

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号
WO 2019/188962 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 71/02 (2006.01) *C04B 35/117* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *C04B 38/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/012458

(22) 国際出願日: 2019年3月25日(25.03.2019)

(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 2018-067361 2018年3月30日(30.03.2018) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 稗田 耕士(HIEDA, Koji); 〒4678530 愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT

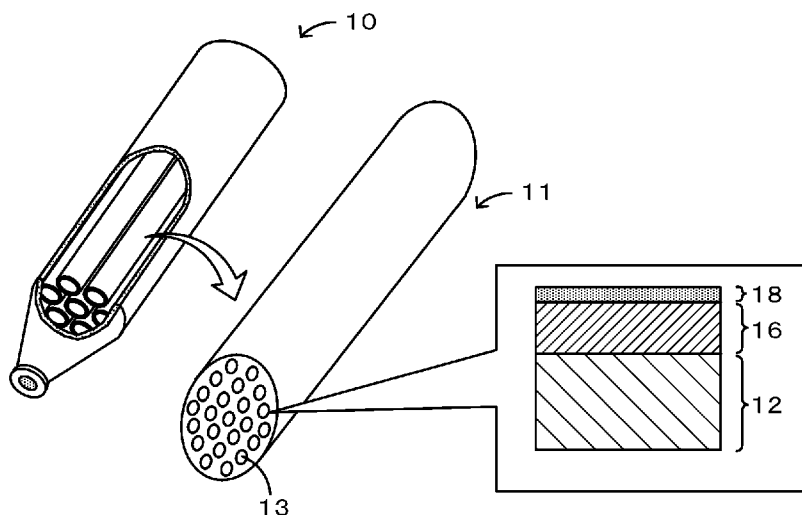
FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目16番26号SC伏見ビル Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

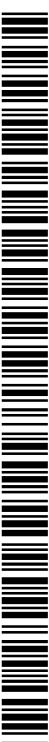
(54) Title: BASE MATERIAL FOR MEMBRANE FILTER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 膜フィルタ用基材及びその製造方法



(57) Abstract: A base material 12 for a membrane filter comprises aluminum oxide at 90% by mass or more and titanium oxide in a range of 0.1-10 mass% inclusive, and has a first peak and a second peak, which is larger than the first peak, in a pore distribution curve obtained with a mercury porosimeter, the volume of pores with a pore diameter of 7 μm or more being 0.02 cm³/g or more.

(57) 要約: 膜フィルタ用の基材12は、酸化アルミニウムを90質量%以上含み、酸化チタンを0.1質量%以上10質量%以下の範囲で含み、水銀ポロシメータによる細孔分布曲線において、第1ピークと、第1ピークよりも大きい細孔径に第1位置ピークより大きな第2ピークとを有し、細孔径7μm以上の細孔容積が0.02cm³/g以上を示す。



WO 2019/188962 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：膜フィルタ用基材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本明細書で開示する本開示は、膜フィルタ用基材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、セラミック膜フィルタとしては、精密濾過膜（MF膜）である多孔質基材上に形成した、平均細孔径が2～20nm、膜厚が0.1～1.0μmの限外濾過膜（UF膜）であるチタニアUF膜上に、その一部が、チタニアUF膜の細孔内、又はチタニアUF膜及び多孔質基材の細孔内に浸透しているセラミック多孔質膜であるセラミック膜を形成したものが提案されている（例えば、特許文献1参照）。このセラミック膜フィルタでは、欠陥が少なく、膜厚が薄く均一で分解能も高いセラミック多孔質膜を備えたセラミックフィルタを提供することができる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-255035号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、このようなセラミック膜フィルタは、様々な分離対象の分離処理を行ったのちに、例えば、酸、アルカリなどで薬剤洗浄することがあることから、分離対象に対する耐性のほか、このような酸アルカリの薬剤に対する耐食性が求められている。高耐食なセラミック基材を得るには、例えば、水素還元雰囲気です約2000℃などの高温焼結することが求められるなど、製造が容易ではなく、分離性能や強度、耐食性をより高めることが望まれていた。

[0005] 本開示は、このような課題に鑑みなされたものであり、分離性能、強度及

び耐食性をより高めることができる膜フィルタ用基材及び膜フィルタ用基材の製造方法を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上述した主目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、特定の平均粒径、純度及び配合比としたアルミナとチタニアを配合すると、酸化雰囲気中で焼成しても分離特性が低下せず、強度や耐食性をより向上することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0007] 即ち、本明細書で開示する膜フィルタ用基材は、
酸化アルミニウムを90質量%以上含み、酸化チタンを0.1質量%以上10質量%以下の範囲で含み、
水銀ポロシメータによる細孔分布曲線において、第1ピークと、前記第1ピークよりも大きい細孔径に該第1位置ピークより大きな第2ピークとを有し、細孔径7 μm 以上の細孔容積が0.02 cm^3/g 以上であるものである。

[0008] 本明細書で開示する膜フィルタ用基材の製造方法は、
平均粒径が35 μm 以上45 μm 以下であり純度が90質量%以上である酸化アルミニウムと、平均粒径が0.01 μm 以上1 μm 以下であり純度が70質量%以上である酸化チタンとを原料とし、酸化アルミニウムと酸化チタンとの全体に対して酸化アルミニウムが90質量%以上、酸化チタンが0.1質量%以上10質量%以下の範囲となるよう混合し成形体に成形する混合成形工程と、
前記成形体を酸化雰囲気中で1400 $^{\circ}\text{C}$ 以上1600 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度範囲で焼成する焼成工程と、
を含むものである。

発明の効果

[0009] この膜フィルタ用基材及びその製造方法では、分離性能、強度及び耐食性をより高めることができる。この理由は、以下のように推察される。例えば、膜フィルタでは、ろ過能力を確保するために、膜の支持体である基材に対

しては、より高い流体の透過性（例えば透水量）が求められる。この流体の透過性は細孔径と気孔率に依存するため、支持体である基材は、その強度を保ちつつ、より大きな孔を高気孔率で有することが望まれる。より大きな孔を形成するためには、より大きな原料粒子を用いることを要し、そのような原料粒子は、粒度が大きくなるほど焼結させるのが困難となる。例えば、平均粒径 $35\mu\text{m}$ 以上など粒度の大きいアルミナ原料を焼結させるには、 1600°C を超える高温を要するが、酸化雰囲気下で耐えられる炉材料がないため、水素還元雰囲気下で焼成を行うことを要する。また、基材は、水素還元雰囲気下で高温焼成を行うと、気孔径が大きくなり、流体の透過性を高くすることができるが、そのような焼成は、高コストであり且つ容易ではない。本開示の膜フィルタ用基材及びその製造方法では、特定の平均粒径、純度の酸化アルミニウム原料に、特定の平均粒径、純度の酸化チタンを所定範囲で添加することにより、酸化雰囲気下、且つより低い焼成温度であっても比較的大きな細孔径を有する状態で酸化アルミニウムを焼結することができる。このため、この膜フィルタ用基材は、より好適な機械的強度を有し、且つより好適な気孔分布を有するため、分離性能をより高めることができる。また、酸化アルミニウム原料を用い、焼結助材の酸化チタンの添加量が比較的少量であるため、耐食性をより高めることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]分離装置10に用いられる膜フィルタ11の一例を示す説明図。

