

(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 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/156162 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/00 (2006.01) B01D 71/38 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/40 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) B05D 1/36 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) B05D 7/00 (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001767
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)
- (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 2013-072016 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) 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: 米山 聡(YONEYAMA, Satoshi); 〒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: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜 3 - 1 8 - 3 新横浜 K S ビル 7 階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).

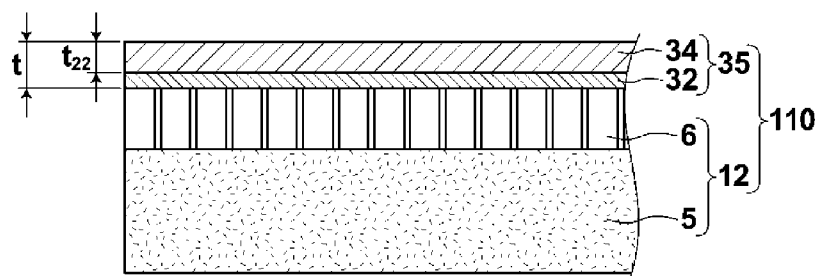
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則 48.2(h))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR ACID GAS SEPARATION COMPLEX

(54) 発明の名称: 酸性ガス分離用複合体の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To obtain an acid gas separation complex comprising a thick-film acid-gas-separation facilitating transport membrane. [Solution] Adjusting a coating liquid for forming an acid-gas-separation facilitating transport membrane, the coating liquid including a hydrophilic compound, an acid gas carrier, and water; using as a porous support (12) a laminate film having a hydrophobic film (6) and a supplementary support film (5) and applying a liquid film (31) of the coating liquid to the surface of the hydrophobic porous film (6) of the laminate film, the liquid film (31) having a thickness between 0.3 mm and 1.0 mm; forming a first acid-gas-separation facilitating transport membrane (32) by drying the applied liquid film (31); applying the coating liquid for forming an acid-gas-separation facilitating transport membrane on the acid-gas-separation facilitating transport membrane (32) already formed; and drying a liquid film (33) thereby applied to form a subsequent acid-gas-separation facilitating transport membrane (34).

(57) 要約: 【課題】厚膜の酸性ガス分離促進輸送膜を備えた酸性ガス分離用複合体を得る。【解決手段】親水性化合物、酸性ガスキャリアおよび水を含む、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を調製し、多孔質支持体(12)として疎水性多孔質膜(6)と補助支持膜(5)との積層膜を用い、積層膜の疎水性多孔質膜(6)の表面に、形成用塗布液を液膜(31)厚さ0.3mm以上1.0mm以下で塗布し、塗布された液膜(31)を乾燥させて最初の酸性ガス分離促進輸送膜(32)を形成し、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜(32)上に、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液をさらに塗布し、塗布された液膜(33)を乾燥させて次の酸性ガス分離促進輸送膜(34)を形成する。

明 細 書

発明の名称： 酸性ガス分離用複合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸性ガス分離機能を有する酸性ガス分離用複合体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、混合ガス中の酸性ガスを選択的に分離する技術の開発が進んでいる。特に、二酸化炭素を選択的に分離する技術の開発が進んでいる。例えば、地球温暖化対策として排ガス中の二酸化炭素を回収して濃縮する技術や、水蒸気改質により炭化水素を水素と一酸化炭素（CO）に改質し、さらに一酸化炭素と水蒸気を反応させて二酸化炭素と水素を生成させ、二酸化炭素を選択的に透過する膜によって二酸化炭素を排除することで水素を主成分とする燃料電池用等のガスを得る技術が開発されている。

[0003] このような酸性ガスを選択的に透過させて分離する酸性ガス分離膜として、膜中に含有されている酸性ガスキャリアによって、酸性ガスを膜の原ガス供給側から反対側に輸送し、酸性ガスの分離を行う促進輸送膜が知られている。

[0004] 例えば、特許文献1には、未架橋のビニルアルコールーアクリル酸塩共重合体水溶液を二酸化炭素透過性支持体上へ膜状に塗布して、当該支持体上に未架橋のビニルアルコールーアクリル酸塩共重合体水溶液の液膜を形成した後、この液膜を加熱して架橋させることにより水不溶化膜とし、この水不溶化膜に、二酸化炭素キャリア（二酸化炭素と親和性を有する物質）を含む水溶液を吸収させてハイドロゲル膜として、このハイドロゲル膜からなる促進輸送膜を支持体に担持させてなる二酸化炭素分離用複合体の製造方法が記載されている。

[0005] 特許文献2には、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体およびアルカリ金属炭酸塩を含む塗布液に寒天などのゲル化剤を添加し、50℃以

上で調製した塗布液を支持体上に塗布した後、液膜を冷却させてゲル化させた後に、乾燥させることにより促進輸送膜を支持体に担持させてなる二酸化炭素分離用複合体の製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公平7－102310号公報

特許文献2：特開2012－143711号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1では、ゲル膜の厚さ1～200 μ m程度が想定されており、特許文献2は液膜厚み1mm以下で塗布してゲル化乾燥させて5～50 μ m程度の厚みの促進輸送膜を形成することが想定されている。

[0008] ところで、例えば二酸化炭素と水素の混合ガスから二酸化炭素を分離する場合、二酸化炭素分離用の促進輸送膜は化学反応により二酸化炭素を積極的に透過させるものであるが、水素は膜表面に溶解～拡散して透過する。そのため、水素の透過性を下げるという観点では、促進輸送膜の厚みが厚ければ厚いほどよい。また、支持体上に上記のようなゲル膜を塗布/乾燥により形成する製造方法の場合、膜厚が薄いと支持体表面の異物やゲル膜中に混入した気泡に敏感となり、ゲル膜にピンホール等の欠陥が生じる恐れがある。

[0009] これらの事情から、特許文献1、2の場合よりも厚みの厚い促進輸送膜に対する要請がある。支持体への液膜塗布時に液膜を単に厚く塗ればよいとも考えられるが、一方で、乾燥前の塗工液の厚さが3mmを超えとなるほど厚い液膜を塗布して乾燥させる場合には、膜表面側と支持体側の乾燥過程が大きく異なり、膜表面側が急速に乾燥して被膜を形成するため、膜表面がウロコ状の凹凸発生や、キャリアやポリマーの偏在が起こることが本発明者らの検討により明らかになった。また厚い液膜を乾燥させるためには、製造プロセス上も乾燥炉が非常に長い設計の塗布機が必要となり、新規設備導入が必要

となるという問題もある。

[0010] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、厚膜の酸性ガス分離促進輸送膜を備えた酸性ガス分離用複合体の製造方法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

[0011] 本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法は、多孔質支持体上に原料ガス中の酸性ガスを分離する機能を有する酸性ガス分離促進輸送膜を備えてなる酸性ガス分離用複合体の製造方法であって、

親水性化合物、酸性ガスキャリアおよび水を含む、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を調製する塗布液調製工程と、

多孔質支持体として疎水性多孔質膜と補助支持膜との積層膜を用い、積層膜の疎水性多孔質膜の表面に、形成用塗布液を液膜厚さ0.3mm以上1.0mm以下で塗布し、塗布された液膜を乾燥させて最初の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する初期層形成工程と、

先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜上に、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液をさらに塗布し、塗布された液膜を乾燥させて次の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する1回以上の次層形成工程とを含む。

[0012] 酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液が、15℃以上35℃以上の温度、かつB型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・s以上5Pa・s以下であることが好ましい。

[0013] 次層形成工程においては、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を液膜厚さ3.0mm以下で塗布すること好ましい。

[0014] 塗布法としては、ロールコート法またブレードコート法が好適である。

[0015] 親水性化合物が、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体であることが好ましい。

[0016] 酸性ガスキャリアが、アルカリ金属炭酸塩から選ばれる少なくとも1つを含む化合物を含有するものであることが好ましい。

[0017] 本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法においては、塗布液調製工程に

において、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として、酸性ガスキャリアの濃度が異なる複数の形成用塗布液を調製し、

次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を形成する際の形成用塗布液とは酸性ガスキャリアの濃度が異なる形成用塗布液を用いて次層酸性ガス分離促進輸送膜を形成するようにしてもよい。膜強度や塗工液の塩析の観点から、酸性ガスキャリアの濃度が低い形成用塗工液を用いることが、より好ましい。

[0018] さらに、塗布液調整工程において、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として、親水性化合物が異なる複数の形成用塗布液を調製し、次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を形成する際の形成用塗布液と親水性化合物が異なる酸性ガス分離促進輸送膜を形成するようにしてもよい。

