

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7089356号
(P7089356)

(45)発行日 令和4年6月22日(2022.6.22)

(24)登録日 令和4年6月14日(2022.6.14)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 D	67/00	(2006.01)	B 0 1 D	67/00
B 0 1 D	69/12	(2006.01)	B 0 1 D	69/12
B 0 1 D	71/26	(2006.01)	B 0 1 D	71/26
B 0 1 D	71/28	(2006.01)	B 0 1 D	71/28
B 0 1 D	71/48	(2006.01)	B 0 1 D	71/48

請求項の数 15 (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-220270(P2017-220270)
 (22)出願日 平成29年11月15日(2017.11.15)
 (65)公開番号 特開2019-89034(P2019-89034A)
 (43)公開日 令和1年6月13日(2019.6.13)
 審査請求日 令和2年9月24日(2020.9.24)

(73)特許権者 000002093
住友化学株式会社
東京都中央区日本橋二丁目7番1号
 (74)代理人 110001195
特許業務法人深見特許事務所
 (72)発明者 稲本 和也
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番
98号 住友化学株式会社内
 (72)発明者 清水 太一
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番
98号 住友化学株式会社内
 (72)発明者 廣瀬 修
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化
学株式会社内
 審査官 山崎 直也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸性ガス分離膜シートの製造方法及び製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1多孔層と、親水性樹脂組成物層と、第2多孔層とをこの順に含む酸性ガス分離膜シートの製造方法であって、
 前記親水性樹脂組成物層を形成するための親水性樹脂組成物液を準備する工程と、
 前記親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去する工程と、
 前記第1多孔層上に前記親水性樹脂組成物液を塗布して、前記第1多孔層上に塗布層を形成する工程と、
 前記塗布層上に前記第2多孔層を積層して積層体を形成する工程と、
 前記気泡を除去する工程と前記塗布層を形成する工程との間に、前記親水性樹脂組成物液に混入した気泡を確認する工程と、
 前記気泡を除去する工程を経た前記親水性樹脂組成物液を送出する工程と、を含み、
 前記親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含み、かつ、温度25、せん断速度 0.1 s^{-1} における粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり、
 前記気泡を除去する工程は、
 前記親水性樹脂組成物液にせん断を与える工程と、
 前記親水性樹脂組成物液を静置する工程と、を含み、
 前記気泡を確認する工程は、
 前記送出手工程で送出されている前記親水性樹脂組成物液を撮像する工程と、
 前記撮像する工程で得られた画像を用いて前記親水性樹脂組成物液に混入した気泡を検出

する工程と、を含む、酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【請求項 2】

前記塗布層を形成する工程に前記第 1 多孔層を供給するために、ロール状の第 1 多孔層巻回体から前記第 1 多孔層を巻出す工程と、

前記積層体を形成する工程に前記第 2 多孔層を供給するために、ロール状の第 2 多孔層巻回体から前記第 2 多孔層を巻出す工程と、

前記積層体をロール状に巻取る工程と、を含む、請求項 1 に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【請求項 3】

前記親水性樹脂組成物液は、さらに、酸性ガスと可逆的に反応する物質を含む、請求項 1 又は 2 に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

10

【請求項 4】

前記気泡を除去する工程は、前記せん断を与える工程と前記静置する工程とを、1 回行うか 2 回以上繰り返して行う、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【請求項 5】

前記気泡を除去する工程は、前記静置する工程を最後に行う、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【請求項 6】

前記せん断を与える工程は、前記親水性樹脂組成物液を攪拌する工程、及び、前記親水性樹脂組成物液を濾過する工程の少なくとも一方を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

20

【請求項 7】

前記静置する工程は、減圧雰囲気下で行われる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【請求項 8】

前記減圧雰囲気における圧力は、前記媒質の蒸気圧の 1.01 倍以上である、請求項 7 に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【請求項 9】

前記気泡を除去する工程の前に、前記親水性樹脂組成物液を所定温度に調整する工程を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

30

【請求項 10】

前記所定温度は、90 未満である、請求項 9 に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【請求項 11】

さらに、前記気泡を検出する工程での検出結果に基づいて、前記送出する工程によって行われる前記親水性樹脂組成物液の前記塗布層を形成する工程への供給を制御する工程を有し、

前記制御する工程は、気泡の検出量が閾値以下である前記親水性樹脂組成物液を前記塗布層を形成する工程に供給するように制御する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

40

【請求項 12】

前記第 2 多孔層における水の接触角は、温度 25 において 90 度以上である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【請求項 13】

前記第 2 多孔層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、フッ素含有樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド及びポリエーテルエーテルケトンからなる群より選ばれる 1 種以上の樹脂を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【請求項 14】

50

第 1 多孔層と、親水性樹脂組成物層と、第 2 多孔層とをこの順に含む酸性ガス分離膜シートの製造装置であって、
 前記親水性樹脂組成物層を形成するための親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去するための気泡除去部と、
 ロール状の第 1 多孔層巻回体から前記第 1 多孔層を巻出すための第 1 多孔層巻出し部と、
 前記親水性樹脂組成物液を前記第 1 多孔層上に塗布し、前記第 1 多孔層上に塗布層を形成するための塗布部と、
 ロール状の第 2 多孔層巻回体から前記第 2 多孔層を巻出すための第 2 多孔層巻出し部と、
 前記塗布層上に前記第 2 多孔層を積層して積層体を形成するための積層部と、
 前記積層体をロール状に巻取るための積層体巻取り部と、
 前記塗布部に供給する前記親水性樹脂組成物液に混入している気泡を確認するための気泡確認部と、
 前記気泡確認部による確認結果に基づいて、前記塗布部への前記親水性樹脂組成物液の供給を制御するための制御部と、を有し、
 前記親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含み、
 前記気泡除去部は、
 前記親水性樹脂組成物液にせん断を与えるためのせん断印加部と、
 前記親水性樹脂組成物液を静置するための静置部と、を有する、酸性ガス分離膜シートの製造装置。

10

【請求項 15】

20

第 1 多孔層と、親水性樹脂組成物層と、第 2 多孔層とをこの順に含む酸性ガス分離膜シートの製造方法であって、
 前記親水性樹脂組成物層を形成するための親水性樹脂組成物液を準備する工程と、
 前記親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去する工程と、
 前記第 1 多孔層上に前記親水性樹脂組成物液を塗布して、前記第 1 多孔層上に塗布層を形成する工程と、
 前記塗布層上に前記第 2 多孔層を積層して積層体を形成する工程と、
 前記気泡を除去する工程と前記塗布層を形成する工程との間に、前記親水性樹脂組成物液に混入した気泡を確認する工程と、
 前記気泡を除去する工程を経た前記親水性樹脂組成物液を送出する工程と、を含み、
 前記親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含み、
 前記気泡を除去する工程は、
 前記親水性樹脂組成物液にせん断を与える工程と、
 前記親水性樹脂組成物液を静置する工程と、を含み、
 前記気泡を確認する工程は、
 前記送出する工程で送出されている前記親水性樹脂組成物液を撮像する工程と、
 前記撮像する工程で得られた画像を用いて前記親水性樹脂組成物液に混入した気泡を検出する工程と、を含む、酸性ガス分離膜シートの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、酸性ガス分離膜シートの製造方法及び製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水素や尿素等を製造するプラントで合成される合成ガス、天然ガス、排ガス等から二酸化炭素等の酸性ガスを分離するプロセスとして、省エネルギー化を実現することができることから、酸性ガス膜分離プロセスが近年注目されている。

【0003】

酸性ガス膜分離プロセスでは、ゲル層を有する酸性ガス分離膜シートを用いることが知られており（例えば、特許文献 1 及び 2、非特許文献 1）、例えば、特許文献 1 には、ゲル

50

層を担持した親水性多孔膜を、2枚の疎水性多孔膜で挟持したガス分離膜シートが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2009-195900号公報

特開2013-49042号公報

【非特許文献】

【0005】

【文献】松宮紀文, 外5名, 「含水ゲルを利用した促進輸送膜によるモデル排煙中のCO₂の分離」, 膜, 2004年, 第29巻, 第1号, p.66-72

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、分離性能が良好な酸性ガス分離膜シートを高い歩留まりで製造することができる酸性ガス分離膜シートの製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下に示す酸性ガス分離膜シートの製造方法を提供する。

〔1〕 第1多孔層と、親水性樹脂組成物層と、第2多孔層とをこの順に含む酸性ガス分離膜シートの製造方法であって、

20

前記親水性樹脂組成物層を形成するための親水性樹脂組成物液を準備する工程と、

前記親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去する工程と、

前記第1多孔層上に前記親水性樹脂組成物液を塗布して、前記第1多孔層上に塗布層を形成する工程と、

前記塗布層上に前記第2多孔層を積層して積層体を形成する工程と、を含み、

前記親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含み、

前記気泡を除去する工程は、

前記親水性樹脂組成物液にせん断を与える工程と、

前記親水性樹脂組成物液を静置する工程と、を含む、酸性ガス分離膜シートの製造方法。

30

【0008】

〔2〕 前記塗布層を形成する工程に前記第1多孔層を供給するために、ロール状の第1多孔層巻回体から前記第1多孔層を巻出す工程と、

前記積層体を形成する工程に前記第2多孔層を供給するために、ロール状の第2多孔層巻回体から前記第2多孔層を巻出す工程と、

前記積層体をロール状に巻取る工程と、を含む、〔1〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0009】

〔3〕 前記親水性樹脂組成物液は、温度25℃、せん断速度0.1 s⁻¹における粘度が100 Pa・s以上である、〔1〕又は〔2〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

40

【0010】

〔4〕 前記親水性樹脂組成物液は、さらに、酸性ガスと可逆的に反応する物質を含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0011】

〔5〕 前記気泡を除去する工程は、前記せん断を与える工程と前記静置する工程とを、1回行うか2回以上繰り返して行う、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0012】

〔6〕 前記気泡を除去する工程は、前記静置する工程を最後に行う、〔1〕～〔5〕の

50

いずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0013】

〔7〕 前記せん断を与える工程は、前記親水性樹脂組成物液を攪拌する工程、及び、前記親水性樹脂組成物液を濾過する工程の少なくとも一方を含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0014】

〔8〕 前記静置する工程は、減圧雰囲気下で行われる、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0015】

〔9〕 前記減圧雰囲気における圧力は、前記媒質の蒸気圧の1.01倍以上である、〔8〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

10

【0016】

〔10〕 前記気泡を除去する工程の前に、前記親水性樹脂組成物液を所定温度に調整する工程を含む、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0017】

〔11〕 前記所定温度は、90 未満である、〔10〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0018】

〔12〕 さらに、前記気泡を除去する工程と前記塗布層を形成する工程との間に、前記親水性樹脂組成物液に混入した気泡を確認する工程を含む、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

20

【0019】

〔13〕 さらに、前記気泡を除去する工程を経た前記親水性樹脂組成物液を送出する工程を含み、

前記気泡を確認する工程は、

前記送出手工程で送出されている前記親水性樹脂組成物液を撮像する工程と、

前記撮像する工程で得られた画像を用いて前記親水性樹脂組成物液に混入した気泡を検出する工程と、を含む、〔12〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0020】

