(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
2013 年 8 月 22 日(22.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/122151 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 71/64* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053546

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 14 日(14.02.2013)

(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 2012-032090 2012 年 2 月 16 日(16.02.2012) 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２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊藤　滋英(**ITOU, Shigehide**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 飯田　敏三, 外(**IIDA, Toshizo** et al.); 〒1050004 東京都港区新橋３丁目１番１０号　石井ビル３階 Tokyo (JP).

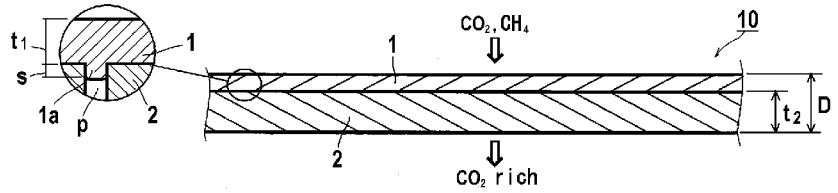
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: COMPOSITE SEPARATION MEMBRANE, AND SEPARATION MEMBRANE MODULE USING SAME

(54) 発明の名称 : 複合型分離膜、それを用いた分離膜モジュール



(57) **Abstract**: Provided is a composite separation membrane having a separation layer for separating fluid components and a porous layer for supporting the separation layer, wherein the separation layer is formed from a polymer having a crosslinked structure, the maximum pore diameter of the porous layer is between 0.05 and 0.5 μm, and the composite separation film has a structure such that a portion of the separation layer permeates the porous layer at a permeation rate (ηa) as defined by the following formula (A) within a range of 0.1 to 30%. [Permeation rate (ηa) {%} = permeation depth (s)/film thickness of separation layer (t_1) x 100]....(A)

(57) 要約: 流体成分を分離する分離層とこれを支持する多孔質層とを有してなる複合型分離膜において、前記分離層が架橋構造を有するポリマーで構成されており、かつ　前記多孔質層の最大孔径が０．０５～０．５μｍであり、前記分離層の一部が下記式（Ａ）で定義される染込み量率（ηａ）において０．１～３０%の範囲で多孔質層に染み込んだ構造を有する複合型分離膜。　［染込み量率（ηａ）｛%｝＝　染込み深さ（ｓ）／分離層の膜厚（t_1）×１００］・・・（Ａ）

WO 2013/122151 A1

明　細　書

発明の名称 ： 複合型分離膜、それを用いた分離膜モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、複合型分離膜、それを用いた分離膜モジュールに関する。

背景技術

[0002] 特定の高分子化合物から構成された膜によって、所望の気体成分を選択的に透過させ、その気体成分を分離する分離膜がある。その産業上の利用態様として、主としてメタンと二酸化炭素の混合ガスからなる天然ガスやバイオガス（生物の排泄物、有機質肥料、生分解性物質、汚水、ゴミ、エネルギー作物などの発酵、嫌気性消化により発生するガス）から、二酸化炭素等を除去する手段として上記膜分離法が利用されている。また、地球温暖化の問題と関連し、火力発電所やセメントプラント、製鉄所高炉等の大規模な二酸化炭素発生源からこれを分離回収することが検討されている。この膜分離技術は、比較的小さなエネルギーで達成できる環境問題の解決手段として着目されている（特許文献１、２等参照）。

[0003] 上記ガス分離膜には様々な形態のものがあり、その一つとして、多孔質支持体と分離膜とを組み合わせた複合型の分離膜が提案されている。特許文献１では、架橋ポリマーを分離膜とし、分画分子量５００，０００以下の多孔質膜（平均孔径　５０ｎｍ以下）と組み合わせた複合型分離膜が開示されている。これにより折り曲げ性に優れ、ピンホールを抑制することができるとされる。また、特許文献２は、１μｍ程度の大きな孔径を有する多孔質膜を、分離膜をなすシロキサン化合物の混合液に含浸させ、製膜した分離膜を開示する。これにより、高い分離係数と透過係数とを達成することができるとされる。さらに、特許文献３は、二軸延伸したポリエチレンフィルムにフッ素樹脂からなる分離膜を適用したものを開示する。このフッ素樹脂分離膜は多孔質層の表面及び内部全体にわたって存在していることが好ましいとされている。これにより、酸素と窒素の分離において気体透過性能や気体分離性