ここで、「親水性化合物が異なる」とは、互いに構成物質自体が異なるもののほか、同種のモノマーからなる共重合体であっても、その共重合比が異なるものも含む。例えば、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の親水性化合物がポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体である場合、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として共重合比の異なるポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体を含む親水性化合物を使用することがこれに含まれる。

[0019] なお、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の調製工程においては、さらに、増粘剤や添加剤等の添加量が異なる形成用塗布液を調製し、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時と、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時とで異なる形成用塗布液を用いてもよい。さらには、酸性ガスキャリアの濃度、親水性化合物の濃度、増粘剤や添加物等の添加量の濃度のうちの複数異なる形成用塗布液を調製し、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時と、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時とで異なる形成用塗布液を用いてもよい。

3層以上の酸性ガス分離促進輸送膜を塗布形成する場合には、最初、2層

目を同一の形成用塗布液で形成し、3層目を異なる形成用塗布液で形成する等してもよい。

発明の効果

[0020] 本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法によれば、支持体上への酸性ガス分離促進輸送膜の形成を、初期層形成工程と1回以上の次層形成工程とにより行い、液膜の塗布と乾燥を複数回繰り返して酸性ガス分離促進輸送膜を形成するので、膜欠陥の無い厚膜の酸性ガス分離用複合膜を得ることができる。初期層形成工程において、液膜厚さ0.3mm以上とすることにより、疎水性多孔質膜であっても連続膜状に液膜を塗布することができる。初期層の形成により塗布表面が親水性になるため、次層以降の液膜の厚さは撥水を気にすることなく、薄くもできるし、親和性がよいので十分に厚くすることも可能であり、厚み設計の自由度が高い。

[0021] また、複数回の塗布乾燥を行うため、初期層形成時に支持体表面の異物や塗布時の転写不良により初期層に欠陥が発生したとしても、次層形成工程において、欠陥部を埋めることができるため、より欠陥の少ない促進輸送膜を得ることができる。

[0022] さらに、ロール・トゥ・ロール方式により酸性ガス分離用複合体を製造する場合、従来のように、1回の塗布、乾燥工程のみで厚膜を形成しようとすると、乾燥工程において乾燥温度を支持体の耐熱温度以上まで上昇させる必要があるため、促進輸送膜の乾燥に伴う支持体幅方向の収縮により複合体に強いカールが生じるが、本発明の製造方法によれば、複数回の塗布、乾燥工程で徐々に厚膜を形成するので、カールの発生を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明に係る酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である。

[図2]図1に続く酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である。

[図3]図2に続く酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である。

。

[図4]図3に続く酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である

。

[図5]図4に続く酸性ガス分離用複合体の製造方法の製造工程を示す図である

。

[図6]本発明に係る酸性ガス分離用複合体の製造方法に用いる製造装置の構成例を示す概略図である。

[図7]本発明の製造方法で作製される酸性ガス分離用複合体が適用される酸性ガス分離モジュールの一実施形態を示す、一部切り欠きを設けてなる概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。

[0025] <酸性ガス分離用複合体の製造方法>

[0026] 本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法は、親水性化合物、酸性ガスキャリアおよび水を含む、前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を調製する塗布液調製工程と、多孔質支持体として疎水性多孔質膜と補助支持膜との積層膜を用い、積層膜の疎水性多孔質膜の表面に、形成用塗布液を液膜厚さ0.3mm以上1.0mm以下で塗布し、塗布された液膜を乾燥させて最初の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する初期層形成工程と、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜上に、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液をさらに塗布し、該塗布された液膜を乾燥させて次の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する1回以上の次層形成工程とを含む。

[0027] 多孔質支持体は、酸性ガス分離促進輸送膜を支持するものであり、酸性ガス透過性を有し、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用組成物（塗布液）を塗布して酸性ガス分離促進輸送膜を形成することができ、さらにこの膜を支持することができるものである。

ここでは、図1に示すように、支持体12として、疎水性の多孔質膜6とその多孔質膜6を支持する補助支持膜5との積層膜を用いる。

[0028] 本発明の酸性ガス分離用複合体は、少なくとも1種の酸性ガスと少なくとも1種の非酸性ガスを含むガス混合物から少なくとも1種の酸性ガスを分離する機能を有するものである。ここで、酸性ガスとしては、二酸化炭素、硫化水素、硫化カルボニル、硫黄酸化物（ SO_x ）、及び窒化酸化物（ NO_x ）等が挙げられ、非酸性ガスとしては、水素、メタン、窒素、及び一酸化炭素等が挙げられる。

特には、二酸化炭素とメタンを主に含む原ガスから二酸化炭素を分離する、あるいは、二酸化炭素と水素を主に含む原ガスから二酸化炭素を分離する場合に好適である。

[0029] 多孔質支持体は、酸性ガス分離促進輸送膜を支持するものであり、酸性ガス透過性を有し、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用組成物（塗布液）を塗布して酸性ガス分離促進輸送膜を形成することができ、さらにこの膜を支持することができるものである。

ここでは、図1に示すように、支持体12として、疎水性多孔質膜6と補助支持膜5とが積層されてなる積層膜を用いる。

[0030] 多孔質膜6としては、ポリスルホン、セルロースのメンブレンフィルター膜、ポリアミド、ポリイミドの界面重合薄膜、ポリテトラフルオロエチレン、高分子量ポリエチレンの延伸多孔膜は空隙率が高く、酸性ガス（特に二酸化炭素）の拡散阻害が小さく、強度、製造適性などの観点から好ましい。また、耐熱性を有し、また加水分解性の少ない素材からなることが好ましい。特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の延伸膜が好適である。

[0031] 多孔質膜6は、使用環境下で水分を含有した促進輸送膜が多孔部分に浸み込み易くなり、膜厚分布や経時での性能劣化を引き起こさないために、疎水性を有するものとしている。孔の最大孔径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、多孔質膜の孔の平均孔径は、接着剤塗布領域は接着剤を十分に染み込ませ、ガスを通過させる領域はガスの通過の妨げとならないようにする観点から、 $0.001\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらには 0.002

μm 以上 $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、さらには $0.005\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0032] ここで、最大孔径はバブルポイント法により計測、算出した値を意味するものとする。例えば、測定装置として、PMI社製パームポロメーターを用い、バブルポイント法（JIS K 3832に準拠）により測定することができる。

[0033] 補助支持膜5は、多孔質膜6の補強用に備えられるものであり、強度、耐延伸性および気体透過性が良好であれば、特に制限はなく、不織布、織布、ネット、及び、平均孔径が $0.001\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ であるメッシュなどを適宜選択して用いることができる。

[0034] 補助支持膜5も、既述の多孔質膜6と同様に、耐熱性を有し、また加水分解性の少ない素材からなることが好ましい。不織布、織布、編布を構成する繊維としては、耐久性、耐熱性に優れる、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系や、アラミド（商品名）などの改質ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素含有樹脂などからなる繊維が好ましい。メッシュを構成する樹脂材料も同様の素材を用いることが好ましい。

これらの材料のうち、安価で力学的強度の強いポリプロピレン（PP）からなる不織布を用いることが特に好ましい。

[0035] 補助支持膜5を備えることにより、力学的強度を向上させることができるので、ロール・トゥ・ロールの塗布装置においてハンドリングしても支持膜にしわがよらないなどの効果があり、生産性を高めることもできる。

[0036] なお、支持体12は、疎水性の多孔質膜6としてPTFE、補助支持膜5として安価で力学的強度の大きいポリプロピレン（PP）からなる不織布を用いることが特に好ましい。

[0037] 疎水性の多孔質膜とは、多孔質膜の促進輸送膜と接する側の表面が疎水性表面であることを意味する。表面が親水性であると、使用環境下で水分を含有した促進輸送膜が多孔部分に浸み込み易くなり、膜厚分布や経時での性能