〔14〕 さらに、前記気泡を検出する工程での検出結果に基づいて、前記送出手工程によって行われる前記親水性樹脂組成物液の前記塗布層を形成する工程への供給を制御する工程を有し、

30

前記制御する工程は、気泡の検出量が閾値以下である前記親水性樹脂組成物液を前記塗布層を形成する工程に供給するように制御する、〔13〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0021】

〔15〕 前記第2多孔層における水の接触角は、温度25 において90度以上である、〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

【0022】

〔16〕 前記第2多孔層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、フッ素含有樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド及びポリエーテルエーテルケトンからなる群より選ばれる1種以上の樹脂を含む、〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

40

【0023】

〔17〕 第1多孔層と、親水性樹脂組成物層と、第2多孔層とをこの順に含む酸性ガス分離膜シートの製造装置であって、

前記親水性樹脂組成物層を形成するための親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去するための気泡除去部と、

ロール状の第1多孔層巻回体から前記第1多孔層を巻出すための第1多孔層巻出し部と、

50

前記親水性樹脂組成物液を前記第 1 多孔層上に塗布し、前記第 1 多孔層上に塗布層を形成するための塗布部と、
 ロール状の第 2 多孔層巻回体から前記第 2 多孔層を巻出すための第 2 多孔層巻出し部と、
 前記塗布層上に前記第 2 多孔層を積層して積層体を形成するための積層部と、
 前記積層体をロール状に巻取るための積層体巻取り部と、を有し、
 前記親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含み、
 前記気泡除去部は、
 前記親水性樹脂組成物液にせん断を与えるためのせん断印加部と、
 前記親水性樹脂組成物液を静置するための静置部と、を有する、酸性ガス分離膜シートの製造装置。

10

【 0 0 2 4 】

〔 1 8 〕 さらに、前記塗布部に供給する前記親水性樹脂組成物液に混入している気泡を確認するための気泡確認部と、
 前記気泡確認部による確認結果に基づいて、前記塗布部への前記親水性樹脂組成物液の供給を制御するための制御部とを有する、〔 1 7 〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造装置。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

本発明の酸性ガス分離膜シートの製造方法及び製造装置によれば、分離性能が良好な酸性ガス分離膜シートを高い歩留まりで製造することができる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 6 】

【 図 1 】 本発明の酸性ガス分離膜シートの一例を示す断面図である。

【 図 2 】 本発明の酸性ガス分離膜シートの製造方法の一例を示すフローチャートである。

【 図 3 】 本発明の酸性ガス分離膜シートを製造するための製造装置の一例を示す概略図である。

【 図 4 】 (a) は、本発明の撮像工程での撮像方法を説明するための概略図であり、(b) は (a) の P - P ' 断面図である。

【 図 5 】 本発明の酸性ガス分離膜シートを製造するための製造装置のさらなる工程を説明するための概略図である。

30

【 図 6 】 本発明の酸性ガス分離膜シートの製造方法によって製造されていない酸性ガス分離膜シートの一例を示す断面図である。

【 図 7 】 ガス分離膜エレメントを展開して示す、一部切欠き部分を設けた概略の斜視図である。

【 図 8 】 ガス分離膜エレメントを示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 7 】

以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明するが、まず、本発明の酸性ガス分離膜シートの製造方法によって製造することができる酸性ガス分離膜シートの一例について説明し、その後、酸性ガス分離膜シートの製造方法及びその製造装置について説明する。

40

【 0 0 2 8 】

(酸性ガス分離膜シート)

図 1 は、本実施形態の酸性ガス分離膜シートの一例を示す断面図である。酸性ガス分離膜シート 1 0 は、図 1 に示すように、第 1 多孔層 1 1 と、親水性樹脂組成物層 1 5 と、第 2 多孔層 1 2 とをこの順に含む。酸性ガス分離膜シート 1 0 は、原料ガスから酸性ガスを分離するための後述するガス分離膜エレメントに設けられ、原料ガスに含まれる酸性ガスを分離するために、酸性ガスを選択的に透過する酸性ガス選択透過性を有する。酸性ガスとは、二酸化炭素 (C O ₂)、硫化水素 (H ₂ S)、硫化カルボニル、硫黄酸化物 (S O _x)、窒素酸化物 (N O _x)、塩化水素等のハロゲン化水素等をいう。また、原料ガスとは

50

、ガス分離膜エレメントに供給されるガスをいい、原料ガスは少なくとも酸性ガスを含む。

【0029】

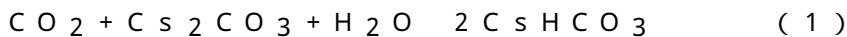
酸性ガス分離膜シート10では、溶解拡散機構と促進輸送機構とにより、酸性ガスの高い選択透過性を実現することができる。溶解拡散機構とは、原料ガスに含まれるガス成分の膜材への溶解度の差と、原料ガスに含まれるガス成分の膜中の拡散係数の差とを利用して、酸性ガスを分離する機構である。また、促進輸送機構とは、原料ガスに含まれる酸性ガスと、膜材中に含まれる酸性ガスと可逆的に反応する物質（以下、「酸性ガスキャリア」ということがある。）とが反応生成物を形成して酸性ガスの透過を促進する機構である。

【0030】

下記反応式(1)は、酸性ガスがCO₂であり、酸性ガスキャリア(CO₂キャリア)として炭酸セシウム(Cs₂CO₃)を使用した場合における、CO₂とCO₂キャリアとの反応を示している。なお、反応式(1)中の記号「 \rightleftharpoons 」は、この反応が可逆反応であることを示している。

10

【0031】



上記反応式(1)に示すように、CO₂とCO₂キャリアとの可逆反応には水分が必要である。すなわち、酸性ガスがCO₂である酸性ガス分離膜シート10では、上記反応式(1)に示すように、膜材中の水分によって酸性ガスの透過量が増加し、膜材中の水分が高いほど酸性ガスの透過量が多くなる。

【0032】

20

(親水性樹脂組成物層)

親水性樹脂組成物層15は、酸性ガス分離膜シート10において酸性ガスを選択的に透過させるガス選択透過性を有する。親水性樹脂組成物層15はゲル状の層であって、少なくとも親水性樹脂を含み、酸性ガスと可逆的に反応する物質(酸性ガスキャリア)を含むことが好ましい。親水性樹脂組成物層15は、必要に応じて親水性樹脂及び酸性ガスキャリア以外の添加剤を含んでいてもよい。親水性樹脂組成物層15の厚みは、酸性ガス分離膜シート10に必要な分離性能によって適宜選択すればよいが、通常、0.1μm~600μmの範囲であることが好ましく、0.5μm~400μmの範囲であることがより好ましく、1μm~200μmの範囲であることが特に好ましい。

【0033】

30

上記反応式(1)に示すように、酸性ガス分離膜シート10では、酸性ガスと酸性ガスキャリアとの可逆反応には水分が必要となる。そのため、酸性ガス分離膜シート10は、水酸基やイオン交換基等の親水性基を有する親水性樹脂を含むゲル状の親水性樹脂組成物層を有することが好ましい。親水性樹脂の分子鎖同士が架橋により網目構造を有することで高い保水性を示す架橋型親水性樹脂を含むことがより好ましい。酸性ガス分離膜シート10には、酸性ガスが酸性ガス分離膜シート10を透過するための推進力として圧力差が印加されるため、酸性ガス分離膜シート10に要求される耐圧強度の観点からも、架橋型親水性樹脂を含む親水性樹脂を用いることが好ましい。

【0034】

親水性樹脂を形成する重合体は、例えば、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、脂肪酸のビニルエステル、又はそれらの誘導体由来する構造単位を有していることが好ましい。このような親水性を示す重合体としては、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等の単量体を重合してなる重合体が挙げられ、具体的には、イオン交換基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸系樹脂、ポリイタコン酸系樹脂、ポリクロトン酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂等、水酸基を有するポリビニルアルコール系樹脂等、それらの共重合体であるアクリル酸-ビニルアルコール共重合体系樹脂、アクリル酸-メタクリル酸共重合体系樹脂、アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体系樹脂、メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体系樹脂等が挙げられる。この中でも、アクリル酸の重合体であるポリアクリル酸系樹脂、メタクリル酸の重合体であるポリメタクリル酸系樹脂、酢酸ビニルの重合体を加水分解したポリビニルアル

40

50

コール系樹脂、アクリル酸メチルと酢酸ビニルとの共重合体を鹼化したアクリル酸塩 - ビニルアルコール共重合体系樹脂、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体であるアクリル酸 - メタクリル酸共重合体系樹脂がより好ましく、ポリアクリル酸、アクリル酸塩 - ビニルアルコール共重合体系樹脂がさらに好ましい。

【 0 0 3 5 】

架橋型親水性樹脂は、親水性を示す重合体を架橋剤と反応させて調製してもよいし、親水性を示す重合体の原料となる単量体と架橋性単量体とを共重合させて調製してもよい。架橋剤又は架橋性単量体としては特に限定されず、従来公知の架橋剤又は架橋性単量体を使用することができる。

【 0 0 3 6 】

架橋剤としては、例えば、エポキシ架橋剤、多価グリシジルエーテル、多価アルコール、多価イソシアネート、多価アジリジン、ハロエポキシ化合物、多価アルデヒド、多価アミン、有機金属系架橋剤、金属系架橋剤等の、従来公知の架橋剤が挙げられる。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル等の、従来公知の架橋性単量体が挙げられる。架橋方法としては、例えば、熱架橋、紫外線架橋、電子線架橋、放射線架橋、光架橋等の方法や、特開 2 0 0 3 - 2 6 8 0 0 9 号公報、特開平 7 - 8 8 1 7 1 号公報に記載されている方法等、従来公知の手法を使用することができる。

【 0 0 3 7 】

酸性ガスと可逆的に反応する物質（酸性ガスキャリア）は、親水性樹脂を含む親水性樹脂組成物層 1 5 内に存在し、親水性樹脂組成物層 1 5 内に存在する水に溶解した酸性ガスと可逆的に反応することにより、酸性ガスを選択的に透過させる。親水性樹脂組成物層 1 5 内には、酸性ガスキャリアとして、酸性ガスと可逆的に反応する化合物が少なくとも一つ含まれている。酸性ガスキャリアの具体例としては、酸性ガスが二酸化炭素の場合、アルカリ金属炭酸塩やアルカリ金属重炭酸塩、アルカノールアミン（例えば、特許第 2 0 8 6 5 8 1 号公報等に記載）、及びアルカリ金属水酸化物（例えば、国際公開公報 2 0 1 6 / 0 2 4 5 2 3 号パンフレット等に記載）等が、酸性ガスが硫黄酸化物の場合、硫黄含有化合物や、アルカリ金属のクエン酸塩、及び遷移金属錯体（例えば、特許第 2 8 7 9 0 5 7 号公報等に記載）等が、酸性ガスが窒素酸化物の場合、アルカリ金属亜硝酸塩や、遷移金属錯体（例えば、特許第 2 8 7 9 0 5 7 号公報等に記載）等が、それぞれ挙げられる。