に優れるものとすることができるとされる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－１６１３８７号公報

特許文献2：特開平６－２６９６４９号公報

特許文献3：国際公開公報第２００７／１２５９４４号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、支持体となる多孔質層とそこに積層された分離層とを有する複合型分離膜における問題点について検討し、その技術課題を分析した。その結果、複合型分離膜においては、各層の密着性が十分でないと、膜剥離により欠陥が形成され、結果として所望の性能が出ないことに着目した。そこで、ガス等の分離性能を維持し、高い層間の密着性と耐久性の向上とを実現することを目的に研究開発を行った。そこで分かってきたのが、単に多孔質層の材料や分離層の材料を選定するのではなく、むしろ、多孔質支持体上に分離層を形成する際に分離層の一部を支持体の孔中に染込ませた構造を形成することで密着性が大きく向上することである。

[0006] 本発明は、優れた流体透過性および分離選択性を実現し、さらに複合膜の層間における高い密着性と高い耐久性とを達成する複合型分離膜、それを用いた分離膜モジュールの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題は以下の手段により達成された。

〔１〕流体成分を分離する分離層とこれを支持する多孔質層とを有してなる複合型分離膜において、前記分離層が架橋構造を有するポリマーで構成されており、かつ

前記多孔質層の最大孔径が０．０５～０．５μｍであり、前記分離層の一部が下記式（Ａ）で定義される染込み量率（η ａ）において０．１～３０％

の範囲で多孔質層に染み込んだ構造を有する複合型分離膜。

［染込み量率（ηａ）｛％｝＝

染込み深さ（ｓ）／分離層の膜厚（t_1）×１００］・・・（Ａ）

〔２〕前記分離層を構成する架橋構造を有するポリマー膜の損失弾性率が１～１０００ＭＰａの範囲である〔１〕に記載の複合型分離膜。

〔３〕多孔質層について、その前記分離層側の表面の水接触角が３５度以上である〔１〕または〔２〕に記載の複合型分離膜。

〔４〕前記分離層が、少なくとも、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリシロキサン樹脂、セルロース樹脂、ポリエチレンオキサイド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリアクリル酸ナトリウム樹脂、及びポリビニルピロリドン樹脂、並びにこれらの共重合体樹脂からなる群から選ばれる樹脂で構成されている〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の複合型分離膜。

〔５〕前記多孔質層が、少なくとも、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリスルホン樹脂、セルロース樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリオレフィン樹脂からなる群から選ばれる樹脂で構成されている〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の複合型分離膜。

〔６〕前記染込み深さ（ｓ）と多孔質層の膜厚（t_2）とで下記式（Ｂ）により求められる染込み量率（ηｂ）が０．０１～２０％の範囲である〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の複合型分離膜。

［染込み量率（ηｂ）｛％｝＝

染込み深さ（ｓ）／多孔質層の膜厚（t_2）×１００］・・・（Ｂ）

〔７〕前記染込み深さ（ｓ）と分離膜の総厚（Ｄ）とで下記式（Ｃ）により求められる染込み量率（ηｃ）が０．０１～２０％の範囲である〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の複合型分離膜。

［染込み量率（ηｃ）｛％｝＝

染込み深さ（ｓ）／分離膜の総厚（Ｄ）×１００］・・・（Ｃ）

〔８〕〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の複合型分離膜を有する分離膜

モジュール。

〔９〕〔８〕に記載の分離モジュールを具備する流体分離システム。

発明の効果

[0008] 本発明の複合型分離膜及びこれを用いた分離モジュールは、優れた流体透過性および分離選択性を実現し、さらに複合膜の層間における高い密着性と高耐久性とを達成する。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の複合型分離膜の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の複合型分離膜の別の実施形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の複合型分離膜は、流体成分を分離する架橋構造を有するポリマー分離層とこれを支持する多孔質層とからなる。そして前記多孔質層が特有の孔径の細孔を有し、特定の割合で前記分離層の一部が多孔質層に染み込んだ構造を有する。以下に、本発明について、その好ましい実施形態を中心に図面を参照しながら詳細に説明する。