劣化を引き起こす懸念がある。ここで疎水性とは、室温（25℃）における水の接触角が80°程度以上であることをいう。

[0038] 支持体12は薄すぎると強度に難がある。多孔質の膜厚が5～100μm程度、補助支持膜の膜厚が50～300μm程度であることが好ましい。

[0039] ー酸性ガス分離層形成用塗布液の調製工程ー

塗布液調製工程においては、親水性化合物、酸性ガスキャリア、および水を含む酸性ガス分離層形成用塗布液を調製する。

塗布液の調製は、親水性化合物である親水性ポリマーおよび二酸化炭素キャリア、さらに必要に応じて増粘剤、架橋剤を含む他の添加剤を、それぞれ適量で水（常温水又は加温水）に添加して十分攪拌して行い、必要に応じて攪拌しながら加熱することで溶解を促進させて行う。なお、親水性ポリマー、及び酸性ガスキャリアを別々に水に添加してもよいし、予め混ぜ合わせたものを添加してもよい。例えば、増粘剤を含有させる場合には、増粘剤を水に加えて溶解させた後、これに親水性ポリマー、酸性ガスキャリアを徐々に加えて攪拌することで親水性ポリマーや増粘剤の析出（塩析）を効果的に防ぐことができる。

[0040] なお、塗布時においては、塗布液の温度を15℃以上35℃以下とし、その時の温度において、B型粘度計において60rpmにおける測定値が0.5Pa・s以上5Pa・s以下とする。

塗工前の塗布液の粘度は、0.5Pa・s以上3Pa・s以下（500～3000cp）とする。なお、塗布後の表面性や高速度の観点から、好ましく0.5Pa・s以上2Pa・s以下（500～2000cp）であり1Pa・s以上2Pa・s以下（1000～2000cp）がより好ましい。このときの粘度とは、B型粘度計において60rpmかつ液温度25℃における値とする。粘度0.5Pa・s以上であれば、塗布後の膜の流動を抑え膜厚を均一なものとすることができる。一般に温度が高いと粘度は下がり、温度が低くなると粘度は高くなるが、ここでは、液温度25℃で上記の粘度範囲に入っていれば、通常的环境下（10℃～35℃程度）での塗布に適する

ことを意味している。

[0041] 調製された酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液が、 15°C 以上 35°C 以下の範囲内のいずれかの温度において、B型粘度測定において回転数 60rpm における粘度測定値が $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲内のいずれかの粘度を示すか否かは、次のようにして確認することができる。

即ち、調製された酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液をステンレス製の容器（例えば、内径 4cm 、高さ 12cm ）内に投入し、粘度計円筒（ローター）が十分塗布液に浸るようにする。上記ステンレス容器を温度調整の可能な水槽に浸漬し、投入された塗布液の温度を 15°C から 35°C の範囲に調整しつつ、B型粘度計（テックジャム社製、BL2 1～100, 000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ / KN3312481）を動作させ、回転数 60rpm における温度ごとの値を読み取り、JIS Z8803に準じて塗布液の粘度を測定する。

[0042] ー初期層形成工程および次層形成工程ー

本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法は、塗布液の塗布および乾燥工程を、帯状（ウェブ状）の支持体を用いるロール・トゥ・ロール（Roll-to-Roll）方式の塗工機による製造に好適である。

塗布液の塗布方法としては、上述の粘度の塗布液を上記の厚みで塗布できる方法であれば特に限定されない。粘度が高く、厚みが厚いため、直前に大量の塗布液を支持体上に転写した後、後の機構で所望の厚みに調整する、ロールコート法やブレードコート法などの後計量方式が最も適している。その他の塗布方法としては、エクストルージョン塗布法、ディップコート法、バーコート法、カーテンコート法等を採用してもよい。また複数の塗布方法を組み合わせてもよい。ロールコート法およびブレードコート法が生産設備上安価である点からも好ましい。

[0043] 初期層形成工程においては、図2に示すように、調製された酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を液膜31として厚さ t_{11} が 0.3mm 以上 1.0mm 以下となるように多孔質支持体12の疎水性多孔質膜6の表面に塗布

し、その後、乾燥させることにより図3に示すように、酸性ガス分離促進輸送膜32を多孔質支持体12上に形成する。このとき、酸性ガス分離促進輸送膜32は、液膜31が乾燥して形成されるため、厚み t_{12} は液膜31の厚みよりも薄くなる。厚み t_{12} は5～20 μm であることが好ましい。

[0044] 液膜塗布時の厚さを0.3mm以上とすることにより、疎水性の多孔質膜表面への塗布時においても塗布液を膜状に塗布することができる。また、液膜厚さを1.0mm以下とすることにより、乾燥負荷（乾燥に係る時間）を抑えて、塗工速度を上げることができる。初期層形成工程において塗布時の液膜厚さは、0.3mm以上0.7mm以下とすることが好ましく、0.3mm以上0.5mm以下とすることがより好ましい。

本明細書における液膜厚さは、基本的には塗布装置（塗工機）側での設定値を意味するものである。なお、塗布装置による液膜厚さ設定位置通過後の液膜厚さは、塗布装置により設定された液膜厚さとは異なっている場合がある。

[0045] 乾燥工程においては、塗布された液膜を、乾燥炉にて乾燥させて酸性ガス分離促進輸送膜を形成する。ここで、「乾燥」とは、塗布工程で支持体上に形成された酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液の液膜に含まれる水の少なくとも一部を除去することを意味する。しかしながら、ロール・トゥ・ロール方式により、促進輸送膜形成した支持体を巻取りロールに巻き取る必要がある場合には、通常は塗布面が搬送ロールと接触することとなるため、搬送ロール接触時に促進輸送膜が変形したり、ロールに一部貼り付いたりするなどの問題を生じないために、促進輸送膜中の含水率が20%程度以下となるまで「乾燥」させる必要がある。ここで含水率は露点-20℃環境下での10cm角の促進輸送膜の質量をA、25℃、相対湿度20%環境における10cm角の促進輸送膜の質量をBとしたときに、以下の計算式により算出した値である。

$$(B - A) \div B \times 100$$

[0046] 乾燥炉の温度は60～120℃の範囲で適宜定めることが好ましい。60

℃以上であれば、乾燥時間を実用的な時間に抑えることができる。他方、高温側は主として支持体の耐熱性に応じて適宜定めることができ、ここでは120℃程度としている。

[0047] なお、膜面の安定性から乾燥炉の温度は60～90℃が好ましく、70～80℃がより好ましい。乾燥方法は、温風による乾燥方法や赤外線ヒーターによる乾燥方法など種々の乾燥方法を適用することができる。なお、乾燥炉内は60～120℃であれば、均一な温度でなくても構わない。乾燥時の表面被膜形成による欠陥を減らすために、初期の乾燥ゾーンの温度を後半の乾燥ゾーンよりも低くすることが好ましい。また、乾燥炉入口側から乾燥炉出口（排出口）側に向かって徐々に温度が高くなるように設定することがより好ましい。例えば、初期の乾燥ゾーンである乾燥炉入口近傍を60℃、中間の乾燥ゾーンとなる乾燥炉中央付近を70℃、後半の乾燥ゾーンである乾燥炉出口付近を90℃に設定するなどである。

[0048] 一次層形成工程－

次層形成工程においては、図4に示すように、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜32上に塗布し、その後、乾燥させることにより、図5に示すように、酸性ガス分離促進輸送膜34を形成する。初期層形成の場合と同様に、乾燥後の促進輸送膜34の厚み t_{22} は、塗布時の液膜厚み t_{21} よりも薄いものとなる。

[0049] 次層形成工程は、初期層形成工程の後1回以上行う。1回のみであってもよいし、2回以上繰返し行ってもよい。すなわち、図5に示す酸性ガス分離促進輸送膜34上にさらに次層形成工程を繰返し行ってもよい。次層形成工程を複数回行う場合、塗布液膜厚さ、乾燥条件等は同じであってもよいし、異なってもよい。

[0050] 1回もしくは複数回の次層形成工程により支持体12上に酸性ガス分離促進輸送膜35が形成されてなる酸性ガス分離用複合体110（図5参照）を得ることができる。

複数層からなる酸性ガス分離促進輸送膜の厚み t としては、25℃30%

の環境下において $40\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

[0051] 次層形成工程においては、塗布する液膜の厚さ t_{21} は $3.0\ \text{mm}$ 以下とすることが好ましい。塗布する液膜 t_{21} を $3.0\ \text{mm}$ 以下とすることにより、乾燥工程における表面の皮バリなどの発生を抑制し、滑らかな表面を有する膜を得ることができる。十分な厚みの促進輸送膜を効率的に製造し、かつ良好な膜を得ることができるので、次層形成工程において塗布する液膜の厚さは $2.0\ \text{mm}$ 以上 $3.0\ \text{mm}$ 以下とすることが好ましい。