[図2]内圧強度測定装置20の一例を示す説明図。

[図3]実験例1, 2, 5, 9の水銀ポロシメータによる細孔分布曲線。

発明を実施するための形態

[0011] 次に、発明を実施するための形態を図面を用いて説明する。図1は、本実施形態で説明する分離装置10に用いられる膜フィルタ11の一例を示す説明図である。この分離装置10は、膜フィルタ11を複数装着しており、分離対象を含む処理対象流体を分離するものである。膜フィルタ11は、膜フィルタ用基材である多孔質の基材12と、基材12上に形成された中間膜1

6と、中間膜16上に形成された分離膜18とを備える。膜フィルタ11は、例えば、ガス分離、水分離に用いることができる。膜フィルタ11は、例えば、インゴット加工排水の廃液処理や、酵素、抗生物質などの原薬プロセス、ミネラルウォーターや醤油などの飲料、食品プロセスなどの用途に用いられるものである。この膜フィルタ11は、薬液洗浄などに対して高い耐食性を有している。

[0012] 分離膜18は、中間膜16上に形成され、処理対象流体から分離対象を選択的に透過する膜である。分離膜18は、例えば、平均の膜厚が5 μ m以上20 μ m以下の範囲であるものとしてもよい。分離膜18を構成する主材料としては、例えば、アルミナ、チタニア、シリカ、コーゼライト、ジルコニア、ムライトなどのうち1以上のセラミックスを挙げることができる。このような分離膜18は、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性などに優れたものとすることができる。また、分離膜18は、ゼオライトを含むゼオライト膜としてもよい。ゼオライトとしては、例えば、LTA（A型）、MFI（ZSM-5、シリカライト）、MOR（モルデナイト）、AFI（SSZ-24）、FER（フェリエライト）、FAU（X型、T型）、DDR（デカードデカシル-3R）などが挙げられる。あるいは、分離膜18は、有機骨格と無機骨格とが複合された有機無機複合膜としてもよい。

[0013] 中間膜16は、分離膜18の下地層として機能する膜である。この中間膜16は、例えば、100 μ m以上の厚さで多層ではなく単層で形成された支持層であるものとしてもよい。この中間膜16は、平均の膜厚が120 μ m以上450 μ m以下であるものとしてもよい。中間膜16や分離膜18の膜厚は、フィルタをセルの形成方向に切断して電子顕微鏡観察（SEMやSTEM、TEM）で観察して測定するものとする。中間膜16は、平均細孔径が0.1 μ m以上0.6 μ m以下の範囲であることが好ましい。中間膜16を構成する主材料としては、アルミナ、チタニア、シリカ、コーゼライト、ジルコニア、ムライトなどのうち1以上のセラミックスを挙げることができる。このような中間膜16は、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性などに優れた

ものとすることができる。なお、膜フィルタ 11 において、中間膜 16 を省略するものとしてもよい。

[0014] 基材 12 は、分離対象の流体の流路となる複数のセル 13 が形成されている。この膜フィルタ 11 では、入口側からセル 13 へ入った処理対象流体のうち、分離膜 18 を透過可能な分子サイズを有する流体が、分離膜 18、中間膜 16 及び基材 12 を透過し、膜フィルタ 11 の側面から透過流体として送出される。一方、分離膜 18 を透過できない非透過流体は、セル 13 の流路に沿って流通し、セル 13 の出口側から送出される。基材 12 は、複数のセル 13 を備えたモノリス構造を有しているものとしてもよいし、1つのセルを備えたチューブラー構造を有しているものとしてもよい。その外形は、特に限定されないが、円柱状、楕円柱状、四角柱状、六角柱状などの形状とすることができる。あるいは、基材 12 は、断面多角形の管状としてもよい。

[0015] 基材 12 は、単層構造であっても、複層構造であってもよい。基材 12 は、例えば、中間膜 16 が表面に形成された細粒部と、細粒部が表面に形成された粗粒部と、を含むものとしてもよい。基材 12 は、中間膜 16 よりも気孔径が大きい部材であるものとしてもよいし、気孔率が高い部材であるものとしてもよい。また、基材 12 は、例えば押し出し成型等によって得られた部材としてもよい。基材 12 を構成する主材料としては、酸化アルミニウム（ α -アルミナ、 γ -アルミナ、陽極酸化アルミナ等）であることが好ましく、酸化チタン（チタニア）を含むものとしてもよい。この基材 12 は、酸化アルミニウムを 90 質量%以上含み、酸化チタンを 0.1 質量%以上 10 質量%以下の範囲で含むものとする。基材 12 は、酸化アルミニウムを 95 質量%以上含むことが好ましく、98 質量%以上含むことがより好ましい。基材 12 は、酸化チタンを 0.5 質量%以上 5 質量%以下の範囲で含むことが好ましく、1 質量%以上 2 質量%以下の範囲で含むことがより好ましい。このような範囲では、機械的強度、耐食性をより高めることができる。

[0016] 基材 12 は、例えば、平均細孔径が $6\ \mu\text{m}$ ~ $8\ \mu\text{m}$ 程度であるものとして

もよい。また、基材12は、気孔率が30体積%以上35体積%以下の範囲であるものとしてもよい。この基材12は、構成する酸化アルミニウムの平均粒径が、 $35\mu\text{m}$ 以上 $45\mu\text{m}$ 以下の範囲であるものとしてもよい。

[0017] 基材12は、水銀ポロシメータによる細孔分布曲線において、第1ピークと、第1ピークよりも大きい細孔径に第1位置ピークより大きな第2ピークとを有し、細孔径 $7\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上を示す。例えば、後述の製造方法による所定の平均粒径及び純度である酸化アルミニウム及び酸化チタンを所定比で配合して酸化雰囲気中で焼成すると、第1ピークと第2ピークとを有する細孔構造を示すものとなる。また、流体の透過性（透水量）の向上には、比較的大きな細孔径の細孔容積が存在することを要する。この基材12は、細孔径 $7\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であり、より高い流体の透過性（例えば透水性）を有する。この基材12は、水銀ポロシメータによる細孔分布曲線において、第1ピークが細孔径 $4\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、第2ピークは細孔径 $6\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。第1ピーク及び第2ピークがこの範囲内では、流体の透過性をより高めることができる。また、第1ピークは、細孔径 $4\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の範囲にあるものとしてもよいし、第2ピークは、細孔径 $7\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下の範囲にあるものとしてもよい。また、基材12は、水銀ポロシメータによる細孔分布曲線において、第1ピークの細孔容積が $0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲であり、第2ピークの細孔容積が $0.03\text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲であるものとしてもよい。第1ピーク及び第2ピークがこの範囲内では、流体の透過性をより高めることができる。

