065] フッ化硫黄とは、フッ素と硫黄の化合物である。上述のフッ化硫黄は、例えば、二フッ化二硫黄 (F-S-S-F , S=SF_2)、二フッ化硫黄 (SF_2)、四フッ化硫黄 (SF_4)、六フッ化硫黄 (SF_6) または十フッ化二硫黄 (S_2F_{10}) 等である。

[0066] $\text{C}1\sim\text{C}8$ の炭化水素とは、炭素が1個以上かつ8個以下の炭化水素である。 $\text{C}3\sim\text{C}8$ の炭化水素は、直鎖化合物、側鎖化合物および環式化合物のうちいずれであってもよい。また、 $\text{C}2\sim\text{C}8$ の炭化水素は、飽和炭化水素 (すなわち、2重結合および3重結合が分子中に存在しないもの)、不飽和炭化水素 (すなわち、2重結合および/または3重結合が分子中に存在するもの) のどちらであってもよい。 $\text{C}1\sim\text{C}4$ の炭化水素は、例えば、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6)、エチレン (C_2H_4)、プロパン (C_3H_8)、プロピレン (C_3H_6)、ノルマルブタン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$)、イソブタン ($\text{CH}(\text{CH}_3)_3$)、1-ブテン ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$)、2-ブテン ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$) またはイソブテン ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) である。

[0067] 上述の有機酸は、カルボン酸またはスルホン酸等である。カルボン酸は、例えば、ギ酸 (CH_2O_2)、酢酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、シュウ酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、アクリル酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) または安息香酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 等である。スルホン酸は、例えばエタンスルホン酸 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$) 等である。当該有機酸は、鎖式化合物であってもよく、環式化合物であってもよい。

[0068] 上述のアルコールは、例えば、メタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、イソプロパノール (2-プロパノール) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}$

H₃)、エチレングリコール (C₂H₂(OH)C₂H₂(OH)) またはブタノール (C₄H₉OH) 等である。

[0069] メルカプタン類とは、水素化された硫黄 (SH) を末端に持つ有機化合物であり、チオール、または、チオアルコールとも呼ばれる物質である。上述のメルカプタン類は、例えば、メチルメルカプタン (C₂H₅SH)、エチルメルカプタン (C₃H₇SH) または1-プロパンチオール (C₃H₇SH) 等である。

[0070] 上述のエステルは、例えば、ギ酸エステルまたは酢酸エステル等である。

[0071] 上述のエーテルは、例えば、ジメチルエーテル ((C₂H₅)₂O)、メチルエチルエーテル (C₂H₅OCH₃) またはジエチルエーテル ((C₂H₅)₂O) 等である。

[0072] 上述のケトンは、例えば、アセトン ((C₂H₅)₂CO)、メチルエチルケトン (C₂H₅COCH₃) またはジエチルケトン ((C₂H₅)₂CO) 等である。

[0073] 上述のアルデヒドは、例えば、アセトアルデヒド (C₂H₅CHO)、プロピオンアルデヒド (C₃H₇CHO) またはブタナール (ブチルアルデヒド) (C₄H₉CHO) 等である。

[0074] 図6に示すように、分離装置2は、分離膜複合体1と、封止部21と、ハウジング22と、2つのシール部材23とを備える。分離膜複合体1、封止部21およびシール部材23は、ハウジング22内に收容される。図6では、分離膜複合体1の分離膜12に平行斜線を付す。ハウジング22の内部空間は、ハウジング22の周囲の空間から隔離された密閉空間である。ハウジング22には、供給部26と、第1回収部27と、第2回収部28とが接続される。

[0075] 封止部21は、上述のように、支持体11の長手方向（すなわち、図6中の左右方向）の両端部に取り付けられ、支持体11の長手方向の両端面、および、当該両端面近傍の外側面の一部を被覆して封止する部材である。本実施の形態では、封止部21は厚さ10μm~50μmのガラスシールである

。封止部 2 1 の材料および形状は、適宜変更されてよい。なお、封止部 2 1 には、支持体 1 1 の複数のセル 1 1 1 と重なる複数の開口が設けられているため、各セル 1 1 1 の長手方向両端は、封止部 2 1 により被覆されていない。したがって、当該両端からセル 1 1 1 への流体の流入および流出は可能である。

[0076] ハウジング 2 2 は、略円筒状の筒状部材である。ハウジング 2 2 は、例えばステンレス鋼または炭素鋼により形成される。ハウジング 2 2 の長手方向は、分離膜複合体 1 の長手方向に略平行である。ハウジング 2 2 の長手方向の一方の端部（すなわち、図 6 中の左側の端部）には供給ポート 2 2 1 が設けられ、他方の端部には第 1 排出ポート 2 2 2 が設けられる。供給ポート 2 2 1 には、供給部 2 6 が接続される。第 1 排出ポート 2 2 2 には、第 1 回収部 2 7 が接続される。ハウジング 2 2 の側面には、第 2 排出ポート 2 2 3 が設けられる。第 2 排出ポート 2 2 3 には、第 2 回収部 2 8 が接続される。なお、ハウジング 2 2 の形状および材質は、様々に変更されてよい。