なお、厚み調整のために、次層形成工程で $0.3\ \text{mm}$ 程度の薄い液膜層を塗布する場合があってもよい。

[0052] 次層形成工程における乾燥については初期層形成工程と同様であるが、次層形成工程で初期層よりも厚い $1.0\ \text{mm}$ 超の液膜を塗布する場合には、急激な乾燥を行うことにより、表面にまだらやムラなどの乾燥故障が発生しやすい。従って、次層形成工程の乾燥は、初期層形成工程の乾燥次の温度よりも低い温度で乾燥させることがより好ましい。

[0053] 本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法によれば、複数回の塗布、乾燥工程により酸性ガス分離促進輸送膜を形成するため、より厚膜の酸性ガス分離促進輸送膜を得ることができる。厚膜の酸性ガス分離促進輸送膜を備えることにより、供給ガス（原ガス）に含まれる所定の酸性ガス以外のガスの透過性を十分に下げることができる。

[0054] 帯状（ウェブ状）の支持体を用いるロール・トゥ・ロール（Roll-to-roll）方式の製造装置により、膜欠陥が少なく、厚膜の酸性ガス分離促進輸送膜を備えた酸性ガス分離用複合体を、高い生産効率で、かつ生産コストが低い方法で製造することができる。

[0055] なお、上記においては、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の調製工程においては、1種類の塗布液を調製し、同じ塗布液を複数回に分けて塗布する実施形態として説明したが、形成用塗布液の調製工程において、酸性ガスキャリアの濃度が異なる複数の形成用塗布液を調製し、次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を形成する際の前記形成用塗

布液とは酸性ガスキャリアの濃度が異なる形成用塗布液を用いて次層酸性ガス分離促進輸送膜を形成するようにしてもよい。このとき、次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を形成する際の形成用塗布液よりも酸性ガスキャリアの濃度が低い形成用塗布液を用いることが好ましい。

酸性ガスキャリアとして金属炭酸塩を用いた場合、酸性ガス分離促進輸送膜は膜中に多量の金属炭酸塩を含有しているため、乾燥後の膜であっても膜中の僅かな水分や膜保管時の温湿度変化による含水量の変化によって、膜表面に金属炭酸塩の結晶が析出しやすい。そのため、最上層に塗布形成する膜のキャリア濃度を下げておくことにより表面へのキャリアの析出を時間的に遅らせることができ好ましい。

[0056] さらに、塗布液調整工程において、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として、親水性化合物が異なる複数の形成用塗布液を調製し、次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進膜を形成する際の形成用塗布液と親水性化合物が異なる酸性ガス分離促進輸送膜を形成するようにしてもよい。例えば、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の親水性化合物がポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体である場合、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として共重合比の異なるポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体を含む親水性化合物を使用してもよい。

[0057] なお、酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液の調製工程においては、さらに、増粘剤や添加剤等の添加量が異なる形成用塗布液を調製し、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時と、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時とで異なる形成用塗布液を用いてもよい。さらには、酸性ガスキャリアの濃度、親水性化合物の濃度、増粘剤や添加物等の添加量の濃度のうちの複数異なる形成用塗布液を調製し、最初の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時と、次層の酸性ガス分離促進輸送膜の形成時とで異なる形成用塗布液を用いてもよい。

3層以上の酸性ガス分離促進輸送膜を塗布形成する場合には、最初、2層

目を同一の形成用塗布液で形成し、３層目を異なる形成用塗布液で形成する等してもよい。

[0058] <酸性ガス分離用複合体の製造装置>

本発明の酸性ガス分離用複合体の製造方法を実施するための本発明の実施形態に係る製造装置の一実施態様について、図６を用いて説明する。

[0059] 図６は、本発明に係る酸性ガス分離用複合体の製造工程で用いる装置構成の一例を概略的に示している。この装置１００は、帯状の支持体１２を送り出す送り出しロール１０と、支持体１２上に酸性ガス分離層形成用塗布液３０を塗布するコーター２０（図６では、図中の矢印の方向に回転するアプリケーションロール２１と、メータリングロール２２と、帯状の支持体１２の搬送を兼ねるバックアップロール６２とかなる３本ロールコーター）を備えた塗布部と、支持体１２上に形成された塗布液３０の液膜（図示せず）を乾燥させる乾燥炉４０を備えた乾燥部と、得られた酸性ガス分離用複合体５２を巻き取る巻取りロール５０を備えた巻取工程部５とを備えている。また、各部２０、４０、５０に支持体１２を搬送するための搬送ロール６２（図１では、ロールコーターのバックアップロールとしても機能している。）、６４～６９が配置されている。

[0060] このような構成を有する装置１００を用いることで、ロール・トゥ・ロール（Roll-to-Roll）、すなわち、送り出しロール１０から支持体１２を送り出し、該支持体１２を搬送しながら塗布工程、および乾燥工程を順次行い、促進輸送膜が形成された支持体５２を巻取りロール５０に巻き取ることができ、促進輸送膜の形成を連続的に効率良く行うことができる。

[0061] 支持体１２の搬送速度は、支持体１２の種類や組成物（塗布液）の粘度などにもよるが、支持体の搬送速度が高すぎると塗布工程における塗布膜の膜厚均一性が低下するおれがあり、遅過ぎると生産性が低下する。支持体１２の搬送速度は、上記の点も考慮して支持体１２の種類や組成物の粘度などに応じて決めればよいが、１ｍ／分以上が好ましく。さらには５ｍ／分以上１００ｍ／分以下がより好ましい。

[0062] 初期層形成工程と次層形成工程とは、図1に示すような製造装置1において初期層形成工程を行い一旦巻き取ったロール品を再度同じ塗工機の送り出し側にセットして次層形成工程を行う方法が最も簡便である。

一方、塗布部と乾燥炉を複数備えた塗工機を用いて、初期層形成後に巻き取ることなく次層形成を行ってもよい。

[0063] 製造装置1において、送り出しロール10から帯状の支持体12を送り出して、塗布部のコーター20に搬送し、上記塗布液が15℃以上35℃以下の温度、かつB型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・s以上5Pa・s以下の粘度で支持体12上に塗布して上記塗布液の液膜を支持体12上に設ける。塗布工程における塗布液の温度、及び粘度の少なくとも一方が上記の範囲を外れると、上記塗布液の液膜に沈降が発生するか、又は塗布装置のコーター20の塗布液30が流れ出してしまうたり、親水性ポリマーが析出（塩析）して支持体への塗布が困難となったり、膜厚のバラツキが大きくなるおそれがある。

[0064] 本発明に係る塗布液を支持体に塗布するコーターとしては、特に、ロールコーター又はブレードコーターが好ましい。

ロールコーターは、単数又は複数のロールを組み合わせて、支持体に最も近い位置に配置されているロール（アPLICエーターロール）表面に保持される塗布液の量を制御し、（アPLICエーターロール）上の塗布液の一定割合量を支持体表面に転移させるコーターである。

好適なロールコーターは、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、一本ロールキスコーター、3本リバースロールコーター、正回転ロールコーターなどが含まれるが、B型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・s以上5Pa・s以下の中粘度から高粘度な塗布液の塗布に適した3本リバースロールコーターが好ましい。

ブレードコーターは、支持体上に過剰量の塗布液を塗布した後、支持体上の過剰分の塗布液をブレードで掻き落とすコーターである。

[0065] 製造装置1の乾燥炉40では、塗布工程において支持体上に形成された二

酸化炭素分離層形成用塗布液の塗膜に含まれる溶媒としての水の少なくとも一部が除去される。このような乾燥工程は、塗膜が保持された支持体を加熱するか、塗膜に乾燥風を吹き付けるか、又はこれらの両者により行われる。

支持体の変形などが生じず、かつ、塗布液の液膜を迅速に乾燥させることができるように乾燥炉の温度は60℃以上120℃以下の範囲に設定することが好ましい。温度は60℃以上90℃以下がより好ましく、さらには70℃以上80℃以下とすることが好ましい。

[0066] 乾燥炉40出口から巻取りロール50までの間に設けられている搬送ロールのうちロール67、69は形成された促進輸送膜面が接触するため、ロールに接触した場合にロールに促進輸送膜が付着して、ロールが汚染されたり、促進輸送膜表面に欠陥が生じたりすることが無い程度に促進輸送膜を乾燥させておく必要がある。なお、ロール・トゥ・ロール方式の装置においては、搬送ロールとしては、送り出しと巻取りの速度（周速）を吸収したり、テンションを調整したりするため、塗布面に接触する搬送ロールが必須である。