[0018] 基材12は、透水量が $7.5\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上であることが好ましい。透水量がこの範囲では、処理対象流体の分離性能をより高めることができる。この基材12の透水量は、 $8.0\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上であることがより好ましく、 $8.5\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上であることが更に好ましい。この基材12の透水量は、高ければ高いほど好ましいが、 $12.0\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以下

であるものとしてもよい。なお、透水量の測定は、以下のように行うものとする。まず、基材12の出口側にシール部を配設しセル13の一方を目封じした状態とし、入り口側から蒸留水をセル13内に供給し、供給水の流量、圧力、水温を測定した。測定した値を、0.1MPa加圧条件下、25℃に換算し、単位時間且つ単位面積あたりに基材を透過した水量を測定し、透水量 ($m^3 / (m^2 \cdot h)$) とする。

[0019] 基材12は、内圧強度が0.6MPa以上であることが好ましい。内圧強度がこの範囲では、分離処理の信頼性が高く好ましい。この基材12の内圧強度は、0.8MPa以上であることがより好ましく、1.0MPa以上であることが更に好ましい。この基材12の内圧強度は、高ければ高いほど好ましいが、1.5MPa以下であるものとしてもよい。この基材12は、耐食性がより高いことが好ましい。この耐食性は、例えば、耐食試験後の内圧強度 (MPa) で評価することができる。この基材12は、耐食試験後の内圧強度が0.5MPa以上であることが好ましい。耐食試験後の内圧強度がこの範囲では、分離処理や洗浄を相当数繰り返し行うことができる。基材12の耐食試験後の内圧強度は、0.6MPa以上であることが好ましく、0.8MPa以上であることが更に好ましい。この基材12の内圧強度は、高ければ高いほど好ましいが、1.5MPa以下であるものとしてもよい。この内圧強度の測定は、内圧強度測定装置を用いて、製造物に水圧をかけた条件で行うものとする。図2は、基材12の内圧強度を測定する内圧強度測定装置20の一例を示す説明図である。内圧強度測定装置20は、水を収容するタンク21と、基材12を装着固定する装着部22と、タンク21から装着部22へ送液する配管23と、加圧部24と圧力計25とを有する水圧テストポンプ26 (手動式) とを備えている。内圧強度の測定では、基材12の端面及びセル内面にラテックスを塗布することにより、測定用の水が基材端面、側面、及び水を導入する端面側と反対の端面のセルから漏れ出ないようにする。また、基材12の一端面側を塞いだ状態 (デッドエンド) で基材12を装着部22に固定する。内圧強度は、この基材12の内部に対して水

圧テストポンプ26により水圧をかけたときに、基材12が破壊したときの圧力とする。また、耐食試験は、基材を硫酸（ $pH=1.3$ ）に浸漬し、オートクレーブ容器で $200^{\circ}C$ 、3h処理したのち、水洗してNaOH溶液（ $pH=13$ ）に浸漬させてオートクレーブ容器で $200^{\circ}C$ 、3h処理するサイクルを2回行うものとする。

[0020] 基材12は、特に限定されないが、外形が円柱状であり、複数の断面円状のセル13が複数形成されているものとしてもよい。例えば、基材12は、直径30mm以上、長さ100mm以上、セル数が19孔以上である形状としてもよい。また、基材12は、直径90mm以上、長さ100mm以上、セル数が300孔以上である形状としてもよい。あるいは、基材12は、直径180mm以上、長さ500mm以上、セル数が2000孔以上である形状としてもよい。基材12の形状は、使用用途に応じて適宜選択するものとするればよい。

[0021] 次に、膜フィルタ11に用いられる基材の製造方法について説明する。セラミック膜フィルタ用基材の製造方法は、例えば、原料粉体を混合し成形体に成形する混合成形工程と、成形体を焼成する焼成工程とを含むものとしてもよい。なお、膜フィルタ11の製造方法は、上記機材の製造工程に加え、基材上に中間膜を形成する中間膜形成工程と、中間膜上に分離膜を形成する分離膜形成工程とを含むものとしてもよい。なお、中間膜形成工程及び分離膜形成工程の説明は省略する。

[0022] （混合成形工程）

この工程では、原料を混合する混合処理と、混合した粉体原料を成形する成形処理とを行う。混合処理では、酸化アルミニウムと酸化チタンとを原料として混合する。原料粉体は、酸化アルミニウムと酸化チタンとの全体に対して酸化アルミニウムが90質量%以上、酸化チタンが0.1質量%以上10質量%以下の範囲となるよう混合する。このような範囲であれば、機械的強度と耐食性とをより高めることができる。酸化アルミニウム原料の配合量は、95質量%以上が好ましく、98質量%以上がより好ましく、99.9

質量%以下が好ましい。また、酸化チタン原料の配合量は、1質量%以上2質量%以下の範囲としてもよい。

[0023] 混合処理において、酸化アルミニウムは、平均粒径が $35\ \mu\text{m}$ 以上 $45\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であるものを用いる。平均粒径がこの範囲内であれば、流体の透過性をより高めることができる。この酸化アルミニウム平均粒径は、 $37\ \mu\text{m}$ 以上 $43\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。酸化アルミニウムは、例えば、平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の範囲の酸化アルミニウム粉末を配合して平均粒径を $35\ \mu\text{m}$ 以上 $45\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に調整するものとしてもよい。また、酸化アルミニウム原料は、平均粒径が上記範囲内の所定値となるように、平均粒子径が $50\ \mu\text{m}$ 、 $30\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を適宜調合して得るものとしてもよい。このとき、アルミニウム粉体の調合は、焼成後に水銀ポロシメータによる細孔分布曲線が上記説明したような範囲となるように適宜調整すればよい。この酸化アルミニウム原料は、純度が90質量%以上であるものとする。純度がこの範囲内であれば、機械的強度をより高めると共に、耐食性をより高めることができる。酸化アルミニウム原料の純度は、高ければ高い方が好ましく、95質量%以上であることが好ましく、98質量%以上であることがより好ましく、99質量%以上であることが更に好ましい。酸化アルミニウム原料の純度は、99.9質量%以下であるものとしてもよい。なお、酸化アルミニウムに含まれる不純物としてはFeやAl、Si、Nb、Naの酸化物などが挙げられる。