[0077] 2 つのシール部材 2 3 は、分離膜複合体 1 の長手方向両端部近傍において、分離膜複合体 1 の外側面とハウジング 2 2 の内側面との間に配置される。各シール部材 2 3 は、ガスおよび液体が透過不能な材料により形成された略円環状の部材である。シール部材 2 3 は、例えば、可撓性を有する樹脂により形成されたリングまたはパッキンである。シール部材 2 3 は、分離膜複合体 1 の外側面およびハウジング 2 2 の内側面に、分離膜複合体 1 の全周に亘って密着する。図 6 に示す例では、シール部材 2 3 は、封止部 2 1 の外側面に密着し、封止部 2 1 を介して分離膜複合体 1 の外側面に間接的に密着する。なお、シール部材 2 3 は、分離膜複合体 1 の外側面に直接的に密着してもよい。各シール部材 2 3 と分離膜複合体 1 の外側面または封止部 2 1 との間、および、各シール部材 2 3 とハウジング 2 2 の内側面との間は、シールされており、ガスおよび液体の通過は実質的に不能である。なお、シール部材 2 3 の材質は、樹脂以外に、炭素、金属、または、その他の無機材料であってもよい。

- [0078] 供給部 26 は、混合物質を、供給ポート 221 を介してハウジング 22 の内部空間に供給する。供給部 26 は、例えば、ハウジング 22 に向けて混合物質を圧送するブロワまたはポンプ等の圧送機構を備える。当該圧送機構は、例えば、ハウジング 22 に供給する混合物質の温度および圧力をそれぞれ調節する温度調節部および圧力調節部を備える。第 1 回収部 27 および第 2 回収部 28 は、例えば、ハウジング 22 から導出された物質を貯留する貯留容器、または、当該物質を移送するブロワまたはポンプを備える。
- [0079] 混合物質の分離が行われる際には、まず、分離膜複合体 1 が準備される（図 7：ステップ S21）。具体的には、分離膜複合体 1 がハウジング 22 の内部に取り付けられる。続いて、供給部 26 により、分離膜 12 に対する透過性が異なる複数種類の物質を含む混合物質が、矢印 251 にて示すように、ハウジング 22 の内部に供給される。例えば、混合物質は、複数種類の液体が混合された混合液である。当該混合液の主成分は、例えば、水およびエタノールである。混合液には、水およびエタノール以外の液体が含まれていてもよい。
- [0080] 供給部 26 からハウジング 22 に供給された混合物質は、分離膜複合体 1 の図中の左端から、支持体 11 の各セル 111 内に導入される。混合物質中の透過性が高い物質である高透過性物質は、各セル 111 の内側面上に設けられた分離膜 12、および、支持体 11 を透過して支持体 11 の外側面から導出される。これにより、高透過性物質（例えば、水）が、混合物質中の透過性が低い物質である低透過性物質（例えば、エタノール）から分離される（ステップ S22）。
- [0081] 支持体 11 の外側面から導出された物質（以下、「透過物質」と呼ぶ。）は、矢印 253 にて示すように、第 2 排出ポート 223 を介して第 2 回収部 28 へと導かれ、第 2 回収部 28 により回収される。透過物質には、上述の高透過性物質以外に、分離膜 12 を透過した低透過性物質が含まれていてもよい。
- [0082] また、混合物質のうち、分離膜 12 および支持体 11 を透過した物質を除

く物質（以下、「非透過物質」と呼ぶ。）は、支持体 1 1 の各セル 1 1 1 を図中の左側から右側へと通過し、矢印 2 5 2 にて示すように、第 1 排出ポート 2 2 2 を介して第 1 回収部 2 7 により回収される。非透過物質には、上述の低透過性物質以外に、分離膜 1 2 を透過しなかった高透過性物質が含まれていてもよい。第 1 回収部 2 7 により回収された非透過物質は、例えば、供給部 2 6 に循環されて、ハウジング 2 2 内へと再度供給されてもよい。

[0083] 次に、表 1 および表 2 を参照しつつ、実施例 1～6 および比較例 1～6 の分離膜複合体 1 について説明する。表 1 では、分離膜複合体 1 の基材 3 1 の原料に関する情報を示す。表 2 では、分離膜複合体 1 の基材 3 1 の粒子物性（すなわち、焼結粒子の物性）と、透過抵抗および強度との関係を示す。

[0084] [表 1]

	原料粗粒	原料微粒	原料粗粒の 含有率 (質量%)	無機結合材 (質量部)
	D ₅₀ (μm)	D ₅₀ (μm)		
実施例 1	90	40	30	10
実施例 2	60	20	5	20
実施例 3	90	40	20	18
実施例 4	60	20	5	15
実施例 5	90	40	20	3
実施例 6	60	20	5	25
比較例 1	120	40	40	15
比較例 2	-	20	0	15
比較例 3	90	40	20	10
比較例 4	90	40	20	15
比較例 5	60	20	7	15
比較例 6	60	20	3	10

[0085]

[表2]

	粒子物性			評価	
	粗粒比	粗粒の平均アスペクト比	被包囲微粒割合(%)	透過抵抗	強度
実施例 1	0.293	1.9	10	◎	◎
実施例 2	0.052	1.9	40	◎	◎
実施例 3	0.295	1.5	31	◎	◎
実施例 4	0.055	1.5	20	◎	◎
実施例 5	0.295	1.9	5	◎	○
実施例 6	0.055	1.5	55	○	◎
比較例 1	0.343	1.9	21	◎	×
比較例 2	0.025	1.9	20	×	◎
比較例 3	0.297	1.2	15	×	◎
比較例 4	0.296	2.5	23	◎	×
比較例 5	0.063	2.5	20	◎	×
比較例 6	0.053	1.2	15	×	◎