[0067] 次に、酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液について詳述する。

[0068] 本発明の好ましい態様においては、塗布工程が、酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液を、15℃以上35℃以下の範囲、かつB型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・s以上5Pa・s以下の粘度で支持体上に塗布され、特に好ましい態様においては、15℃以上35℃以下の範囲、かつB型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が1Pa・s以上5Pa・s以下の粘度で支持体上に塗布される。これにより、気泡の混入等の欠陥のない、均一な膜厚を有する酸性ガス分離促進輸送膜が一段と容易かつ安定に得られる。

[0069] （親水性化合物）

塗布液に含まれる親水性化合物として親水性ポリマーが挙げられる。親水性ポリマーはバインダーとして機能するものであり、酸性ガス分離促進輸送膜に水分を保持して酸性ガスキャリアによる酸性ガスの分離機能を発揮させ

る。親水性ポリマーは、酸性ガス分離促進輸送膜が高い吸水性（保性）を有することが好ましいという観点から、吸水性が高いものが好ましく、生理食塩液の吸水量が0.5 g/g以上の吸水性を有することが好ましく、さらには1 g/g以上の吸水性を有することがより好ましく、さらには5 g/g以上の吸水性を有することが好ましく、さらには10 g/g以上の吸水性を有することが特に好ましく、さらには20 g/g以上の吸水性を有するものが最も好ましい。

[0070] 塗布液に含まれる親水性ポリマーとしては、従来公知の親水性高分子を用いることができるが、吸水性、製膜性、強度などの観点から、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリアクリル酸類、ポリエチレンオキサイド類、水溶性セルロース類、デンプン類、アルギン酸類、キチン類、ポリスルホン酸類、ポリヒドロキシメタクリレート類、ポリビニルピロリドン類、ポリNビニルアセトアミド類、ポリアクリルアミド類、ポリエレンイミン類、ポリアリルアミン類、ポリビニルアミン類などが好ましく、またこれらの共重合体も好ましく用いることができる。

[0071] 特にポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共重合体が好ましい。ポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共重合体は、吸水能が高い上に、高吸水時においてもハイドロゲルの強度が大きい。ポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共重合体におけるポリアクリル酸塩の含有率は、例えば1～95モル%、好ましくは2～70モル%、より好ましくは3～60モル%、特に好ましくは5～50モル%である。ポリアクリル酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩の他、アンモニウム塩や有機アンモニウム塩等が挙げられる。

[0072] 市販されているポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩）として、例えば、クラストマーAP20（商品名：クラレ社製）が挙げられる。

また親水性ポリマーは2種以上を混合して使用してもかまわない。

[0073] 塗布液中の親水性ポリマーの含有量としては、その種類にもよるが、バイ

ンダーとして膜を形成し、酸性ガス分離促進輸送膜が水分を十分保持できるようにする観点から、0.5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、さらには1質量%以上30質量%以下であることがより好ましく、さらには2質量%以上15質量%以下であることが特に好ましい。

[0074] (酸性ガスキャリア)

酸性ガスキャリアとは、間接的に酸性ガスと反応するもの、または、そのものの自体が直接酸性ガスと反応するものをいう。酸性ガスキャリアとしては、塩基性を示す各種の水溶性の無機及び有機物質が用いられる。間接的に酸性ガスと反応するものとしては、例えば、供給ガス中に含まれる他のガスと反応し、塩基性を示し、その塩基性化合物と酸性ガスが反応するものなどが挙げられる。より具体的には、スチームと反応して OH^- を放出し、その OH^- が CO_2 と反応することで膜中に選択的に CO_2 を取り込むことができるようなアルカリ金属化合物のことを言う。直接的に酸性ガスと反応するものとしては、そのものの自体が塩基性であるような、例えば、窒素含有化合物や硫黄酸化物が挙げられる。

[0075] アルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、又はアルカリ金属水酸化物から選択される少なくとも1種が挙げられる。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。

なお、本明細書において、アルカリ金属化合物とは、アルカリ金属そのもののほか、その塩およびそのイオンを含む意味で用いる。

[0076] 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、炭酸セシウムを挙げられる。

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、炭酸水素セシウムを挙げられる。

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、水酸化セシウム、水酸化ルビジウムなどが挙げられる。

これらの中でもアルカリ金属炭酸塩が好ましく、水に対する溶解度の高いセシウム、ルビジウム、カリウムを含む化合物が好ましい。また、酸性ガスキャリアは2種以上を混合して使用してもよい。例えば、炭酸セシウムと炭酸カリウムとを混合したものを好適に挙げることができる。

[0077] 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ルフィリン、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。

[0078] 塗布液中の酸性ガスキャリアの含有量としては、その種類にもよるが、塗布前の塩析を防ぐとともに、酸性ガスの分離機能を確実に発揮させるため、0. 3～30質量%であることが好ましく、さらに0. 5～25質量%であることがより好ましく、さらに1～20質量%であることが特に好ましい。

[0079] 塗布液は、親水性ポリマーと酸性ガスキャリアとを質量比1：9以上2：3以下で含有するものであることが好ましい。より好ましくは1：4以上2：3以下、更に好ましくは3：7以上2：3以下の範囲とされる。

[0080] (増粘剤)

親水性ポリマーと、酸性ガスキャリアと、水とからなり、親水性ポリマーと酸性ガスキャリアとの質量比が1：9以上2：3以下で含有する酸性ガス

分離促進輸送膜形成用塗布液組成物の15℃以上35℃以下の温度範囲内における粘度を調整する目的で、該塗布液組成物に、さらに増粘剤を用いてもよい。

増粘剤としては、15℃以上35℃以下の温度範囲内において塗布液組成物の粘度を上昇させる化合物であればいずれのものを用いてもよく、例えば、寒天、カルボキシメチルセルロース、カラギナン、キタンサンガム、グァーガム、ペクチン等の増粘多糖類が好ましく、製膜性、入手の容易性、コストの点から、カルボキシメチルセルロースが好ましい。

好適に使用しうるカルボキシメチルセルロースは、エーテル化度が0.6以上1.5以下の範囲にあり、1質量%の水溶液としたときのB型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が1Pa・s以上10Pa・s以下の範囲にあるものである。このようなカルボキシメチルセルロースを使用すると、少量の含有量で、所望の粘度を示す酸性ガス分離促進輸送膜形成用塗布液組成物が容易に得られるうえ、塗布液に含まれる溶媒以外の成分の少なくとも一部が塗布液中で溶解できずに析出してしまう恐れも少ない。

このようなカルボキシメチルセルロースは市販品から入手することができ、好ましいものには、ダイセルファインケム株式会社製のCMC2280が挙げられる。

[0081] 組成物（塗布液）中の増粘剤の含有量は、15℃以上35℃以下の範囲内のいずれかの温度において、B型粘度測定において回転数60rpmにおける粘度測定値が0.5Pa・s以上5Pa・s以下の範囲内のいずれかの粘度を示すように調整することが可能であれば、できるだけ少ないほうが好ましい。一般的な指標としては、10質量%以下が好ましく、0.1質量%以上5質量%以下がより好ましく、さらには0.1質量%以上2質量%以下が最も好ましい。

[0082] （架橋剤）

親水性ポリマーの架橋は熱架橋、紫外線架橋、電子線架橋、放射線架橋など従来公知の手法が実施することができる。本発明の組成物は、架橋剤を含

むことが好ましい。特に、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共重合体と反応し熱架橋し得る官能基を2以上有する架橋剤を含むことが好ましく、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、多価アミン等が挙げられる。

[0083] ここで、上記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。

[0084] また、上記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、オキシエチエ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。

[0085] また、上記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ートリス〔3-(1-アジリジニル)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-ビス-4, 4'-N, N'-ジエチレンウレア等が挙げられる。

[0086] また、上記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。

また、上記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。

また、上記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、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等が挙げられる。

上記架橋剤のうち、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸塩共重合体の熱架橋剤としてはグルタルアルデヒドが特に好ましい。

[0087] (その他の成分)

塗布液は、塗布性やガス分離特性に悪影響しない範囲で、親水性ポリマー、二酸化炭素キャリア、及び増粘剤以外の、1以上の他の成分（添加剤）を含むことができる。他の成分の例としては、前述の架橋剤のほか、例えば、界面活性剤、触媒、保湿（吸水）剤、補助溶剤、膜強度調整剤、欠陥検出剤が挙げられる。