[0024] 混合処理において、酸化チタンは、平均粒径が $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下であるものを用いる。平均粒径がこの範囲内であれば、焼結助材として適切であり、基材の機械的強度をより高めることができる。この酸化チタン原料は、純度が70質量%以上であるものとする。純度がこの範囲内であれば、機械的強度をより高めると共に、耐食性をより高めることができる。酸化チタン原料の純度は、高ければ高い方が好ましく、85質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、99質量%以上

であることが更に好ましい。酸化チタン原料の純度は、99.9質量%以下であるものとしてもよい。

[0025] 成形処理では、原料粉体を坏土状にして、例えば、フィルタ形状などに押出成形で成形するものとしてもよい。フィルタ形状としては、例えば、外形が円柱状であり、複数の断面円状のセル13が複数形成されているものとしてもよい（図1参照）。例えば、成形処理では、基材として直径30mm以上、長さ100mm以上、セル数が19孔以上である成形体に成形してもよい。また、基材として直径90mm以上、長さ100mm以上、セル数が300孔以上である成形体に成形してもよい。あるいは、基材として直径180mm以上、長さ500mm以上、セル数が2000孔以上である成形体に成形してもよい。基材の成形は、使用用途に応じて適宜選択するものとするればよい。

[0026] (焼成工程)

この工程では、上記作製した成形体を酸化雰囲気中で1400℃以上1600℃以下の温度範囲で焼成する。上述した平均粒径、純度及び配合比の原料粉体を用いると、この焼成条件で焼成を行うことにより、流体の透過性、機械的強度及び耐食性をより高めた基材を得ることができる。酸化雰囲気として、例えば、大気中で焼成することが好ましい。また、焼成温度は、エネルギー消費の観点からはより低い方が好ましく、1500℃以下としてもよい一方、機械的強度の観点からは、より高い方が好ましく、1500℃以上としてもよい。焼成時間は、例えば、1時間以上24時間以下の範囲としてもよい。

[0027] 以上説明した実施形態の膜フィルタ用基材及びその製造方法では、分離性能、強度及び耐食性をより高めることができる。この理由は、以下のように推察される。例えば、膜フィルタでは、ろ過能力を確保するために、膜の支持体である基材に対しては、より高い流体の透過性（例えば透水量）が求められる。この流体の透過性は細孔径と気孔率に依存するため、支持体である基材は、その強度を保ちつつ、より大きな孔を高気孔率で有することが望ま

れる。より大きな孔を形成するためには、より大きな原料粒子を用いることを要し、そのような原料粒子は、粒度が大きくなるほど焼結させるのが困難となる。例えば、平均粒径 $35\mu\text{m}$ 以上など粒度の大きいアルミナ原料を焼結させるには、 1600°C を超える高温を要するが、酸化雰囲気下で耐えられる炉材料がないため、水素還元雰囲気下で焼成を行うことを要する。また、基材は、水素還元雰囲気下で高温焼成を行うと、気孔径が大きくなり、流体の透過性を高くすることができるが、そのような焼成は、高コストであり且つ容易ではない。この膜フィルタ用基材及びその製造方法では、特定の平均粒径、純度の酸化アルミニウム原料に、特定の平均粒径、純度の酸化チタンを所定範囲で添加することにより、酸化雰囲気下、且つより低い焼成温度であっても比較的大きな細孔径を有する状態で酸化アルミニウムを焼結することができる。このため、この膜フィルタ用基材は、より好適な機械的強度を有し、且つより好適な気孔分布を有するため、分離性能をより高めることができる。また、酸化アルミニウム原料を用い、焼結助材の酸化チタンの添加量が比較的少量であるため、耐食性をより高めることができる。

[0028] なお、本開示は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本開示の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

[0029] 例えば、上述した実施形態では、膜フィルタ11として説明したが、分離膜18や、中間膜16が形成されていない膜フィルタ11の構成部材である基材12としてもよい。

実施例

[0030] 以下には、膜フィルタ用基材を具体的に製造した例を実験例として説明する。なお、実験例3~7、12~13、16~17、20~23、26~28、31~32が実施例に相当し、実験例1~2、8~11、14~15、18~19、24~25、29~30が比較例に相当する。

[0031] [実験例1]

平均粒径が $26\mu\text{m}$ 、純度が99質量%であるアルミナと、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 、純度が99質量%以上であるチタニアを原料とし、アルミナとチ

タニアとの全体に対してアルミナが99質量%、チタニアが1質量%となるよう混合した。アルミナ原料粉体は、平均粒径が上記値となるように、平均粒子径が50 μm 、30 μm 、10 μm 、0.5 μm のアルミナ粉末を適宜調合して得た。この原料粉体にバインダとしてのメチルセルロース5質量部と油脂潤滑剤1質量部と水35質量部を加えて混練し、真空土練機で、直径250mm \times 長さ1000mmの脱気された土の中間成形体を成形した。次に、この中間性成形体を油圧式プランジャー成形機の先端に口金を取り付け、押出し成形で、直径180mm \times 長さ1000mm、セル数が2000個である円柱状基材を作製した。この成形体を酸化雰囲気、1500 $^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成し、膜フィルタ用基材を得た。この基材は、平均細孔径が4 μm 、気孔率が30体積%であった。なお、調合前のアルミナ粉末の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（HORIBA社製LA-920）で測定し、調合後のアルミナ原料の平均粒径は、調合前の粉末の平均粒径と配合量から計算により求めた。

[0032] [実験例2~8]

アルミナ原料の平均粒径を33 μm 、35 μm 、37 μm 、40 μm 、43 μm 、45 μm 及び48 μm となるように調合した以外は、実験例1と同様の工程を経て、得られた膜フィルタ用基材をそれぞれ実験例2~8とした。

[0033] [実験例9]

チタニアを添加せず、水素還元雰囲気下、2000 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した以外は、実験例1と同様の工程を経て、得られた膜フィルタ用基材を実験例9とした。

[0034] [実験例10~13]

アルミナ原料の純度を85質量%、80質量%、95質量%及び90質量%とした以外は、実験例1と同様の工程を経て、得られた膜フィルタ用基材をそれぞれ実験例10~13とした。

[0035] [実験例14~17]

チタニア原料の平均粒径を $0.005\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $0.01\ \mu\text{m}$ 及び $1\ \mu\text{m}$ とした以外は、実験例1と同様の工程を経て、得られた膜フィルタ用基材をそれぞれ実験例14～17とした。

[0036] [実験例18～23]

チタニア原料の添加量を0質量%、15質量%、0.1質量%、2質量%、5質量%及び10質量%とした以外は、実験例1と同様の工程を経て、得られた膜フィルタ用基材をそれぞれ実験例18～23とした。

[0037] [実験例24～28]

チタニア原料の純度を50質量%、60質量%、90質量%、80質量%及び70質量%とした以外は、実験例1と同様の工程を経て、得られた膜フィルタ用基材をそれぞれ実験例24～28とした。