[0086] 実施例 1 では、上述のステップ S 1 1 ~ S 1 5 と同様の製造方法により、分離膜複合体 1 を作製した。ステップ S 1 1 では、基材 3 1 の原料となる坯土の作製において、骨材粒子であるアルミナ粒子 1 0 0 質量部に対して、無機結合材であるガラスを 1 0 質量部添加した。当該アルミナ粒子（すなわち、原料粗粒および原料微粒）中の原料粗粒の含有率は、3 0 質量%である。原料微粒の D_{50} は、4 0 μm である。原料粗粒の D_{50} は、9 0 μm である。基材 3 1 とする予定の成形体の焼成温度および焼成時間は、1 2 5 0 °C および 2 時間とした。ステップ S 1 2 にて生成される種結晶は、DDR 型のゼオライト結晶である。また、ステップ S 1 4 にて各セル 1 1 1 内に形成される分離膜 1 2 は、DDR 型のゼオライト膜である。

[0087] 実施例 1 において作製された分離膜複合体 1 では、基材 3 1 の粒子物性である粗粒比、粗粒 3 1 1 の平均アスペクト比、および、被包囲微粒割合はそれぞれ、0. 2 9 3、1. 9、および、1 0 %であった。

[0088] 実施例 1 では、以下のように分離膜複合体 1 の透水量を測定し、透過抵抗を評価した。まず、分離膜複合体 1 を上述の分離装置 2 のハウジング 2 2 内に取り付け、水およびエタノールの混合液を供給部 2 6 からハウジング 2 2

内に供給した。当該混合液では、水とエタノールとの重量比は、50 : 50 である。ハウジング22内に供給される混合液の温度は60℃とした。そして、分離膜12の二次側の圧力である透過側圧力を50 torr (約6.666 kPa) として、パーバレーション法 (いわゆる、PV法) にて混合液の分離を行い、分離膜複合体1を透過した透過物質の量 (すなわち、透過量) を測定した。また、透過物質の密度を密度比重計により測定し、透過物質における水とエタノールとの比 (以下、「水/エタノール比」とも呼ぶ。) を求めた。その後、上述の透過量および水/エタノール比に基づいて、分離膜複合体1を透過した水の量 (すなわち、透水量) を求めた。

[0089] 表1では、透水量が2.8 kg/m²h以上である場合、透過抵抗が好適に低いことを示す「◎」を透過抵抗の欄に記載する。また、透水量が2.3 kg/m²h以上かつ2.8 kg/m²h未満である場合、透過抵抗が比較的低いことを示す「○」を透過抵抗の欄に記載する。透水量が2.3 kg/m²h未満である場合、透過抵抗が高いことを示す「×」を透過抵抗の欄に記載する。実施例1では、透水抵抗は◎であった。

[0090] また、実施例1では、分離膜複合体1の各セル111内に流入させた水を加圧し、分離膜複合体1が破壊される内圧破壊強度 (すなわち、耐圧強度) を測定して、分離膜複合体1の強度を評価した。表1では、耐圧強度が20 MPa以上である場合、強度が好適に高いことを示す「◎」を強度の欄に記載する。また、耐圧強度が18 MPa以上かつ20 MPa未満である場合、強度が比較的高いことを示す「○」を強度の欄に記載する。耐圧強度が18 MPa未満である場合、強度が低いことを示す「×」を強度の欄に記載する。実施例1では、強度は◎であった。

[0091] 実施例2は、ステップS11において、アルミナ粒子100質量部に対して無機結合材を20質量部添加する点、当該アルミナ粒子中の原料粗粒の含有率が5質量%である点、原料微粒のD₅₀が20 μmである点、および、原料粗粒のD₅₀が60 μmである点を除き、実施例1と同様である。実施例2において作製された分離膜複合体1の基材31では、粗粒比は0.052で

あり、粗粒 3 1 1 の平均アスペクト比は 1. 9 であり、被包囲微粒割合は 4 0 % であった。実施例 2 では、透水抵抗は◎であり、強度は◎であった。

[0092] 実施例 3 は、ステップ S 1 1 において、アルミナ粒子 1 0 0 質量部に対して無機結合材を 1 8 質量部添加する点、および、当該アルミナ粒子中の原料粗粒の含有率が 2 0 質量%である点を除き、実施例 1 と同様である。実施例 3 において作製された分離膜複合体 1 の基材 3 1 では、粗粒比は 0. 2 9 5 であり、粗粒 3 1 1 の平均アスペクト比は 1. 5 であり、被包囲微粒割合は 3 1 % であった。実施例 3 では、透水抵抗は◎であり、強度は◎であった。

[0093] 実施例 4 は、ステップ S 1 1 において、アルミナ粒子 1 0 0 質量部に対して無機結合材を 1 5 質量部添加する点を除き、実施例 2 と同様である。実施例 4 において作製された分離膜複合体 1 の基材 3 1 では、粗粒比は 0. 0 5 5 であり、粗粒 3 1 1 の平均アスペクト比は 1. 5 であり、被包囲微粒割合は 2 0 % であった。実施例 4 では、透水抵抗は◎であり、強度は◎であった。

[0094] 実施例 5 は、ステップ S 1 1 において、アルミナ粒子 1 0 0 質量部に対して無機結合材を 3 質量部添加する点を除き、実施例 3 と同様である。実施例 5 において作製された分離膜複合体 1 の基材 3 1 では、粗粒比は 0. 2 9 5 であり、粗粒 3 1 1 の平均アスペクト比は 1. 9 であり、被包囲微粒割合は 5 % であった。実施例 5 では、透水抵抗は◎であり、強度は○であった。