【 0 0 3 8 】

親水性樹脂組成物層 1 5 には、親水性樹脂、酸性ガスキャリアのほかに、例えば酸性ガスの水和反応触媒や後述する界面活性剤等が添加剤として含まれていてもよい。酸性ガスの水和反応触媒は、酸性ガスとキャリアとの反応速度を向上させることができる。酸性ガスの水和反応触媒としては、オキソ酸化合物を含むことが好ましく、1 4 族元素、1 5 族元素、及び 1 6 族元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素のオキソ酸化合物を含むことがより好ましく、亜テルル酸化合物、亜セレン酸化合物、亜ヒ酸化合物、及びオルトケイ酸化合物からなる群より選択される少なくとも一つを含むことがさらに好ましい。

【 0 0 3 9 】

（第 1 多孔層及び第 2 多孔層）

第 1 多孔層 1 1 は、後述するように、親水性樹脂組成物層 1 5 を形成するための親水性樹脂組成物液が塗布される。第 1 多孔層 1 1 は、酸性ガス分離膜シート 1 0 において、親水性樹脂組成物層 1 5 に供給された原料ガス、特に原料ガスに含まれる親水性樹脂組成物層 1 5 を選択的に透過するガス成分の拡散抵抗とならないように、ガス透過性の高い多孔性を有する。第 1 多孔層 1 1 は、1 層構造でもよく 2 層以上の積層構造であってもよい。第 1 多孔層 1 1 は、酸性ガス分離膜シート 1 0 の適用が想定されるプラントでのプロセス条件に応じた耐熱性を有することが好ましい。本明細書において「耐熱性」とは、第 1 多孔層 1 1 等の部材をプロセス条件以上の温度条件下に 2 時間保存した後においてもこの部材の保存前の形態が維持され、熱収縮或いは熱溶融による、目視で確認し得るカールが生じ

10

20

30

40

50

ないことを意味する。

【0040】

第2多孔層12は、後述するように、第1多孔層11上に形成された親水性樹脂組成物層15の露出面上に積層される。第2多孔層12は、酸性ガス分離膜シート10において、親水性樹脂組成物層15に供給された原料ガス、特に原料ガスに含まれる親水性樹脂組成物層15を選択的に透過するガス成分の拡散抵抗とならないように、ガス透過性の高い多孔性を有する。第2多孔層12は、1層構造でもよく2層以上の積層構造であってもよい。第2多孔層12は、酸性ガス分離膜シート10の適用が想定されるプラントでのプロセス条件に応じた耐熱性を有することが好ましい。

【0041】

第1多孔層11は、疎水性であってもよく、温度25における水の接触角が90度以上であってもよく、95度以上であってもよく、100度以上であってもよい。また、第2多孔層12は、疎水性であることが好ましい。具体的には、第2多孔層12は、温度25における水の接触角が90度以上であることが好ましく、95度以上であることがより好ましく、100度以上であることがさらに好ましい。水分を含む原料ガスが酸性ガス分離膜シート10に供給される場合、酸性ガス分離膜シート10が結露することがあり、結露によって生じた水は、親水性樹脂組成物層15にダメージを与える可能性がある。しかし、第1多孔層11及び第2多孔層12が疎水性であることにより、結露によって生じた水が親水性樹脂組成物層15に浸透し、親水性樹脂組成物層15にダメージを与えることを抑制することができる。水の接触角は、接触角計（例えば、協和界面科学（株）製；商品名：「DropMaster500」）で測定することができる。

【0042】

第1多孔層11は、後述するように親水性樹脂組成物層15を形成するための親水性樹脂組成物液が塗布される層である。得られる親水性樹脂組成物層15の一部が第1多孔層11の孔に浸入した状態を含む。これに対し、第2多孔層12は、後述するように親水性樹脂組成物層15上に積層される層であるため、第1多孔層11に比べると、第2多孔層12の孔への親水性樹脂組成物層15の浸入の程度は小さい。そのため、酸性ガス分離膜シート10における、第2多孔層12と親水性樹脂組成物層15との間の剥離強度（以下、「第2剥離強度」ということがある。）は、第1多孔層11と親水性樹脂組成物層15との間の剥離強度（以下、「第1剥離強度」ということがある。）よりも小さい。

【0043】

剥離強度は、剥離試験機で得ることができる。具体的には、剥離強度は、酸性ガス分離膜シート10から切り出されたサイズ25mm×100mmの測定用サンプルを、温度25かつ湿度50%RHの環境下に2時間以上静置した後、剥離試験機に取り付け、剥離角度180度かつ剥離速度300mm/minの条件で測定することができる。

【0044】

なお、第1剥離強度と第2剥離強度との大小関係は、例えば、上記した剥離強度の測定によって確認することができる。例えば、剥離試験機を用いて所定条件で酸性ガス分離膜シート10の第2多孔層12を剥離した際、親水性樹脂組成物層15が第1多孔層11側の表面に存在する時、第2剥離強度は第1剥離強度よりも小さく、親水性樹脂組成物層15が第2多孔層12側の表面に存在する時、第2剥離強度は第1剥離強度より大きいということができる。

【0045】

第1多孔層11及び第2多孔層12は、それぞれ樹脂材料を含むことが好ましい。第1多孔層11及び第2多孔層12に含まれる樹脂材料は、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系樹脂；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の含フッ素樹脂；ポリスチレン（PS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリスルホン（PSF）、ポリイミド（PI）、ポリエーテルイミ

10

20

30

40

50

ド（PEI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、高分子量ポリエステル、耐熱性ポリアミド、アラミド、ポリカーボネート等の樹脂材料等が挙げられる。これらの中でも、撥水性及び耐熱性の点から、ポリプロピレン（PP）又はフッ素含有樹脂であることが好ましく、ポリプロピレン（PP）又はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）であることがより好ましい。第1多孔層11をなす樹脂材料と、第2多孔層12をなす樹脂材料とは、それぞれ同じ材料であってもよく、異なる材料であってもよい。

【0046】

第1多孔層11の厚み及び第2多孔層12の厚みは特に限定されないが、機械的強度の観点からは、通常、 $10\mu\text{m}$ ～ $3000\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $15\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。第1多孔層11の厚みと第2多孔層12の厚みとは、互いに同じであってもよく、互いに異なってもよい。また、第1多孔層11の空孔率及び第2多孔層12の空孔率は、 5% ～ 99% の範囲が好ましく、 30% ～ 90% の範囲がより好ましい。第1多孔層11の空孔率と第2多孔層12の空孔率とは、互いに同じであってもよく、互いに異なってもよい。

10

【0047】

酸性ガス分離膜シート10は、第1多孔層11や第2多孔層12に強度を付加的に付与すること等を目的として、第1多孔層11及び第2多孔層12の親水性樹脂組成物層15と接しない面にさらに多孔体を積層してもよい。多孔体としては、第1多孔層11及び第2多孔層12と例示した樹脂材料のほか、金属、ガラス、セラミックス等の無機材料、これら両方の材料を含む不織布又は織布等を好適に用いることができる。

20

【0048】

（酸性ガス分離膜シートの製造方法）

以下、酸性ガス分離膜シート10の製造方法について図面を参照しながら説明する。図2は、本発明の酸性ガス分離膜シートの製造方法の一例を示すフローチャートである。図3は、酸性ガス分離膜シート10を製造するための製造装置の概略図である。酸性ガス分離膜シート10の製造方法は、図2に示すように、

親水性樹脂組成物層15を形成するための親水性樹脂組成物液を準備する工程（以下、「準備工程（S1）」という。）と、

親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去する工程（以下、「脱泡工程（S2）」という。）と、

30

第1多孔層11上に親水性樹脂組成物液を塗布して、第1多孔層11上に塗布層を形成する工程（以下、「塗布層形成工程（S3）」という。）と、

塗布層上に第2多孔層12を積層して積層体18を形成する工程（以下、「積層工程（S4）」という。）と、を含み、

前記親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と、媒質とを含み、

脱泡工程は、

親水性樹脂組成物液にせん断を与える工程（以下、「せん断印加工程（S2a）」という。）と、

親水性樹脂組成物液を静置する工程（以下、「静置工程（S2b）」という。）と、を含む。

40

【0049】

また、酸性ガス分離膜シート10の製造方法は、準備工程（S1）と脱泡工程（S2）との間に、親水性樹脂組成物液を所定温度に調整する工程（以下、「温調工程」という。）を含んでいてもよい。さらに、酸性ガス分離膜シート10の製造方法は、脱泡工程（S2）と塗布層形成工程（S3）との間に、親水性樹脂組成物液に混入した気泡を確認するための工程（以下、「検査工程」という。）を含んでいてもよい。

【0050】

酸性ガス分離膜シート10の製造方法は、図3に示すように、塗布層形成工程（S3）に第1多孔層11を供給するために、第1多孔層11をロール状に巻取った第1多孔層巻回体11aから第1多孔層11を巻出す工程、及び、積層工程（S4）に第2多孔層12を

50

供給するために、第2多孔層12をロール状に巻取った第2多孔層巻回体12aから第2多孔層12を巻出す工程を含み、第1多孔層11及び第2多孔層12を連続的に搬送しながら、塗布層形成工程(S3)及び積層工程(S4)を行って積層体18を得、この積層体18をロール状に巻取る工程を含む、いわゆるロールトゥロール(Roll to Roll)方式で製造されることが好ましい。

【0051】

上記の製造方法で製造された酸性ガス分離膜シート10は、いわゆるスパイラル型に加工されてガス分離膜エレメントに用いられることがある。また、酸性ガス分離膜シート10は、上記のように、製造工程においてロール状に巻取られることもあり、このロール状に巻取られた酸性ガス分離膜シート10を巻出して、上記したスパイラル型のほか、平膜型、ブリーツ型、プレートアンドフレーム型のガス分離膜エレメント等に加工することもある。上記の製造方法によって製造された酸性ガス分離膜シート10は、酸性ガス分離膜シートをロール状に巻取ったり、スパイラル型のガス分離膜エレメントに加工した場合にも、ガス膜分離プロセスにおいて良好な分離性能を有することができる。

10

【0052】

これに対し、上記した製造方法で製造されていない、例えば図6に示す酸性ガス分離膜シート90をガス膜分離プロセスに用いた際には、分離性能が良好ではない酸性ガス分離膜シートが存在することがあった。この原因は、

(i)分離性能が良好ではない酸性ガス分離膜シート90では、第2多孔層92に皺が発生していること、

20

(ii)この皺は、第2多孔層92が積層される親水性樹脂組成物層95の表面に生じた気泡痕や内部に残る空孔等の異常に起因して、親水性樹脂組成物層95と第2多孔層92とが均一に接着せず、図6の破線で囲む部分のように部分的に接着不良が生じている場合に見られること、