[0038] [実験例29～32]

焼成温度を 1200°C 、 1300°C 、 1400°C 及び 1600°C とした以外は、実験例1と同様の工程を経て、得られた膜フィルタ用基材をそれぞれ実験例29～32とした。

[0039] (細孔分布測定)

作製した膜フィルタ用基材の細孔分布を測定した。基材の細孔分布は、水銀ポロシメータ（島津社製オートポアIII9400）で測定した。

[0040] (透水量測定)

作製した膜フィルタ用基材の透水量を測定した。透水量の測定は、以下のように行った。まず、膜フィルタ用基材の出口側にシール部を配設し、セルの一方を目封じした状態とした。次に、入り口側から蒸留水をセル内に供給し、供給水の流量、圧力、水温を測定した。測定した値を、 $0.1\ \text{MPa}$ 加圧条件下、 25°C に換算し、単位時間且つ単位面積あたりに流れた（基材を透過した）水量（ m^3 ）を測定し、透水量（ $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）とした。膜フィルタ用基材は、透水量が $7.5\ \text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上であるものが良好なものとした。

[0041] (内圧強度測定)

作製した膜フィルタ用基材の内圧強度を、作製した内圧強度測定装置（図2参照）を用いて測定した。内圧強度測定装置には、最大ゲージ圧25 MPaの圧力計とハンドポンプとを組み合わせた水圧テストポンプを用いた。まず、膜フィルタ用基材の端面及びセル内面にラテックスを塗布することにより、測定用の水が基材端面、側面、及び水を導入する端面側と反対の端面のセルから漏れ出ないようにした。また、膜フィルタ用基材の一端面側を塞いだ状態で装着部に固定した。内圧強度は、この膜フィルタ用基材の内部に対して水圧テストポンプにより水圧をかけたときに基材が破壊したときの圧力とした。この膜フィルタ用基材は、内圧強度が0.6 MPa以上であるものが良好なものとした。また、耐食試験を行ったのちに内圧強度を測定し、膜フィルタ用基材の耐食性を検討した。耐食試験は、膜フィルタ用基材を硫酸（pH=1.3）に浸漬し、オートクレーブ容器で200℃、3h処理したのち、水洗してNaOH溶液（pH=13）に浸漬させてオートクレーブ容器で200℃、3h処理するサイクルを2回行った。この耐食試験後の膜フィルタ用基材に対して上記内圧強度測定を行った。膜フィルタ用基材は、耐食試験後の内圧強度が0.5 MPa以上であるものが良好なものとした。

[0042] （結果と考察）

図3は、実験例1, 2, 5, 9の水銀ポロシメータによる細孔分布曲線である。また、実験例1～32の作製条件、特性の測定結果を表1～6にまとめた。図3に示すように、アルミナ原料の平均粒径が26 μmと小さい実験例1では、細孔径が4～5 μmに1つのピークを示した。また、アルミナ原料の平均粒径が大きくなると、ピークの細孔径も大きくなる傾向を示した。アルミナ原料の平均粒径が33 μmである実験例2では、細孔径4～5 μmに第1ピークを示し、細孔径6～7 μmに第1ピークよりも大きい第2ピークを示した。しかし、実験例2では、細孔径7 μmを超える細孔容積は、0.005 cm³/g以下と極めて少なかった。実験例9では、細孔径6～7 μmにピークを示し、且つ細孔径7 μmを超える細孔容積が0.02 cm³/g以上有することがわかった。一方、アルミナ原料の平均粒径が40 μmであ

る実験例5では、細孔径4～5 μmに第1ピークを示し、細孔径7～8 μmに第1ピークよりも大きい第2ピークを示した。この実験例5は、細孔径7 μmを超える細孔容積が0.02 cm³/g以上有することがわかった。なお、図3には代表的な実験例のみ示したが、実験例3～7、12～13、16～17、20～23、26～28、31～32で同様の傾向を示した。この細孔分布曲線から、細孔径の大きな細孔をより多く有する実験例5、9は、透水量を多く示すだろうと予測された。

[0043] 表1は、アルミナ原料の平均粒径を変更した測定結果である。表1に示すように、実験例9では、透水量、内圧強度及び耐食性のいずれも高い値を示したが、水素還元雰囲気、2000℃で焼成する必要がある、製造工程の煩雑さやエネルギー消費量的にも好ましくない。また、アルミナ原料の平均粒径が小さい実験例1、2では、内圧強度は高いものの、図3に示すように細孔径が小さく、透水量が低かった。一方、アルミナ原料の平均粒径が35～45 μmである実験例3～7は、透水量が7.5 m³/(m²・h)以上と高く、内圧強度も0.6 MPa以上と高く、耐食試験後の内圧強度も0.5 MPa以上であり耐食性も高いことがわかった。また、アルミナ原料の平均粒径が48 μmである実験例8は、透水量が高いものの、焼結強度が得られず内圧強度が低くなった。したがって、アルミナ原料の平均粒径は、35～45 μmの範囲にあることが良好であることがわかった。

[0044]

[表1]

	条件						特性			
	アルミナ			チタニア			焼成温度 °C	透水量 m ³ /m ² ·h	内圧強度 MPa	耐食試験後 内圧強度 MPa
	平均粒径	添加量	純度	平均粒径	添加量	純度				
	μm	質量%	質量%	μm	質量%	質量%				
実験例1	26	99	99	0.2	1	99	1500	4.5	1.3	0.9
実験例2	33	99	99	0.2	1	99	1500	6.0	1.0	0.8
実験例3	35	99	99	0.2	1	99	1500	8.0	1.0	0.8
実験例4	37	99	99	0.2	1	99	1500	8.0	1.0	0.8
実験例5	40	99	99	0.2	1	99	1500	8.5	1.0	0.9
実験例6	43	99	99	0.2	1	99	1500	9.5	0.8	0.7
実験例7	45	99	99	0.2	1	99	1500	10	0.8	0.7
実験例8	48	99	99	0.2	1	99	1500	11	0.5	0.4
実験例9	26	100	99	-	-	-	2000 (還元)	9.2	4.3	0.5

※耐食試験条件： 硫酸(pH1.3)/NaOH(pH13)の交互浸漬、オートクレーブ容器にて200°C×3hr、2サイクル

[0045] 表2は、アルミナ原料の純度を変更した実験例5、10～13の測定結果である。なお、アルミナに含まれる不純物は、例えば、FeやAl、Si、

N b、N aの酸化物などである。表2に示すように、アルミナ原料の純度が85質量%以下の実験例10, 11では、不純物の溶出などにより、耐食性が低かった。表2から、アルミナの純度がより高くなるほど耐食性がより高くなることが示され、アルミナ純度はより高い方が好ましいことがわかった。

[0046]

[表2]