以下、本発明の製造方法により製造される酸性ガス分離用複合体を適用した具体的な酸性ガス分離モジュールについて説明する。

[0088] <スパイラル型酸性ガス分離モジュール>

図7は、本発明の酸性ガス分離モジュールの第1の実施形態であるスパイラル型の酸性ガス分離モジュール100を示す、一部切り欠きを設けてなる概略構成図である。

[0089] 図7に示すように、酸性ガス分離モジュール100は、その基本構造として、透過ガス集合管112の周りに、後述の積層体114を単数あるいは複数が巻き付けられた状態で積層体114の最外周が被覆層116で覆われ、これらユニットの両端にそれぞれテレスコープ防止板118が取り付けられて構成される。このような構成のモジュール100は、その一端部100A側から積層体114に酸性ガスを含む原料ガス120が供給されると、積層体114の構成により、原料ガス120を酸性ガス122と残余のガス124に分離して他端部100B側に別々に排出するものである。

[0090] 透過ガス集合管112は、その管壁に複数の貫通孔112Aが形成された円筒状の管である。透過ガス集合管112の管一端部側（一端部100A側）は閉じられており、管他端部側（他端部100B側）は開口し積層体を透

過して貫通孔 1 1 2 A から集合した炭酸ガス等の酸性ガス 1 2 2 が排出される排出口 1 2 6 となっている。

[0091] 貫通孔 1 1 2 A の形状は特に限定されないが、1 ～ 2 0 m m ϕ の円形の穴が開いていることが好ましい。また、貫通孔 1 1 2 A は、透過ガス集合管 1 1 2 表面に対して均一に配置されることが好ましい。

[0092] 被覆層 1 1 6 は、酸性ガス分離モジュール 1 0 0 内を通過する原料ガス 1 2 0 を遮断しうる遮断材料で形成されている。この遮断材料はさらに耐熱湿性を有していることが好ましい。ここで、耐熱湿性のうちの「耐熱性」とは、8 0℃以上の耐熱性を有していることを意味する。具体的に、8 0℃以上の耐熱性とは、8 0℃以上の温度条件下に 2 時間保存した後も保存前の形態が維持され、熱収縮あるいは熱溶融による目視で確認しうるカールが生じないことを意味する。また、耐熱湿性のうちの「耐湿性」とは、4 0℃8 0% R H の条件下に 2 時間保存した後も保存前の形態が維持され、熱収縮あるいは熱溶融による目視で確認しうるカールが生じないことを意味する。

テレスコープ防止板 1 1 8 は、耐熱湿性の材料で形成されていることが好ましい。

[0093] 積層体 1 1 4 は、透過ガス流路用部材 1 3 5、酸性ガス分離用複合体 1 1 0、供給ガス流路用部材 1 3 0、酸性ガス分離用複合体 1 1 0 が積層されており、この積層体が単数または複数、透過ガス集合管 1 1 2 の周りに巻回されている。これらの膜の積層により、酸性ガス 1 2 2 を含む原料ガス 1 2 0 は、供給ガス流路用部材 1 3 0 の端部から供給され、被覆層 1 1 6 により区画された酸性ガス分離用複合体 1 1 0 を透過して分離された酸性ガス 1 2 2 が、透過ガス流路用部材 1 3 5 および貫通孔 1 1 2 A を介して透過ガス集合管 1 1 2 に集積され、この透過ガス集合管 1 1 2 に接続された排出口 1 2 6 より回収される。また、供給ガス流路用部材 1 3 0 の空隙等を通過した、酸性ガス 1 2 2 が分離された残余ガス 1 2 4 は、酸性ガス分離用複合体 1 1 0 の端部より排出される。

[0094] 酸性ガス分離用複合体 1 1 0 は、本発明の製造方法により製造されるもの

であり、疎水性多孔質膜と補助支持膜とが積層されてなる多孔質支持体、多孔質支持体の多孔質膜側に配された、少なくとも親水性ポリマーおよび原料ガス中の酸性ガスと反応する酸性ガスキャリアを生成す酸性ガスキャリアを含む酸性ガス分離促進輸送膜とからなる。

[0095] 積層体 114 を透過ガス集合管 112 に巻き付ける枚数は、特に限定されず、単数でも複数でもよいが、枚数（積層数）を増やすことで、促進輸送膜の膜面積を向上させることができる。これにより、1本のモジュールで酸性ガス 122 を分離できる量を向上させることができる。また、膜面積を向上させるには、積層体 114 の長さをより長くしてもよい。

[0096] （供給ガス流路用部材）

供給ガス流路用部材 130 は、酸性ガス分離モジュールの一端部から酸性ガスを含む原料ガス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。また、高温で水蒸気を含有する原料ガスを供給することを想定すると、供給ガス流路用部材は、後述する酸性ガス分離層と同様に耐湿熱性を有することが好ましい。

[0097] 供給ガス流路用部材 130 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。

[0098] また、耐湿熱性の観点から好ましい材質としては、セラミック、ガラス、金属などの無機材料、100℃以上の耐熱性を有した有機樹脂材料などが挙げられ、高分子量ポリエステル、ポリオレフィン、耐熱性ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、アラミド、ポリカーボネート、金属、ガラス、セラミックスなどが好適に使用できる。より具体的には、セラミックス、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリプロピレン、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た少なくとも1種の材料を含んで構成されることが好ましい。

[0099] 供給ガス流路用部材の厚みは、特に限定されないが、100μm以上1000μm以下が好ましく、より好ましくは150μm以上950μm以下、さらに好ましくは200μm以上900μm以下である。

[0100] (透過ガス流路用部材)

透過ガス流路用部材135は、キャリアと反応して酸性ガス分離用複合体110を透過した酸性ガスが貫通孔に向かって流れる部材である。透過ガス流路用部材135は、スペーサーとしての機能を有し、また透過した酸性ガスを透過ガス流路用部材135よりも内側に流す機能を有する。例えばトリコット編み形状などがあげられる。透過ガス流路用部材の材質は、供給ガス流路用部材と同様のものを用いることができる。また、高温で水蒸気を含む原料ガスを流すことを想定すると、透過ガス流路用部材は、酸性ガス分離層と同様に耐湿熱性を有することが好ましい。

[0101] 透過ガス流路用部材の使用する具体的素材としては、エポキシ含浸ポリエステルなどポリエステル系、ポリプロピレンなどポリオレフィン系、ポリテトラフルオロエチレンなどフッ素系が好ましい。

[0102] 透過ガス流路用部材の厚みは、特に限定されないが、100μm以上1000μm以下が好ましく、より好ましくは150μm以上950μm以下、さらに好ましくは200μm以上900μm以下である。

[0103] 酸性ガス分離モジュールは、本発明の製造方法により製造された酸性ガス

分離用複合体を平膜として設置してもよいし、逆浸透膜モジュールとして知られるスパイラル型や、例えば特開2010-279885公報に記載される如き形状を有するプリーツ型などに加工して利用することもできる。

更に、本発明に係る酸性ガス分離モジュールは、酸性ガス分離装置にセットして使用することができる。

実施例

[0104] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

[0105] (支持体)

0.05 μm 孔径の疎水性多孔質膜である疎水性支持体ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と補助支持膜としてのポリテトラフルオロエチレンの織物との積層膜 (サポータッド PTFE) を支持体として用意した。

[0106] (調製工程)

6%の炭酸セシウムと2.5%のPVA-PAA共重合体 (クラレ; クラスタマーAP) および0.025%のグルタルアルデヒド (和光純薬社製) とした水溶液を加熱攪拌して二酸化炭素分離用塗布液を調製した。

二酸化炭素分離用塗工液をステンレス製容器 (内径4 cm、高さ12 cm) 内に投入し、粘度計円筒 (ローター) が十分に浸るようにし、ステンレス容器を温度調整可能な水槽に浸漬し、液温を25℃になるように調整した。調整しつつ、B型粘度計 (テックジャム社製、BL2 1~100000 mPa·s/KN3312481) を動作させ、60 rpmにおける粘度をJIS Z8803に準じて測定した。その結果、上記二酸化炭素分離用塗工液の粘度は1.1 Pa·s (1100 cP) であった。

[0107] (塗布乾燥工程)