[0011] ［複合膜の構成］

図１は、本発明の好ましい実施形態であるガス分離複合膜１０を模式的に示す断面図である。１はガス分離層、２は多孔質層からなる支持層である。図２は、本発明の好ましい実施形態であるガス分離複合膜２０を模式的に示す断面図である。この実施形態では、ガス分離層１及び多孔質層２に加え、支持層として不織布層３が追加されている。このような形態の複合膜は、多孔質性の支持層の少なくとも表面に、上記のガス分離層をなす塗布液（ドープ）を塗布し（本明細書において塗布とは浸漬により表面に付着される態様を含む意味である。）、任意の方法で硬化させることが好ましい。なお、支持層上側とは、支持層とガス分離層との間に他の層が介在してもよい意味である。なお、上下の表現については、特に断らない限り、分離対象となるガ

スが供給される方向を「上」とし、分離されたガスが出される方向を「下」とする。

[0012] 本実施形態の複合型分離膜１０，２０においては、分離層１の樹脂の一部が、下層の多孔質層２の細孔ｐに入り込み染み込んだ形態の構造を有する。図１，２では、この染込み部を１ａとして図示している。ただし、これは理解の便宜を考慮して模式化して示したものであり、本発明がこのような形態的特徴を有するものとして限定して解釈されるものではない。

本実施形態においては、前記の染込み部１ａがアンカー（足場）となって樹脂層１の多孔質層２に対する密着性を確保する。これにより、とりわけ高圧（例えば、１０～１５０気圧［約８～１５ＭＰａ］）が負荷されたときの局部的な割れやピンホールが極めて効果的に抑制・防止される。分離膜が可塑化したときに、その効果はとりわけ顕著になり、膜寿命を高める効果が発揮される。一方、分離膜の透過性については、表面部分の膜厚と染込み部分の膜厚の比を特定の範囲にすることで過度に低下させていない。その結果、高いガス分離性能と耐久性との両立が図られたものと解される。

このとき、単に樹脂が染み込んだ構造であるというだけではなく、その染込み部１ａを含め分離層１の樹脂が架橋されている。そのため、一定の損失弾性率を有することで高い圧力下においても更に浸入してしまうことを抑制して、良好な透過性と分離選択性とを維持し、高い密着性と耐久性とを実現したものと解される。この点、多孔質膜はその構造上応力が均一にかからないため、通常、高圧下や高温で壊れやすい。これに対し、上層の分離膜が染込みすぎると多孔質膜との機械物性（伸び、脆性など）の差から、温度や圧力の影響で多孔質構造が破壊されることがあり、膜としての耐久性が落ちてしまうことが考えられる。本発明によれば、これを効果的に抑制することが可能となる。

[0013] ［多孔質層］

（孔径）

本発明において、多孔質層を構成する膜の孔径は最大孔径として０．０５

μｍ以上に設定されており、０．０７μｍ以上がより好ましく、０．１２μｍ以上が特に好ましい。この下限値以上とすることで、後述する分離層の構成樹脂の染込み量率を十分に確保することができ好ましい。一方、上限値としては、０．５μｍ以下に設定され、０．２μｍ以下が好ましく、０．１８μｍ以下がより好ましく、０．１５μｍ以下が特に好ましい。この上限値以下とすることで、上記と同様に、分離層の構成樹脂の染込み量率を適切な範囲にすることができ好ましい。孔径の測定方法は後記実施例で採用されている方法によることとする。多孔質膜における材料等、その他の詳細は後述する。なお、孔径の制御は、樹脂溶液粘度、樹脂溶液温度、溶媒組成、凝固液種類、凝固液温度、洗浄液種類、洗浄液温度、乾燥温度等の条件を調節して行うことができる。