	条件						特性			
	アルミナ			チタニア			焼成温度 °C	透水量 m ³ /m ² ·h	内圧強度 MPa	耐食試験後 内圧強度 MPa
	平均粒径	添加量	純度	平均粒径	添加量	純度				
	μm	質量%	質量%	μm	質量%	質量%				
実験例10	40	99	85	0.2	1	99	1500	8.5	1.2	0.4
実験例11	40	99	80	0.2	1	99	1500	9.0	1.3	0.4
実験例5	40	99	99	0.2	1	99	1500	8.5	1.0	0.9
実験例12	40	99	95	0.2	1	99	1500	8.5	1.1	0.7
実験例13	40	99	90	0.2	1	99	1500	8.5	1.1	0.5

※耐食試験条件： 硫酸(pH1.3)/NaOH(pH13)の交互浸漬、オートクレーブ容器にて200°C×3hr、2サイクル

[0047] 表3は、チタニア原料の平均粒径を変更した実験例5、14~17の測定結果である。表3に示すように、平均粒径が0.005 μm以下の実験例1

4では、耐食性が低かった。また、チタニア原料の平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の実験例17では、焼結性が不十分であり、耐食試験の前後において内圧強度が低かった。一方、チタニア原料の平均粒径が $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ の実験例5、16~17では、透水量、内圧強度及び耐食性が高いことがわかった。このため、チタニア原料の平均粒径は、 $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましいことがわかった。

[0048]

[表3]

	条件						特性			
	アルミナ			チタニア			焼成温度 °C	透水量 m ³ /m ² ·h	内圧強度 MPa	耐食試験後 内圧強度 MPa
	平均粒径 μm	添加量 質量%	純度 質量%	平均粒径 μm	添加量 質量%	純度 質量%				
	μm	質量%	質量%	μm	質量%	質量%	m ³ /m ² ·h	MPa	MPa	
実験例14	40	99	99	0.005	1	99	1500	9.0	1.3	0.4
実験例15	40	99	99	2	1	99	1500	8.5	0.5	0.4
実験例5	40	99	99	0.2	1	99	1500	8.5	1.0	0.9
実験例16	40	99	99	0.01	1	99	1500	9.0	1.2	0.9
実験例17	40	99	99	1	1	99	1500	8.5	0.9	0.8

※耐食試験条件： 硫酸(pH1.3)/NaOH(pH13)の交互浸漬、オートクレーブ容器にて200°C×3hr、2サイクル

[0049] 表4は、チタニア原料の添加量を変更した実験例5、18～23の測定結

果である。表4に示すように、チタニア原料を添加しない実験例18では、焼結性が不十分であり、耐食試験の前後において内圧強度が低かった。一方、チタニア原料を0.1～10質量%添加した実験例5、20～23では、透水量、内圧強度及び耐食性が高いことがわかった。また、チタニア原料を15質量%添加した実験例19では、チタニアが多く、それ自体の強度が低いことから、耐食試験の前後において内圧強度が低かった。このため、チタニア原料の添加量は、0.1～10質量%の範囲が好ましいことがわかった。また、アルミナ原料の配合量は、90質量%以上であることが好ましいことがわかった。

[0050]

[表4]

	条件						特性			
	アルミナ			チタニア			焼成温度 °C	透水量 m ³ /m ² ·h	内圧強度 MPa	耐食試験後 内圧強度 MPa
	平均粒径 μm	添加量 質量%	純度 質量%	平均粒径 μm	添加量 質量%	純度 質量%				
	μm	質量%	質量%	μm	質量%	質量%				
実験例18	40	100	99	0.2	0	99	1500	7.5	0.4	0.2
実験例19	40	85	99	0.2	15	99	1500	7.5	0.3	0.2
実験例5	40	99	99	0.2	1	99	1500	8.5	1.0	0.9
実験例20	40	99.9	99	0.2	0.1	99	1500	8.0	0.8	0.6
実験例21	40	98	99	0.2	2	99	1500	8.5	1.0	0.9
実験例22	40	95	99	0.2	5	99	1500	8.0	0.8	0.6
実験例23	40	90	99	0.2	10	99	1500	8.0	0.6	0.5

※耐食試験条件： 硫酸(pH1.3)/NaOH(pH13)の交互浸漬、オートクレーブ容器にて200°C×3hr、2サイクル

[0051] 表5は、チタニア原料の純度を変更した実験例5、24～28の測定結果

である。なお、チタニアに含まれる不純物は、例えば、FeやNa、Alの酸化物などである。表5に示すように、チタニア原料の純度が60質量%以下の実験例24、25では、透水性及び焼結性は十分であるが、不純物の溶出などにより耐食試験後の内圧強度が低かった。一方、チタニア原料の純度が70質量%以上である実験例5、26～28では、透水量、内圧強度及び耐食性が高いことがわかった。表5からチタニアの純度がより高くなるほど耐食性がより高くなることが示され、チタニア純度はより高い方が好ましいことがわかった。

[0052]

[表5]

	条件						特性			
	アルミナ			チタニア			焼成温度 °C	透水量 m ³ /m ² ·h	内圧強度 MPa	耐食試験後 内圧強度 MPa
	平均粒径 μm	添加量 質量%	純度 質量%	平均粒径 μm	添加量 質量%	純度 質量%				
実験例24	40	99	99	0.2	1	50	1500	9.0	1.4	0.4
実験例25	40	99	99	0.2	1	60	1500	8.5	1.3	0.4
実験例5	40	99	99	0.2	1	99	1500	8.5	1.0	0.9
実験例26	40	99	99	0.2	1	90	1500	8.5	1.0	0.8
実験例27	40	99	99	0.2	1	80	1500	8.5	1.1	0.6
実験例28	40	99	99	0.2	1	70	1500	8.5	1.2	0.5

※耐食試験条件： 硫酸(pH1.3)/NaOH(pH13)の交互浸漬、オートクレーブ容器にて200°C×3hr、2サイクル

[0053] 表6は、焼成温度を変更した実験例5、29～32の測定結果である。な

お、各実験例は、配合比などのベース組成を実験例5と同じとした。また、酸化雰囲気（大気雰囲気）では、1600℃を超えると焼成炉の部材が耐えられないため、焼成は1600℃以下とした。表6に示すように、焼成温度が1300℃以下の実験例29、30では、焼結が不十分であり、耐食試験前後の内圧強度が低かった。一方、焼成温度が1400℃以上である実験例5、31～32では、透水量、内圧強度及び耐食性が高いことがわかった。表6から、焼成温度は1400～1600℃が好ましいことがわかった。

[0054]

[表6]