初期層形成工程と次層形成工程とは、塗布部および乾燥部を備えたロール・トゥ・ロール塗工機を用いて順次行った。なお、ここでは、次層形成工程は1回とした。

塗工方式はブレードコート法を選択し、ブレード高さを調整することにより、所望の液膜厚さの塗工を行った。このとき、多孔質支持体の幅は500

mm、塗布の幅は470mmとした。3ゾーンの乾燥ゾーンを有する乾燥炉（各ゾーン8m、計24m）の塗工機を使用し、塗工速度（送り速度）は5m/minとした。乾燥ゾーンの温度は、送り出し側から順に60℃/80℃/90℃とした。

[0108] 塗布する液膜の厚みを変化させて以下の実施例1～3および比較例1、2を行った。

[0109] （実施例1）

初期層形成工程として、ブレード高さを調整して1層目（初期層）の液膜厚さ0.3mmで塗布し、その後上記乾燥炉にて乾燥を行い、初期層としての二酸化炭素分離促進膜を支持体上に形成した。支持体巻取り後、再度送り出し部に設置した。次層形成工程として、ブレード高さを調整して、二酸化炭素分離層上に液膜が2.0mmになるように塗布し、その後初期層形成時と同様に乾燥させた。

[0110] （実施例2）

実施例1における1層目の液膜厚さを1.0mm、2層目（次層）の液膜厚さを1.0mmとなるようにそれぞれブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0111] （実施例3）

実施例1における1層目の液膜厚さを1.0、2層目（次層）の液膜厚さを3.0mmとなるようにそれぞれブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。尚、2層目の乾燥ゾーンの温度は、送り出し側から順に70℃/90℃/100℃とした。

[0112] （比較例1）

実施例1における1層目の液膜厚さを3.0mmとなるようにブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。ここでは、次層を形成せず、1回の塗布乾燥工程のみとした。

[0113] （比較例2）

実施例1における1層目の液膜厚さを1.0mm、2層目（次層）の液膜

厚さを4.0 mmとなるようにそれぞれブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。

(比較例3)

実施例1における1層目の液膜厚さを2.0 mm、2層目(次層)の液膜厚さを1.0 mmとなるようにそれぞれブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。

(比較例4)

実施例1における1層目の液膜厚さを0.1 mm、2層目(次層)の液膜厚さを3.5 mmとなるようにそれぞれブレード高さを調整し、塗布乾燥を行い、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0114] [評価方法]

1層目および2層目の塗布乾燥後の促進輸送膜の表面状態、1層目および2層目の塗布時の工程適性を調べ、各実施例の評価を行った。工程適性としては、塗布面が接触する搬送ロール(タッチロール)の接触面への膜付着等の汚染の有無を調べた。促進輸送膜の表面状態、ロールの接触面の汚染状態についてはいずれも目視により行った。

結果を表1に示す。

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
1 層目の液膜厚さ	0.3mm	1.0mm	1.0mm	4.0mm	1.0mm	2.0mm	0.1mm
2 層目の液膜厚さ	1.0mm	1.0mm	3.0mm	—	4.0mm	1.0mm	3.5mm
1 層目塗布乾燥後の 分離層面状	良好	良好	良好	ムラ強い 未乾燥部あり	良好	ムラ強い	良好
2 層目塗布乾燥後の 分離層面状	良好	良好	良好	—	乾燥ムラ、 凹凸有	ムラ強い	乾燥ムラ、 凹凸有
1 層目塗布時の 工程適性	良好	良好	良好	ロール汚れ 有	良好	良好	良好
2 層目塗布時の 工程適性	良好	良好	巻き取り前、 ロールや 靈り有	—	巻き取り前、 ロール汚れ 多発	良好	巻き取り 前、ロール 汚れ多発
判定	A	A	B	C	C	C	C

[0115] 実施例 1、2 はいずれの評価も良好であり製造方法として良好（A）であ

った。実施例 3 は、2 層目塗布時にロールにやや汚染が見られたが、十分に使用可能な複合体が得られたため、可（B）と判定した。一方、比較例 1、2、4 では、1 層目あるいは 2 層目塗布乾燥後の膜表面に乾燥ムラ、未乾燥部、凹凸等が見られ、また、ロール汚れもあったため、不可（C）と判定した。比較例 3 は、1 層目、2 層目共にロールへの付着はなかったが、表面状態にムラが多く不可（C）と判定した。

請求の範囲

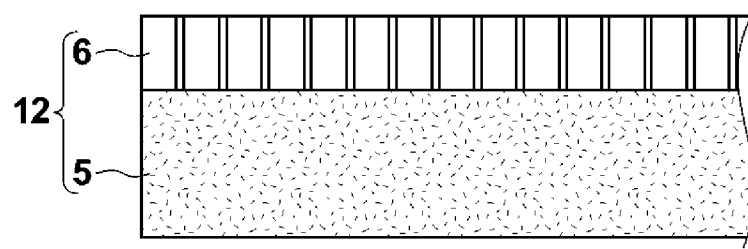
- [請求項1] 多孔質支持体上に原料ガス中の酸性ガスを分離する機能を有する酸性ガス分離促進輸送膜を備えてなる酸性ガス分離用複合体の製造方法であって、
- 親水性化合物、酸性ガスキャリアおよび水を含む、前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を調製する塗布液調製工程と、
- 前記多孔質支持体として疎水性多孔質膜と補助支持膜との積層膜を用い、該積層膜の前記疎水性多孔質膜の表面に、前記形成用塗布液を液膜厚さ0.3 mm以上1.0 mm以下で塗布し、該塗布された液膜を乾燥させて最初の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する初期層形成工程と、
- 先に形成された前記酸性ガス分離促進輸送膜上に、前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液をさらに塗布し、該塗布された液膜を乾燥させて次の酸性ガス分離促進輸送膜を形成する1回以上の次層形成工程とを含む酸性ガス分離用複合体の製造方法。
- [請求項2] 前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液が、15℃以上35℃以上の温度、かつB型粘度測定において回転数60 rpmにおける粘度測定値が0.5 Pa・s以上5 Pa・s以下である請求項1記載の酸性ガス分離用複合体の製造方法。
- [請求項3] 前記次層形成工程において、前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液を液膜厚さ3.0 mm以下で塗布する請求項1または2記載の酸性ガス分離用複合体の製造方法。
- [請求項4] 塗布法がロールコート法またブレードコート法である請求項1から3いずれか1項記載の酸性ガス分離用複合体の製造方法。
- [請求項5] 前記親水性化合物が、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体である請求項1から4いずれか1項記載の酸性ガス分離用複合体の製造方法。
- [請求項6] 前記酸性ガスキャリアが、アルカリ金属炭酸塩から選ばれる少なく

とも1つを含む化合物を含有するものである請求項1から5いずれか1項記載の酸性ガス分離用複合体の製造方法。

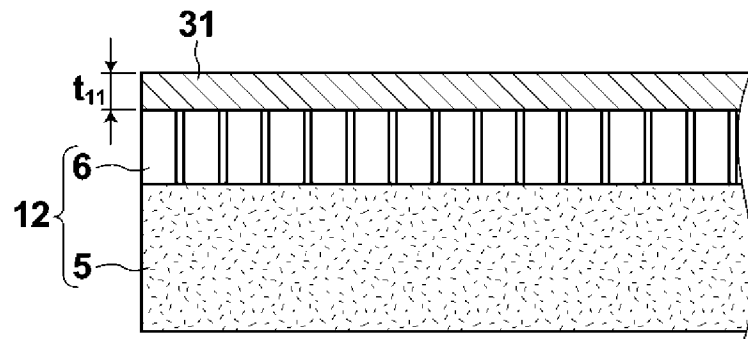
[請求項7] 前記塗布液調製工程において、前記酸性ガス分離促進輸送膜の形成用塗布液として、前記酸性ガスキャリアの濃度が異なる複数の形成用塗布液を調製し、

前記次層形成工程において、先に形成された酸性ガス分離促進輸送膜を形成する際の前記形成用塗布液とは前記酸性ガスキャリアの濃度が異なる形成用塗布液を用いて次層酸性ガス分離促進輸送膜を形成する請求項1から6いずれか1項記載の酸性ガス分離用複合体の製造方法。

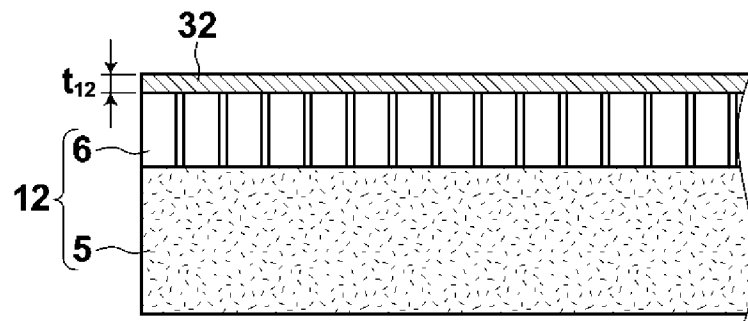
[図1]



