

(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)



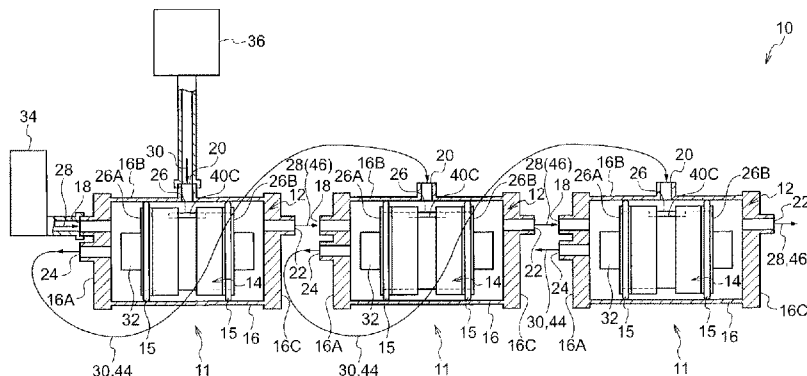
(10) 国際公開番号
WO 2014/050997 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 63/10 (2006.01) *B01D 69/00* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 63/00 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 63/12 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076129
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)
- (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 2012-218422 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石塚 憲一 (ISHIZUKA, Kenichi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 宮本 公明(MIYAMOTO, Kimiaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: SEPARATION MODULE, SEPARATION SYSTEM AND SEPARATION SYSTEM GROUP

(54) 発明の名称: 分離モジュール、分離システム及び分離システム群



(57) Abstract: A separation module (14) comprises: a tube (32) having a through-hole (32A) formed on the outer peripheral surface; a laminated body (26), which is wound around the tube (32) in multiple layers in such a manner as to cover the through-hole (32A), wherein a supply gas flow passage member through which a gas (28) is supplied, a separation member through which a gas component (44) in the gas (28), which passes through the supply gas flow passage member, is transmitted and separated, and a permeated gas flow passage member through which the gas component (44), which has passed through the separation member, flows toward the through-hole (32A), are laminated; and a cover member (40) that covers the laminated body (26), preventing the gas (28) from passing to the outside, and in which an inlet (40C) for a sweep gas that flows from the outside to a winding finishing end (54A) of the permeated gas flow passage member is formed.

(57) 要約: 分離モジュール 1 4 は、外周面に貫通孔 3 2 A が形成された管体 3 2 と、ガス 2 8 が供給される供給ガス流路用部材と、供給ガス流路用部材を通過するガス 2 8 中のガス成分 4 4 を透過して分離させる分離部材と、分離部材を透過したガス成分 4 4 が貫通孔 3 2 A に向かって流れる透過ガス流路用部材と、を積層し、貫通孔 3 2 A を覆うように管体 3 2 に多重に巻き付けられた積層体 2 6 と、積層体 2 6 を覆って外部へのガス 2 8 の通過を遮断すると共に、外部から透過ガス流路用部材の巻き終わり端部 5 4 A へのスweepガスの導入口 4 0 C が形成された被覆部材 4 0 と、を有する。

WO 2014/050997 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：分離モジュール、分離システム及び分離システム群 技術分野

[0001] 本発明は、分離モジュール、分離システム及び分離システム群に関する。

背景技術

[0002] 近年、ガス中の二酸化炭素ガス等のガス成分を選択的に分離する分離モジュールの開発が進んでいる。

[0003] 例えば、特開平５－１３１１２３号公報には、供給されるガス中のガス成分を透過して分離させる分離部材と、分離部材を透過したガス成分の流路となる透過ガス流路用部材とを含む積層体を、外周面に貫通孔が形成された管体に巻き付けて、巻き付けた積層体を被覆部材で覆う分離モジュールが開示されている。

この分離モジュールでは、透過ガス流路用部材の幅方向両端部と巻き終わり端部を接着剤で封止して、分離部材を透過したガス成分が透過ガス流路用部材内を流れて貫通孔に向かうようになっている。そして、この透過ガス流路用部材内でのガス成分の滞留を防ぐために、管体から貫通孔を介して透過ガス流路用部材内にスweepガスを流している。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特開平５－１３１１２３号公報の構成では、透過ガス流路用部材内の、例えば幅方向両端部の封止部分と巻き終わり端部の封止部分との交差する近傍等の箇所にスweepガスが行き渡らないため、同箇所ではガス成分の滞留が起こり、ガス成分の分離効率を十分に高めることができない。

[0005] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、ガス成分の分離効率が高い分離モジュール、分離システム及び分離システム群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

[0006] 本発明の上記課題は下記的手段によって解決された。

本発明の第1態様に係る分離モジュールは、外周面に貫通孔が形成された管体と、ガスが供給される供給ガス流路用部材と、前記供給ガス流路用部材を通過する前記ガス中のガス成分を透過して分離させる分離部材と、前記分離部材を透過した前記ガス成分が前記貫通孔に向かって流れる透過ガス流路用部材と、を積層し、前記貫通孔を覆うように前記管体に多重に巻き付けられた積層体と、前記積層体を覆って外部への前記ガスの通過を遮断すると共に、外部から前記透過ガス流路用部材の開放された巻き終わり端部へのスweepガスの導入口が形成された被覆部材と、を有する。

[0007] この構成によれば、積層体が被覆部材によって覆われており、また被覆部材の導入口も外部からスweepガスが導入されるため、そのスweepガスのガス圧により、供給ガス流路用部材に供給されたガスは、原則途中で外側に流れ出すことなく、供給ガス流路用部材を通過して外部へ排出される。この供給ガス流路用部材を通過するガス中のガス成分は、分離部材を透過して分離され、透過ガス流路用部材及び貫通孔を介して管体に集積され、管体から排出される。

そして、透過ガス流路用部材をガス成分が流れる際、外部から被覆部材の導入口及び透過ガス流路用部材の開放された巻き終わり端部を介して透過ガス流路用部材の内部へスweepガスが導入され中心管に向かうため、スweepガスがガス成分をスweepしながら透過ガス流路用部材の内部に行き渡る。これにより、透過ガス流路用部材の内部でのガス成分の滞留を抑制して、ガス成分の分離効率を高くすることができる。

[0008] 本発明の第2態様に係る分離モジュールでは、第1態様において、前記透過ガス流路用部材の幅方向両端部は封止され、前記供給ガス流路用部材の幅方向両端部は前記ガスの導入口となり、前記供給ガス流路用部材の巻き終わり端部は封止されている。

[0009] この構成によれば、スweepガスが被覆部材の導入口を介して開放された透過ガス流路用部材の巻き終わり端部から導入されても、供給ガス流路用部

材の巻き終わり端部は封止されているため供給ガス流路用部材の内部にはスweepガスが導入されない。したがって、スweepガスによって、供給ガス流路用部材に供給されるガスが乱されてしまうことを回避できる。また、透過ガス流路用部材の幅方向両端部は封止されているため、この幅方向両端部からスweepガスやガス成分が流出することがなく、透過ガス流路用部材の内部をまんべんなく流れる。

[0010] 本発明の第3態様に係る分離モジュールでは、第1態様又は第2態様において、前記スweepガスの導入口からは、前記透過ガス流路用部材の巻き終わり端部が露出している。

[0011] この構成によれば、スweepガスが被覆部材の内部を通ることなく巻き終わり端部へ導入され易い。

[0012] 本発明の第4態様に係る分離モジュールでは、第1態様～第3態様の何れか1つの態様において、前記分離部材は、前記供給ガス流路用部材を通過する前記ガス中のガス成分である酸性ガスと反応するキャリア及び前記キャリアを担持する水溶性高分子化合物を含有し、前記供給ガス流路用部材側に設けられた促進輸送膜と、前記透過ガス流路用部材側に設けられ、前記促進輸送膜を支持する多孔質支持体と、を有する。

[0013] この構成によれば、気体に水蒸気が含まれていても、当該水蒸気を水溶性高分子化合物が吸湿して当該水溶性高分子化合物を含有する促進輸送膜が水分を保持することでキャリアが酸性ガスを輸送し易くなるので、溶解拡散膜等の他の分離膜を用いる場合に比べて分離効率が高まる。

[0014] 本発明の第5態様に係る分離モジュールでは、第4態様において、前記促進輸送膜は、前記キャリアと前記水溶性高分子化合物の他、炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基と親水性基とを有する化合物及びシロキサン構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物、並びに平均粒子径が $0.01\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ でかつ比重が $0.5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ のポリマー粒子から選ばれる少なくとも一種を含む。

[0015] この構成によれば、分離モジュールの製造過程においてブロッキングの発

生を抑制することができる。

[0016] 本発明の第6態様に係る分離モジュールでは、第4態様又は第5態様において、前記キャリアは、アルカリ金属塩である。

[0017] この構成によれば、供給ガス流路用部材を通過するガス中の二酸化炭素ガスが、アルカリ金属塩と反応する。

[0018] 本発明の第7態様に係る分離システムでは、第1態様～第6態様の何れか1つに記載の分離モジュールと、前記分離モジュールを収納する筒状の収納部と、前記収納部の側端部に設けられ前記積層体の一方の側端部と対向する前記ガスの供給口と、前記収納部の外周部に設けられ前記導入口と対向する前記スweepガスの供給口と、前記収納部の側端部に設けられ前記管体から流れ出す前記ガス成分及び前記スweepガスの排出口と、前記収納部の側端部に設けられ前記積層体の他方の側端部と対向する前記ガスの排出口と、を含む容器と、を有する。

[0019] この構成によれば、ガスとスweepガスの供給方向が略直角となるので、スweepガスが透過ガス流路用部材内に流れるガス成分をスweepし易くなる

[0020] 本発明の第8態様に係る分離システム群は、第7態様に記載の分離システムを直列に配置し、各容器のスweepガスの供給口のうち、一の供給口はスweepガス供給源に繋がれ、残りの供給口は他の容器のスweepガスを排出する排出口に繋がれている。

[0021] この構成によれば、各容器のスweepガスの供給口にスweepガス供給源を繋げる場合に比べて、スweepガス供給源を削減することができる。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、分離モジュールの分離効率が高くされる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の実施形態に係る分離システム群及び分離システムの正面断面図である。

[図2]図1に示す分離モジュールの斜視図である。

[図3]図2に示す分離モジュールの積層体の巻き付け前の斜視図である。

[図4A]図1に示す分離システムの製造工程を模式的に表した図である。

[図4B]図4Aに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4C]図4Bに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4D]図4Cに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4E]図4Dに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4F]図4Eに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4G]図4Fに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4H]図4Gに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4I]図4Hに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4J]図4Iに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4K]図4Jに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4L]図4Kに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図4M]図4Lに示す製造工程から続く製造工程を模式的に表した図である。

[図5]本発明の実施形態に係る分離モジュールにおいて、積層体を正面に広げた状態を示す模式図である。

[図6]本発明の実施形態に係る分離モジュールの変形例を示す上面模式図である。

[図7]本発明の実施形態の参考例に係る分離モジュールにおいて、積層体を正面に広げた状態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、添付の図面を参照しながら、本発明の実施形態に係る分離モジュール、分離システム及び分離システム群について具体的に説明する。なお、図中、同一又は対応する機能を有する部材（構成要素）には同じ符号を付して適宜説明を省略する。

[0025] <分離システム群及び分離システム>

まず、本発明の実施形態に係る分離システム群及び分離システムについて説明する。図1は、本発明の実施形態に係る分離システム群及び分離システ

ムの正面断面図である。

[0026] 図 1 に示すように、本発明の実施形態に係る分離システム群 10 は、複数（図では 3 つ）の分離システム 11 を直列に配置した構成である。

[0027] 各分離システム 11 は、圧力容器 12 と、分離モジュール 14 とを有している。

[0028] 圧力容器 12 は、リング 15 を介して筒状の分離モジュール 14 を内周面に嵌め込んで収納した筒状の収納部 16 を含んでいる。収納部 16 に分離モジュール 14 が収納された状態では、収納部 16 の軸方向と分離モジュール 14 の軸方向が揃っている。

[0029] 収納部 16 は、原料ガス供給口 18 と、スweepガス供給口 20 と、原料ガス排出口 22 と、スweepガス排出口 24 と、を有している。

[0030] 原料ガス供給口 18 は、収納部 16 の一方の側端部 16A に設けられ、後述する分離モジュール 14 の積層体 26 の一方の側端部 26A と対向し、原料ガス 28 を収納部 16 に供給するものである。

[0031] スweepガス供給口 20 は、収納部 16 の外周部 16B に設けられ、後述するスweepガスの導入口 40C と対向し、スweepガス 30 を収納部 16 に供給するものである。

[0032] 原料ガス排出口 22 は、収納部 16 の他方の側端部 16C に設けられ、積層体 26 の他方の側端部 26B と対向し、積層体 26 を通過した原料ガス 28（残余のガス 46）を排出するものである。

[0033] スweepガス排出口 24 は、収納部 16 の一方の側端部 16A に設けられ、スweepガス 30 及び後述する分離モジュール 14 の中心管 32 から流れ出すガス成分としての二酸化炭素ガス 44 を排出するものである。

[0034] ここで、各圧力容器 12 の原料ガス供給口 18 のうちの原料ガス供給口 18 は、原料ガス供給源 34 に配管を介して繋がれ、残りの原料ガス供給口 18 は他の圧力容器 12 の原料ガス排出口 22 に配管を介して繋がれている。また、各圧力容器 12 のスweepガス供給口 20 のうちのスweepガス供給口 20 はスweepガス供給源 36 に配管を介して繋がれ、残りのスweep

プガス供給口 20 は他の圧力容器 12 のスweepガス排出口 24 に配管を介して繋がれている。

ただし、原料ガス供給源 34 に繋がれた原料ガス供給口 18 から最も遠い圧力容器 12 の原料ガス排出口 22 とスweepガス排出口 24 は、他の圧力容器 12 には繋がれておらず、ガスが外部に流れ出るようになっている。

[0035] <分離モジュール>

次に、本発明の実施形態に係る分離モジュール 14 について説明する。図 2 は、図 1 に示す分離モジュール 14 の斜視図である。

[0036] 分離モジュール 14 は、その基本構造として、中心管 32 の周りに、積層体 26 が単数あるいは複数が巻き付けられた状態で積層体 26 の最外周が被覆部材 40 で覆われ、これら積層体 26 及び被覆部材 40 の両側端部にそれぞれテレスコープ防止板 42 が取り付けられて構成される。

このような構成の分離モジュール 14 では、積層体 26 の一方の側端部 26A 側から積層体 26 に二酸化炭素ガスを含む原料ガス 28 が供給されると、後述する積層体 26 の構成により、原料ガス 28 をガス成分である二酸化炭素ガス 44 と残余のガス 46 に分離して二酸化炭素ガス 44 は中心管 32 から、残余のガス 46 は積層体 26 の他方の側端部 26B 側から別々に排出する。

[0037] 中心管 32 は、その外周面に円形の貫通孔 32A が管軸方向 A に沿って複数形成された円筒状の管体である。中心管 32 の管一端部側（一方の側端部 26A 側）は開口し、積層体 26 を透過して貫通孔 32A から集合した二酸化炭素ガス 44 が排出される排出口 32B となっている。また、中心管 32 の管他端部側（他方の側端部 26B 側）は、キャップ 48 によって閉じられている。

[0038] 被覆部材 40 は、積層体 26 を覆って外部へのガスの通過を遮断しうる遮断材料で形成されている。

この被覆部材 40 は、カプトンテープ 40A と、カバー 40B との二層構造となっている。

[0039] カプトンテープ４０Ａは、積層体２６の最外周に巻きつけられている。このカプトンテープ４０Ａの管軸方向Ａの中央部には、スweepガス３０の導入箇所となる長方形の導入口４０Ｃが設けられている。この導入口４０Ｃの長手方向は管軸方向Ａに沿っており、導入口４０Ｃから後述する透過ガス流路用部材の巻き終わり端部５４Ａを含む積層体２６の一部が露出している。

[0040] カバー４０Ｂは、管軸方向Ａに一对となっており、繊維強化プラスチック（Fiber Reinforced Plastics、FRP）等で構成されている。このカバー４０Ｂは、導入口４０Ｃが露出するようにカプトンテープ４０Ａにおける管軸方向Ａの中央部を挟んで、カプトンテープ４０Ａにおける管軸方向Ａの外周面両端部を覆っている。

[0041] テレスコープ防止板４２は、巻きズレ防止部材の一種であり、中心管３２が挿入される筒部４２Ａと、この筒部４２Ａの外周面から放射状に延び積層体２６の端面に当接するスポーク部４２Ｂと、スポーク部４２Ｂの先端部に設けられ、カバー４０Ｂの外周部端部へ嵌め込まれるキャップ部４２Ｃと、を有している。

[0042] 図３は、図２に示す分離モジュール１４の積層体２６の巻き付け前の斜視図である。

[0043] 図３に示すように、積層体２６は、図中矢印Ｃ方向から中心管３２に巻き付けられた状態で、供給ガス流路用部材５０が後述する促進輸送膜を内側に二つ折りした二酸化炭素ガス分離部材５２に挟み込まれ接着剤５６で接着され、これらの径方向内側で二酸化炭素ガス分離部材５２が透過ガス流路用部材５４に、接着剤５８で接着されて構成される。

[0044] （供給ガス流路用部材５０）

供給ガス流路用部材５０は、積層体２６の一方の側端部２６Ａ側から二酸化炭素ガス４４を含む原料ガス２８が供給される部材であり、スペーサーとしての機能を有し、且つ、原料ガス２８に乱流を生じさせることが好ましいことから、ネット状の部材が好ましく用いられる。ネットの形状によりガスの流路が変わることから、ネットの単位格子の形状は、目的に応じて、例え