	条件						特性			
	アルミナ			チタニア			焼成温度 °C	透水量 m ³ /m ² ·h	内圧強度 MPa	耐食試験後 内圧強度 MPa
	平均粒径	添加量	純度	平均粒径	添加量	純度				
	μm	質量%	質量%	μm	質量%	質量%				
実験例29	40	99	99	0.2	1	99	1200	7.5	0.4	0.3
実験例30	40	99	99	0.2	1	99	1300	7.5	0.5	0.4
実験例5	40	99	99	0.2	1	99	1500	8.5	1.0	0.9
実験例31	40	99	99	0.2	1	99	1400	8.5	0.8	0.6
実験例32	40	99	99	0.2	1	99	1600	9.0	1.2	1.0

※耐食試験条件： 硫酸(pH1.3)/NaOH(pH13)の交互浸漬、オートクレーブ容器にて200°C × 3hr、2サイクル

[0055] なお、本開示の膜フィルタ用基材は上述した実施例に何ら限定されること

はなく、膜フィルタ用基材の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

[0056] 本出願は、2018年3月30日に出願された日本国特許出願第2018-067361号を優先権主張の基礎としており、引用によりそれらの内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0057] 本開示の膜フィルタ用基材及びその製造方法は、分離対象の分離処理を行う技術分野に利用可能である。

符号の説明

[0058] 10 分離装置、11 膜フィルタ、12 基材、13 セル、16 中間膜、18 分離膜、20 内圧強度測定装置、21 タンク、22 装着部、23 配管、24 加圧部、25 圧力計、26 水圧テストポンプ。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化アルミニウムを90質量%以上含み、酸化チタンを0.1質量%以上10質量%以下の範囲で含み、
- 水銀ポロシメータによる細孔分布曲線において、第1ピークと、前記第1ピークよりも大きい細孔径に該第1位置ピークより大きな第2ピークとを有し、細孔径7 μm 以上の細孔容積が0.02 cm^3/g 以上である、
- 膜フィルタ用基材。
- [請求項2] 前記第1ピークは細孔径4 μm 以上6 μm 以下の範囲にあり、前記第2ピークは細孔径6 μm 以上9 μm 以下の範囲にある、請求項1に記載の膜フィルタ用基材。
- [請求項3] 水銀ポロシメータによる細孔分布曲線において、前記第1ピークは細孔容積が0.005 cm^3/g 以上0.02 cm^3/g 以下の範囲であり、前記第2ピークは細孔容積が0.03 cm^3/g 以上0.05 cm^3/g 以下の範囲である、請求項1又は2に記載の膜フィルタ用基材。
- [請求項4] 透水量が7.5 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の膜フィルタ用基材。
- [請求項5] 内圧強度が0.6MPa以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の膜フィルタ用基材。
- [請求項6] 平均粒径が35 μm 以上45 μm 以下であり純度が90質量%以上である酸化アルミニウムと、平均粒径が0.01 μm 以上1 μm 以下であり純度が70質量%以上である酸化チタンとを原料とし、酸化アルミニウムと酸化チタンとの全体に対して酸化アルミニウムが90質量%以上、酸化チタンが0.1質量%以上10質量%以下の範囲となるよう混合し成形体に成形する混合成形工程と、
- 前記成形体を酸化雰囲気中で1400 $^{\circ}\text{C}$ 以上1600 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度範囲で焼成する焼成工程と、

を含む膜フィルタ用基材の製造方法。

[請求項7] 前記混合成形工程では、平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の範囲の酸化アルミニウム粉末を配合して平均粒径を $35\ \mu\text{m}$ 以上 $45\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に調整した前記酸化アルミニウムを用いる、請求項6に記載の膜フィルタ用基材の製造方法。

[請求項8] 前記混合成形工程では、以下の(1)～(5)のいずれか1以上の原料を用いる、請求項6又は7に記載の膜フィルタ用基材の製造方法

。

(1) 平均粒径が $37\ \mu\text{m}$ 以上 $43\ \mu\text{m}$ 以下である酸化アルミニウム

。

(2) 純度が95質量%以上99.9質量%以下である酸化アルミニウム。

(3) 純度が85質量%以上99.9質量%以下である酸化チタン。

(4) 酸化チタンを0.1質量%以上2質量%以下の範囲で配合する

。

(5) 酸化アルミニウムが98質量%以上99.9質量%以下である

。

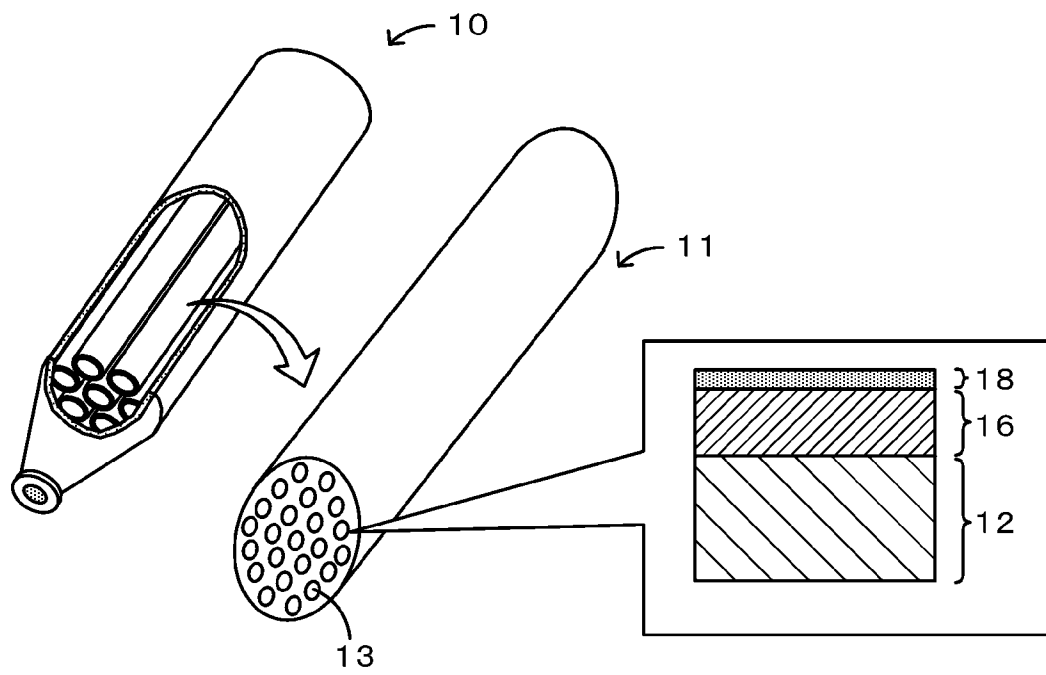
[請求項9] 前記混合成形工程では、以下の(6)～(8)のいずれか1以上の形状に成形する、請求項6～8のいずれか1項に記載の膜フィルタ用基材の製造方法。