[0014] 多孔質層２の厚さは１～３０００μｍが好ましく、５～５００μｍであることがより好ましく、５～３００μｍであることが特に好ましい。その空孔率は、５～８０％であることが好ましく、１０～７０％であることがより好ましい。また、その気体透過率は二酸化炭素透過速度で３×１０$^{-5}$ｃｍ^{3}（ＳＴＰ）／ｃｍ・ｓｅｃ・ｃｍＨｇ以上であることが好ましい。

[0015]（染込み量率）

本発明の複合型分離膜においては、前記分離層の一部が下記式（Ａ）で定義される染込み量率（ηａ）において０．１～３０％の範囲で多孔質層に染み込んだ構造を有する。

［染込み量率（ηａ）｛％｝＝

染込み深さ（ｓ）／分離層の膜厚（ｔ$_{1}$）×１００］・・・（Ａ）

[0016] 染込み量率（ηａ）の下限値は０．１％であるが、１％以上であることが好ましく、３％以上であることがより好ましく、５％以上であることが特に好ましい。この染込み量率（ηａ）を前記下限値以上とすることで、上述のとおり高い密着性を確保することができ好ましい。この上限値は３０％であるが、２５％以下であることがより好ましく、２０％以下であることが特に好ましい。この染込み量率（ηａ）を前記上限値以下とすることで、十分な

流体透過性を確保することができ好ましい。

[0017] 上記分離層樹脂の染込みの形態は、さらに染込み量率（ηｂ）で０．０１～２０％の範囲であることが好ましい。

［染込み量率（ηｂ）｛％｝＝

染込み深さ（ｓ）／多孔質層の膜厚（t_2）×１００］・・・（Ｂ）

[0018] 染込み量率（ηｂ）は、さらに０．０５％以上であることがより好ましく、０．１％以上であることが特に好ましい。この上限値は、１５％以下であることがより好ましく、１０％以下であることがさらに好ましく、３％以下であることがさらに好ましく、１％以下であることがさらに好ましく、０．５％以下であることが特に好ましい。

[0019] 上記分離層樹脂の染込みの形態は、さらに染込み量率（ηｃ）で０．０１～２０％の範囲であることが好ましい。

［染込み量率（ηｃ）｛％｝＝

染込み深さ（ｓ）／分離膜の総厚（Ｄ）×１００］・・・（Ｃ）

[0020] 染込み量率（ηｃ）は、さらに０．０５％以上であることがより好ましく、０．１％以上であることが特に好ましい。この上限値は、１５％以下であることがより好ましく、１０％以下であることがさらに好ましく、３％以下であることがさらに好ましく、１％以下であることがさらに好ましく、０．５％以下であることが特に好ましい。

[0021]（損失弾性率）

前記多孔質層を構成する膜の損失弾性率（ε’’）は、１～１０００ＭＰａであることが好ましく、１０～５００ＭＰａであることが特に好ましい。損失弾性率が小さすぎると、高い圧力で押された膜が容易に変形して多孔質層に押し込まれて（染込んで）しまい透過性が低下してしまう。また、損失弾性率が高すぎると、圧力などで押されたときに、膜が多孔質層から剥離しやすくなる。高い性能が要求されるときには１００ＭＰａ未満であることが特に好ましい。

[0022]［水接触角］

本発明において多孔質層の分離層側の表面の水接触角は、３５°以上であることが好ましく、６０°以上であることが特に好ましい。水接触角が小さいと、混合ガス中に水蒸気が含まれている場合に、高い圧力で押された膜が多孔質基材に染込んで、透過性が低下しやすくなる。水接触角に上限値はないが、１５０°以下であることが実際的である。

[0023] ［分離層］

分離層としては特に限定されないが、一般的なガス分離膜を選択することができる。例えば「気体分離膜・透過膜・バリア膜の最新技術（シーエムシー出版）」、「CO_2固定化・隔離技術（シーエムシー出版）」等で紹介されている溶解拡散膜や促進輸送膜などのCO_2分離膜を選択することができる。