[0095] 実施例 6 は、ステップ S 1 1 において、アルミナ粒子 1 0 0 質量部に対して無機結合材を 2 5 質量部添加する点を除き、実施例 2 と同様である。実施例 6 において作製された分離膜複合体 1 の基材 3 1 では、粗粒比は 0. 0 5 5 であり、粗粒 3 1 1 の平均アスペクト比は 1. 5 であり、被包囲微粒割合は 5 5 % であった。実施例 6 では、透水抵抗は○であり、強度は◎であった。

[0096] 比較例 1 は、ステップ S 1 1 において、アルミナ粒子 1 0 0 質量部に対して無機結合材を 1 5 質量部添加する点、当該アルミナ粒子中の原料粗粒の含有率が 4 0 質量%である点、および、原料粗粒の D_{50} が $120 \mu m$ である点

を除き、実施例1と同様である。比較例1において作製された分離膜複合体1の基材31では、粗粒比は0.343であり、粗粒311の平均アスペクト比は1.9であり、被包囲微粒割合は21%であった。比較例1では、透水抵抗は◎であり、強度は×であった。

[0097] 比較例2は、ステップS11において、アルミナ粒子中の原料粗粒の含有率が0質量%である点（すなわち、原料粗粒を含まない点）を除き、実施例4と同様である。比較例2において作製された分離膜複合体1の基材31では、粗粒比は0.025であり、粗粒311の平均アスペクト比は1.9であり、被包囲微粒割合は20%であった。比較例2では、透水抵抗は×であり、強度は◎であった。

[0098] 比較例3は、ステップS11において、アルミナ粒子中の原料粗粒の含有率が20質量%である点を除き、実施例1と同様である。比較例3において作製された分離膜複合体1の基材31では、粗粒比は0.297であり、粗粒311の平均アスペクト比は1.2であり、被包囲微粒割合は15%であった。比較例3では、透水抵抗は×であり、強度は◎であった。

[0099] 比較例4は、ステップS11において、アルミナ粒子100質量部に対して無機結合材を15質量部添加する点を除き、比較例3と同様である。比較例4において作製された分離膜複合体1の基材31では、粗粒比は0.296であり、粗粒311の平均アスペクト比は2.5であり、被包囲微粒割合は23%であった。比較例4では、透水抵抗は◎であり、強度は×であった。

[0100] 比較例5は、ステップS11において、アルミナ粒子中の原料粗粒の含有率が7質量%である点を除き、実施例4と同様である。比較例5において作製された分離膜複合体1の基材31では、粗粒比は0.063であり、粗粒311の平均アスペクト比は2.5であり、被包囲微粒割合は20%であった。比較例5では、透水抵抗は◎であり、強度は×であった。

[0101] 比較例6は、ステップS11において、アルミナ粒子100質量部に対して無機結合材を10質量部添加する点、および、当該アルミナ粒子中の原料

粗粒の含有率が3質量%である点を除き、比較例5と同様である。比較例6において作製された分離膜複合体1の基材31では、粗粒比は0.053であり、粗粒311の平均アスペクト比は1.2であり、被包囲微粒割合は15%であった。比較例6では、透水抵抗は×であり、強度は◎であった。

[0102] 実施例1～6と比較例1～2とを比較すると、基材31の透過抵抗の低減と強度確保とを両立するという観点から、粗粒比は0.05以上かつ0.3以下とされることが好ましい。また、実施例1～6と比較例3～6とを比較すると、基材31の透過抵抗の低減と強度確保とを両立するという観点から、粗粒311の平均アスペクト比は1.5以上かつ2以下とされることが好ましい。

[0103] 実施例1～4と実施例5～6とを比較すると、基材31の強度をさらに向上するという観点から、被包囲微粒割合は5%よりも大きいことが好ましい。また、基材31の透水抵抗をさらに低減するという観点から、被包囲微粒割合は55%未満であることが好ましい。

[0104] 以上に説明したように、分離膜12の支持に利用される多孔質のセラミックス基材（すなわち、基材31）は、それぞれが粒子サイズ30 μ m以上のセラミックス粒子である複数の粗粒311と、それぞれが粒子サイズ1 μ m以上かつ30 μ m未満のセラミックス粒子である複数の微粒312と、を備える。複数の微粒312の個数に対する複数の粗粒311の個数の比（すなわち、粗粒比）は、0.05以上かつ0.3以下である。複数の粗粒311の平均アスペクト比は、1.5以上かつ2以下である。これにより、上述のように、基材31の透過抵抗の低減と強度確保とを両立することができる。

[0105] 上述のように、基材31は、複数の粗粒311および／または複数の微粒312を結合する無機結合材313をさらに備えることが好ましい。また、複数の微粒312のうち無機結合材313により周囲を全周に亘って囲まれる微粒312の個数は、当該複数の微粒312の個数の5%よりも大きくかつ55%未満であることが好ましい。これにより、基材31の強度をさらに向上することができるとともに、透過抵抗をさらに低減することができる。