ば、菱形、平行四辺形などの形状から選択して用いられる。

[0045] 供給ガス流路用部材 50 の材質としては、何ら限定されるものではないが、紙、上質紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙、セルロース、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、アラミド、ポリカーボネートなどの樹脂材料、金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料等が挙げられる。樹脂材料としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、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）、ポリプロピレン（PP）、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン及びポリフッ化ビニリデン等が好適なものとして挙げられる。

[0046] この供給ガス流路用部材 50 の幅方向両端部は、原料ガス 28 の導入口となるため開放されているが、供給ガス流路用部材 50 の巻き終わり端部は接着剤 56 で封止されている。

[0047] 接着剤 56 の材料としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、塩化ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルーアクリロニトリル共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、セルロース誘導体（ニトロセルロース等）、スチレンーブタジエン共重合体、各種の合成ゴム系樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、尿素ホルムアミド樹脂等が挙げられる。

[0048] （二酸化炭素ガス分離部材 52）

二酸化炭素ガス分離部材 52 は、二層構造となっており、供給ガス流路用部材 50 側に設けられた促進輸送膜 52A と、促進輸送膜 52A を支持し透過ガス流路用部材 54 側に設けられた多孔質支持体 52B と、を有している。

[0049] （促進輸送膜 52A）

促進輸送膜 5 2 A は、原料ガス 2 8 から二酸化炭素ガス 4 4 を選択的に透過させる機能を有している。促進輸送膜 5 2 A には、供給ガス流路用部材 5 0 を通過する原料ガス 2 8 中の二酸化炭素ガス 4 4 と反応するキャリアと当該キャリアを担持する水溶性高分子化合物とを含有することが好ましい。

本実施形態では、促進輸送膜 5 2 A が一般的に溶解拡散膜よりも耐熱性を有していることから、例えば 8 0 °C ~ 2 0 0 °C の温度条件下でも二酸化炭素ガス 4 4 を選択的に透過させることができるようになっている。また、原料ガス 2 8 に水蒸気が含まれていても、当該水蒸気を水溶性高分子化合物が吸湿して当該水溶性高分子化合物を含有する促進輸送膜 5 2 A が水分を保持することで、さらにキャリアが輸送し易くなるので、溶解拡散膜を用いる場合に比べて分離効率が高まる。

[0050] また、促進輸送膜 5 2 A は、耐熱性を向上させる観点から、水溶性高分子化合物を含有する促進輸送膜 5 2 A は架橋構造を有することが好ましい。そのような観点から、好ましい形態を挙げて説明する。

促進輸送膜 5 2 A は、例えば下記 (A) 群より選ばれた単一又は複数の架橋可能基により形成された、下記 (B) 群より選ばれた耐加水分解性結合を含む架橋構造を有する水溶性高分子化合物層で構成されている。特に酸性ガス分離特性や耐久性に優れるという観点から、促進輸送膜 5 2 A は、下記 (A) 群より選ばれた単一の架橋可能基により形成された、下記 (B) 群より選ばれた耐加水分解性結合を含む架橋構造を有する水溶性高分子化合物層で構成されていることが好ましい。

[0051] (A) 群: $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-Cl$ 、 $-CN$ 、 $-COOH$ 、エポキシ基

(B) 群: エーテル結合、アセタール結合、 $-NH-CH_2-C(OH)-$ 、 $-O-M-O-$ (M は、Ti 又は Zr を表す)、 $-NH-M-O-$ (M は、Ti 又は Zr を表す)、ウレタン結合、 $-CH_2-CH(OH)-$ 、アミド結合

[0052] ー水溶性高分子化合物ー

水溶性高分子化合物は、水溶性である。ここで、「水溶性」とは、高分子

化合物が80℃以上の水に溶けることを意味する。

水溶性高分子化合物の重量平均分子量は、安定な膜を形成しうる範囲で適宜選択されるが、例えば、架橋可能基として—OHを有する場合には、重量平均分子量が3万以上であるものが好ましい。重量平均分子量は更に好ましくは分子量4万以上であり、より好ましくは、5万以上である。重量平均分子量の上限値には特に制限はないが、製造適性の観点からは、600万以下であることが好ましい。

また、水溶性高分子化合物が架橋可能基として—NH₂を有する場合には、重量平均分子量が1万以上であるものが好ましい。重量平均分子量は更に好ましくは1.5万以上であり、より好ましくは、重量平均分子量2万以上である。重量平均分子量の上限値には特に制限はないが、製造適性の観点からは、100万以下であることが好ましい。

なお、水溶性高分子化合物の重量平均分子量は、例えば、水溶性高分子化合物としてPVAを用いる場合には、JIS K 6726に準じて測定した値を用いている。また、市販品を用いる場合には、カタログ、仕様書などで公称される分子量を用いている。

[0053] 水溶性高分子化合物の架橋可能基としては、耐加水分解性の架橋構造を形成しうるものが選択され、ヒドロキシ基（—OH）、アミノ基（—NH₂）、カルボキシ基（—COOH）、エポキシ基、塩素原子（—Cl）、シアノ基（—CN）等が挙げられる。これらの中でも、アミノ基、及びヒドロキシ基が好ましく、最も好ましくはキャリアとの親和性及びキャリア担持効果の観点からヒドロキシ基である。

[0054] このような単一の架橋可能基を有する水溶性高分子化合物として、好ましくはポリアリルアミン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリオルニチン、ポリリジンなどが挙げられ、最も好ましくはポリビニルアルコールである。また、複数の架橋可能基を有する水溶性高分子化合物として、ポリビニルアルコール—ポリアクリル酸塩共重合体が挙げられる。

[0055] ポリビニルアルコールは市販品としても入手可能であり、例えば、ポパール（クラレ製）、ポリビニルアルコール（アルドリッチ社製）、Ｊーポパール（日本酢ビ・ポパール社製）が挙げられる。分子量のグレードは種々存在するが、重量平均分子量が３万から３０万のものを選択することが好ましい。

[0056] ー架橋剤ー

上記水溶性高分子化合物の架橋構造は、熱架橋、紫外線架橋、電子線架橋、放射線架橋、光架橋等、従来公知の手法により形成することができる。好ましくは光架橋又は熱架橋であり、最も好ましくは熱架橋である。

本実施形態における水溶性高分子化合物層の形成には、水溶性高分子化合物とともに架橋剤を含む組成物を用いることが好ましい。高分子化合物層の形成に用いられる高分子化合物層形成用塗布液組成物を以下、単に「塗布液組成物」又は「組成物」と称することがある。

架橋剤としては、上記単一又は複数の架橋可能基を有する水溶性高分子と反応し、熱架橋又は光架橋し得る官能基を２以上有する架橋剤を含むものが選択され、形成された架橋構造は、前記（Ｂ）群より選択される耐加水分解性の架橋構造となることを要する。このような観点から、本実施形態に使用しうる架橋剤としては、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、有機金属系架橋剤などが挙げられる。好ましくは多価アルデヒド、有機金属系架橋剤、及びエポキシ架橋剤であり、有機金属系架橋剤、及びエポキシ架橋剤がより好ましく、最も好ましいのは、アルデヒド基を２以上有するグルタルアルデヒドやホルムアルデヒドなどの多価アルデヒドである。

[0057] エポキシ架橋剤として好ましい化合物は、エポキシ基を２以上有する化合物であり、エポキシ基を４以上有する化合物も好ましい。エポキシ架橋剤は市販品としても入手可能であり、例えば、共栄社化学株式会社製、エポライト１００ＭＦ（トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル）、ナガセ

ケムテックス社製EX-411、EX-313、EX-614B、EX-810、EX-811、EX-821、EX-830、日油株式会社製エピオールE400などが挙げられる。

また、エポキシ架橋剤に類似する化合物として、環状エーテルを有するオキセタン化合物もまた好ましく使用される。オキセタン化合物としては、官能基を2以上有する多価グリシジルエーテルが好ましく、市販品としては、例えばナガセケムテックス社製EX-411、EX-313、EX-614B、EX-810、EX-811、EX-821、EX-830、などが挙げられる。

[0058] 以下、本実施形態において架橋構造の形成に用いられる他の架橋剤について説明する。

多価グリシジルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0059] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピル、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソビトール等が挙げられる。

[0060] 多価イソシアネートとしては、例えば、2，4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。また、上記多価アジリジンとしては、例えば、2，2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス〔3-(1-アシリジニル)プロピオネート〕、1，6-ヘキサメチレ

ンジエチレンウレア、ジフェニルメタンービス-4, 4' -N, N' -ジェチレンウレア等が挙げられる。

[0061] ハロエポキシ化合物としては、例えば、エピクロルヒドリン、 α -メチルクロルヒドリン等が挙げられる。

多価アルデヒドとしては、例えば、グルタルアルデヒド、グリオキサール等が挙げられる。

多価アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン等が挙げられる。

有機金属系架橋剤としては、有機チタン架橋剤、有機ジルコニア架橋剤等が挙げられる。

[0062] 上記架橋剤のうち、水溶性高分子化合物として、例えば、重量平均分子量が13万以上の高分子量体ポリビニルアルコールを用いる場合には、この水溶性高分子化合物と反応性が良好で、加水分解耐性も優れている架橋構造が形成可能である点からエポキシ化合物やグルタルアルデヒドが特に好ましい。

また、例えば、重量平均分子量が1万以上のポリアリルアミンを用いる場合には、この水溶性高分子化合物と反応性が良好で、加水分解耐性も優れている架橋構造が形成可能である点から、エポキシ化合物、グルタルアルデヒド、及び有機金属架橋剤が特に好ましい。

水溶性高分子化合物として、ポリエチレンジアミン又はポリアリルアミンを用いる場合、架橋剤としてはエポキシ化合物が特に好ましい。

[0063] 水溶性高分子化合物層形成用塗布液組成物が架橋剤を含有する場合の含有量は、上記水溶性高分子化合物が有する架橋可能基量100質量部に対して0.001質量部から80質量部が好ましく、更に好ましくは0.01質量部から60質量部が好ましく、もっとも好ましくは0.1質量部～50質量部である。含有量が上記範囲であることで、架橋構造の形成性が良好であり、且つ、形成されたゲル膜の形状維持性に優れる。

また、水溶性高分子化合物の有する架橋可能基に着目すれば、架橋構造は、水溶性高分子化合物が有する架橋可能基 100 mol に対し、架橋剤 0.001 mol ~ 80 mol を反応させて形成された架橋構造であることが好ましい。

[0064] ーキャリアー

キャリアーは、酸性ガス（例えば炭酸ガス）と親和性を有し、かつ、塩基性を示す各種の水溶性の無機物質であり、本実施形態においては、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、及びアルカリ金属水酸化物から選択される。ここで、アルカリ金属としては、セシウム、ルビジウム、カリウム、リチウム、及びナトリウムから選ばれたアルカリ金属元素が好ましく用いられる。

[0065] アルカリ金属炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、及び炭酸セシウムなどが挙げられる。

アルカリ金属重炭酸塩としては、例えば、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、及び炭酸水素セシウムなどが挙げられる。

アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、及び水酸化セシウムなどが挙げられる。

これらの中でも、酸性ガスとの親和性がよいという観点から、カリウム、ルビジウム、又はセシウムをアルカリ金属元素として含む化合物が好ましい。カリウム、ルビジウム、及びセシウムをアルカリ金属元素として含む化合物も好ましい。

[0066] ここで、本実施形態では、炭酸ガス分離膜として、吸湿性の促進輸送膜 52A を用いているため、製造時に吸湿した水分で促進輸送膜 52A がゲル状となり促進輸送膜 52A が製造時に膜同士や他の部材にくっつくという現象（ブロッキング）が生じ易い。このブロッキングが起こると、促進輸送膜 52A を剥がす際に促進輸送膜 52A がそのくっつきにより欠陥を生じてしま

い、結果としてガス漏れが生じ得る。したがって、本実施形態では、ブロッキング抑止を図る方が好ましい。

[0067] そこで、本実施形態では、キャリアは、アルカリ金属炭酸塩を２種以上含むことが好ましい。２種以上のキャリアとすることで、膜中の同種のキャリアを距離的に離すことでブロッキングの不均一さを生み出してブロッキング抑止を図ることができるからである。

さらに、キャリアは、潮解性を有する第１アルカリ金属炭酸塩と、当該第１アルカリ金属炭酸塩よりも潮解性が低く比重が小さい第２アルカリ金属炭酸塩とを含むことがより好ましい。具体的に、第１アルカリ金属炭酸塩として炭酸セシウムが挙げられ、第２アルカリ金属炭酸塩として炭酸カリウムが挙げられる。

キャリアが第１アルカリ金属炭酸塩と第２アルカリ金属炭酸塩を含むことで、比重が小さい第２アルカリ金属炭酸塩が促進輸送膜５２Ａの膜面側に配置され、比重が大きい第１アルカリ金属炭酸塩が促進輸送膜５２Ａの膜内側に配置される。そして、膜面側に配置される第２アルカリ金属炭酸塩は第１アルカリ金属炭酸塩よりも潮解性が低いため、膜面側に第１アルカリ金属炭酸塩が配置される場合に比べて、膜面がべたつかず、ブロッキングを抑止することができる。また、膜内側には潮解性の高い第１アルカリ金属炭酸塩が配置されるので、単に第２アルカリ金属炭酸塩が膜全体に配置される場合に比べて、ブロッキングを抑止するとともに、炭酸ガスの分離効率を高めることができる。

なお、第２アルカリ金属炭酸塩はブロッキング抑止のため膜面側にのみあればよいので、第２アルカリ金属炭酸塩は第１アルカリ金属炭酸塩よりも少量含まれていることが好ましい。これにより、潮解性の高い第１アルカリ金属炭酸塩は膜全体において相対的に量が多くなり、炭酸ガスの分離効率をより高めることができる。

[0068] 水溶性高分子化合物層におけるキャリアの合計の含有量は、水溶性高分子化合物１質量部に対して０．１質量部～５質量部であることが好ましく、さ

らに0.2質量部～4質量部であることがより好ましく、さらに0.3質量部～3質量部であることが特に好ましい。含有量が上記範囲であることで、十分なキャリア能が得られ、且つ、ゲル膜中において、キャリアが過剰に含まれる際に懸念されるキャリアの塩析が抑制される。

[0069] —その他の成分—

促進輸送膜52Aの形成に使用される組成物には、水溶性高分子化合物、架橋剤、二酸化炭素キャリアに加え、種々の添加剤を併用してもよい。また溶媒としての水についても、製造時に乾燥され少量残留している水を含有してもよい。

[0070] —反応促進添加剤—

また、促進輸送膜52Aの形成に使用される組成物に添加される添加剤として、酸性ガスとキャリアとの反応を促進する目的で、反応促進添加剤である窒素含有化合物や硫黄酸化物を用いることが好ましい。

[0071] 窒素含有化合物としては、例えば、グリシン、アラニン、セリン、プロリン、ヒスチジン、タウリン、ジアミノプロピオン酸などのアミノ酸類、ピリジン、ヒスチジン、ピペラジン、イミダゾール、トリアジンなどのヘテロ化合物類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミンなどのアルカノールアミン類や、クリプタンド〔2.1〕、クリプタンド〔2.2〕などの環状ポリエーテルアミン類、クリプタンド〔2.2.1〕、クリプタンド〔2.2.2〕などの双環式ポリエーテルアミン類やポリフィリン、フタロシアニン、エチレンジアミン四酢酸などを用いることができる。

硫黄化合物としては、例えば、シスチン、システインなどのアミノ酸類、ポリチオフェン、ドデシルチオールなどを用いることができる。

[0072] —酸化防止剤—

上記促進輸送膜52Aの形成に使用される塗布液組成物には、本実施形態の効果を損なわない限り、酸化防止剤を含有してもよい。酸化防止剤を添加

することで湿熱耐性をさらに向上させるという利点を有する。

酸化防止剤は市販品を用いてもよく、好適な酸化防止剤としては、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）、イルガノックス1010、イルガノックス1035FF、イルガノックス565などが挙げられる。

[0073] ー特定化合物及びポリマー粒子ー

また添加剤として、促進輸送膜52Aの形成に使用される組成物には、（1）疎水部として炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基と親水部である親水性基とを有する化合物、（2）シロキサン構造を有する化合物、（3）平均粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ でかつ比重が $0.5\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ のポリマー粒子の3つからなる群より選択された一種又は二種以上を含有してもよい。

これらの一種又は二種以上を含有する促進輸送膜52Aを形成する場合に、促進輸送膜52Aに特定化合物及び／又はポリマー粒子を単に存在させるのではなく、本実施形態においては、一見成膜しているかのように膜面近傍に偏在させるようにする。このとき、二酸化炭素が透過可能なように偏在させる。このようにすることで、酸性ガス分離性を良好に維持しながら、連続製膜する際のブロッキングの発生が効果的に抑えられる。ひいては、膜剥がれの発生抑止による生産性を向上させることができる。これは、特にロールツーロールで連続製膜する場合に特に有効である。

[0074] （特定化合物）

促進輸送膜52Aは、後述のポリマー粒子を含まずに又は含むと共に、炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基と親水性基とを有する化合物、及びシロキサン構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物（特定化合物）を一種又は二種以上含有している。

[0075] 特定化合物の含有量としては、促進輸送膜52Aの組成物の総質量に対して、 $0.0001\sim 1$ 質量%が好ましく、 $0.0003\sim 0.8$ 質量%がより好ましく、 $0.001\sim 0.1$ 質量%が更に好ましい。特定化合物の含有量が 0.0001 質量%以上であると、ブロッキングの発生抑止の効果によ