（構成材料）

本発明の複合型分離膜において、分離層本体は樹脂を含有してなることが好ましく、これに適用される材料は、以下にあげられるが、これらに限定されるわけではない。具体的には、少なくとも、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリシロキサン樹脂、セルロース樹脂、ポリエチレンオキサイド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリアクリル酸ナトリウム樹脂、及びポリビニルピロリドン樹脂、並びにこれらの樹脂の構成単位を組み合わせた共重合体樹脂からなる群から選ばれる樹脂で構成されていることが好ましい。

[0024] より具体的には、Ｈｕｎｔｓｍａｎ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ社よりＭａｔｒｉｍｉｄ（登録商標）の商標で販売されているＭａｔｒｉｍｉｄ（Ｍａｔｒｉｍｉｄ（登録商標）５２１８は、Ｍａｔｒｉｍｉｄ（登録商標）の商標で販売されている特定のポリイミドポリマーを指す）およびＨＰ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ ＧｍｂＨ社よりそれぞれ商品名Ｐ８４および商品名Ｐ８４ＨＴで販売されているＰ８４またはＰ８４ＨＴ等のポリイミド類、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース類、ポリジメチルシロキサン類、

ポリエチレングリコール＃２００ジアクリレート（新中村化学社製）の重合したポリマーなどのポリエチレングリコール類、また、特表２０１０－５１３０２１に記載のポリマーなどを選択することができる。

[0025] 上記分離層本体をなす樹脂の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量で１．０×10^4～１．０×10^7が好ましく、１．０×10^4～５．０×10^6がより好ましい。この分子量を前記下限値以上とすることで、はじきなどによる欠陥を低減でき、性能を安定させることができ好ましい。一方、前記上限値以下とすることで、調液時に溶媒に溶解しやすくなり、製造適性が向上することができ好ましい。

[0026] 分子量及び分散度は特に断らない限りＧＰＣ（ゲルろ過クロマトグラフィー）法を用いて測定した値とし、分子量はポリスチレン換算の重量平均分子量とする。ＧＰＣ法に用いるカラムに充填されているゲルは芳香族化合物を繰り返し単位に持つゲルが好ましく、例えばスチレン－ジビニルベンゼン共重合体からなるゲルが挙げられる。カラムは２～６本連結させて用いることが好ましい。用いる溶媒は、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、Ｎ－メチルピロリドンのアミド系溶媒、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、１，２－ジクロロベンゼン等の芳香族系溶媒が挙げられる。測定は、溶媒の流速が０．１～２ｍＬ／ｍｉｎの範囲で行うことが好ましく、０．５～１．５ｍＬ／ｍｉｎの範囲で行うことが最も好ましい。この範囲内で測定を行うことで、装置に負荷がかからず、さらに効率的に測定ができる。測定温度は１０～５０℃で行うことが好ましく、２０～４０℃で行うことが最も好ましい。使用可能温度が高いカラムを用いて５０℃～２００℃で測定をおこなうこともできる。なお、使用するカラム及びキャリアは測定対象となる高分子化合物の物性に応じて適宜選定することができる。

分離層の厚さは特に限定されないが、０．０１～５００μｍが好ましく、０．０５～１００μｍであることがより好ましく、０．１～１０μｍであることが特に好ましい。

[0027] （樹脂の架橋）

架橋により、樹脂膜の損失弾性率を制御することが可能であり、本発明においては、分離層を構成する樹脂を架橋することが重要である。架橋の方法としては、特に限定されないが、一般的な方法を採用することができる。具体的に、ポリイミド系樹脂であればジアミン、セルロース系樹脂であればジイソシアネート、ポリビニルアルコールであればアルデヒド、ポリエチレンイミンであれば、ジカルボン酸やジエポキシにより架橋構造を形成することができる。また、側鎖に架橋基を有するコポリマーであってもよい。その場合の架橋基としては、アクリレート、メタクリレート、エポキシ、イソシアネート等を挙げることができる。染込み抑制のために損失弾性率を向上させることが目的であるので、何らかの方法で樹脂膜の多孔質側表面のみ架橋してもよい。その方法としては、多孔質基材表面に樹脂膜を形成した後、多孔質基材側から架橋剤を導入し、樹脂膜の多孔質側の面と接触させて架橋反応を起こす方法が考えられる。