- [0106] 上述のように、基材 3 1 の気孔率は 2 0 % 以上かつ 5 0 % 以下であることが好ましい。これにより、基材 3 1 の透過抵抗の低減と強度確保とを、より好適に両立することができる。
- [0107] 上述のように、複数の粗粒 3 1 1 および複数の微粒 3 1 2 は、アルミナ、ムライト、ジルコニアまたはチタニアの粒子であることが好ましい。これにより、基材 3 1 上に直接的に分離膜 1 2 を設ける際に、基材 3 1 と分離膜 1 2 との接合強度を増大することができるため、分離膜 1 2 を安定的に支持することができる。
- [0108] 上述のように、基材 3 1 は、長手方向に延びる柱状であり、複数のセル 1 1 1 が長手方向に貫通することが好ましい。このように、モノリス型やハニカム型の分離膜複合体 1 においても、上述の構造を採用することにより、基材 3 1 の透過抵抗の低減と強度確保とを両立することができる。
- [0109] 分離膜 1 2 の支持に利用される多孔質のセラミックス支持体（すなわち、支持体 1 1）は、上述の基材 3 1 と、基材 3 1 の表面に設けられるとともに基材 3 1 の平均細孔径よりも小さい平均細孔径を有する多孔質のセラミックス付加層（すなわち、付加層 3 4）と、を備えることが好ましい。これにより、支持体 1 1 と分離膜 1 2 との接合強度を増大することができるため、分離膜 1 2 を安定的に支持することができる。
- [0110] 上述の分離膜複合体 1 は、上記基材 3 1 または上記支持体 1 1 と、基材 3 1 の表面上または支持体 1 1 の付加層 3 4 上に設けられる分離膜 1 2 と、を備える。これにより、分離膜複合体 1 の透過抵抗の低減と強度確保とを両立することができる。
- [0111] 上述のように、分離膜 1 2 はゼオライト膜であることが好ましい。細孔径が均一であるゼオライト結晶により分離膜 1 2 を構成することにより、高透過性物質の選択的透過を好適に実現することができる。その結果、高透過性物質を混合物質から効率良く分離することができる。
- [0112] より好ましくは、当該ゼオライト膜を構成するゼオライトの最大員環数は 8 以下である。これにより、分子径が比較的小さい高透過性物質の選択的透

過をさらに好適に実現することができる。その結果、高透過性物質を混合物質からさらに効率良く分離することができる。

[0113] 上述の基材 3 1、支持体 1 1 および分離膜複合体 1 では、様々な変更が可能である。

[0114] 例えば、基材 3 1 の気孔率は、20%未満であってもよく、50%よりも大きくてもよい。また、基材 3 1 における被包囲微粒割合は、5%以下であってもよく、55%以上であってもよい。

[0115] 分離膜複合体 1 では、ゼオライト膜である分離膜 1 2 を構成するゼオライトの最大員環数は、8 よりも大きくてもよい。また、分離膜 1 2 は、ゼオライト膜には限定されず、シリカ膜または炭素膜等の無機膜であってもよく、ポリイミド膜またはシリコン膜等の有機膜であってもよく、金属有機構造体 (MOF) 膜であってもよい。分離膜複合体 1 は、分離膜 1 2 に加えて、分離膜 1 2 上に積層された機能膜や保護膜をさらに備えていてもよい。このような機能膜や保護膜は、ゼオライト膜であってもよく、ゼオライト膜以外の無機膜であってもよく、有機膜や MOF 膜であってもよい。

[0116] 分離膜複合体 1 は、必ずしも上述の製造方法 (ステップ S 1 1 ~ S 1 5) により製造される必要はなく、他の様々な製造方法により製造されてよい。

[0117] 分離膜複合体 1 は、上述の分離装置 2 とは構造が異なる様々な装置において、混合物質の分離や他の目的に用いられてよい。

[0118] 上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

[0119] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明のセラミックス基材およびセラミックス支持体は、例えば、分離膜として利用可能なゼオライト膜の支持用として利用可能である。また、本発明の分離膜複合体は、様々な物質の分離膜、および、様々な物質の吸着膜等

として利用可能である。

符号の説明

[0121]	1	分離膜複合体	
	1 1	支持体	
	1 2	分離膜	
	3 1	基材	
	3 4	付加層	
	1 1 1	セル	
	3 1 1	粗粒	
	3 1 2	微粒	
	3 1 3	無機結合材	
	S 1 1 ~ S 1 5, S 2 1 ~ S 2 2	ステップ	

請求の範囲

- [請求項1] 分離膜の支持に利用される多孔質のセラミックス基材であって、
それぞれが粒子サイズ30 μm 以上のセラミックス粒子である複数の粗粒と、
それぞれが粒子サイズ1 μm 以上かつ30 μm 未満のセラミックス粒子である複数の微粒と、
を備え、
前記複数の微粒の個数に対する前記複数の粗粒の個数の比は、0.05以上かつ0.3以下であり、
前記複数の粗粒の平均アスペクト比は、1.5以上かつ2以下である。
- [請求項2] 請求項1に記載のセラミックス基材であって、
前記複数の粗粒および／または前記複数の微粒を結合する無機結合材をさらに備え、
前記複数の微粒のうち前記無機結合材により周囲を全周に亘って囲まれる微粒の個数は、前記複数の微粒の個数の5%よりも大きくかつ55%未満である。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のセラミックス基材であって、
気孔率は20%以上かつ50%以下である。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1つに記載のセラミックス基材であって、
前記複数の粗粒および前記複数の微粒は、アルミナ、ムライト、ジルコニアまたはチタニアの粒子である。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1つに記載のセラミックス基材であって、
長手方向に延びる柱状であり、
複数のセルが長手方向に貫通する。
- [請求項6] 分離膜の支持に利用される多孔質のセラミックス支持体であって、

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載のセラミックス基材と、
前記セラミックス基材の表面に設けられるとともに、前記セラミックス基材の平均細孔径よりも小さい平均細孔径を有する多孔質のセラミックス付加層と、
を備える。

[請求項7]

分離膜複合体であって、
請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載のセラミックス基材、または、請求項 6 に記載のセラミックス支持体と、
前記セラミックス基材の表面上、または、前記セラミックス支持体の前記セラミックス付加層上に設けられる分離膜と、
を備える。