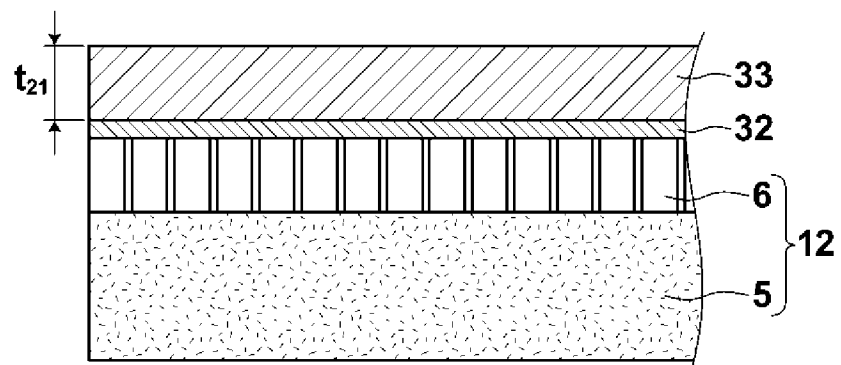
[図2]



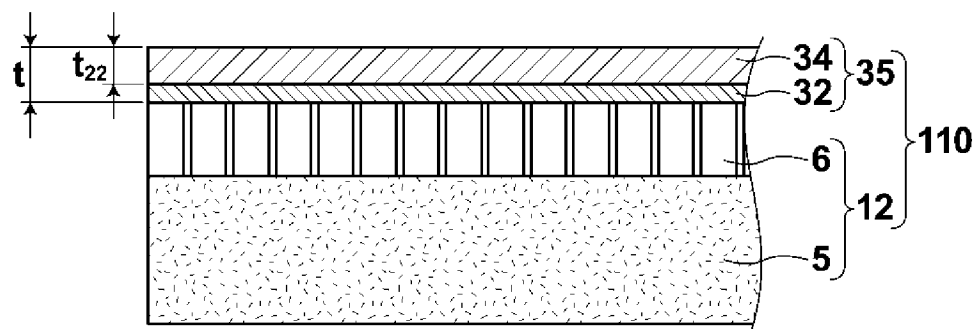
[図3]



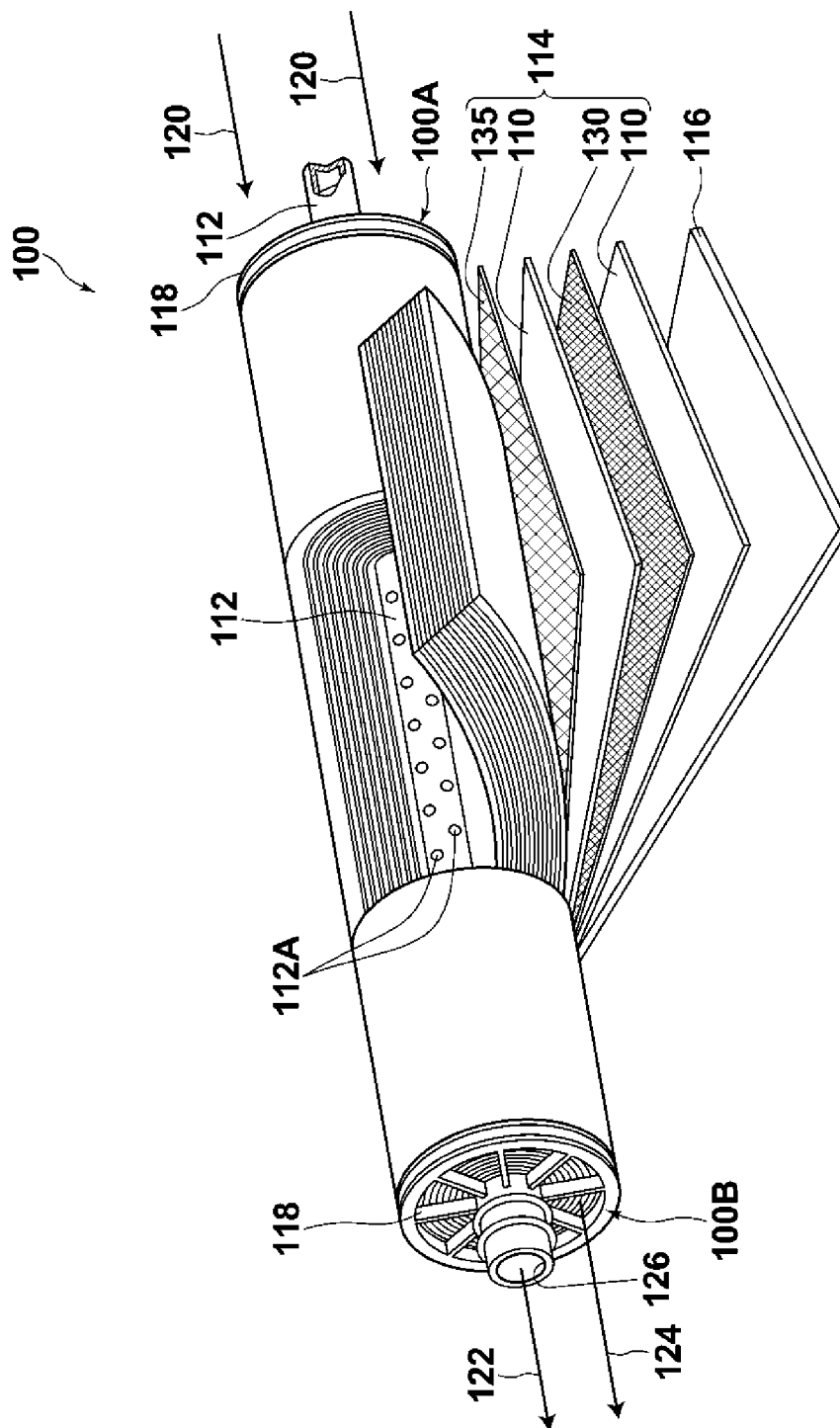
[図4]



[図5]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01D71/06(2006.01)i, B01D71/38(2006.01)i, B01D71/40(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D7/00(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)

B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02, B01D71/06, B01D71/38, B01D71/40, B05D1/36, B05D7/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	WO 2012/096055 A1 (Fujifilm Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), claim 12; paragraphs [0010], [0026], [0038], [0044]; examples 1, 8 & US 2013/0284022 A1	1-7
Y	JP 2013-22581 A (Fujifilm Corp.), 04 February 2013 (04.02.2013), abstract; paragraphs [0070], [0071], [0077] (Family: none)	1-7
Y	WO 2009/093666 A1 (Renaissance Energy Research Corp.), 30 July 2009 (30.07.2009), claim 1; paragraphs [0024], [0116] & US 2011/0036237 A1	1-7

☒ 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
06 August, 2014 (06.08.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001767

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 62-140620 A (Toray Industries, Inc.), 24 June 1987 (24.06.1987), claims; drawings (Family: none)	1-7
A	JP 10-28851 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 03 February 1998 (03.02.1998), claims; drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i,
B01D71/06(2006.01)i, B01D71/38(2006.01)i, B01D71/40(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i,
B05D7/00(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（I P C））

Int.Cl. B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02, B01D71/06, B01D71/38, B01D71/40, B05D1/36, B05D7/00

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	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	WO 2012/096055 A1（富士フイルム株式会社）2012.07.19, 請求項 12、 [0010]、[0026]、[0038]、[0044]、実施例 1, 8 & US 2013/0284022 A1	1-7
Y	JP 2013-22581 A（富士フイルム株式会社）2013.02.04, 要約、【0070】、【0071】、【0077】（ファミリーなし）	1-7
Y	WO 2009/093666 A1（株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ） 2009.07.30, 請求項 1、[0024]、[0116] & US 2011/0036237 A1	1-7

☒ 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 6 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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

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

4 D

4 8 6 9

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 62-140620 A (東レ株式会社) 1987. 06. 24, 特許請求の範囲、図面 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-28851 A (工業技術院長) 1998. 02. 03, 特許請求の範囲、図面 (ファミリーなし)	1-7