(iii)このような接着不良部分を有する酸性ガス分離膜シート90は、ロール状に巻取られたりスパイラル型のガス分離膜エレメントに加工された場合に生じる巻締めによるシート間の摩擦負荷等により、接着不良部分において、親水性樹脂組成物層95と第2多孔層92との間にずりが生じて第2多孔層92に皺が発生しやすく、この皺により親水性樹脂組成物層95に凹みや孔が生じ、その結果、ガス膜分離プロセスにおいて良好な分離性能が得られないと考えられる。

30

【0053】

上記した酸性ガス分離膜シート10の製造方法では、特に、せん断印加工工程(S2a)と静置工程(S2b)とを含む脱泡工程(S2)を設けることにより、上記した(i)~(iii)の問題を抑制して、良好な分離性能を有する酸性ガス分離膜シート10を高い歩留まりで製造することができる。

【0054】

以下、酸性ガス分離膜シート10の製造方法の各工程について詳述する。

(準備工程(S1))

準備工程(S1)は、親水性樹脂組成物層15を形成するための親水性樹脂組成物液を準備する工程である。親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含み、さらに、酸性ガスと可逆的に反応する物質(酸性ガスキャリア)を含んでいてもよい。準備工程(S1)では、例えば、親水性樹脂組成物液を得るための原料(親水性樹脂、媒質等)を、原料組成が変化しない温度、例えば、常温(通常20)で混合することによって親水性樹脂組成物液を準備することができる。親水性樹脂組成物液は、第1多孔層11上に塗布して親水性樹脂組成物層15を形成するための塗布液である。準備工程(S1)で得られた親水性樹脂組成物液は、図3に示すように、原料タンク31に貯留しておくことができる。

40

【0055】

親水性樹脂及び酸性ガスキャリアとしては、上記したものをを用いることができる。媒質としては、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール等のプロトン性極性溶媒；トルエン、キシレン、ヘキサン等の無極性溶媒；

50

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒；等が挙げられる。媒質は、1種類を単独で用いてもよく、相溶する範囲で2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、水、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール等のアルコールからなる群から選択される少なくとも1つが含まれる媒質が好ましく、水が含まれる媒質がより好ましい。

【0056】

親水性樹脂組成物液には、必要に応じて界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤を親水性樹脂組成物液に添加することにより、親水性樹脂組成物液を第1多孔層11に塗布したときや、親水性樹脂組成物層15上に第2多孔層12を積層したときに、親水性樹脂組成物層15と第1多孔層11及び第2多孔層12との界面に界面活性剤が偏在し、第1多孔層11及び第2多孔層12との濡れ性が向上して膜厚のムラ等を改善することができる。界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等の従来公知の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。親水性樹脂組成物液は上記した酸性ガスの水和反応触媒を含んでいてもよい。

10

【0057】

親水性樹脂組成物液は、第1多孔層11上に塗布された親水性樹脂組成物液の層（以下、「液層」ということがある。）の厚みの均一性、及び、第1多孔層11の孔への浸入性の観点から、温度25℃、せん断速度0.1 s⁻¹における粘度が100 Pa・s以上であることが好ましく、通常1000 Pa・s以下である。本実施形態の酸性ガス分離膜シート10の製造方法によれば、親水性樹脂組成物液が上記のような高い粘度を有する場合にも、後述する脱泡工程（S2）を設けることにより、親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去することができる。これにより、酸性ガス分離膜シート10の親水性樹脂組成物層15に気泡痕や空孔等の異常が生じることを抑制し、酸性ガス分離膜シート10を巻取ったりした場合やスパイラル型に加工した場合等に、第2多孔層12に皺が生じることを抑制することができる。親水性樹脂組成物液の温度25℃、せん断速度0.1 s⁻¹における粘度は、レオメータ（例えば、TAインスツルメント（株）製；商品名：「AR2000 ex」）によって測定することができる。

20

30

【0058】

（脱泡工程（S2））

脱泡工程（S2）は、準備工程（S1）と塗布層形成工程（S3）との間に、準備工程（S1）で準備した親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去するために行われる。親水性樹脂組成物液は、ゲル状の親水性樹脂組成物層15を形成するために用いられる塗布液であり、上記したように比較的高い粘度を有するため、親水性樹脂組成物液に一旦混入した気泡は自然状態では除去されにくい。そこで、塗布層形成工程（S3）に先立って行う脱泡工程（S2）において、親水性樹脂組成物液中の気泡を積極的に除去することにより、親水性樹脂組成物層15に気泡痕や空孔等の異常が生じることを抑制することができる。これにより、酸性ガス分離膜シート10を巻取った場合やスパイラル型のガス分離膜エレメントに加工した場合等に、第2多孔層12に皺が生じることを抑制することができる。

40

【0059】

脱泡工程（S2）は、親水性樹脂組成物液にせん断を与えるせん断印加工工程（S2a）と、親水性樹脂組成物液を静置する静置工程（S2b）とを含む。せん断印加工工程（S2a）と静置工程（S2b）とは、1回又は2回以上繰り返すことが好ましい。また、脱泡工程（S2）は、静置工程（S2b）を最後に行うことが好ましい。上記したように、親水性樹脂組成物液は比較的高い粘度を有するため、脱泡工程（S2）が、せん断印加工工程（S2a）及び静置工程（S2b）のいずれか一方のみでは、親水性樹脂組成物液の脱泡を十分に行うことができない。

50

【 0 0 6 0 】

せん断印加工工程（S 2 a）は、親水性樹脂組成物液にせん断を与える工程であれば特に限定されないが、親水性樹脂組成物液を攪拌する工程（以下、「攪拌工程」という。）、親水性樹脂組成物液をフィルターに通す工程（以下、「濾過工程」という。）等を挙げることができ、攪拌工程及び濾過工程の少なくとも一方であることが好ましい。せん断印加工工程（S 2 a）では、攪拌工程と濾過工程との両方を行うことがより好ましく、この場合、先に攪拌工程を行い、その後、濾過工程を行うことが好ましい。

【 0 0 6 1 】

せん断印加工工程（S 2 a）では、例えば図 3 に示すように、まず、攪拌タンク 3 2 内で親水性樹脂組成物液を攪拌することによって攪拌工程を行う。その後、攪拌タンク 3 2 で攪拌された親水性樹脂組成物液をフィルター 3 3 に通すことによって濾過工程を行うことができる。

10

【 0 0 6 2 】

攪拌工程では、攪拌タンク 3 2 内で親水性樹脂組成物液を攪拌してせん断を印加することにより、親水性樹脂組成物液の粘度を下げ、これにより親水性樹脂組成物液からの気泡の分離を促進して気泡を除去することができる。攪拌工程で用いることができる攪拌装置としては、例えば、図 3 に示す回転翼型の攪拌機のほか、マイルダー、圧力式ホモジナイザー、高速回転せん断型ホモジナイザー、遊星式攪拌機、遠心分離機等を挙げることができる。回転翼の形状としては、気液界面部を十分に攪拌し、気泡の浮上を妨げない流動を生じさせる大型翼やアンカー翼が適している。攪拌工程における攪拌条件は特に限定されないが、せん断速度が $5 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ となるように攪拌を行うことが好ましく、せん断によって親水性樹脂組成物液に含まれる親水性樹脂を破壊しないことが好ましい。攪拌タンク 3 2 の径は、原料タンク 3 1 の径と同じか、原料タンク 3 1 の径よりも大きいことが好ましい。これにより、攪拌タンク 3 2 を用いることによって形成される気液界面の面積を大きくすることができるため、攪拌工程において親水性樹脂組成物液から気泡を効率よく除去することができる。

20

【 0 0 6 3 】

濾過工程では、フィルター 3 3 に親水性樹脂組成物液を通すことにより、攪拌工程と同様に、親水性樹脂組成物液にせん断を与えて親水性樹脂組成物液の粘度を下げ、これにより親水性樹脂組成物液からの気泡の分離を促進して気泡を分離除去することができる。濾過工程で用いることができるフィルター 3 3 としては、メンブレンフィルター、デプスフィルター、中空系膜等を挙げることができる。濾過工程における濾過条件は特に限定されないが、せん断速度が $5 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ となるように濾過を行うことが好ましく、濾過工程時の圧力損失に応じて、フィルターの目開き及び濾過面積と流量とを調整することが好ましい。また、濾過工程において、親水性樹脂組成物液をフィルター 3 3 に送液する方法としては、攪拌タンク 3 2 を加圧することによる圧送やポンプによる吐出等が挙げられる。ポンプとしては、回転ポンプが好ましく、例えば、ギアポンプ、ロータリーポンプ、モノポンプ等を挙げることができる。

30

【 0 0 6 4 】

静置工程（S 2 b）は、親水性樹脂組成物液を静置して気泡を除去することができれば特に限定されない。例えば静置工程（S 2 b）は、図 3 に示すように、攪拌工程で攪拌された親水性樹脂組成物液を攪拌タンク 3 2 にて静置する工程（以下、「静置工程 - 1」ということがある。）と、静置工程 - 1 に続いて行われる濾過工程においてフィルター 3 3 を通った親水性樹脂組成物液を脱泡タンク 3 4 にて静置する工程（以下、「静置工程 - 2」ということがある。）とを含むことができる。静置工程（S 2 b）は、気泡除去の効率の点から、減圧雰囲気下及び加温雰囲気下の少なくとも一方の雰囲気下で行うことが好ましく、減圧雰囲気下で行うことがより好ましい。

40

【 0 0 6 5 】

減圧雰囲気における圧力は、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質の蒸気圧の 1.01 倍以上であることが好ましく、1.05 倍以上であることがより好ましく、通常 2 倍以下であ

50

る。上記の圧力の範囲とすることにより、減圧時に親水性樹脂組成物液が沸騰することを抑制することができる。

【 0 0 6 6 】

加温雰囲気における温度は、せん断印加工における親水性樹脂組成物液の温度以上であって、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質が沸騰しない温度であれば特に限定されない。加温雰囲気の温度は、25 以上であることが好ましく、30 以上であることが好ましく、また、90 未満であることが好ましく、85 以下であることがより好ましい。なお、加温雰囲気には、後述する温調工程で加温された場合の温度を、静置工程 (S 2 b) においても維持するように加温された雰囲気も含まれる。

【 0 0 6 7 】

静置工程 (S 2 b) を減圧雰囲気下で行う場合には、例えば図 3 に示すように、攪拌タンク 3 2 及び脱泡タンク 3 4 を、減圧ポンプや真空ポンプ等を用いて減圧することにより、所定圧力に減圧した雰囲気下で静置工程 (S 2 b) を行うことができる。これにより、親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を効率的に除去することができる。

【 0 0 6 8 】

また、静置工程 (S 2 b) を加温雰囲気下で行う場合には、攪拌タンク 3 2 や脱泡タンク 3 4 に設けられた熱媒流通ジャケット、抵抗発熱装置、誘導加熱装置、マイクロ波照射装置等の加温装置を用いて、攪拌タンク 3 2 及び脱泡タンク 3 4 に貯留されている親水性樹脂組成物液を加温すればよい。これにより、親水性樹脂組成物液の粘度が低下するため気泡を除去しやすくなる。