り優れる。また、特定化合物の含有量が1質量%以下であると、二酸化炭素等の酸性ガスの分離性が良好に保たれる。

[0076] 炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基と親水性基とを有する化合物は、塗布により塗膜形成した際の膜表面に該表面を覆うように偏在しやすく、ブロッキングの発生抑止に効果がある。具体的には、アルキル基、フッ化アルキル基を有する界面活性剤は、これを含有する促進輸送膜52Aを形成する工程において、疎水性の高いアルキル基又はフルオロアルキル基に起因して化合物が膜面に配向し、その膜面の表面エネルギーを低下させることでブロッキングを効果的に防止する。そのため、化合物がより疎水性の高い、つまり炭素鎖の長いアルキル基又はフルオロアルキル基を有していることが好ましい。

[0077] この化合物としては、疎水部と親水部とを有し、該疎水部として炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基を含むものを用いることができる。具体的な例として、炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基を疎水部に有する界面活性剤が挙げられる。

[0078] 炭素数が3～20のアルキル基としては、例えば、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、エイコシルなどの基が挙げられる。中でも、膜表面に偏在させやすい点で、長鎖アルキル基を有していることが好ましく、具体的には、炭素数5～20のアルキル基がより好ましく、更に好ましくは炭素数6～20のアルキル基である。中でも、アルキル基として、特にヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、エイコシルを有している場合が好ましい。

[0079] 炭素数が3～20のフッ化アルキル基としては、例えば、フルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシルなどの基が挙げられる。中でも、膜表面に偏在させやすい点で、長炭素鎖を持つフルオロアルキル基を有していることが好ましく、具体的には、炭素数4～20のフッ化アルキル基が好ましく、より好ましく

は炭素数5～20のフッ化アルキル基であり、更に好ましくは炭素数6～20のフッ化アルキル基である。中でも、フッ化アルキル基として、特にパーフルオロヘキシル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシルを有していることが好ましい。

[0080] 上記のアルキル基及びフッ化アルキル基のうち、ブロッキング抑止と優れた酸性ガス分離性との両立を高い水準で達成する観点から、フッ化アルキル基よりもフッ素原子を有しないアルキル基の方が好ましい。

[0081] 親水性基としては、水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、アルキレンオキシ基、アミノ基、4級アミノ基などが挙げられる。

[0082] 炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基を有する界面活性剤の例としては、下記の化合物を挙げることができる。

[0083] [界面活性剤]

ー 1. 陰イオン系界面活性剤ー

(カルボン酸型)

- ・ オクタン酸ナトリウム ($C_7H_{15}COONa$)
- ・ デカン酸ナトリウム ($C_9H_{19}COONa$)
- ・ ラウリン酸ナトリウム ($C_{11}H_{23}COONa$)
- ・ ミリスチン酸ナトリウム ($C_{13}H_{27}COONa$)
- ・ パルミチン酸ナトリウム ($C_{15}H_{31}COONa$)
- ・ ステアリン酸ナトリウム ($C_{17}H_{35}COONa$, w:Sodium stearate)
- ・ P F O A ($C_7F_{15}COOH$)
- ・ ペルフルオロノナン酸 ($C_8F_{17}COOH$, w:Perfluorononanoic acid)
- ・ Nーラウロイルサルコシンナトリウム ($C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$, w:Sodium lauroyl sarcosinate)
- ・ ココイルグルタミン酸ナトリウム ($HOOCCCH_2CH_2CH(NHCOR)COONa$ [R: 炭素数1～17のアルキル])
- ・ アルファスルホ脂肪酸メチルエステル塩 ($CH_3(CH_2)_nCH(SO_3Na)COOCH_3$ [n=1～19])

(スルホン酸型)

- ・ 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム ($C_6H_{13}SO_3Na$)
- ・ 1-オクタンスルホン酸ナトリウム ($C_8H_{17}SO_3Na$)
- ・ 1-デカンスルホン酸ナトリウム ($C_{10}H_{21}SO_3Na$)
- ・ 1-ドデカンスルホン酸ナトリウム ($C_{12}H_{25}SO_3Na$)
- ・ ペルフルオロブタンスルホン酸 ($C_4F_9SO_3H$, w: Perfluorobutanesulfonic acid)

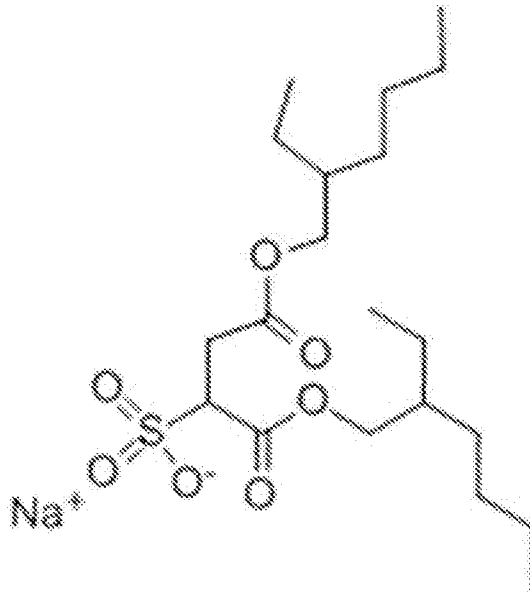
d)

- ・ 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム ($RC_6H_4SO_3Na$ [R: 炭素数3~20のアルキル])

- ・ トルエンスルホン酸ナトリウム ($CH_3C_6H_4SO_3Na$)
- ・ クメンスルホン酸ナトリウム ($C_3H_7C_6H_4SO_3Na$)
- ・ オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム ($C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$)
- ・ ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS; $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$)
- ・ ナフタレンスルホン酸ナトリウム ($C_{10}H_7SO_3Na$)
- ・ ナフタレンジスルホン酸二ナトリウム ($C_{10}H_6(SO_3Na)_2$)
- ・ ナフタレントリスルホン酸三ナトリウム ($C_{10}H_5(SO_3Na)_3$)
- ・ ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム ($C_4H_9C_{10}H_6SO_3Na$)
- ・ ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム (下記化合物; ラピゾールA-90、日油社製)

[0084]

[化1]



ラピゾールA-90

[0085] (硫酸エステル型)

- ・ラウリル硫酸ナトリウム ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)
- ・ミリスチル硫酸ナトリウム ($C_{14}H_{29}OSO_3Na$)
- ・ラウレス硫酸ナトリウム ($C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_nOSO_3Na$, w:Sodium laureth sulfate)
- ・ポリオキシエチレンアルキルフェノールスルホン酸ナトリウム ($C_8H_{17}C_6H_4O[C(H_2CH_2O)_3]SO_3Na$)
- ・ラウリル硫酸アンモニウム ($C_{12}H_{25}OSO_3NH_4$, w:Ammonium lauryl sulfate)

(リン酸エステル型)

- ・ラウリルリン酸 ($C_{12}H_{25}OP(O)(OH)_2$)
- ・ラウリルリン酸ナトリウム ($C_{12}H_{25}OP(O)(OH)ONa$)
- ・ラウリルリン酸カリウム ($C_{12}H_{25}OP(O)(OH)OK$)

[0086] - 2. 陽イオン系界面活性剤 -

(第4級アンモニウム塩型)

- ・塩化ドデシルジメチルベンジルアンモニウム ($C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5Cl$)
- ・塩化オクチルトリメチルアンモニウム ($C_8H_{17}N^+(CH_3)_3Cl$)

- ・塩化デシルトリメチルアンモニウム ($C_{10}H_{21}N^+(CH_3)_3Cl$)
- ・塩化ドデシルトリメチルアンモニウム ($C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Cl$)
- ・塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム ($C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Cl$)
- ・塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC) ($C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl$)
- ・塩化ステアリルトリメチルアンモニウム ($C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3Cl$)
- ・臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) ($C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br$)
- ・塩化ベンジルトリメチルアンモニウム ($C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3Cl$)
- ・塩化ベンジルトリエチルアンモニウム ($C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3Cl$)
- ・塩化ベンザルコニウム ($C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_2RCl$ [R: 炭素数8~17のアルキル])
- ・臭化ベンザルコニウム ($C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_2RBr$ [R: 炭素数8~17のアルキル])
- ・塩化ベンゼトニウム ($C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2O)_2C_6H_4C_8H_{17}Cl$)
- ・塩化ジアルキルジメチルアンモニウム ($RN^+R(CH_3)_2Cl$ [R: 炭素数3~20のアルキル])
- ・塩化ジデシルジメチルアンモニウム ($C_{10}H_{21}N^+C_{10}H_{21}(CH_3)_2Cl$)
- ・塩化ジステアリルジメチルアンモニウム ($C_{18}H_{37}N^+C_{18}H_{37}(CH_3)_2Cl$, w: Dimethyl dioctadecylammonium chloride)
- (アルキルアミン塩型)
- ・モノメチルアミン塩酸塩 ($CH_3NH_2 \cdot HCl$)
- ・ジメチルアミン塩酸塩 ($(CH_3)_2NH \cdot HCl$)
- ・トリメチルアミン塩酸塩 ($(CH_3)_3N \cdot HCl$)
- (ピリジン環を有する物質)
- ・塩化ブチルピリジニウム ($C_5H_5N^+C_4H_9Cl$)
- ・塩化ドデシルピリジニウム ($C_5H_5N^+C_{12}H_{25}Cl$)
- ・塩化セチルピリジニウム ($C_5H_5N^+C_{16}H_{33}Cl$)

[0087] — 3. 非イオン系界面活性剤 —

(エステル型)

- ・ラウリン酸グリセリン ($C_{11}H_{23}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$, w: Glyceryl laurate)
- ・モノステアリン酸グリセリン ($C_{17}H_{35}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$)

- ・ソルビタン脂肪酸エステル ($\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{O}$ [R : 炭素数3~20のアルキル])
- ・ショ糖脂肪酸エステル ($\text{RCOOC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$ [R : 炭素数3~20のアルキル])
(エーテル型)
- ・ポリオキシエチレンアルキルエーテル ($\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ [R : 炭素数3~20のアルキル])
- ・ペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$, w: Pentaethylene glycol monododecyl ether)
- ・オクタエチレングリコールモノドデシルエーテル ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$, w: Octaethylene glycol monododecyl ether)
- ・ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ [R : 炭素数3~20のアルキル])
- ・ノノキシノール ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, w: Nonoxynols)
- ・ノノキシノールー9 ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$, w: Nonoxynol-9)
- ・ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_l(\text{OC}_3\text{H}_6)_m(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$)
(エステルエーテル型)
- ・ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル
- ・ポリオキシエチレンヘキシタン脂肪酸エステル
- ・ソルビタン脂肪酸エステルポリエチレングリコール
(アルカノールアミド型)
- ・ラウリン酸ジエタノールアミド ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$)
- ・オレイン酸ジエタノールアミド ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$)
- ・ステアリン酸ジエタノールアミド ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$)
- ・コカミドDEA ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, w: Cocamide DEA)
(アルキルグリコシド)
- ・オクチルグルコシド ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$)
- ・デシルグルコシド ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$, w: Decyl glucoside)

- ・ラウリルグルコシド ($C_{12}H_{25}C_6H_{11}O_6$, w:Lauryl glucoside)
(高級アルコール)
- ・セタノール ($C_{16}H_{33}OH$, w:Cetyl alcohol)
- ・ステアリルアルコール ($C_{18}H_{37}OH$, w:Stearyl alcohol)
- ・オレイルアルコール ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8OH$, w:Oleyl alcohol)

[0088] - 4. 両性界面活性剤 -

(アルキルベタイン型)

- ・ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン ($C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$)
- ・ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン ($C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$)
- ・ドデシルアミノメチルジメチルスルホプロピルベタイン ($C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$)
- ・オクタデシルアミノメチルジメチルスルホプロピルベタイン ($C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$)

(脂肪酸アミドプロピルベタイン型)

- ・コカミドプロピルベタイン ($C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$, w:Cocamidopropyl betaine)
- ・コカミドプロピルヒドロキシスルタイン ($C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CHOHCH_2SO_3^-$)

(アルキルイミダゾール型)

- ・2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン ($RC_3H_4N_2(C_2H_4OH)CH_2COO^-$ [R: 炭素数3~20のアルキル])

(アミノ酸型)

- ・ラウロイルグルタミン酸ナトリウム ($C_{11}H_{23}CON(C_2H_4COOH)HCHCOONa$)
- ・ラウロイルグルタミン酸カリウム ($C_{11}H_{23}CON(C_2H_4COOH)HCHCOOK$)
- ・ラウロイルメチル-β-アラニン ($C_{11}H_{23}CONH(C_2H_4COOCH_3)$)

(アミノオキシド型)

- ・ラウリルジメチルアミン-N-オキシド ($C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2O^-$)
- ・オレイルジメチルアミン-N-オキシド ($C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2O^-$)

[0089] 炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基を有する界面活性剤の分子量としては、60～2000の範囲が好ましく、80～1500の範囲がより好ましい。分子量が60以上であると、膜面として均一にブロッキング抑制できる点で有利である。分子量が2000以下であることで、ブロッキングを抑制しつつ、酸性ガス分離性をも確保することができる。

[0090] 「炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基を有する界面活性剤」を含有する促進輸送膜52Aを形成する場合、該界面活性剤の含有量としては、促進輸送膜52Aの全固形分に対して、0.01質量%～10質量%であることが好ましく、更には0.01～3質量%であることが好ましい。「炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基を有する界面活性剤」の含有量が0.01質量%以上であることで、ブロッキングの発生抑止の効果により優れる。また、該界面活性剤の含有量が10質量%以下であると、二酸化炭素ガス44の分離性が良好に保たれる。

[0091] [シロキサン構造を有する化合物]

シロキサン構造を有する化合物は、促進輸送膜52Aを塗布により塗膜形成した際の膜表面に該表面を覆うように偏在しやすく、ブロッキングの発生抑止に効果がある。シロキサン構造とは、「 $-Si-O-Si-$ 」で示されるシロキサン骨格を部分構造として有していれば、特に制限はない。

[0092] シロキサン構造を有する化合物としては、促進輸送膜52Aを塗布により塗膜形成したときの表面偏析性を高める観点から、側鎖にシロキサン構造を有する構造単位を含む化合物が好ましい。

[0093] 分子内にシロキサン構造を導入する際に有用なシロキサン化合物は、上市されている市販品より入手することができ、例えば、信越化学工業社製のX-22-173DX、X-22-173BXなどの片末端反応性シリコーンが挙げられる。

また、このような化合物は、反応性末端を有するシロキサンとカチオン重

合性基を持つ化合物を反応させることで合成することができる。例えば、チッソ社製のサイラプレーンシリーズFM-0411, 同FM-0421, 同FM-0425等の片末端水酸基を持つ化合物とエピクロロヒドリンとから合成することや、特開平11-80315号公報に記載の方法にて合成することができる。

[0094] シロキサン構造を有する化合物を含む促進輸送膜52Aを形成する場合、シロキサン構造を有する化合物の含有量としては、促進輸送膜52Aの全固形分に対して、0.01質量%~10質量%であることが好ましく、更には0.01~3質量%であることが好ましい。シロキサン構造を有する化合物の含有量が0.01質量%以上であることで、ブロッキングの発生抑止の効果により優れる。また、特定化合物の含有量が10質量%以下であると、二酸化炭素等の酸性ガスの分離性が良好に保たれる。

[0095] (ポリマー粒子)

ポリマー粒子としては、例えば、ポリオレフィン（例：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなど）、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、熱可塑性エラストマー、シリコーンなどの粒子が好適に挙げられる。中でも、均一にブロッキング抑止できる点で、ポリオレフィンの粒子が好ましい。

[0096] ポリマー粒子の平均粒子径は、0.01 μ m~1000 μ mの範囲とすることが好ましい。ポリマー粒子の粒子径が0.01 μ m以上であると、粒子が密に詰まりすぎないために、塗膜形成したときの膜表面に占める面積を分離性能を下げずに確保することができる。また、ポリマー粒子の平均粒子径が1000 μ m以下であると、塗膜形成したときの膜表面にポリマーが多く存在し過ぎず、二酸化炭素透過性が低下しないとともに、ポリマー粒子が脱落しにくい。中でも、ポリマー粒子の平均粒子径としては、0.02 μ m~750 μ mの範囲がより好ましく、更に好ましくは0.03 μ m~500 μ mの範囲であり、特に好ましくは0.1 μ m~50 μ mの範囲である。

ポリマー粒子の粒子径は、大塚電子社製のFPAR1000を用いて測定

される値である。

[0097] ポリマー粒子の比重は、 $0.5 \text{ g/cm}^3 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ の範囲とすることが好ましい。ポリマー粒子の比重が 0.5 g/cm^3 以上であると、膜表面を閉塞しにくく、二酸化炭素の透過性が損なわれにくい。また、ポリマー粒子の比重が 1.3 g/cm^3 以下であると、塗布液中に沈降しにくくなり、塗膜形成したときの膜表面にポリマーが存在しやすくなることで、ブロッキング抑止効果が良好になる。中でも、ポリマー粒子の比重としては、 $0.52 \text{ g/cm}^3 \sim 1.28 \text{ g/cm}^3$ の範囲がより好ましく、更に好ましくは $0.55 \text{ g/cm}^3 \sim 1.27 \text{ g/cm}^3$ の範囲である。

[0098] ポリマー粒子は、例えば、水性媒体中にポリマーが液体状態で分散された乳化物（エマルション）、及び水性媒体中にポリマーが固体状態で分散された分散物（サスペンション）の形態で使用する事ができる。

[0099] ポリマー粒子は、上市されている市販品を用いてもよく、例えば、三井化学工業社製のケミパールw-308、同w-400、同w-100、同wp-100、同A-100などを使用することができる。