(6) 直径 $30\ \text{mm}$ 以上、長さ $100\ \text{mm}$ 以上、セル数が19孔以上である形状。

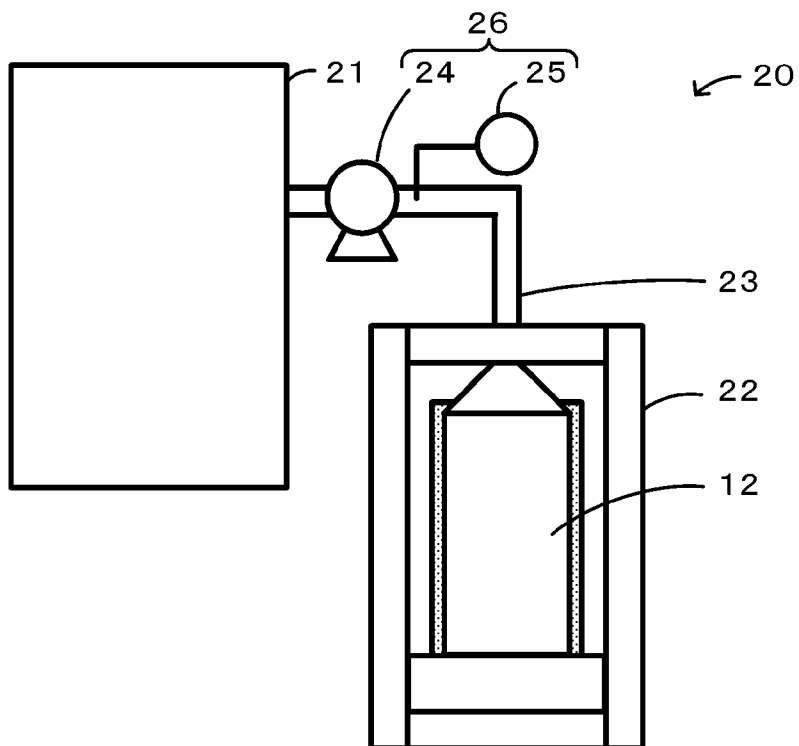
(7) 直径 $90\ \text{mm}$ 以上、長さ $100\ \text{mm}$ 以上、セル数が300孔以上である形状。

(8) 直径 $180\ \text{mm}$ 以上、長さ $500\ \text{mm}$ 以上、セル数が2000孔以上である形状。

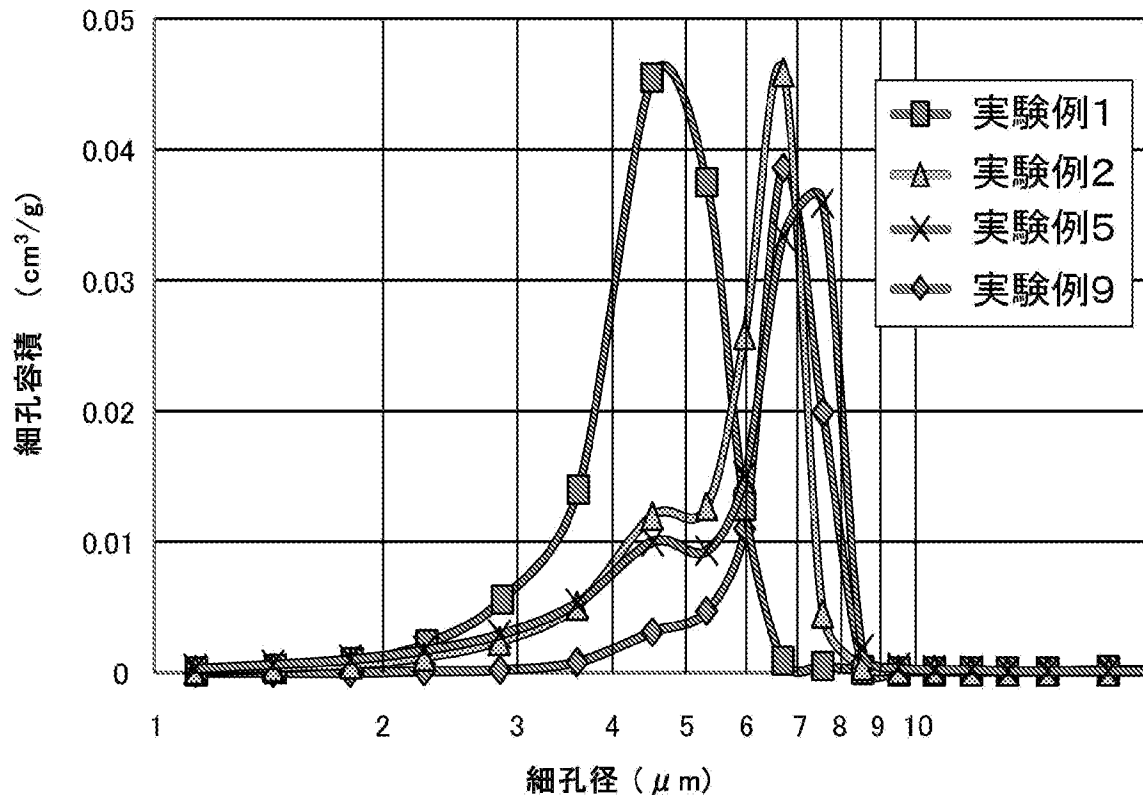
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/012458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D71/02 (2006.01) i, B01D69/10 (2006.01) i, C04B35/117 (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)
Int.Cl. B01D71/02, B01D69/10, C04B35/117, C04B38/00

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2010-228948 A (NGK INSULATORS LTD.) 14 October 2010, claims 8-10, 13-14, examples 6, 7 & US 2010/0243557 A1, claims 8-10, 13-14, examples 6, 7 & EP 2236197 A1	1-9
A	WO 2013/147271 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 03 October 2013, entire text & US 2015/0008177 A1, entire text & EP 2832426 A1	1-9
A	JP 06-172057 A (TECH SEP) 21 June 1994, entire text & US 5415775 A, entire text & EP 585152 A1	1-9

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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16.04.2019	Date of mailing of the international search report 23.04.2019
---	--

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D71/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, C04B35/117(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 (IPC))

Int.Cl. B01D71/02, B01D69/10, C04B35/117, C04B38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	JP 2010-228948 A (日本碍子株式会社) 2010.10.14, 請求項 8-10, 13-14, 実施例 6-7 & US 2010/0243557 A1 請求項 8-10, 13-14, 実施例 6-7 & EP 2236197 A1	1-9
A	WO 2013/147271 A1 (日本碍子株式会社) 2013.10.03, 全文 & US 2015/0008177 A1, 全文 & EP 2832426 A1	1-9
A	JP 06-172057 A (テクセブ) 1994.06.21, 全文 & US 5415775 A, 全文 & EP 585152 A1	1-9

☐ 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

16.04.2019

国際調査報告の発送日

23.04.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

▲高▼ 美葉子

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

9839