【 0 0 6 9 】

上記したように、静置工程 (S 2 b) が静置工程 - 1 と静置工程 - 2 とを含む場合、静置工程 - 1 及び静置工程 - 2 は、ともに減圧雰囲気又は加温雰囲気で行われてもよく、互いに異なる雰囲気で行われてもよい。また、静置工程 - 1 を省略して、攪拌工程に続いて濾過工程を行ってもよいが、静置工程 - 2 は省略しないことが好ましい。静置工程 (S 2 b) を行う静置時間は特に限定されないが、例えば、せん断印加工 (S 2 a) で低下した粘度が上昇し、脱泡に有効な親水性樹脂組成物液に含まれる気泡の上昇速度の下限値まで粘度を低下させることができる時間を選定すればよい。例えば、静置工程 - 1 及び静置工程 - 2 での静置時間はそれぞれ、親水性樹脂組成物液の温度 25 、せん断速度 0.1 s^{-1} における粘度が $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である場合、10 時間以上とすることができる。

【 0 0 7 0 】

(塗布層形成工程 (S 3))

塗布層形成工程 (S 3) は、脱泡工程 (S 2) により気泡が除去された親水性樹脂組成物液を第 1 多孔層 1 1 上に塗布して、第 1 多孔層 1 1 上に塗布層を形成する工程である。静置工程 (S 2 a) が減圧雰囲気下で行われている場合には減圧を解除してから、塗布層形成工程 (S 3) を行うことが好ましい。また、静置工程 (S 2 a) が加温雰囲気下で行われている場合や、後述する温調工程を含む場合には、親水性樹脂組成物液を塗布する際の適切な粘度に調整したり、親水性樹脂組成物液に溶存しているガスによる気泡発生を抑制するために、親水性樹脂組成物液の温度を調整してから、塗布層形成工程 (S 3) を行うことが好ましい。塗布層形成工程 (S 3) は、大気圧下、温度 15 ~ 30 で行うことが好ましい。

【 0 0 7 1 】

塗布層形成工程 (S 3) では、例えば図 3 に示すように、脱泡タンク 3 4 から送出された親水性樹脂組成物液をスロットダイ 3 8 を備えた塗布液タンク 3 7 に供給する。塗布液タンク 3 7 の底部に、親水性樹脂組成物液の出入り口を設けることにより、塗布液タンク 3 7 内のガスが、スロットダイ 3 8 に供給される親水性樹脂組成物液内に混入することを回避することができる。第 1 多孔層 1 1 をロール状に巻取った第 1 多孔層巻回体 1 1 a から連続的に巻出された第 1 多孔層 1 1 上に、スロットダイ 3 8 から親水性樹脂組成物液を連続的に塗布する。続いて、親水性樹脂組成物液が塗布された第 1 多孔層 1 1 を乾燥炉 3 9 に搬送し、第 1 多孔層 1 1 上の親水性樹脂組成物液 (液層) から媒質を除去して塗布層を

10

20

30

40

50

形成する。第1多孔層巻回体11aは、長さ10m以上の第1多孔層11を巻取ったものであることが好ましく、1つのガス分離膜エレメントの製造に必要な酸性ガス分離膜シートの単位長さの整数倍以上であることがより好ましい。

【0072】

図3では、スロットダイ38を用いて親水性樹脂組成物液を塗布する方法を示しているが、親水性樹脂組成物液を第1多孔層11に塗布する方法は、これに限定されない。塗布方法としては、例えばスピコート法、バー塗布、ダイコート塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビアコート、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、コンマロール法、キスコート法、スクリーン印刷、インクジェット印刷等を挙げることができる。親水性樹脂組成物液の塗布量は、目付け量（単位面積当たりの固形分量）が $1\text{g}/\text{m}^2 \sim 1000\text{g}/\text{m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $5\text{g}/\text{m}^2 \sim 750\text{g}/\text{m}^2$ の範囲であることがより好ましく、 $10\text{g}/\text{m}^2 \sim 500\text{g}/\text{m}^2$ の範囲であることがさらに好ましい。目付け量の調節は、親水性樹脂組成物液の塗布速度（例えば、第1多孔層11の搬送速度）や親水性樹脂組成物液の濃度、親水性樹脂組成物液の吐出量等で制御することができる。また、親水性樹脂組成物液の第1多孔層11への塗布は、ストライプ状やドット状になるようにしてもよい。

10

【0073】

塗布層形成工程（S3）で塗布される親水性樹脂組成物液の温度は、組成や濃度に応じて適宜決定すればよい。温度が高すぎると、第1多孔層11に塗布された親水性樹脂組成物液（液層）から媒質が多量に蒸発して組成や濃度が変化したり、親水性樹脂組成物層15に蒸発痕が残ったりするおそれがあるため、通常、15以上であることが好ましく、かつ、使用している媒質の沸点よりも5以上低い温度範囲が好ましい。例えば、媒質として水を用いた場合には、塗布層形成工程（S3）における親水性樹脂組成物液の温度は、15～95の温度範囲が好ましく、通常15～30の温度範囲である。

20

【0074】

図3に示す乾燥炉39では、第1多孔層11に塗布された親水性樹脂組成物液（液層）から媒質を除去して塗布層を形成することができる。媒質を除去する方法は特に限定されないが、加熱された空気等を通風させることによって媒質を蒸発除去させ、塗布層を乾燥させる方法が好ましい。具体的には、例えば、乾燥炉39内を所定温度及び所定湿度に調節し、乾燥炉39内に、親水性樹脂組成物液が塗布された第1多孔層11を搬入し、第1多孔層11上の親水性樹脂組成物液から媒質を蒸発除去すればよい。乾燥炉39での乾燥温度は、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質と第1多孔層11の種類とに応じて適宜決定すればよい。通常、媒質の凝固点よりも高く、かつ、第1多孔層11をなす材料の融点よりも低い温度とすることが好ましく、一般に60～200の範囲が好適である。また、乾燥炉39内を区画分けし、それぞれの区画を異なる温度に設定して乾燥工程を行ってもよい。この場合、出入口部分の区画の温度は中央部分の区画の温度よりも低いことが好ましい。

30

【0075】

塗布層形成工程（S3）では、上記した親水性樹脂組成物液の塗布及び乾燥を2回以上繰り返して、2層以上の塗布層を有する親水性樹脂組成物層を形成してもよい。親水性樹脂組成物層が2層以上の塗布層からなることにより、親水性樹脂組成物層15のムラ等に起因するピンホールの発生を抑制することができる。2層以上の塗布層として形成する場合、親水性樹脂組成物液の組成や塗布量等の塗工条件及び乾燥条件は、各塗布層において互いに異なってもよく、同一であってもよい。

40

【0076】

（積層工程（S4））

積層工程（S4）は、塗布層形成工程（S2）において第1多孔層11上に形成された塗布層に、第2多孔層12を積層して積層体18を形成する工程である。第2多孔層12は、塗布層の第1多孔層11とは反対側に積層される。積層工程（S4）では、例えば図3に示すように、第2多孔層12をロール状に巻取った第2多孔層巻回体12aから連続的

50

に第2多孔層12を巻出し、第1多孔層11上に形成された塗布層の露出面上に積層して積層体18を形成する。第2多孔層巻回体12aは、長さ10m以上の第2多孔層12を巻取ったものであることが好ましく、1つのガス分離膜エレメントの製造に必要な酸性ガス分離膜シートの単位長さの整数倍以上であることがより好ましい。

【0077】

積層工程(S4)に続いて、この積層体18をロール状に巻取る工程を行い、積層体巻回体18aを形成してもよい。

【0078】

(温調工程)

温調工程は、脱泡工程(S2)の前に親水性樹脂組成物液を所定温度に調整するために行われる。これにより、せん断印加工工程(S2a)や静置工程(S2b)における親水性樹脂組成物液の脱泡の効率を向上させることができる。上記所定温度は、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質が沸騰しない温度であれば特に限定されないが、上記の塗布層形成工程(S3)における親水性樹脂組成物液の温度よりも高いことが好ましく、親水性樹脂組成物液を調製する際の温度よりも高いことが好ましい。上記所定温度は、例えば、90未満であることが好ましく、85以下であることがより好ましく、80以下であることがさらに好ましく、通常25以上である。温調工程は、例えば、図3に示す攪拌タンク32で行うことができる。

10

【0079】

せん断印加工工程(S2a)及び静置工程(S2b)を行う間、親水性樹脂組成物液を温調工程で調整された所定温度に維持することが好ましい。そのため、温調された親水性樹脂組成物液の温度を可能な限り一定に保つために、攪拌タンク32、フィルター33、脱泡タンク34、及び、攪拌タンク32から脱泡タンク34に親水性樹脂組成物液を送液するためのフィルター33や配管は、熱媒流通ジャケットや断熱材等を備えることが好ましい。

20

【0080】

(検査工程)

検査工程は、脱泡工程(S2)と塗布層形成工程(S3)との間に行う工程である。検査工程では、親水性樹脂組成物液に混入した気泡を確認する。酸性ガス分離膜シート10の製造方法において、検査工程は設けても設けなくてもよいが、検査工程を設けることによって、分離性能に優れた酸性ガス分離膜シート10を高い歩留まりで製造しやすくなる。検査工程では、気泡とともに異物を検出することもできる。

30

【0081】

脱泡工程(S2)を経た親水性樹脂組成物液は、例えば図3に示すように、塗布層形成工程(S3)に向けて配管35内に送出されるため、検査工程は、配管35内に送出された親水性樹脂組成物液に対して行うことが好ましい。検査工程では、図3に示すように、脱泡タンク34からポンプ等によって脱泡タンク34から送出されて配管35内を流通している親水性樹脂組成物液を撮像する工程(以下、「撮像工程」という。)と、撮像工程で得られた画像を用いて親水性樹脂組成物液に混入している気泡を検出する工程(以下、「気泡検出工程」という。)とを含むことが好ましい。さらに、検査工程は、気泡検出工程での気泡の検出結果に基づいて、配管35内を流通している親水性樹脂組成物液の塗布液タンク37への供給を制御する工程(以下、「供給制御工程」という。)を含むことが好ましい。

40

【0082】

図4(a)及び(b)は、撮像工程での撮像方法を説明するための模式図である。撮像工程では、カメラ等の撮像装置41を用いて、配管35内を流通している親水性樹脂組成物液を撮像する。撮像工程は、例えば図4(a)及び(b)に示すように、撮像装置41のほか、配管35内の親水性樹脂組成物液に対して、可視光及び/又は赤外光を照射する光源44と、配管35を挟んで光源44の反対側に配置されたミラー等の反射板45とを用いて行うことが好ましい。撮像工程では、配管35内の親水性樹脂組成物液の気泡を検出するため、配管35は、光源44から可視光及び/又は赤外光を透過することができる光