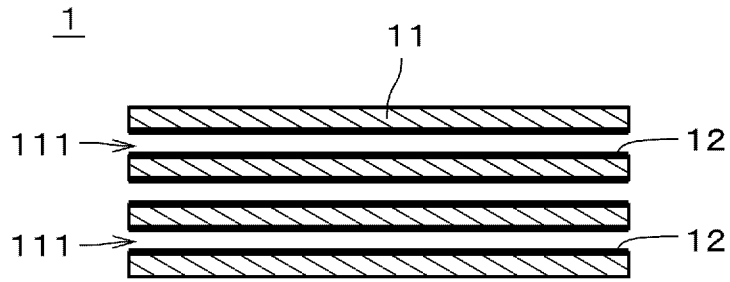
[請求項8]

請求項 7 に記載の分離膜複合体であって、
前記分離膜はゼオライト膜である。

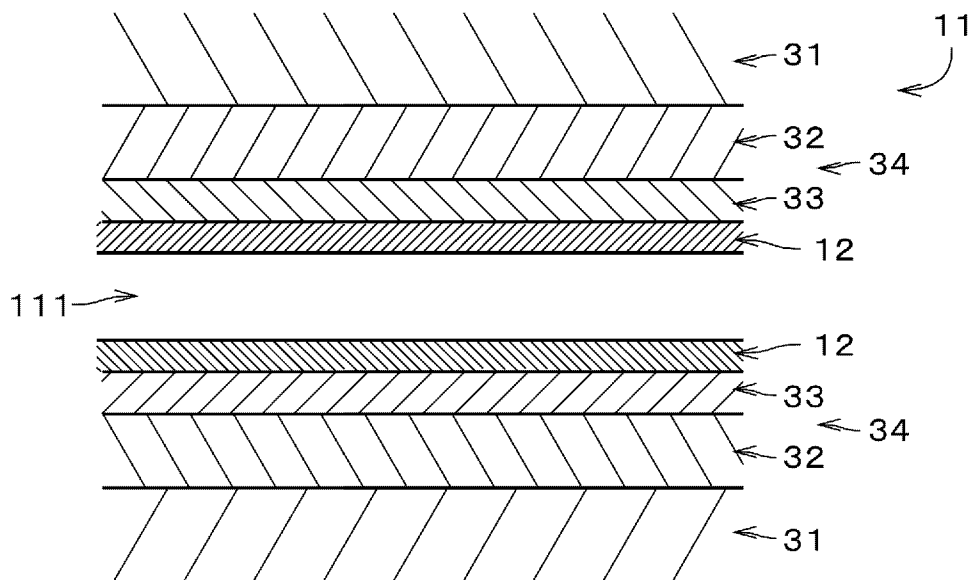
[請求項9]

請求項 8 に記載の分離膜複合体であって、
前記ゼオライト膜を構成するゼオライトの最大員環数は 8 以下である。

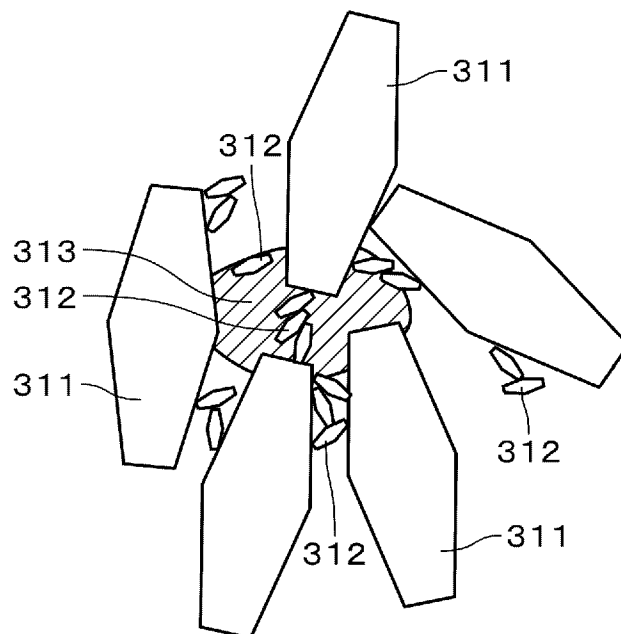
[図1]



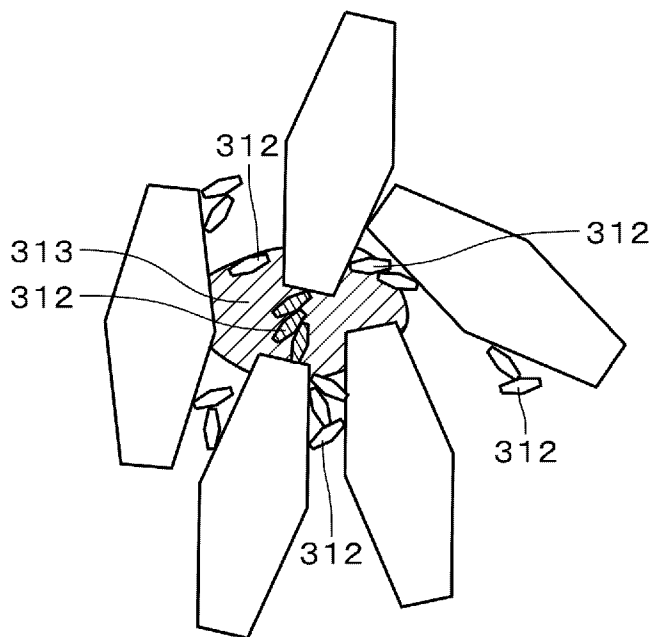
[図2]