[0100] 促進輸送膜52Aがポリマー粒子を含有する場合、促進輸送膜52A中における総含有量は、促進輸送膜52Aの表面におけるポリマー粒子の占有面積が $0.1\% \sim 60\%$ となる量が好ましい。ポリマー粒子による占有面積が 0.1% 以上であることで、ブロッキングの発生抑止の効果により優れる。また、ポリマー粒子による占有面積が 60% 以下であると、ブロッキングが抑止しつつも、酸性ガス分離性を良好に保つことができる。ポリマー粒子の占有面積としては、 $0.5\% \sim 30\%$ であるのがより好ましく、 $1\% \sim 10\%$ であるのが更に好ましい。

占有面積は、走査型電子顕微鏡（JSM6610、JEOL社製）を用い、単位面積あたりの粒子被覆率を画像解析することにより求められる。

[0101] ポリマー粒子を用いて促進輸送膜52Aを塗布形成する場合、ポリマー粒子は比重が低いため、ポリマー粒子を含有する塗布液を用いて促進輸送膜52Aを形成し乾燥する過程において、塗膜表面にポリマー粒子が偏在する。

これにより、表面のみに付与するといった特段の処理を行なわなくとも、ポリマー粒子が表面に偏在してブロッキングを防止する。

また、促進輸送膜 5 2 A は、ポリマー粒子や上記の特定化合物を含有する第 1 の塗布液と、ポリマー粒子や特定化合物を含有しない第 2 の塗布液とをそれぞれ調製し、多孔質支持体 5 2 B 上に第 2 の塗布液、第 1 の塗布液の重層順になるように重層塗布することによって、ポリマー粒子や特定化合物を膜面に偏在させてなる層として形成することができる。

これらの化合物やポリマー粒子は、いずれも水溶性高分子化合物層を構成する他の成分と相溶しないために、水溶性高分子化合物層が本来有する分離能を損なうことはない。

[0102] (多孔質支持体)

促進輸送膜 5 2 A と共に二酸化炭素ガス分離部材 5 2 を構成する多孔質支持体 5 2 B は、供給ガス流路用部材 5 0 と同様のものを用いることができる。

[0103] (透過ガス流路用部材)

二酸化炭素ガス分離部材 5 2 と共に積層体 1 6 を構成する透過ガス流路用部材 5 4 は、キャリアと反応して二酸化炭素ガス分離部材 5 2 を透過した二酸化炭素ガス 4 4 を貫通孔 3 2 A に向かって案内する部材である。透過ガス流路用部材 5 4 は、スペーサーとしての機能を有し、また透過した二酸化炭素ガス 4 4 を透過ガス流路用部材 5 4 よりも内側に流す機能を有し、さらに後述する接着剤 5 6 を浸透させる機能を有するように、透過ガス流路用部材 5 4 は、供給ガス流路用部材 5 0 と同様に、ネット状の部材が好ましい。透過ガス流路用部材 5 4 の材質は、供給ガス流路用部材 5 0 と同様のものを用いることができる。

[0104] 透過ガス流路用部材 5 4 の幅方向両端部は接着剤 5 8 で封止されている一方で、透過ガス流路用部材 5 4 の巻き終わり端部 5 4 A はスweepガス 3 0 が導入されるように開放されている。なお、接着剤 5 8 の材料は、接着剤 5 6 と同様のものを用いることができる。

[0105] ＜分離モジュールの製造方法＞

次に、本発明の実施形態に係る分離システム 11 の製造方法について説明する。図 4 A～図 4 M は、図 1 に示す分離システム 11 の製造工程図である。

[0106] 本発明の実施形態に係る分離システム 11 の製造方法では、まず、図 4 A に示すように、カプトンテープ又は接着剤等の固定部材 60 で、長尺状の透過ガス流路用部材 54 の先端部（巻き始め端部）を中心管 32 の外周面に固定する。

[0107] 次に、図 4 B に示すように、促進輸送膜 52 A を内側に二つ折りした長尺状の二酸化炭素ガス分離部材 52 に長尺状の供給ガス流路用部材 50 を挟み込む。なお、二酸化炭素ガス分離部材 52 を二つ折りする際は、二酸化炭素ガス分離部材 52 を二分割してもよいが、図 4 B に示すように、ずらして折ってもよい。

[0108] また、二酸化炭素ガス分離部材 52 を二つ折りする際、供給ガス流路用部材 50 の巻き終わり端部を接着剤 56 で封止し、且つ、供給ガス流路用部材 50 と二酸化炭素ガス分離部材 52 を接着させる。

[0109] また、二酸化炭素ガス分離部材 52 をずらして二つ折りする場合、二つ折りした中で長い方の二酸化炭素ガス分離部材 52 は、供給ガス流路用部材 50 の巻き終わり端部よりも延伸しており、延伸先の端部（二酸化炭素ガス分離部材 52 の巻き終わり端部）の内側表面にも接着剤 62 を塗布する。なお、二酸化炭素ガス分離部材 52 を二分割して二つ折りする場合接着剤 62 は不要である。

[0110] 次に、図 4 C に示すように、二つ折りした二酸化炭素ガス分離部材 52 の中で短い方の二酸化炭素ガス分離部材 52 の外側表面における幅方向両端部に接着剤 58 を塗布する。

[0111] 次に、図 4 D に示すように、中心管 32 に固定した透過ガス流路用部材 54 の長手方向中央部表面に、接着剤 58 及び 62 を介して、供給ガス流路用部材 50 を挟んだ二酸化炭素ガス分離部材 52 を貼り付ける。ここで、接着

剤 5 8 は透過ガス流路用部材 5 4 の内部にまで浸透し、後述する図 4 E に示す接着剤 5 8 の浸透も合わせて透過ガス流路用部材 5 4 の幅方向両端部を封止する。一方で、接着剤 6 2 は、透過ガス流路用部材 5 4 には浸透せず、供給ガス流路用部材 5 0 側にスリーブガス 3 0 が浸入するのを防ぐために二酸化炭素ガス分離部材 5 2 と透過ガス流路用部材 5 4 を接着するに留まっている。これにより供給ガス流路用部材 5 0、二酸化炭素ガス分離部材 5 2、透過ガス流路用部材 5 4 を含む積層体 2 6 が形成される。

[0112] 次に、図 4 E に示すように、透過ガス流路用部材 5 4 に貼り付けた二酸化炭素ガス分離部材 5 2 の表面（貼り付け面とは逆の面）に対して、幅方向両端部に接着剤 5 8 を塗布する。

[0113] 次に、透過ガス流路用部材 5 4 で貫通孔 3 2 A を覆うように、中心管 3 2 に積層体 2 6 を図中矢印 C 方向に多重に巻き付ける。

[0114] 次に、図 4 F に示すように、積層体 2 6 から延伸する透過ガス流路用部材 5 4 にテンションをかける。そして、積層体 2 6 周辺の透過ガス流路用部材 5 4 にホットメルト 7 0 を塗布する。

[0115] 次に、図 4 G に示すように、積層体 2 6 から延伸する透過ガス流路用部材 5 4 をさらに積層体 2 6 に巻いて、ホットメルト 7 0 を介して固定し、ホットメルト 7 0 より先に延伸する透過ガス流路用部材 5 4 をカットする。なお、ホットメルト 7 0 を塗布する際、透過ガス流路用部材 5 4 の巻き終わり端部 5 4 C 全体が封止されないように量及び面積を調整する。また、巻き終わり端部 5 4 C 全体が封止されないように、透過ガス流路用部材 5 4 の幅方向両端部にホットメルト 7 0 を塗布することが好ましい。また、巻き終わり端部 5 4 C 全体が封止されないように、ホットメルト 7 0 の塗布面積は小さいほど好ましい。

[0116] 次に、図 4 H に示すように、中心管 3 2 に巻き付けた積層体 2 6 の最外周に被覆部材 4 0 としてのカプトンテープ 4 0 A を巻き付ける。なお、この際、積層体 2 6 及びカプトンテープ 4 0 A の幅方向の長さが長い場合には、その幅方向両端部をカットするようにしてもよい。この場合、透過ガス流路用

部材 5 4 の幅方向両端部に浸透させる接着剤 5 8 もカットを考慮して、当該幅方向両端部の内側寄りに塗布するようにする。

[0117] 次に、図 4 I に示すように、カプトンテープ 4 0 A にスイープガス 3 0 の導入口 4 0 C を形成する。この際、透過ガス流路用部材 5 4 の巻き終わり端部 5 4 A が露出するように導入口 4 0 C を形成する。

[0118] 次に、図 4 J に示すように、テレスコープ防止板 4 2 を積層体 2 6 及びカプトンテープ 4 0 A の両側端部に取り付ける。

[0119] 次に、図 4 K に示すように、導入口 4 0 C の少なくとも一部が露出するようにカプトンテープ 4 0 A における管軸方向 A の中央部を挟んで、カプトンテープ 4 0 A における管軸方向 A の外周面両端部をカバー 4 0 B で覆う。

[0120] 以上の工程を経ることにより、本発明の実施形態に係る分離モジュール 1 4 が得られる。

[0121] 次に、図 4 L に示すように、分離モジュール 1 4 におけるテレスコープ防止板 4 2 の外周面に O リング 1 5 を嵌め込む。

[0122] 最後に、図 4 M に示すように、O リング 1 5 を介して分離モジュール 1 4 を圧力容器 1 2 の収納部 1 6 の内周面に嵌め込んで収納部 1 6 内に収納する。

[0123] 以上の工程を経ることにより、本発明の実施形態に係る分離システム 1 1 が得られる。

[0124] <作用>

次に、本発明の実施形態の参考例に係る作用について説明する。

[0125] 図 7 は、本発明の実施形態の参考例に係る分離モジュールにおいて、積層体 2 6 を正面に広げた状態を示す模式図である。

[0126] 参考例に係る分離モジュール 1 0 0 は、中心管 3 2 の外周面に積層体 2 6 が巻きつけられている。積層体 2 6 中の透過ガス流路用部材 1 0 2 は、実施形態に係る透過ガス流路用部材 5 4 と異なり、幅方向両端部 1 0 2 A だけでなく巻き終わり端部 1 0 2 B も接着剤 1 0 4 で封止されている。また、中心管 3 2 の中央内部には、当該中央内部を遮断する仕切部材 1 0 6 が設けられている。

- [0127] このような構成の分離モジュール 100 では、一端部側から積層体 26 に二酸化炭素ガス 44 を含む原料ガス 28（又は残余のガス 46）が供給される。原料ガス 28 が供給されると、促進輸送膜 52A の構成により、原料ガス 28 を二酸化炭素ガス 44 と残余のガス 46 に分離して二酸化炭素ガス 44 は透過ガス流路用部材 102 及び貫通孔 32A を通って中心管 32 から、残余のガス 46 は他端部側の積層体 26 から別々に排出する。
- [0128] この際、スweepガス 30 が、中心管 32 の一端部側から供給され、仕切部材 106 に当り、貫通孔 32A を通って、透過ガス流路用部材 102 内に流入する。流入したスweepガス 30 は、透過ガス流路用部材 102 内に流れる二酸化炭素ガス 44 をスweepしながら、二酸化炭素ガス 44 とともに仕切部材 106 を越えて、再び貫通孔 32A を通って、中心管 32 の他端部側から排出される。
- [0129] しかしながら、透過ガス流路用部材内の、例えば幅方向両端部 102A の接着剤 104 による封止部分と巻き終わり端部 102B の接着剤 104 による封止部分との交差する近傍等の箇所にスweepガス 30 が行き渡らないため、同箇所で二酸化炭素ガス 44 の滞留が起こり、二酸化炭素ガス 44 の分離効率を十分に高めることができない。
- [0130] そこで、本発明の実施形態に係る作用について図 1、図 2、図 3 及び図 5 を用いて説明する。
- [0131] 図 5 は、本発明の実施形態に係る分離モジュール 14 において、積層体 26 を正面に広げた状態を示す模式図である。
- [0132] まず、図 1 に示すように、分離システム 11 では、原料ガス供給口 18 から原料ガス 28 が圧力容器 12 の収納部 16 内に供給される。収納部 16 内に供給された原料ガス 28 は、分離モジュール 14 の積層体 26 の一方の側端部 26A に供給される。また、スweepガス供給口 20 からスweepガス 30 が圧力容器 12 の収納部 16 内に、原料ガス 28 の供給方向とは略直角方向で供給される。収納部 16 内に供給されたスweepガス 30 は、分離モジュール 14 の被覆部材 40 に形成された導入口 40C に供給される。

[0133] ここで、分離モジュール 14 の積層体 26 は、図 2 に示すように、被覆部材 40 によって覆われており、また被覆部材 40 の導入口 40C も外部からスweepガス 30 が導入される。このため、そのスweepガス 30 のガス圧により、積層体 26 の一方の側端部 26A から供給ガス流路用部材 50 に供給された原料ガス 28 は、図 3 に示すように、原則途中で外側に流れ出すことなく、供給ガス流路用部材 50 を通過して収納部 16 へ排出され、原料ガス排出口 22 から圧力容器 12 の外部へ排出される。この供給ガス流路用部材 50 を通過する原料ガス 28 中の二酸化炭素ガス 44 は、二酸化炭素ガス分離部材 52 の促進輸送膜 52A を透過して分離され、透過ガス流路用部材 54 及び貫通孔 32A を介して中心管 32 に集積され、中心管 32 の排出口 32B を介してスweepガス排出口 24 から圧力容器 12 の外部へ排出される。

[0134] そして、透過ガス流路用部材 54 を二酸化炭素ガス 44 が流れる際、被覆部材 40（カプトンテープ 40A）の導入口 40C から開放された透過ガス流路用部材 54 の巻き終わり端部 54A を介して透過ガス流路用部材 54 の内部へスweepガス 30 が導入され中心管 32 に向かうため、図 5 に示すように、スweepガス 30 が二酸化炭素ガス 44 をスweepしながら透過ガス流路用部材 54 の内部に行き渡る。これにより、透過ガス流路用部材 54 の内部での二酸化炭素ガス 44 の滞留を抑制して、二酸化炭素ガス 44 の分離効率を高くすることができる。

[0135] また、図 3 に示すように、本発明の実施形態に係る分離モジュール 14 によれば、透過ガス流路用部材 54 の幅方向両端部は封止されているため、この幅方向両端部からスweepガス 30 や二酸化炭素ガス 44 が流出することがなく、透過ガス流路用部材 54 の内部をまんべんなく流れる。

[0136] また、図 3 に示すように、本発明の実施形態に係る分離モジュール 14 によれば、スweepガス 30 が被覆部材 40 の導入口 40C を介して開放された透過ガス流路用部材 54 の巻き終わり端部 54A から導入されても、供給ガス流路用部材 50 の巻き終わり端部は接着剤 56 で封止されているため供

給ガス流路用部材 50 の内部にはスweepガス 30 が導入されない。したがって、スweepガス 30 によって、供給ガス流路用部材 50 に供給される原料ガス 28 が乱されてしまうことを回避できる。

[0137] また、図 2 に示すように、本発明の実施形態に係る分離モジュール 14 によれば、導入口 40C からは、透過ガス流路用部材 54 の巻き終わり端部 54A が露出しているため、スweepガス 30 が被覆部材 40 の内部を通ることなく巻き終わり端部 54A へ導入され易い。

[0138] また、図 1 に示すように、本発明の実施形態に係る分離システム 11 によれば、原料ガス供給口 18 は収納部 16 の一方の側端部 16A に設けられ、スweepガス供給口 20 は収納部 16 の外周部 16B に設けられているため、原料ガス 28 とスweepガス 30 の供給方向が略直角となるので、スweepガス 30 が透過ガス流路用部材 54 内に流れる二酸化炭素ガス 44 をスweepし易くなる。

[0139] また、図 1 に示すように、本発明の実施形態に係る分離システム群 10 によれば、各圧力容器 12 のスweepガス供給口 20 のうち、一のスweepガス供給口 20 はスweepガス供給源 36 に繋がれ、残りのスweepガス供給口 20 は他の圧力容器 12 のスweepガス排出口 24 に繋がれている。このため、各圧力容器 12 のスweepガス供給口 20 に個別のスweepガス供給源 36 を繋げる場合に比べて、スweepガス供給源 36 を削減することができる。

[0140] <変形例>

なお、本発明を複数の実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内にて他の種々の実施形態が可能であることは当業者にとって明らかである。また、上述の実施形態や下記の変形例は、適宜、組み合わせて実施可能である。

[0141] 例えば、分離部材として促進輸送膜 52A を用いる場合を説明したが、他の分離部材を用いてもよい。他の分離膜としては、例えば、溶解拡散型の膜やクヌーセン拡散型の膜、分子ふるい型の膜、表面拡散型の膜などが挙げら

れる。

[0142] また、分離部材が分離する原料ガス 28 のガス成分も二酸化炭素 44 に限られず、水素等の他の気体であってもよい。

[0143] また、分離モジュール 14 では、原料ガス 28 の供給方向と中心管 32 からのスweepガス 30 及び二酸化炭素ガス 44 の排出方向が逆である場合を説明したが、供給方向と排出方向が同じであってもよい。

また、本実施形態のように、スweepガス 30 が導入口 40C から導入される場合、二酸化炭素ガス分離部材 52 の表裏の全圧をかなり近くできるので、積層体 16 からのリークが抑制され、供給ガス流路用部材 50 や透過ガス流路用部材 54 の流れ方向を取り替えることができる。