50

透過性を有していることが好ましい。また、反射板 4 5 は、光源 4 4 から直接、反射板 4 5 に入射した可視光及び / 又は赤外光を反射させ、この反射光が配管 3 5 内の親水性樹脂組成物液を照射するように、その位置及び角度が調整されていることが好ましく、光源 4 4 から配管 3 5 内の親水性樹脂組成物液を透過して反射板 4 5 に入射した可視光及び / 又は赤外光も配管 3 5 内の親水性樹脂組成物液を再び照射するように、その位置及び角度が調整されていることがより好ましい。また、反射板 4 5 は、撮像装置 4 1 が直接撮像することができない配管 3 5 の側面（撮像装置 4 1 と対向する側面とは反対側に位置する側面や、撮像装置 4 1 と配管 3 5 とが対向する方向に対して垂直方向に位置する側面）から観察した親水性樹脂組成物液の像が映るように、反射板 4 5 の位置及び角度が調整されていてもよい。

10

【 0 0 8 3 】

撮像装置 4 1 は、光源 4 4 が可視光及び / 又は赤外光を照射している親水性樹脂組成物液ではなく、照射された可視光及び / 又は赤外光が伝播している親水性樹脂組成物液を撮像する。また、撮像装置 4 1 は、反射板 4 5 に映った像（反射板 4 5 からの反射像）も同時に撮像してもよく、この場合、反射板 4 5 には撮像装置 4 1 が直接撮像することができない側面から配管 3 5 内の親水性樹脂組成物液を観察した像が映っている。

【 0 0 8 4 】

図 4 (a) 及び (b) において光源 4 4 は一方向から可視光及び / 又は赤外光の照射を行っているが、複数の光源を設けて、複数方向から可視光及び / 又は赤外光の照射を行うようにしてもよい。また、図 4 (a) 及び (b) において撮像装置 4 1 は一方向から撮像を行っているが、複数の撮像装置を設けて、複数方向から配管内の親水性樹脂組成物液を撮像するようにしてもよい。

20

【 0 0 8 5 】

気泡検出工程では、撮像装置 4 1 によって撮像された画像を用いて、配管 3 5 内の親水性樹脂組成物液に混入している気泡を検出する。気泡の検出は、撮像装置 4 1 によって撮像された画像を、例えば、各画素の濃度値があらかじめ設定した閾値以上であるか、閾値より小さいかに基づいて、各画素を異常部と正常部とに二分する 2 値化処理法を用いて解析することによって行うことができる。気泡検出工程では、気泡の検出とともに、親水性樹脂組成物液に混入した異物を検出することもできる。

【 0 0 8 6 】

供給制御工程では、気泡検出工程において検出された気泡の検出量に基づいて、親水性樹脂組成物液の塗布層形成工程 (S 3) への供給を制御する。供給制御工程では、上記異常部の検出量が閾値以下である親水性樹脂組成物液を塗布層形成工程 (S 3) に供給するように制御する。上記異常部の検出量が閾値を超えた親水性樹脂組成物液は、塗布層形成工程 (S 3) に供給されないように制御することが好ましい。

30

【 0 0 8 7 】

このような親水性樹脂組成物液の供給の制御は、例えば、配管に設けられた弁 3 6 を切替えることによって行うことができる。例えば、撮像装置 4 1 によって撮像された配管 3 5 内の親水性樹脂組成物液が弁 3 6 を通過するタイミングに合わせて弁 3 6 を切替えて、上記異常部の検出量が閾値以下である親水性樹脂組成物液を塗布層形成工程 (S 3) に供給し、上記異常部の検出量が閾値を超える親水性樹脂組成物液を塗布層形成工程 (S 3) に供給しないように制御すればよい。撮像工程及び気泡検出工程は、親水性樹脂組成物液を連続的に送液しながら行うため、供給制御工程も、配管に設けられた弁 3 6 等を用いることにより、親水性樹脂組成物液の送液を制御することが好ましい。異常部の検出量の閾値は、親水性樹脂組成物層 1 5 に気泡痕や空孔等の異常が生じないように任意に選定すればよい。

40

【 0 0 8 8 】

供給制御工程において塗布層形成工程 (S 3) に供給された親水性樹脂組成物液は、例えば図 3 に示すスロットダイ 3 8 の送液方向上流側に設けられた塗布液タンク 3 7 に貯留され、この塗布液タンク 3 7 からスロットダイ 3 8 に連続的に供給することができる。また

50

、塗布層形成工程（S3）に供給されなかった親水性樹脂組成物液は、例えば回収タンク（図示せず）に回収されて、図3に示す攪拌タンク32に供給されてもよく、回収タンクを経ることなく直接攪拌タンク32に供給されてもよい。攪拌タンク32に供給された親水性樹脂組成物液は、再び脱泡工程（S2）を経て、親水性樹脂組成物層15を形成するために用いることができる。

【0089】

（その他の工程）

酸性ガス分離膜シートの製造方法は、上記した工程以外のその他の工程を有していてもよい。その他の工程としては、塗布層形成工程（S3）において、第1多孔層11上に塗布された親水性樹脂組成物液を塗布して形成された液層を検査する液層検査工程、積層工程（S4）に続いて設けられる、塗布層形成工程（S3）で形成された塗布層中の媒質をさらに除去するために行う追乾燥工程等を挙げることができる。

10

【0090】

液層検査工程は、第1多孔層11上の液層に含まれる溶媒の除去に先立って、第1多孔層の液層の表面及び/又は内部に存在する、気泡、気泡痕、異物等の異常を検出する工程である。液層検査工程では、カメラ等の液層撮像装置42を用いて、第1多孔層11上の液層を撮像し、得られた画像を、上記した2値化処理法等によって解析することにより、液層の表面及び/又は内部に存在する異常を検出することができる。液層検査工程で閾値を超える異常が検出された部分にはマーキングが行われ、酸性ガス分離膜シート10を用いてガス分離膜エレメントを製造する際に、異常の検出量が多い部分（マーキング部分）を除去し、異常の検出量が少ない部分を効率的に抽出することができる。

20

【0091】

追乾燥工程は、例えば図5に示すように、積層体巻回体18aから積層体18を連続的に巻出し、追乾燥炉49に搬送して塗布層からさらに媒質を除去することができる。追乾燥炉49としては、上記した乾燥炉39と同様のものを用いることができ、追乾燥を行う際の乾燥温度は、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質と第1多孔層11及び第2多孔層12の種類とに応じて適宜決定すればよい。通常、媒質の凝固点よりも高く、かつ、第1多孔層11及び第2多孔層12をなす材料の融点よりも低い温度とすることが好ましく、一般に60～200の範囲が好適である。追乾燥炉49から搬出された積層体18は、再びロール状に巻取ることができる。

30

【0092】

上記では、積層工程（S4）に続いて、積層体18をロール状に巻取る巻取り工程を設ける場合を例に挙げて説明したが、積層体18を巻取り工程を行うことなく追乾燥炉に搬送して、追乾燥を行うようにしてもよい。

【0093】

（酸性ガス分離膜シートの製造装置）

上記したように、酸性ガス分離膜シート10の製造方法は、例えば図3に示す酸性ガス分離膜シート10の製造装置で行うことができる。酸性ガス分離膜シート10の製造装置は、第1多孔層11と、親水性樹脂組成物層15と、第2多孔層12とをこの順に含む酸性ガス分離膜シートの製造装置であって、

40

親水性樹脂組成物層15を形成するための親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去するための気泡除去部と、

ロール状の第1多孔層巻回体11aから第1多孔層11を巻出すための第1多孔層巻出し部と、

親水性樹脂組成物液を第1多孔層11上に塗布し、第1多孔層11上に塗布層を形成するための塗布部と、

ロール状の第2多孔層巻回体12aから第2多孔層を巻出すための第2多孔層巻出し部と、塗布層上に第2多孔層12を積層して積層体を形成するための積層部と、

積層体をロール状に巻取るための積層体巻取り部と、を有し、

親水性樹脂組成物は、親水性樹脂と媒質とを含み、

50

気泡除去部は、
親水性樹脂組成物液にせん断を与えるためのせん断印加部と、
親水性樹脂組成物液を静置するための静置部と、を有する。

【0094】

また、酸性ガス分離膜シート10の製造装置は、さらに、塗布部に供給する親水性樹脂組成物液に混入している気泡を確認するための気泡確認部と、気泡確認部による確認結果に基づいて、塗布部への親水性樹脂組成物液の供給を制御するための制御部とを有することができる。

【0095】

気泡除去部は、脱泡工程(S2)を行うための装置であり、せん断印加工程(S2a)を行うためのせん断印加部と、静置工程(S2b)を行うための静置部とを備えている。せん断印加部としては、例えば図3に示す攪拌タンク32やフィルター33を挙げることができる。また、せん断印加部は、フィルター33に親水性樹脂組成物液を送液するポンプ等を備えていてもよい。攪拌タンク32は、攪拌タンク32内を減圧するための、減圧ポンプや真空ポンプ等の減圧装置を備えていてもよい。また、攪拌タンク32及びフィルター33は、上記した温調工程を行うための温調装置を備えていてもよく、温調装置としては、例えば熱媒流通ジャケットや断熱材等を挙げることができる。静置部は、親水性樹脂組成物液を静置することができれば特に限定されず、例えば図3に示す脱泡タンク34のほか、せん断を印加させない状態で用いる攪拌タンク32であってもよい。静置部は、攪拌タンク32内や脱泡タンク34内を減圧するための、減圧ポンプや真空ポンプ等の減圧装置を備えていてもよい。また、攪拌タンク32内や脱泡タンク34内を加温するための、熱媒流通ジャケット、抵抗発熱装置、誘導加熱装置、マイクロ波照射装置等の加温装置を備えていてもよい。

【0096】

第1多孔層巻出し部は、ロール状の第1多孔層巻回体から第1多孔層を巻出す工程を行うための装置である。第1多孔層巻出し部は、第1多孔層巻回体11aを回転可能に支持するための支持体のほか、第1多孔層11を巻出すために第1多孔層巻回体11aを回転駆動するための駆動源や、第1多孔層巻回体11aから第1多孔層11を繰り出すためのニップロールやサクシオンロール等の搬送ロール等を有していてもよい。

【0097】

塗布部は、塗布層形成工程(S3)を行うための装置である。塗布部は、例えば図3に示す塗布液タンク37、スロットダイ38等の塗布装置、乾燥炉39等を備えることができる。

【0098】

第2多孔層巻出し部は、ロール状の第2多孔層巻回体から第2多孔層を巻出す工程を行うための装置である。第2多孔層巻出し部は、第2多孔層巻回体12aを回転可能に支持するための支持体のほか、第2多孔層12を巻出すために第2多孔層巻回体12aを回転駆動するための駆動源や、第2多孔層巻回体12aから第2多孔層12を繰り出すためのニップロールやサクシオンロール等の搬送ロール等を有していてもよい。

【0099】

積層部は、例えば図3に示すように、塗布層が形成された第1多孔層11と第2多孔層12とを積層するためのニップロール等を備えることができる。積層体巻取り部は、積層体をロール状に巻取る工程を行うための装置である。積層体巻取り部は、積層体が巻取られた積層体巻回体18aを回転可能に支持するための支持体、積層体を巻取るために積層体巻回体18aを回転駆動するための駆動源等を有していてもよい。