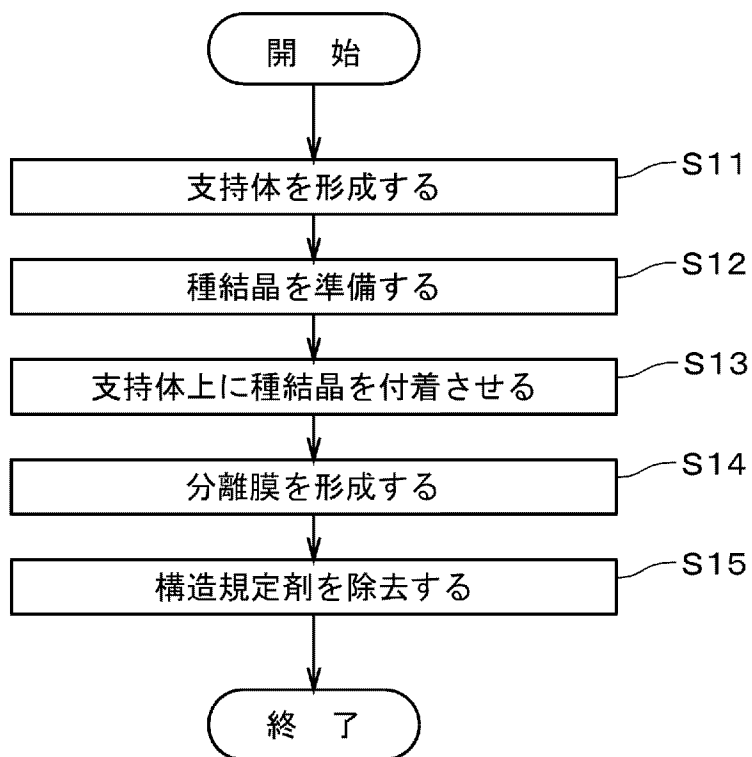
[図3]



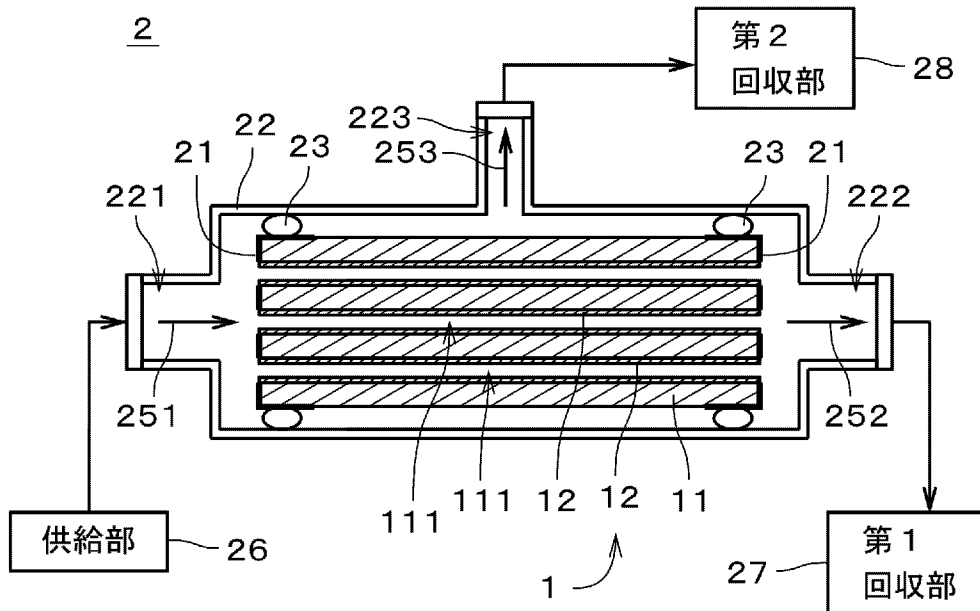
[図4]



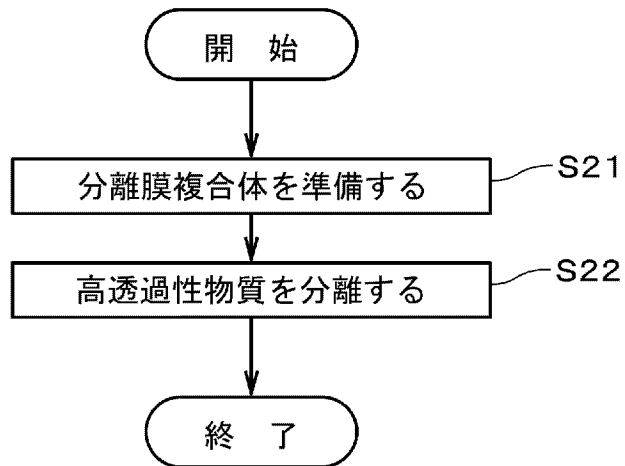
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/005691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01D 69/10</i> (2006.01)i; <i>B01D 69/12</i> (2006.01)i; <i>B01D 71/02</i> (2006.01)i; <i>C04B 38/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/18</i> (2006.01)i FI: B01D71/02; B01D69/10; B01D69/12; B01J20/18 A; C04B38/00 303Z		
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; B01D69/12; B01D71/02; C04B38/00; B01J20/18		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
A	WO 2017/169363 A1 (NGK INSULATORS LTD) 05 October 2017 (2017-10-05) claims, paragraphs [0026]-[0082], fig. 1-6	1-9
A	JP 2000-335985 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD) 05 December 2000 (2000-12-05) claims, paragraphs [0034]-[0075], fig. 1-5	1-9
A	JP 2010-228946 A (NGK INSULATORS LTD) 14 October 2010 (2010-10-14) claims, paragraphs [0026]-[0046]	1-9
A	JP 2017-178722 A (NGK INSULATORS LTD) 05 October 2017 (2017-10-05) claims, paragraphs [0019]-[0027], [0055]-[0069], fig. 1-3	1-9
A	WO 2016/052058 A1 (NGK INSULATORS LTD) 07 April 2016 (2016-04-07) claims, paragraphs [0016]-[0017], fig. 2	1-9
A	JP 2-153871 A (NGK INSULATORS LTD) 13 June 1990 (1990-06-13) claims, p. 2, upper left column, lines 8-10, p. 4, upper left column, line 9 to p. 6, lower left column, line 5	1-9
<input 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 17 April 2023		Date of mailing of the international search report 09 May 2023
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/JP2023/005691