[0144] また、分離モジュール 14 では、導入口 40C から透過ガス流路用部材 54 の巻き終わり端部 54A が露出している場合を説明したが、露出していなくてもよい。この場合であっても、スweepガス 30 は導入口 40C から被覆部材 40（カプトンテープ 40A）の内部を通して、導入口 40C に流れ込む。

[0145] また、供給ガス流路用部材 50 の巻き終わり端部は接着剤 56 で封止されている場合を説明したが、開放されていてもよい。ただし、供給ガス流路用部材 50 に供給される原料ガス 28 を乱さないという観点から、供給ガス流路用部材 50 の巻き終わり端部は封止した方が好ましい。なお、封止の仕方は、接着剤を浸透させる方法に限定されず、両面テープを貼り付ける方法等であってもよい。

[0146] また、カプトンテープ 40A を覆うカバー 40B は、導入口 40C が露出するようにカプトンテープ 40A における管軸方向 A の中央部を挟んで、カプトンテープ 40A における管軸方向 A の外周面両端部を覆っている場合を説明した。しかしながら、カバー 40B の構成は上記に限定されない。例えば、カバー 40B の代わりに図 6 に示すようなカバー 40D を用いてもよい。このカバー 40D は、原則カプトンテープ 40A の全域を覆い、導入口 40C を含む一部のカプトンテープ 40A が露出するように、導入口 40E が

形成されている。

- [0147] また、被覆部材40は二層構造である場合を説明したが、一層であっても三層以上であってもよい。

実施例

- [0148] 以下、本発明について実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定して解釈されるものではない。

- [0149] <分離モジュール1>

クラストマーAP-20（クラレ社製）：2.4重量%、25%グルタルアルデヒド水溶液（Wako社製）：0.01重量%を含む水溶液に、1M塩酸をpH1になるまで添加し、架橋後、キャリアとしての40%炭酸セシウム（稀産金属社製）水溶液を炭酸セシウム濃度が6重量%になるように、添加した。さらに、1%ラピゾールA-90（日油社製）が0.003重量%になるように添加し、昇温後、別に調液しておいた寒天水溶液を加え、塗布組成物とした。

- [0150] この塗布組成物を、PTFE/PP不織布（GE社製）を多孔質支持体として、塗布・乾燥させることで、促進輸送膜と多孔質支持体からなる二酸化炭素ガス分離部材を作製した。

- [0151] 次に、作製した二酸化炭素ガス分離部材を、促進輸送膜を内側にして二つ折りした。二つ折りした谷部にカプトンテープをはり、供給ガス流路用部材の端部が膜谷部の面状を傷つけないように補強した。そして、二つ折りした二酸化炭素ガス分離部材に、供給ガス流路用部材として厚み0.5mmのポリプロピレン製ネットを挟み込んだ。なお、このポリプロピレン製ネットの巻き終わり端部は接着剤で封止されている。

この二酸化炭素ガス分離部材裏面の幅方向両端部に接着剤（（スリーボン社製）TB2088E）を塗り、トリコット編みのエポキシ含浸ポリエステル製透過ガス流路部材を重ね、これら積層体を中心管の周りに多重に巻き付けた。なお、この透過ガス流路部材の幅方向両端部は接着剤で封止されている。さらに、積層体にカプトンテープを巻き付け、このカプトンテープに

積層体の一部が露出するようにスweepガスの導入口を設けた。次に、テレスコープ防止板を積層体及びカプトンテープの両側端部に取り付けた。そして、導入口の少なくとも一部が露出するようにカプトンテープにおける管軸方向の中央部を挟んで、カプトンテープにおける管軸方向の外周面両端部をカバーで覆った。

これにより、分離モジュール1（図2参照）を作製した。かかる分離モジュール1の膜面積は0.05 m²であった。

[0152] 作製した分離モジュール1を、原料ガス供給口に対して垂直方向にスweepガス供給口がある、圧力容器に収納して、分離システム1を得た。

[0153] <分離モジュール2>

ポリプロピレン製ネットの巻き終わり端部を接着剤で封止しない以外は、分離モジュール1と同様に、分離モジュール2を作製した。作製した分離モジュール2を、原料ガス供給口に対して垂直方向にスweepガス供給口がある、圧力容器に収納して、分離システム2を得た。

[0154] <分離モジュール3>

中心管に仕切部材を設け、透過ガス流路部材の幅方向両端部を接着剤で封止するだけでなく、透過ガス流路部材の巻き終わり端部も接着剤で封止して、分離モジュール3（図7参照）を作製した。作製した分離モジュール3を、原料ガス供給口に対してスweepガス供給口が平行にある、圧力容器に収納して、分離システム3を得た。

[0155] <ガス分離評価>

作製した各分離システム1～3を用いて、原料ガスとスweepガスを流し、ガス分離評価を行った結果を実施例と比較例に分けて表1に示す。なお、ガス分離評価は、透過してきた二酸化炭素ガスをガスクロマトグラフで分析し、CO₂透過速度（P（CO₂））とCO₂/H₂分離係数（ α ）を算出した。

[0156] ここで、ガス条件は全例とも同一で下記に示す条件である。

[0157] ーガス条件ー

原料ガス供給口で供給する原料ガスは、 $H_2 : CO_2 : H_2O = 4 : 5 : 5$ の原料ガス（流量 2.2 L/min ）とし、温度 130°C 、全圧 301.3 kPa で供給する。スweepガス供給口から供給するスweepガスは、表 1 に示す条件とする。

[0158] [表1]

	使用モジュール	スweepガス種	スweepガス流量	$P(CO_2)$	α
			[L/min]	[mol/m ² · s · kPa]	
実施例 1	モジュール 1	Ar	0.9	3.42×10^{-5}	145
実施例 2	モジュール 1	$H_2O : Ar = 1 : 1$	1.5	5.68×10^{-5}	189
実施例 3	モジュール 1	$H_2O : Ar = 9 : 1$	1.5	6.21×10^{-5}	192
実施例 4	モジュール 1	H_2O	0.9	7.34×10^{-5}	223
実施例 5	モジュール 2	Ar	0.9	1.27×10^{-5}	102
比較例 1	モジュール 3	Ar	0.9	2.23×10^{-5}	66
比較例 2	モジュール 3	H_2O	0.9	1.19×10^{-5}	23

[0159] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 5 に係る分離システムは、比較例 1 及び比較例 2 に係る分離システムよりも、 CO_2 透過速度（ $P(CO_2)$ ）と CO_2/H_2 分離係数（ α ）が飛躍的に向上していることが分かる。

[0160] また、実施例 1 ～ 4 に係る分離システムは、実施例 5 に係る分離システムに比べ、 CO_2 透過速度（ $P(CO_2)$ ）と CO_2/H_2 分離係数（ α ）が向上していることが分かる。

符号の説明

- [0161] 10 分離システム群
 11 分離システム
 12 圧力容器
 14 分離モジュール
 16 積層体
 18 原料ガス供給口（ガスの供給口）
 20 スweepガス供給口（スweepガスの供給口）
 22 原料ガス排出口（ガスの排出口）
 24 スweepガス排出口（スweepガスの排出口）

- 2 6 積層体
- 2 8 原料ガス（ガス）
- 3 0 スイープガス
- 3 2 中心管（管体）
- 3 2 A 貫通孔
- 3 4 原料ガス供給源
- 3 6 スイープガス供給源
- 3 8 A 促進輸送膜
- 4 0 C 導入口
- 4 0 被覆部材
- 4 4 二酸化炭素ガス（ガス成分）
- 5 0 供給ガス流路用部材
- 5 2 二酸化炭素ガス分離部材（分離部材）
- 5 2 A 促進輸送膜
- 5 2 B 多孔質支持体
- 5 4 透過ガス流路用部材

[0162] 2012年9月28日に出願された日本国特許出願2012-218422の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。本発明の例示的实施形態についての以上の記載は例示および説明の目的でされたものであり、網羅的であることあるいは発明を開示されている形態そのものに限定することを意図するものではない。明らかなことではあるが、多くの改変あるいは変更が当業者には自明である。上記実施形態は発明の原理及び実用的応用を最もうまく説明し、想定される特定の用途に適するような種々の実施形態や種々の改変と共に他の当業者が発明を理解できるようにするために選択され、記載された。本発明の範囲は以下の請求項およびその均等物によって規

定されることが意図されている。

請求の範囲

- [請求項1] 外周面に貫通孔が形成された管体と、
ガスが供給される供給ガス流路用部材と、前記供給ガス流路用部材を通過する前記ガス中のガス成分を透過して分離させる分離部材と、前記分離部材を透過した前記ガス成分が前記貫通孔に向かって流れる透過ガス流路用部材と、を積層し、前記貫通孔を覆うように前記管体に多重に巻き付けられた積層体と、
前記積層体を覆って外部への前記ガスの通過を遮断すると共に、外部から前記透過ガス流路用部材の開放された巻き終わり端部へのスweepガスの導入口が形成された被覆部材と、
を有する分離モジュール。
- [請求項2] 前記透過ガス流路用部材の幅方向両端部は封止され、
前記供給ガス流路用部材の幅方向両端部は前記ガスの導入口となり、前記供給ガス流路用部材の巻き終わり端部は封止されている、
請求項1に記載の分離モジュール。
- [請求項3] 前記透過ガス流路用部材の幅方向両端部は封止され、
前記供給ガス流路用部材の幅方向両端部は前記ガスの導入口となり、前記供給ガス流路用部材の巻き終わり端部は封止されていない、
請求項1に記載の分離モジュール。
- [請求項4] 前記スweepガスの導入口からは、前記透過ガス流路用部材の巻き終わり端部が露出している、
請求項1～請求項3の何れか1項に記載の分離モジュール。
- [請求項5] 前記スweepガスの導入口からは、前記透過ガス流路用部材の巻き終わり端部が露出していない、
請求項1～請求項3の何れか1項に記載の分離モジュール。
- [請求項6] 前記分離部材は、
前記供給ガス流路用部材を通過する前記ガス中のガス成分である酸性ガスと反応するキャリア及び前記キャリアを担持する水溶性高分子

化合物を含有し、前記供給ガス流路用部材側に設けられた促進輸送膜と、

前記透過ガス流路用部材側に設けられ、前記促進輸送膜を支持する多孔質支持体と、

を有する、

請求項1～請求項5の何れか1項に記載の分離モジュール。

[請求項7]

前記促進輸送膜は、前記キャリアと前記水溶性高分子化合物の他、炭素数3～20のアルキル基又は炭素数3～20のフッ化アルキル基と親水性基とを有する化合物及びシロキサン構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物、並びに平均粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ でかつ比重が $0.5\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ のポリマ一粒子から選ばれる少なくとも一種を含む、

請求項6に記載の分離モジュール。

[請求項8]

前記キャリアは、アルカリ金属塩である、

請求項6又は請求項7に記載の分離モジュール。

[請求項9]

前記アルカリ金属塩が、セシウム、ルビジウム、カリウム、リチウム、及びナトリウムからなる群から選択されるアルカリ金属元素を含む化合物である、請求項8に記載の分離モジュール。

[請求項10]

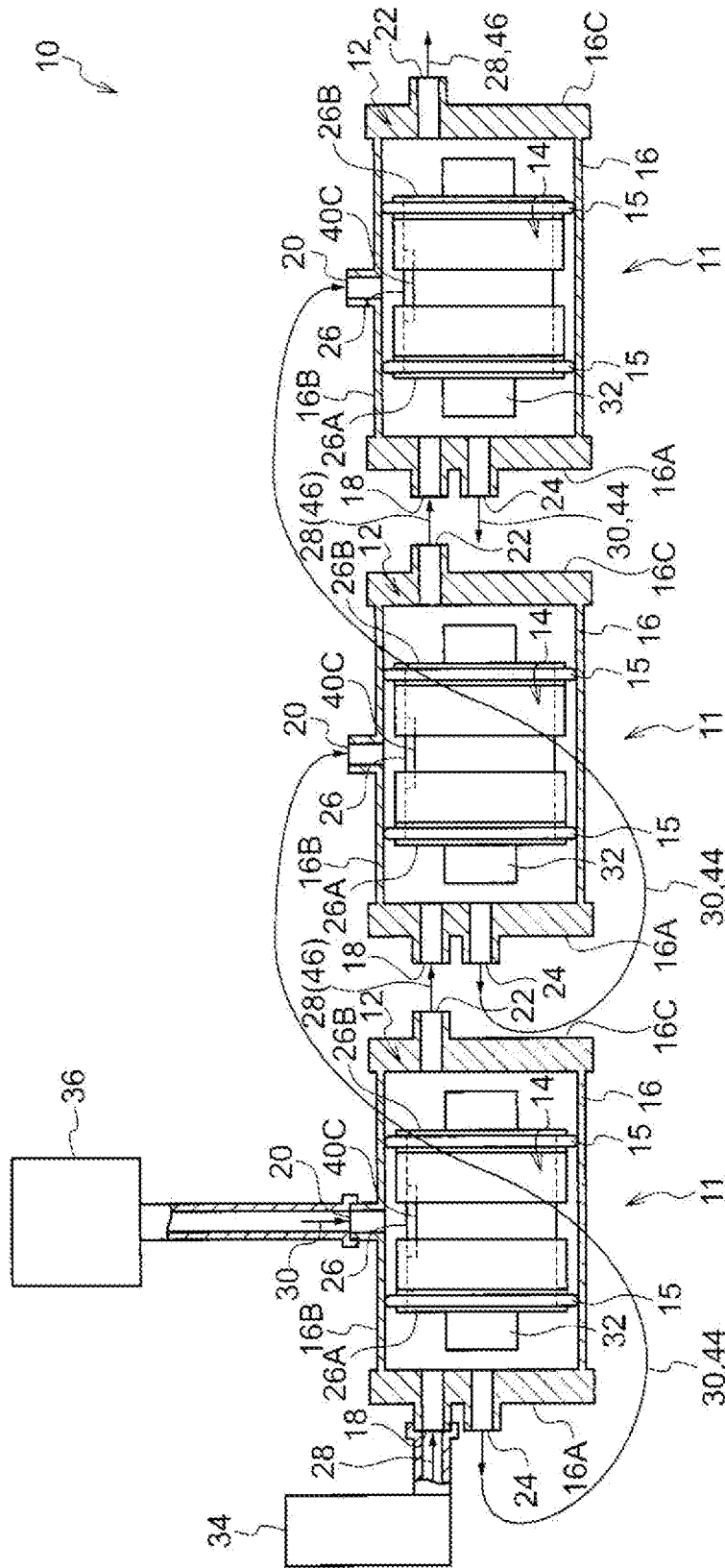
前記水溶性高分子化合物が、下記(A)群より選ばれた単一又は複数の架橋可能基により形成された、下記(B)群より選ばれた耐加水分解性結合を含む架橋構造を有する水溶性高分子化合物である、請求項6～請求項9の何れか1項に記載の分離モジュール。

(A) 群： $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 、エポキシ基

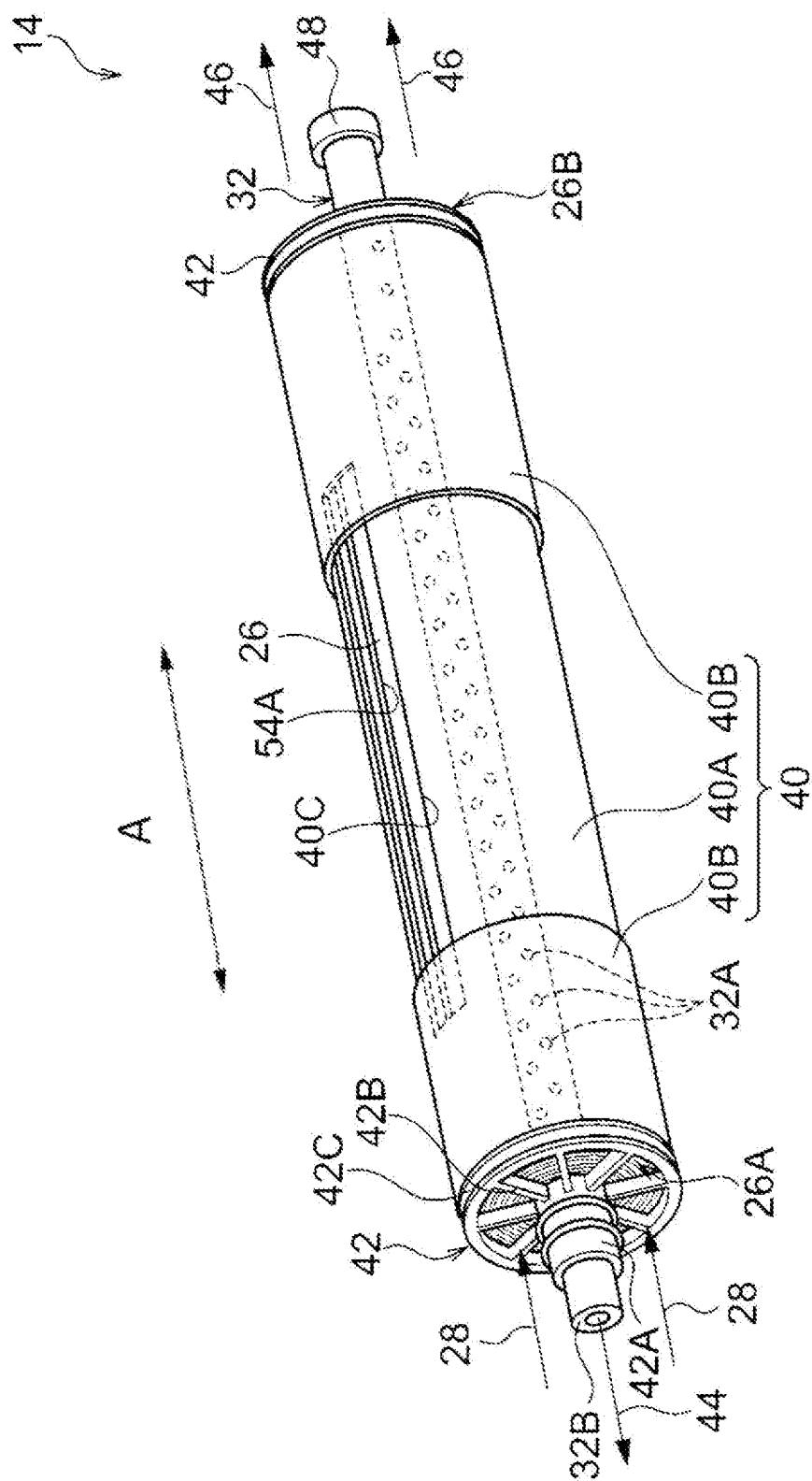
(B) 群：エーテル結合、アセタール結合、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-$ 、 $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$ (Mは、Ti又はZrを表す)、 $-\text{NH}-\text{M}-\text{O}-$ (Mは、Ti又はZrを表す)、ウレタン結合、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ 、アミド結合