【0100】

気泡確認部及び制御部は、検査工程を行うための装置である。気泡確認部は、撮像工程及び気泡検出工程を行うための装置を備えることができ、例えば図3に示す撮像装置41、図4に示す光源44や反射板45、撮像した画像を2値化処理して気泡を検出する2値化処理部等を有することができる。制御部は、供給制御工程を行うための装置を備えること

10

20

30

40

50

ができ、例えば、図 3 に示す弁 36、この弁 36 を駆動するための駆動源等を備えることができる。

【0101】

酸性ガス分離膜シート 10 の製造装置は、さらに、液層検査工程を行うための液層検査部、追乾燥工程をおこなうための追乾燥部等を備えていてもよい。

【0102】

(ガス分離膜エレメント)

酸性ガス分離膜シート 10 は、スパイラル型、平膜型、ブリーツ型、プレートアンドフレーム型等の公知のガス分離膜エレメントに用いることができる。

【0103】

ガス分離膜エレメントとして、スパイラル型ガス分離膜エレメントを用いる場合を例に挙げて説明する。図 7 は、スパイラル型のガス分離膜エレメントを展開して示す、一部切欠き部分を設けた概略の斜視図である。また、図 8 は、ガス分離膜エレメント 1 を示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。

【0104】

スパイラル型のガス分離膜エレメント 1 は、

酸性ガスを含む原料ガスが流れる供給側流路部材 3 と、

供給側流路部材 3 を流れる原料ガスに含まれる酸性ガスを選択的に分離して透過させる酸性ガス分離膜シート 10 と、

酸性ガス分離膜シート 10 を透過した酸性ガスを含む透過ガスが流れる透過側流路部材 4 と、

原料ガスと透過ガスとの混合を防止するための封止部と、

透過側流路部材 4 を流れる透過ガスを収集する中心管 5 と、を有し、

供給側流路部材 3 と、酸性ガス分離膜シート 10 と、透過側流路部材 4 とをそれぞれ少なくとも 1 以上積層したエレメント用積層体が、中心管 5 に巻回された巻回体を備えることができる。巻回体は、円筒状、角筒状等の任意の形状であってもよい。

【0105】

ガス分離膜エレメント 1 は、さらに、巻回体の巻戻しや巻崩れを防止するために、外周テープやテレスコープ防止板等の固定部材(図示せず)を備えていてもよく、ガス分離膜エレメント 1 にかかる内圧及び外圧による負荷に対する強度を確保するために、巻回体の最外周にアウターラップ(補強層)を有していてもよい。

【0106】

供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 は、原料ガス及び酸性ガス分離膜シート 10 を透過した透過ガスの乱流(膜面の表面更新)を促進して、原料ガス中の透過ガスの膜透過速度を増加させる機能と、供給される原料ガス及び酸性ガス分離膜シート 10 を透過した透過ガスの圧力損失をできるだけ小さくする機能とを有していることが好ましい。供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 は、原料ガス及び透過ガスの流路を形成するスペーサとしての機能と、原料ガス及び透過ガスに乱流を生じさせる機能とを備えていることが好ましいことから、網目状(ネット状、メッシュ状等)のものが好適に用いられる。網目の単位格子の形状は、網目の形状によりガスの流路が変わることから、目的に応じて、例えば、正方形、長方形、菱形、平行四辺形等の形状から選択されることが好ましい。供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 の材質としては、特に限定されないが、ガス分離膜エレメント 1 が設けられるガス分離装置の運転温度条件に耐え得る耐熱性を有する材料が好ましい。

【0107】

封止部は、原料ガスと透過ガスとの混合を防止するために設けられ、例えば透過側流路部材 4 及び酸性ガス分離膜シート 10 に封止材料が浸透して硬化することにより形成することができる。封止部は、通常、巻回体の中心管 5 の軸に平行な方向の両端に位置する端部、及び、中心管 5 の軸に直交する方向の両端に位置する端部のうち、中心管 5 と端部との距離が長い側の端部に設けられて、いわゆるエンベロープ状をなすことができる。封止部は、一般に接着剤として用いられる材料を用いることができ、例えば、エポキシ系樹脂等

10

20

30

40

50

を用いることができる。

【0108】

中心管5は、酸性ガス分離膜シート10を透過した透過ガスを収集して、ガス分離膜エレメント1から排出するための導管である。中心管5は、ガス分離膜エレメント1が設けられるガス分離装置の使用温度条件に耐え得る耐熱性を有し、エレメント用積層体の巻き付けに耐え得る機械的強度を有する材料であることが好ましい。中心管5は、図8に示すように、その外周面に透過側流路部材4で形成される透過ガスの流路空間と中心管5内部の中空空間とを連通させる複数の孔50を有している。

【0109】

ガス分離膜エレメント1はガス分離膜モジュールに用いることができ、ガス分離膜モジュールは、ガス分離膜エレメント1を1基以上有する。ガス分離膜モジュールは、酸性ガス分離膜シートに原料ガスを供給する原料ガス供給口(図8に示す供給側端部51と連通する部分)、酸性ガス分離膜シートを透過した透過ガスを排出する透過ガス排出口(図8に示す排出口52と連通する部分)、及び酸性ガス分離膜シートを透過しなかった原料ガスを排出する非透過ガス排出口(図8に示す排出側端部53と連通する部分)を備えている。上記の原料ガス供給口、非透過ガス排出口及び透過ガス排出口は、ガス分離膜エレメントの本体に設けられてもよく、ガス分離膜エレメントを収納する容器(以下、「ハウジング」ということがある。)に設けられてもよい。

10

【0110】

ハウジングは、分離膜モジュール内を流通する原料ガスを封入するための空間を形成することができ、例えばステンレス等の筒状部材と、この筒状部材の軸方向両端を閉塞するための閉塞部材とを有していてもよい。ハウジングは、円筒状、角筒状等の任意の筒状形状であってもよいが、ガス分離膜エレメント1は通常、円筒状であることから、円筒状であることが好ましい。また、ハウジングの内部には、供給側端部51に供給される原料ガスと、ガス分離膜エレメント1に備えられた酸性ガス分離膜シート10を透過しなかった非透過ガスとの混合を防止するための仕切りを設けることができる。

20

【0111】

ハウジング内に2以上のガス分離膜エレメント1を配置する場合、各ガス分離膜エレメント1に供給される原料ガスは、並列に供給されてもよく、直列に供給されてもよい。ここで、原料ガスを並列に供給するとは、少なくとも原料ガスを分配して複数のガス分離膜エレメントに導入することをいい、原料ガスを直列に供給するとは、少なくとも前段のガス分離膜エレメント1から排出された透過ガス及び/又は非透過ガスを、後段のガス分離膜エレメント1に導入することをいう。

30

【実施例】

【0112】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0113】

[粘度の測定]

実施例及び比較例で用いた親水性樹脂組成物液の温度25℃、せん断速度0.1 s⁻¹における粘度は、レオメータ(TAインスツルメント(株)製;商品名:「AR2000ex」)により測定した。

40

【0114】

[接触角の測定]

実施例及び比較例で用いた第2多孔層における水の接触角は、接触角計(協和界面科学(株)製;商品名:「DropMaster500」)を用いて、25℃の条件下で測定した。

【0115】

[皺の評価]

実施例及び比較例で得られた酸性ガス分離膜シートを巻出して、50 m²あたりの皺の数

50

を目視で数えて、皺の数が0である場合を非常に良好とし、皺の数が1～2である場合を良好とし、皺の数が3以上である場合を不良と判断した。

【0116】

〔実施例1〕

(準備工程)

媒質としての水161.38質量部と、親水性樹脂としての架橋ポリアクリル酸(住友精化(株)製;商品名:アクベック「HV-501」)4質量部及び非架橋ポリアクリル酸(住友精化(株)製;商品名:アクパーナ「AP-40F(40%Na 鹼化)」)0.8質量部とを原料タンク31に仕込み、親水性樹脂を水に分散させた分散液を得た。この分散液に、50%水酸化セシウム水溶液38.09質量部を添加し混合した後、添加剤として10%界面活性剤(AGCセイミケミカル(株)製;商品名:サーフロン「S-242」)水溶液1.2質量部を加えて混合して、親水性樹脂組成物液を得た。得られた親水性樹脂組成物液について上記の手順で粘度を測定したところ、160Pa・sであった。

10

【0117】

(脱泡工程-1)

図3に示すように、準備工程で得られた親水性樹脂組成物液を原料タンク31から回転翼型の攪拌機を備えた攪拌タンク32に移送し、攪拌タンク32内で親水性樹脂組成物液を温度 30 ± 3 となるように加温した(温調工程)。その後、攪拌タンク32内において、温度を 30 ± 1 に維持して4時間攪拌した(攪拌工程)。攪拌タンク32の詳細及び攪拌条件は以下のとおりである。

20

- ・攪拌タンクの容量: 1 m^3
- ・攪拌タンクの径: 1.0 m
- ・回転翼の翼径: 0.8 m
- ・回転翼の翼形状: アンカー翼
- ・翼回転数: 20 rpm
- ・せん断速度: 8 s^{-1}

続いて、攪拌を停止した後、攪拌タンク32を 4.6 kPa A (Aは絶対圧を示す。)に減圧し、温度を 30 ± 1 に維持して18時間静置した(静置工程-1)。

【0118】

(脱泡工程-2)

静置工程-1の後、温度を 30 ± 1 に維持しながら攪拌タンク32を大気圧に復圧し、図3に示すように、攪拌タンク32から親水性樹脂組成物液を送出してフィルター33に通し(濾過工程)、脱泡タンク34に導入した。フィルターの詳細及び濾過条件は以下のとおりである。

30

- ・フィルター: P P 製デブスフィルター(目開き: $50 \mu\text{m}$) ((株)ロキテクノ製;商品名: スローブピュア フィルターカートリッジ「SHP-500」)
- ・流量: $0.12 \text{ m}^3 / \text{h}$
- ・濾過面積: 0.18 m^2
- ・せん断速度: 30 s^{-1}

続いて、親水性樹脂組成物液が導入された脱泡タンク34を 4.6 kPa A (Aは絶対圧を示す。)に減圧し、温度を 30 ± 1 に維持して20時間静置した(静置工程-2)。

40

【0119】

(検査工程)

その後、脱泡タンク34と塗布液タンク37とを繋ぐ配管35に、図4(a)及び(b)に示すように撮像装置(IDS Imaging Development Systems製;商品名: uEye CP「UI-3240CP-M-GL」)、光源(アイテックシステム(株)製;商品名: Power-Eye「LSP68x240W-ST」)、及び、反射板を配置し、配管内を送液されている親水性樹脂組成物液を撮像した(撮像工程)。得られた画像を2値化処理して解析して、配管内を送液されている親水性樹脂組成物液中の気泡の検出を行い(気泡検出工程)、配管に設けられた弁を切替えることにより、気