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/169363	A1	05 October 2017	US 2019/0002350 A1 claims, paragraphs [0032]- [0087], fig. 1-6 CN 108883997 A	
JP	2000-335985	A	05 December 2000	(Family: none)	
JP	2010-228946	A	14 October 2010	(Family: none)	
JP	2017-178722	A	05 October 2017	US 2017/0284246 A1 claims, paragraphs [0024]- [0034], [0074]-[0079], fig. 1-3 CN 107266117 A	
WO	2016/052058	A1	07 April 2016	US 2017/0190640 A1 claims, paragraphs [0028]- [0029], fig. 2	
JP	2-153871	A	13 June 1990	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; B01J 20/18(2006.01)i FI: B01D71/02; B01D69/10; B01D69/12; B01J20/18 A; C04B38/00 303Z</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）） B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02; C04B38/00; B01J20/18</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 border="0"> <tr> <td>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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <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>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年																																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/169363 A1（日本碍子株式会社）05.10.2017（2017-10-05） 請求の範囲、段落0026-0082、図1-6</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-335985 A（住友電気工業株式会社）05.12.2000（2000-12-05） 特許請求の範囲、段落0034-0075、図1-5</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-228946 A（日本碍子株式会社）14.10.2010（2010-10-14） 特許請求の範囲、段落0026-0046</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-178722 A（日本碍子株式会社）05.10.2017（2017-10-05） 特許請求の範囲、段落0019-0027、0055-0069、図1-3</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/052058 A1（日本碍子株式会社）07.04.2016（2016-04-07） 請求の範囲、段落0016-0017、図2</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2-153871 A（日本碍子株式会社）13.06.1990（1990-06-13） 特許請求の範囲、第2頁左上欄8-10行目、第4頁左上欄9行目-第6頁左下 欄5行目</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </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	A	WO 2017/169363 A1（日本碍子株式会社）05.10.2017（2017-10-05） 請求の範囲、段落0026-0082、図1-6	1-9	A	JP 2000-335985 A（住友電気工業株式会社）05.12.2000（2000-12-05） 特許請求の範囲、段落0034-0075、図1-5	1-9	A	JP 2010-228946 A（日本碍子株式会社）14.10.2010（2010-10-14） 特許請求の範囲、段落0026-0046	1-9	A	JP 2017-178722 A（日本碍子株式会社）05.10.2017（2017-10-05） 特許請求の範囲、段落0019-0027、0055-0069、図1-3	1-9	A	WO 2016/052058 A1（日本碍子株式会社）07.04.2016（2016-04-07） 請求の範囲、段落0016-0017、図2	1-9	A	JP 2-153871 A（日本碍子株式会社）13.06.1990（1990-06-13） 特許請求の範囲、第2頁左上欄8-10行目、第4頁左上欄9行目-第6頁左下 欄5行目	1-9	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“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	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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																															
A	WO 2017/169363 A1（日本碍子株式会社）05.10.2017（2017-10-05） 請求の範囲、段落0026-0082、図1-6	1-9																															
A	JP 2000-335985 A（住友電気工業株式会社）05.12.2000（2000-12-05） 特許請求の範囲、段落0034-0075、図1-5	1-9																															
A	JP 2010-228946 A（日本碍子株式会社）14.10.2010（2010-10-14） 特許請求の範囲、段落0026-0046	1-9																															
A	JP 2017-178722 A（日本碍子株式会社）05.10.2017（2017-10-05） 特許請求の範囲、段落0019-0027、0055-0069、図1-3	1-9																															
A	WO 2016/052058 A1（日本碍子株式会社）07.04.2016（2016-04-07） 請求の範囲、段落0016-0017、図2	1-9																															
A	JP 2-153871 A（日本碍子株式会社）13.06.1990（1990-06-13） 特許請求の範囲、第2頁左上欄8-10行目、第4頁左上欄9行目-第6頁左下 欄5行目	1-9																															
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																																
“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	“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																																
“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）	“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																																
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	“&” 同一パテントファミリー文献																																
“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																																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>17.04.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>09.05.2023</p>																																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>高橋 成典 4D 5806</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>																																

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/JP2023/005691

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/169363	A1	05.10.2017	US 2019/0002350 A1 請求の範囲、段落0032 -0087、図1-6 CN 108883997 A	
JP	2000-335985	A	05.12.2000	(ファミリーなし)	
JP	2010-228946	A	14.10.2010	(ファミリーなし)	
JP	2017-178722	A	05.10.2017	US 2017/0284246 A1 請求の範囲、段落0024 -0034、0074-0 079、図1-3 CN 107266117 A	
WO	2016/052058	A1	07.04.2016	US 2017/0190640 A1 請求の範囲、段落0028 -0029、図2	
JP	2-153871	A	13.06.1990	(ファミリーなし)	