- [請求項11] 前記水溶性高分子化合物が、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共重合体である、請求項6～請求項10の何れか1項に記載の分離モジュール。
- [請求項12] 請求項1～請求項11の何れか1項に記載の分離モジュールと、
前記分離モジュールを収納する筒状の収納部と、前記収納部の側端部に設けられ前記積層体の一方の側端部と対向する前記ガスの供給口と、前記収納部の外周部に設けられ前記導入口と対向する前記スweepガスの供給口と、前記収納部の側端部に設けられ前記管体から流れ出す前記ガス成分及び前記スweepガスの排出口と、前記収納部の側端部に設けられ前記積層体の他方の側端部と対向する前記ガスの排出口と、を含む容器と、
を有する分離システム。
- [請求項13] 請求項12に記載の分離システムを直列に配置し、
各容器のスweepガスの供給口のうち、一の供給口はスweepガス供給源に繋がれ、残りの供給口は他の容器のスweepガスを排出する排出口に繋がれている、
分離システム群。

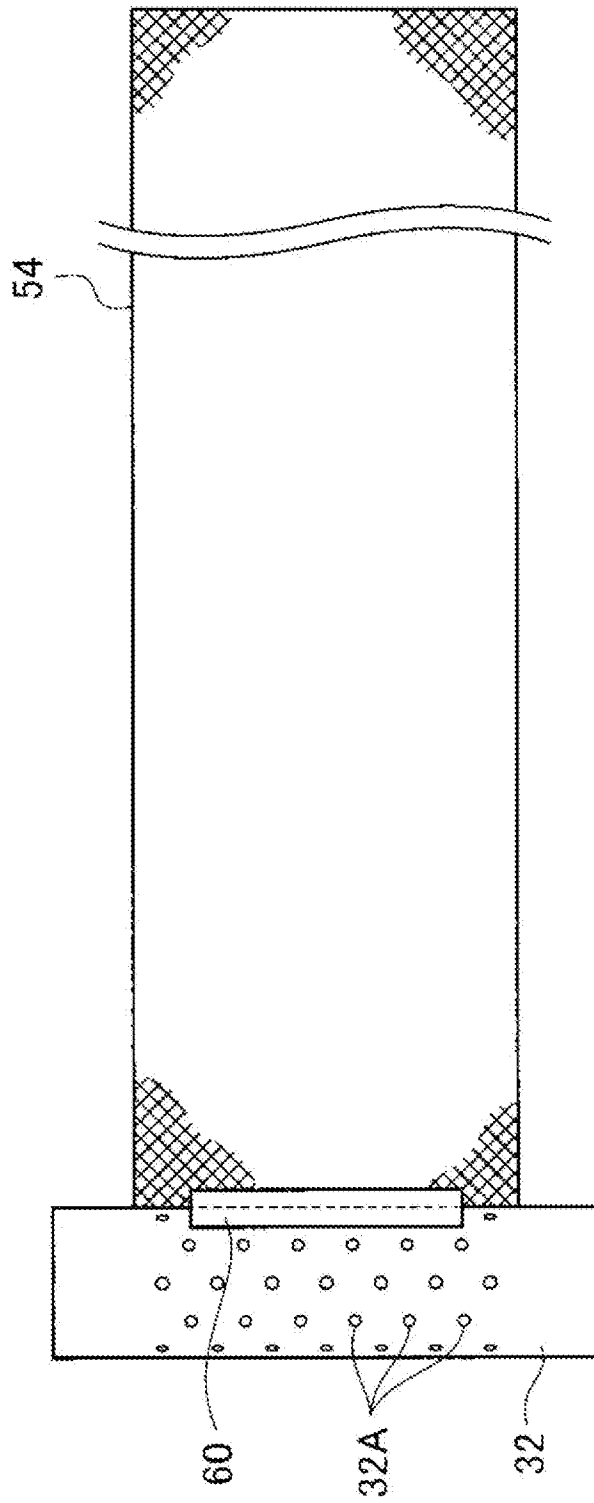
[図1]



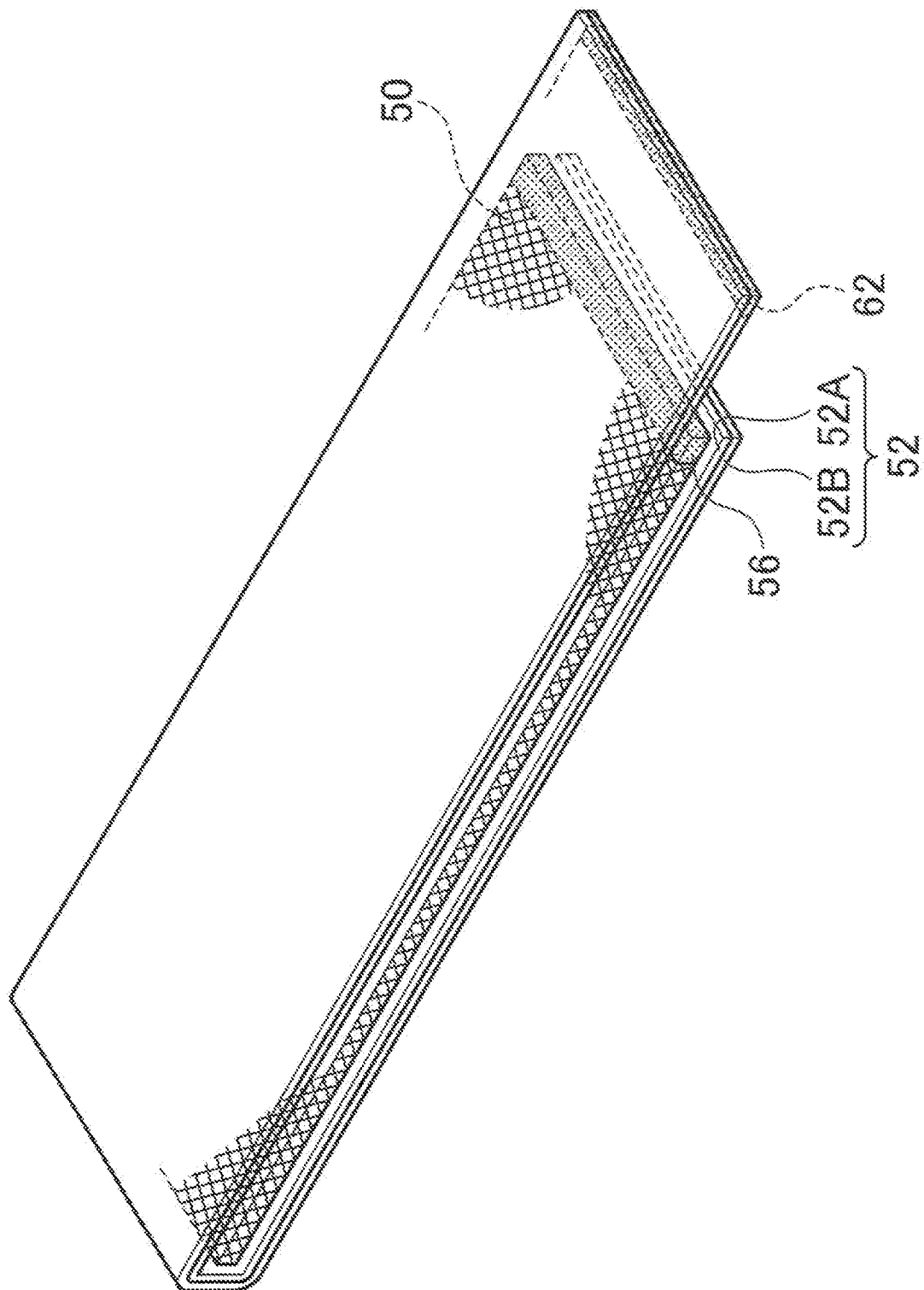
[図2]



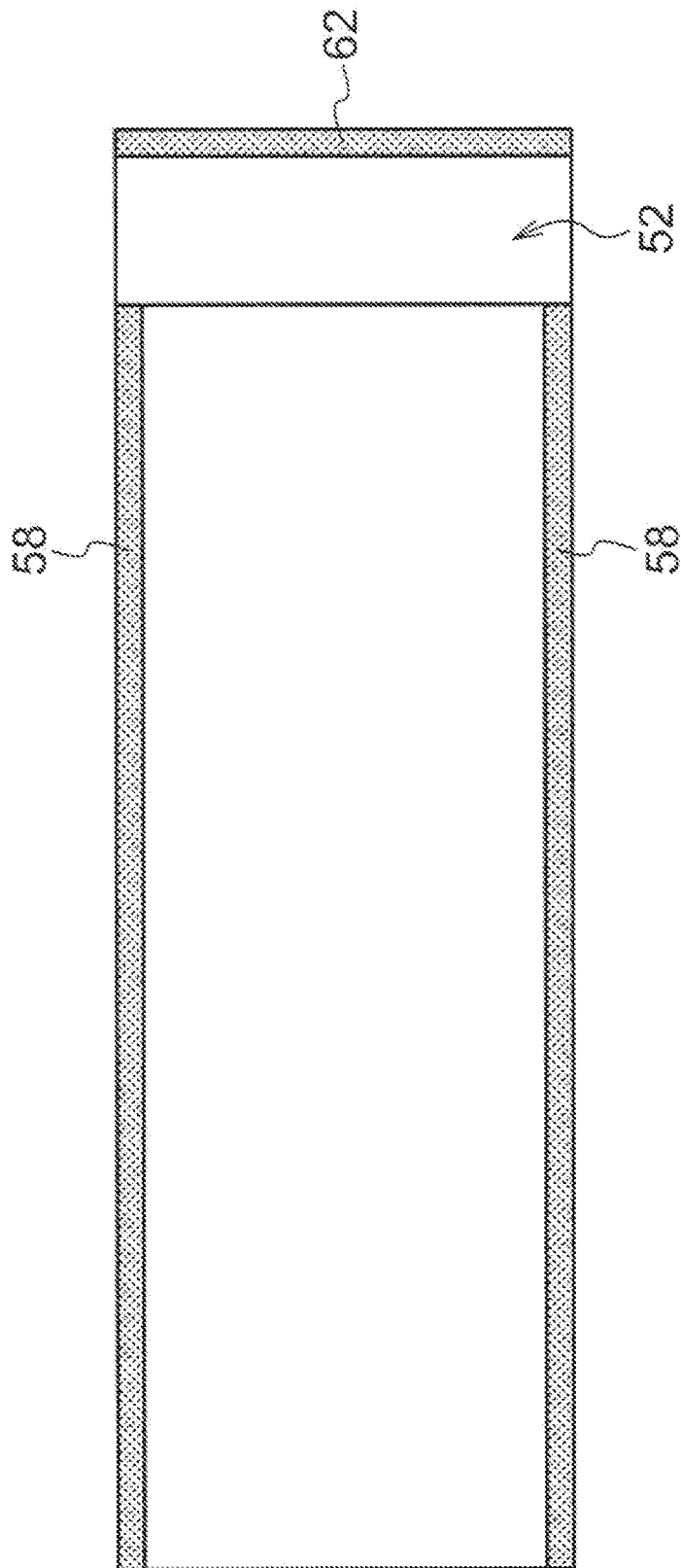
[図4A]



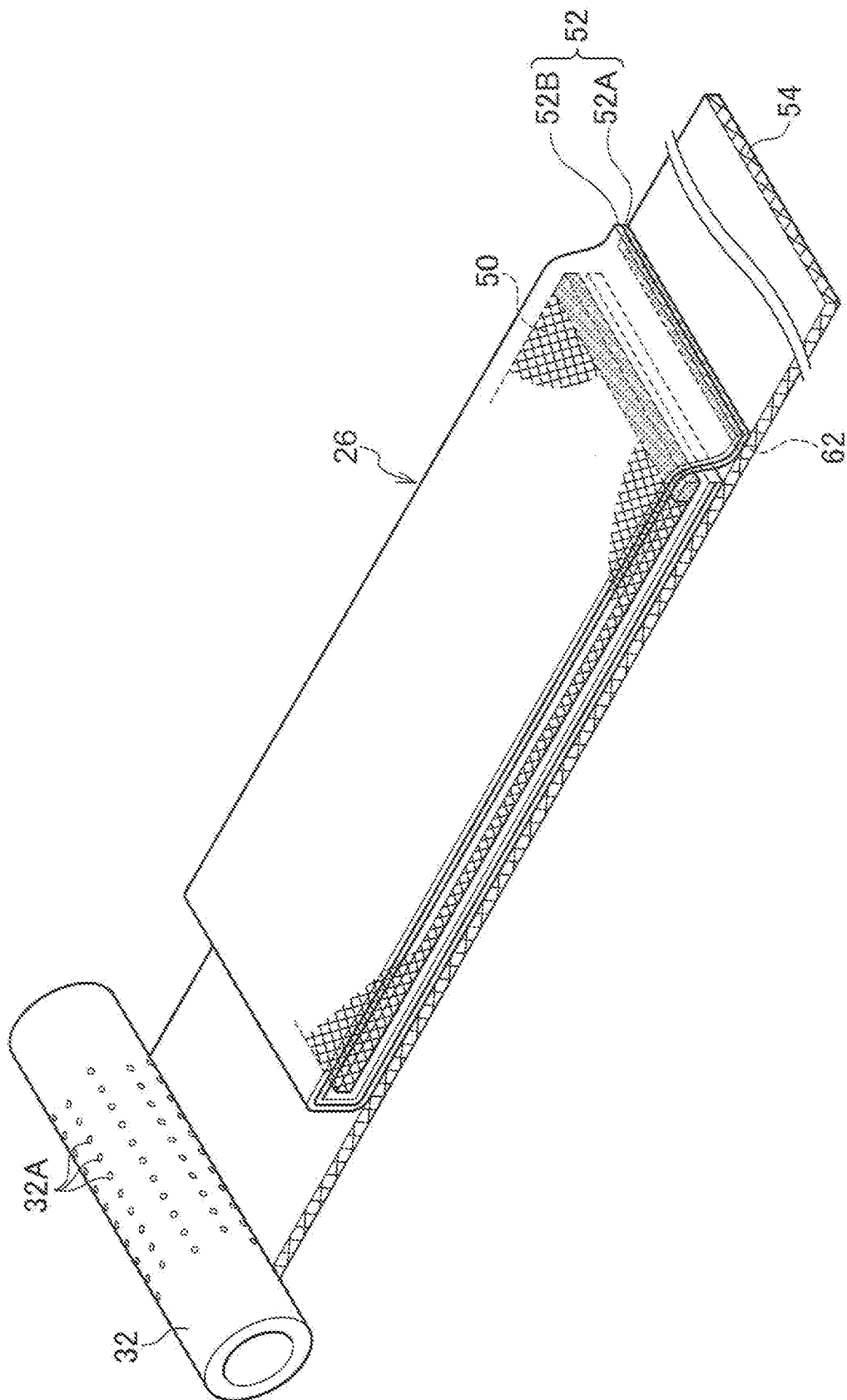
[図4B]