50

泡が検出されなかった親水性樹脂組成物液をスロットダイ 38 の送液方向上流側に設けられた塗布液タンク 37 に供給し、気泡が検出された親水性樹脂組成物液は回収タンクに回収した（供給制御工程）。

【0120】

（塗布層形成工程）

第 1 多孔層 11 として疎水性 P T F E 多孔膜（住友電工ファインポリマー社製；商品名：ポアフロン「HP - 010 - 50」）を用い、第 1 多孔層巻回体 11 a から巻出された第 1 多孔層 11 の一方の面上に、上記で得られた親水性樹脂組成物液を温度 20 ~ 25 で塗布して液層を形成した。その後、親水性樹脂組成物液が塗布された第 1 多孔層 11 を乾燥炉 39 に搬送し、温度約 120 で約 20 分間乾燥して塗布層を形成した。

10

【0121】

（積層工程）

続いて、環境湿度が 60 % R H ~ 65 % R H の範囲に調節された部屋の中で、第 2 多孔層 12 として上記第 1 多孔層 11 に用いたものと同じ疎水性 P T F E 多孔膜を用い、第 2 多孔層巻回体 12 a から巻き出された第 2 多孔層 12 を、第 1 多孔層 11 上の塗布層に積層して積層体 18 を形成し、この積層体 18 をロール状に巻取った。上記した方法を用いて、第 2 多孔層 12 における水の接触角を測定したところ、温度 25 において 125 度であった。

【0122】

（追乾燥工程）

図 5 に示すように、ロール状に巻取った積層体 18 を巻出し、追乾燥炉 49 に搬送して、温度約 120 で約 20 分間乾燥してロール状に巻取って酸性ガス分離膜シートを得た。得られた酸性ガス分離膜シートについて、皺の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

20

【0123】

〔実施例 2〕

脱泡工程 - 2 及び検査工程を行わなかったこと以外、実施例 1 と同様の手順で酸性ガス分離膜シートを得た。得られた酸性ガス分離膜シートの皺の評価の結果は、表 1 に示すとおりである。

【0124】

〔比較例 1〕

脱泡工程 - 1、脱泡工程 - 2 及び検査工程を行わなかったこと以外、実施例 1 と同様の手順で酸性ガス分離膜シートを得た。得られた酸性ガス分離膜シートについて、皺の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

30

【0125】

〔比較例 2〕

脱泡工程において、脱泡工程 - 1、及び検査工程を行わず、脱泡工程 - 2 の静置工程 - 2 のみを行ったこと以外、実施例 1 と同様の手順で酸性ガス分離膜シートを得た。得られた酸性ガス分離膜シートについて、皺の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0126】

40

【表 1】

table 1	親水性樹脂組成物液 粘度	第2多孔層		攪拌 工程	静置 工程 -1	濾過 工程	静置 工程 -2	検査 工程	皺の評価
		材質	接触角						
	[Pa·s]	-	[°]	-	-	-	-	-	-
実施例 1	160	PTFE	125	有	有	有	有	有	非常に良好
実施例 2	160	PTFE	125	有	有	無	無	無	良好
比較例 1	160	PTFE	125	無	無	無	無	無	不良
比較例 2	160	PTFE	125	無	無	無	有	無	不良

10

20

30

【符号の説明】

【0127】

1 ガス分離膜エレメント、3 供給側流路部材、4 透過側流路部材、5 中心管、10 酸性ガス分離膜シート、11 第1多孔層、11a 第1多孔層巻回体、12 第2多孔層、12a 第2多孔層巻回体、15 親水性樹脂組成物層、18 積層体、18a 積層体巻回体、31 原料タンク、32 攪拌タンク、33 フィルター、34 脱泡タンク、35 配管、36 弁、37 塗布液タンク、38 スロットダイ、39 乾燥炉、41 撮像装置、42 液層撮像装置、44 光源、45 反射板、49 追乾燥炉、50 孔、51 供給側端部、52 排出口、53 排出側端部、90 酸性ガス分離膜シート、91 第1多孔層、92 第2多孔層、95 親水性樹脂組成物層。

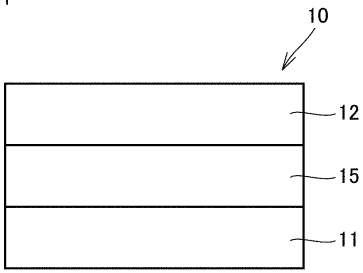
40

50

【図面】

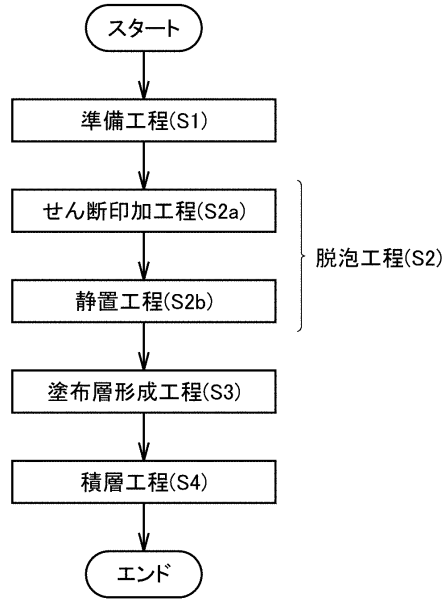
【図 1】

図1



【図 2】

図2

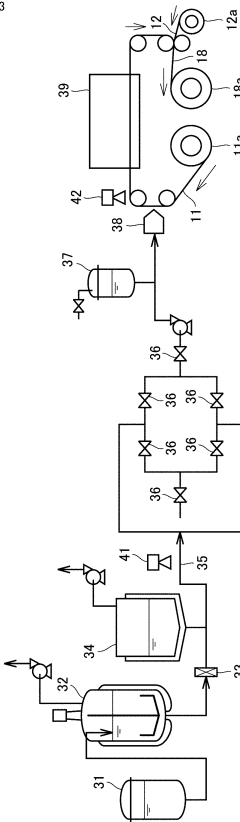


10

20

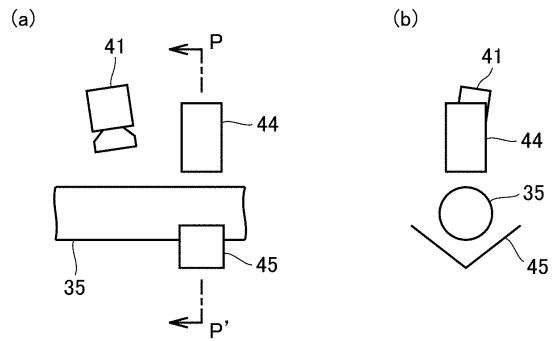
【図 3】

図3



【図 4】

図4



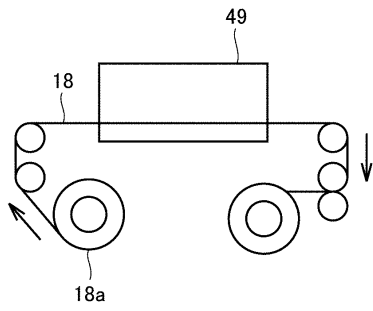
30

40

50

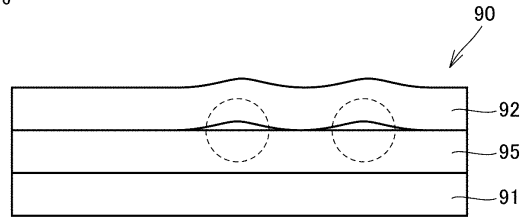
【 図 5 】

図5



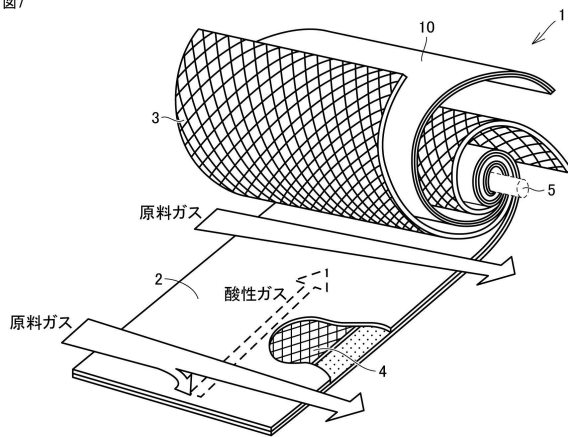
【 図 6 】

図6



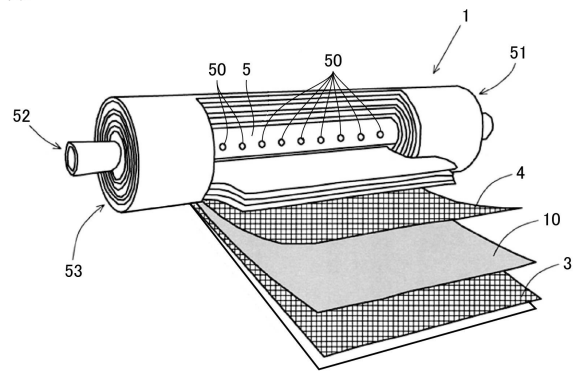
【 図 7 】

図7



【 図 8 】

図8



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

<i>B 0 1 D</i>	<i>71/32</i>	(<i>2006.01</i>)	<i>B 0 1 D</i>	<i>71/32</i>	
<i>B 0 1 D</i>	<i>71/68</i>	(<i>2006.01</i>)	<i>B 0 1 D</i>	<i>71/68</i>	
<i>B 0 1 D</i>	<i>71/66</i>	(<i>2006.01</i>)	<i>B 0 1 D</i>	<i>71/66</i>	
<i>B 0 1 D</i>	<i>71/64</i>	(<i>2006.01</i>)	<i>B 0 1 D</i>	<i>71/64</i>	
<i>B 0 1 D</i>	<i>71/52</i>	(<i>2006.01</i>)	<i>B 0 1 D</i>	<i>71/52</i>	
<i>B 0 1 D</i>	<i>69/00</i>	(<i>2006.01</i>)	<i>B 0 1 D</i>	<i>69/00</i>	<i>5 0 0</i>
<i>B 0 1 D</i>	<i>19/00</i>	(<i>2006.01</i>)	<i>B 0 1 D</i>	<i>19/00</i>	<i>B</i>

(56)参考文献

特開 2 0 1 6 - 1 1 7 0 4 5 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 0 7 1 7 1 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 1 9 3 3 9 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 0 7 9 7 5 1 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 7 / 0 9 4 4 7 3 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 4 - 0 6 9 1 4 6 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 D 5 3 / 2 2、*1 9 / 0 0*、*6 7 / 0 0*、*6 9 / 0 0*、*6 9 / 1 2*、*7 1 / 2 6*、
7 1 / 2 8、*7 1 / 3 2*、*7 1 / 4 8*、*7 1 / 5 2*、*7 1 / 6 4*、*7 1 / 6 6*、*7 1 / 6 8*、
C 0 8 L 1 0 1 / 1 2