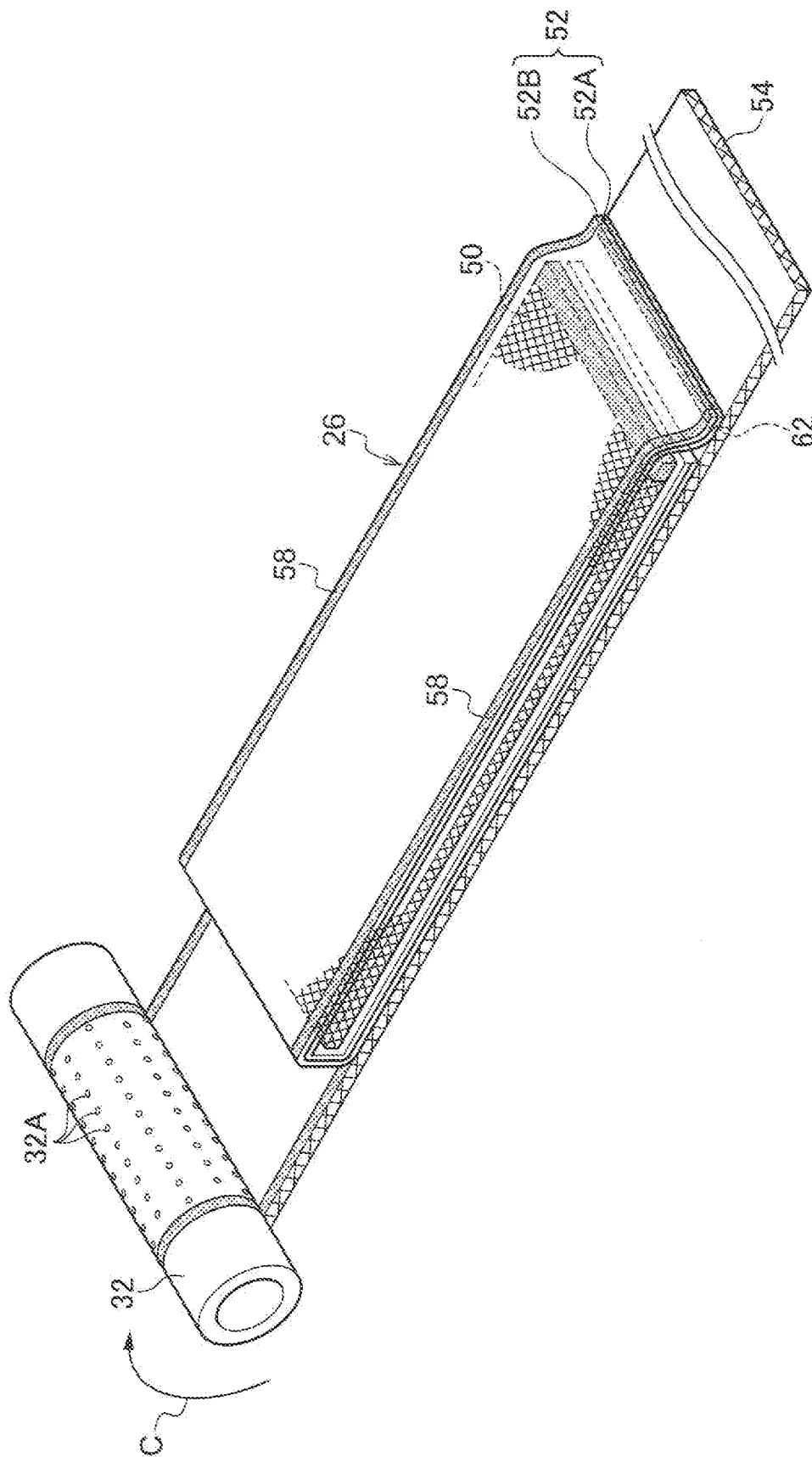
[図4C]



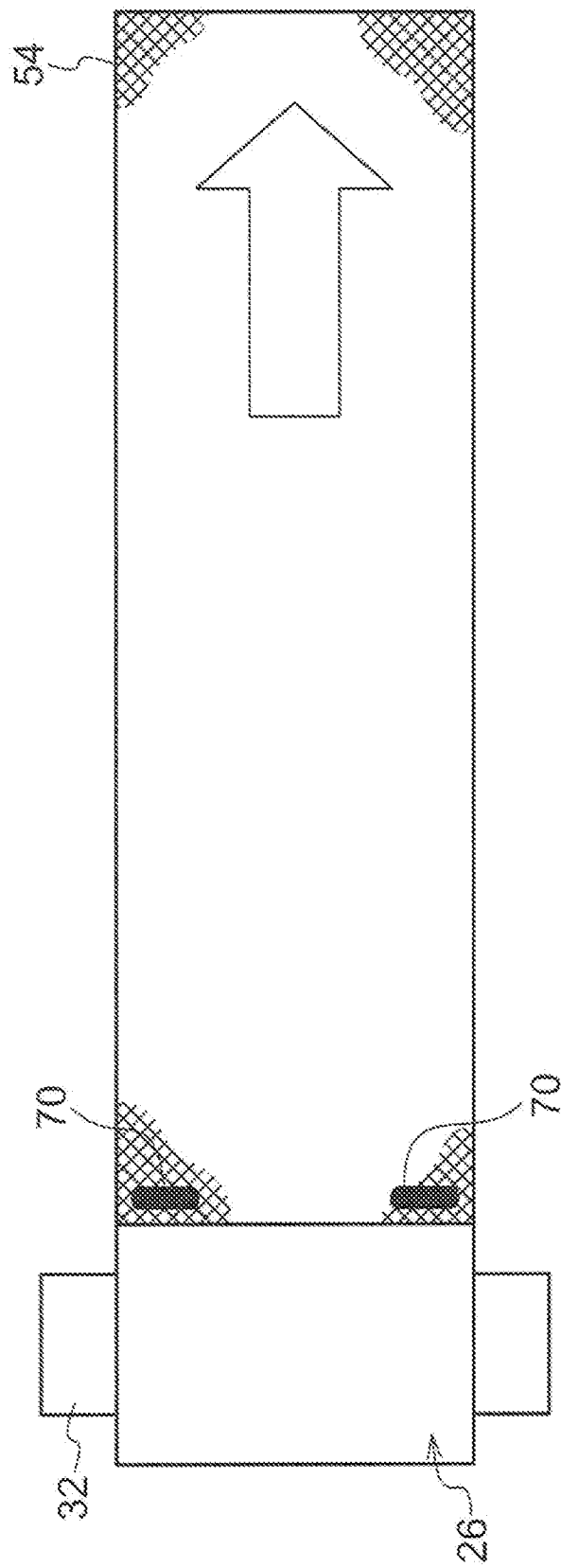
[図4D]



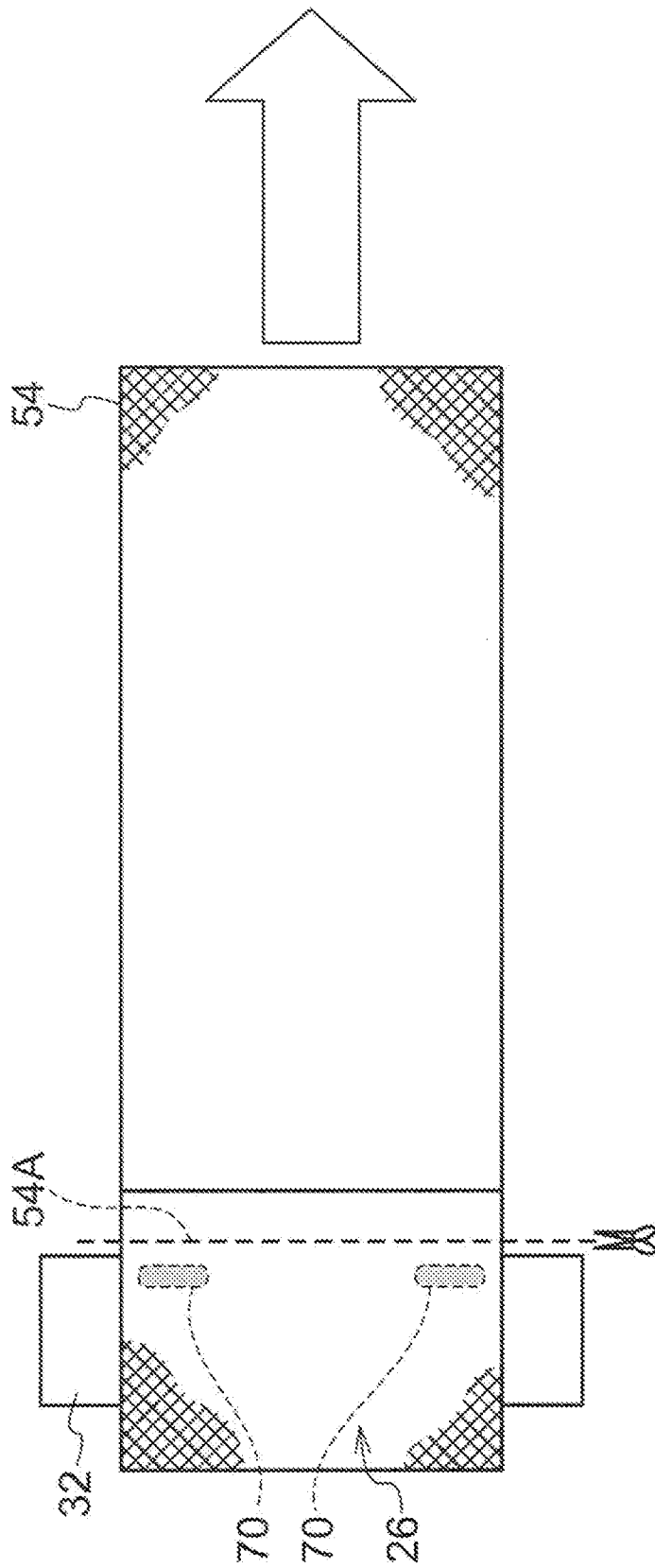
[図4E]



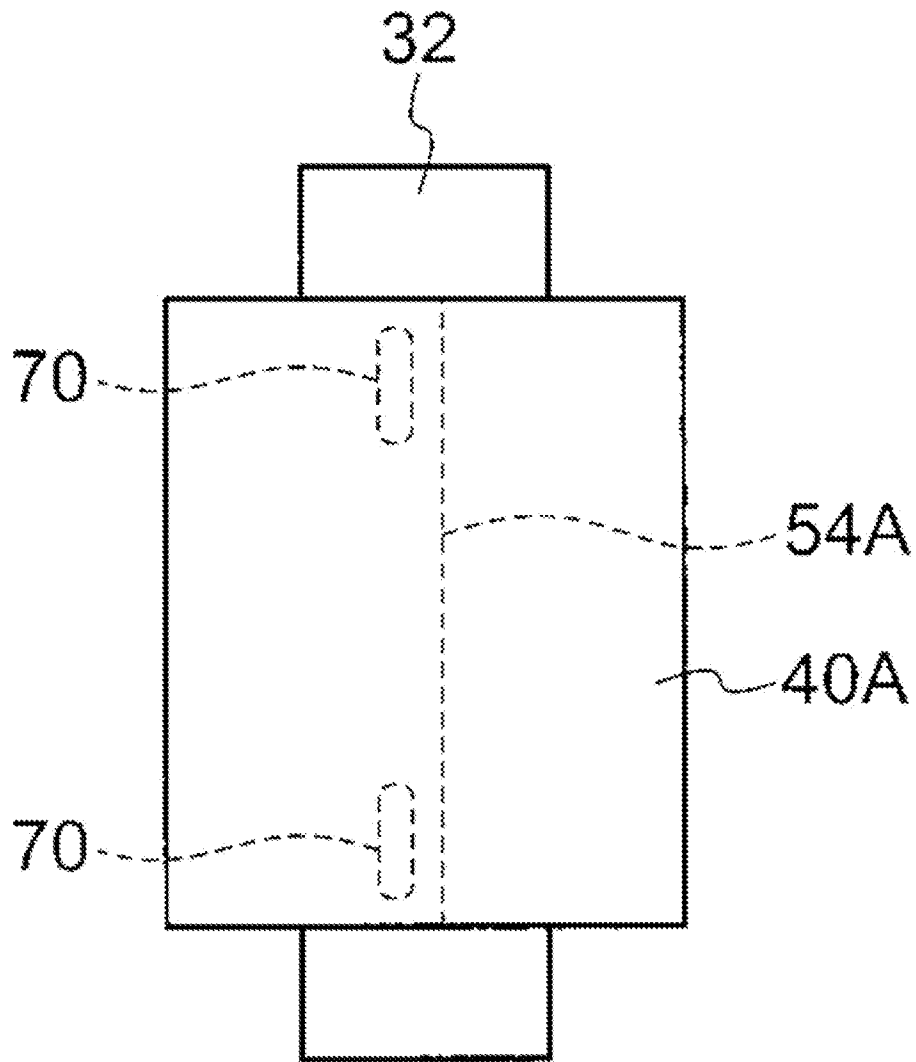
[図4F]



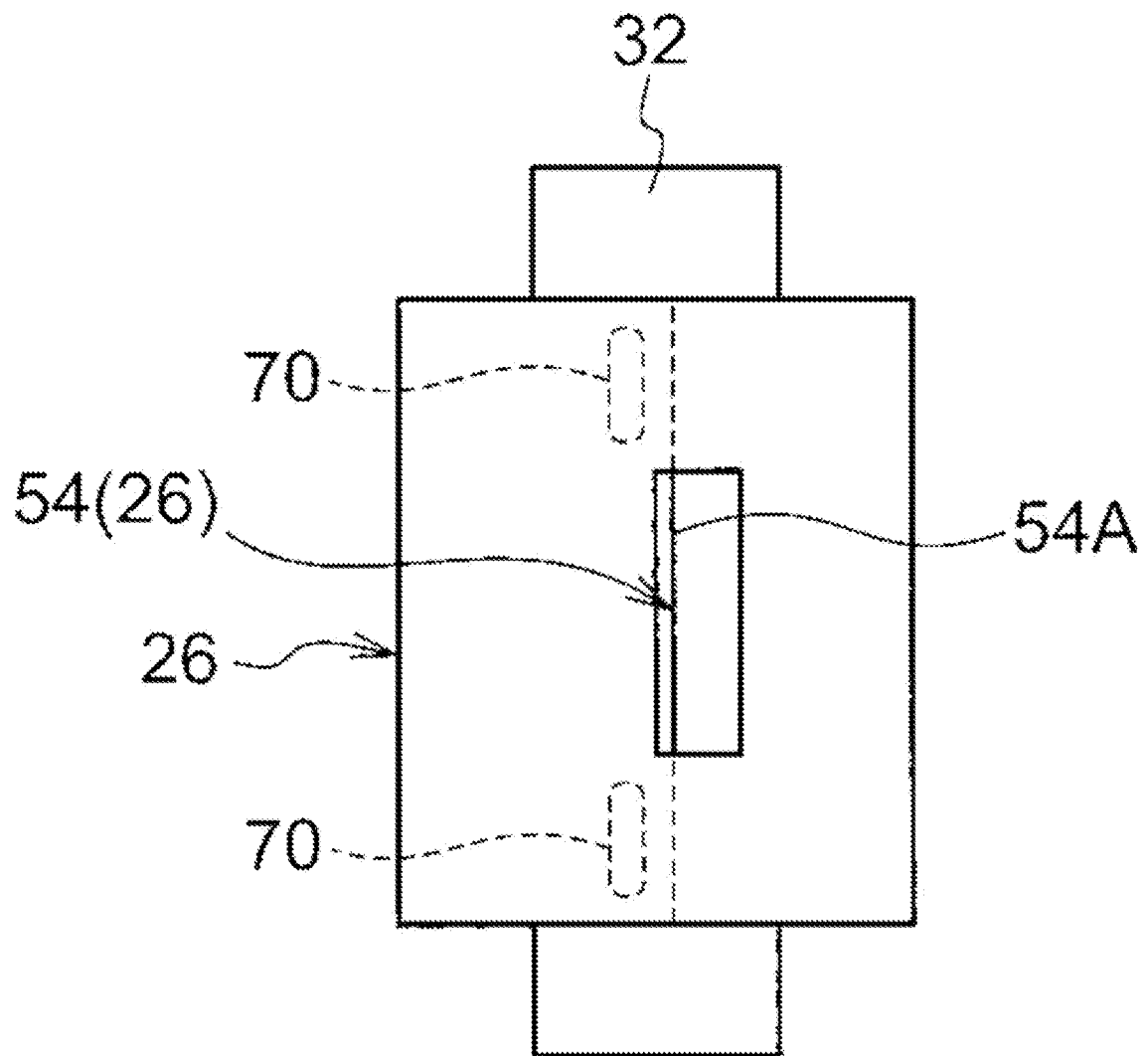
[図4G]



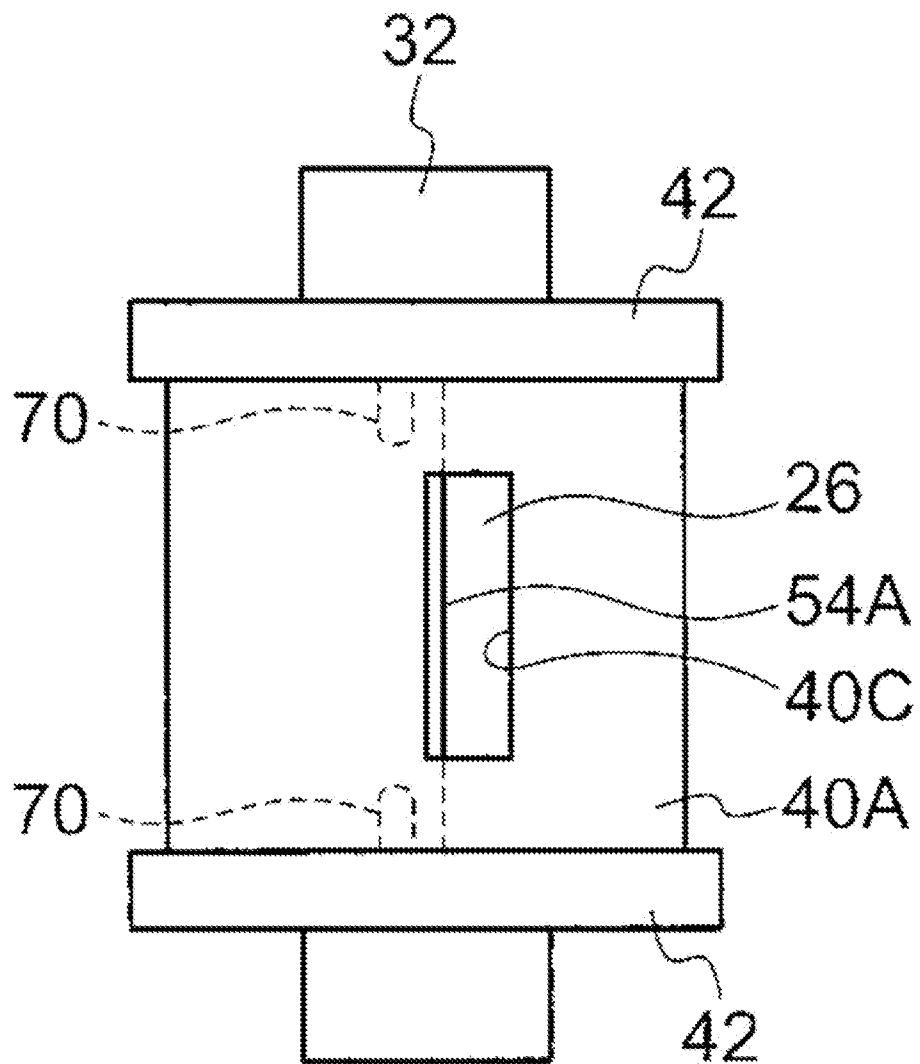
[図4H]



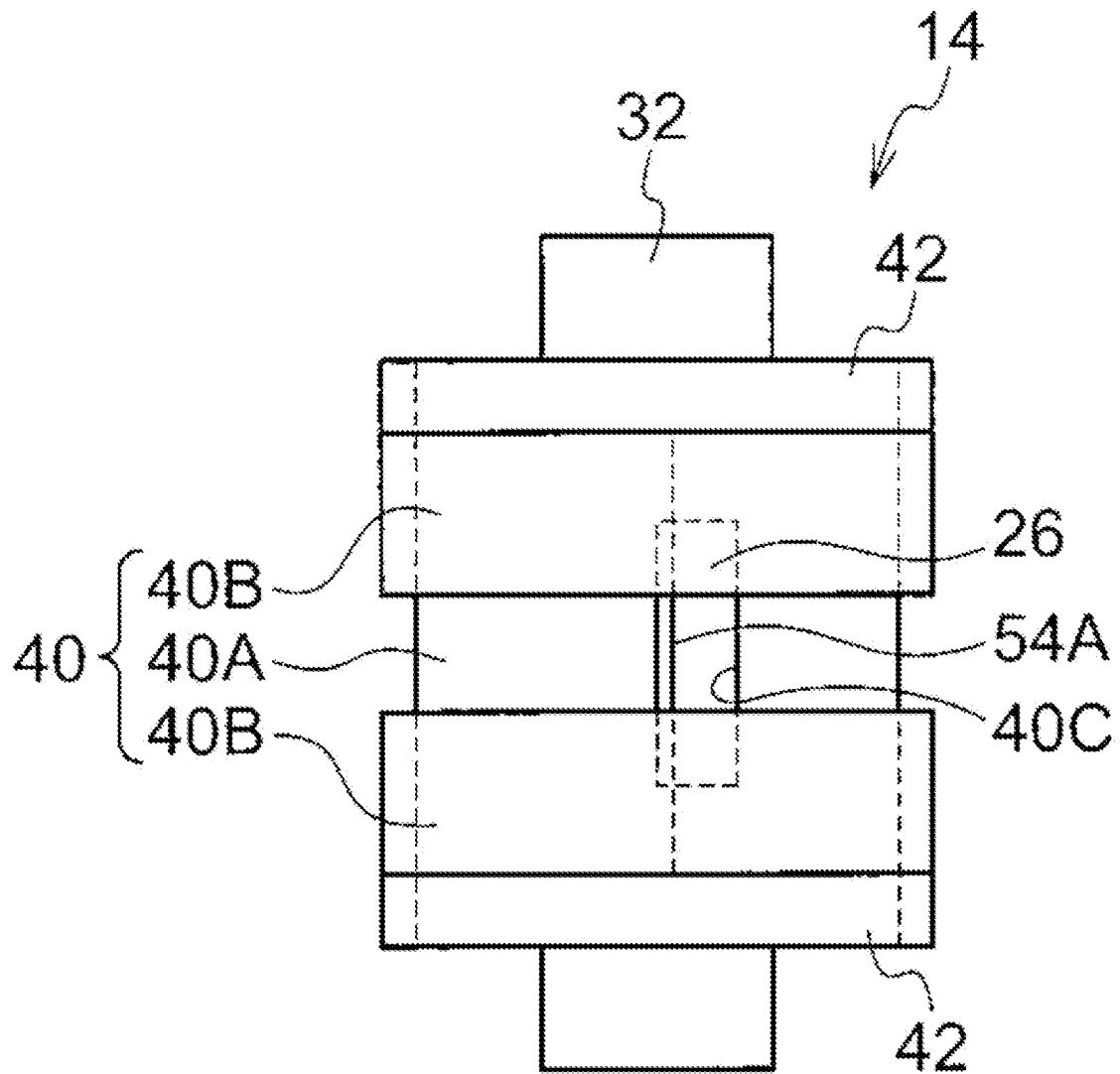
[図4I]



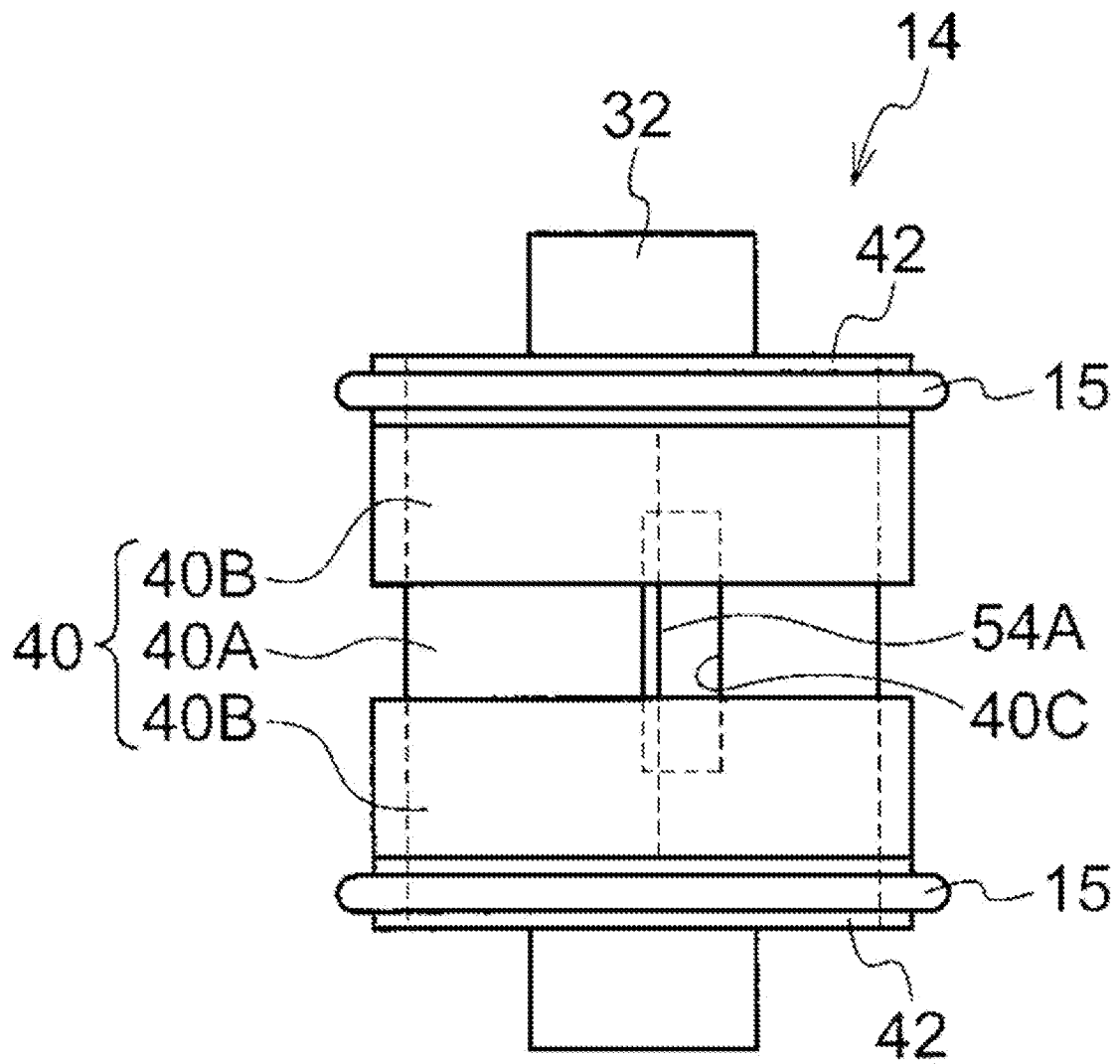
[図4J]



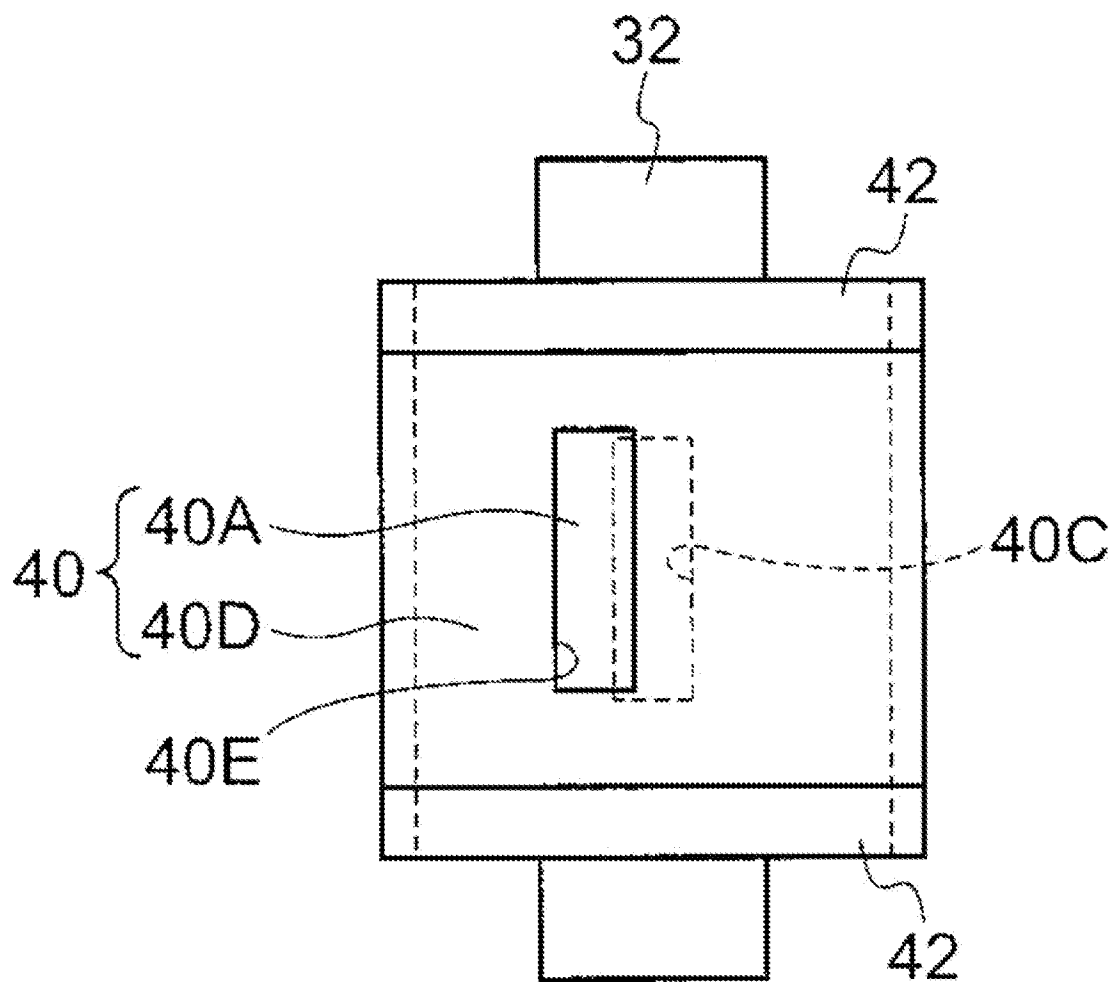
[図4K]



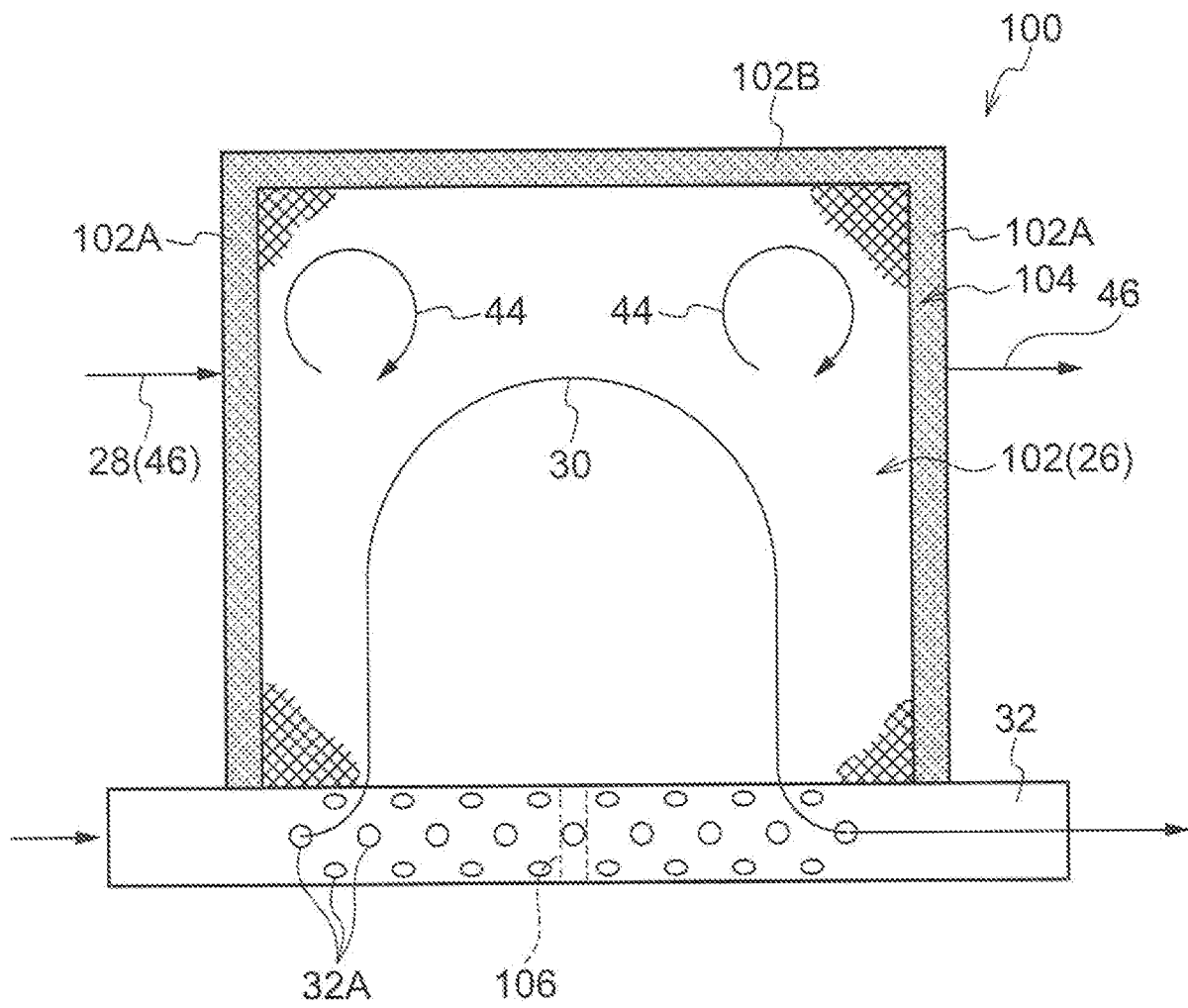
[図4L]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D63/10(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D63/12(2006.01)i, B01D67/00(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(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)

B01D63/10, B01D53/22, B01D63/00, B01D63/12, B01D67/00, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-120603 A (Hitachi, Ltd.), 07 June 1986 (07.06.1986), claims; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-13
A	WO 1993/010889 A1 (THE DOW CHEMICAL CO.), 10 June 1993 (10.06.1993), example 2; fig. 1 to 8 & CA 2124200 A	1-13
A	JP 53-51183 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 10 May 1978 (10.05.1978), claims; page 3, lower right column, line 20; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2013 (09.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076129

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-131123 A (Nitto Denko Corp.), 28 May 1993 (28.05.1993), claims; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-13
A	JP 5-131122 A (Toray Industries, Inc.), 28 May 1993 (28.05.1993), claims; fig. 1 to 10 (Family: none)	1-13
A	JP 2009-195900 A (Renaissance Energy Research Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D63/10(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D63/12(2006.01)i,
B01D67/00(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i,
B01D71/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D63/10, B01D53/22, B01D63/00, B01D63/12, B01D67/00, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

Thomson Innovation

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 61-120603 A（株式会社日立製作所）1986.06.07, 特許請求の範囲、図1～7（ファミリーなし）	1-13
A	WO 1993/010889 A1（THE DOW CHEMICAL COMPANY）1993.06.10, Example 2、Fig. 1～8 & CA 2124200 A	1-13
A	JP 53-51183 A（東京芝浦電気株式会社）1978.05.10, 特許請求の範囲、3頁右下欄20行、図1～4（ファミリーなし）	1-13

☒ 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

0 9 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号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）

大島 彰公

4 D

4 8 6 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-131123 A (日東電工株式会社) 1993. 05. 28, 特許請求の範囲、図 1~5 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 5-131122 A (東レ株式会社) 1993. 05. 28, 特許請求の範囲、図 1~10 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-195900 A (株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ) 2009. 09. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13