[0028] [支持層]

支持層に好ましく適用される多孔質支持体は、機械的強度及び高気体透過性の付与に合致する目的のものであれば、特に限定されるものではなく有機、無機どちらの素材であっても構わないが、好ましくは有機高分子の多孔質膜である。多孔質膜の素材としては、従来公知の高分子、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等、ポリスチレン、酢酸セルロース、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアラミド等の各種樹脂を挙げることができる。なかでも、高い膜強度、高いガス透過性と分離選択性とを同時に達成する観点から、支持層が、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシドからなるものであることが好ましい。多孔質膜の形状としては、平板状、スパイラル状、管状、中空糸状などいずれの形状をとることができる。

[0029] この支持層は上述したように薄く、多孔質な素材であることが、十分なガ

ス透過性を確保することができ好ましい。

[0030] 本発明においては、ガス分離層を形成する支持層の下部にさらに機械的強度を付与するために支持体が形成されていることが望ましい。その支持体としては、織布、不織布、ネット等が挙げられるが、製膜性およびコスト面から不織布が好適に用いられる。不織布としてはポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリアミド等からなる繊維を単独あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。不織布は、例えば、水に均一に分散した主体繊維とバインダー繊維を円網や長網等で抄造し、ドライヤーで乾燥することにより製造できる。また、毛羽を除去したり機械的性質を向上させたり等の目的で、不織布を２本のロール挟んで圧熱加工を施すことも好ましい。

[0031] [複合型分離膜の製造方法]

本発明の複合型分離膜は、多孔質層を準備する工程と、前記分離層を構成する樹脂の溶液を調液する工程と、前記溶液を多孔質層に塗布する工程とを含む製造方法により製造されることが好ましい。

[0032] (分離層樹脂の溶液)

・溶媒

前記分離層を構成する樹脂を溶解させる溶媒は特に限定されないが、

(１)エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、３－オキシプロピオン酸メチル、３－オキシプロピオン酸エチルなどの３－オキシプロピオン酸アルキルエステル類；３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、２－オキシプロピオン酸メチル、２－オキシプロピオン酸エチル、２－オキシプ

ロピオン酸プロピル、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル、２－オキシー２－メチルプロピオン酸メチル、２－オキシー２－メチルプロピオン酸エチル、２－メトキシー２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシー２－メチルプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル等；

（２）エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、等；

（３）ケトン類、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン

等が挙げられる。

[0033] ・濃度

分離層の構成樹脂を含有させる濃度は特に限定されないが、０．５質量％以上であることがより好ましく、０．７５質量％以上であることがより好ましく、１．０質量％以上であることが特に好ましい。上限値は特に限定されないが、３０質量％以下であることが好ましく、２５質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることが特に好ましい。この濃度を前記下限値以上とすることで、支持体へ染み込みすぎず製膜することができ好ましい。一方、前記上限値以下とすることで、液粘度が向上しすぎず塗布適性を保ったまま製膜することができ好ましい。なお、本発明においては、本発明の効果を妨げない限り、上記特定モノマーを二種以上併用してもよく、これ以外の添加剤等を使用してもよい。塗付液の粘度は特に限定されないが

、０．１ｍＰａ・ｓ～１００ｍＰａ・ｓのものを用いることができる。

[0034]（製膜方法）

本発明の好ましい複合型分離膜の製造方法は、上記のとおり、特定の孔径の細孔をもつ多孔質層を準備する工程と、前記分離層を構成する樹脂の溶液を調液する工程と、前記溶液を多孔質量層に塗布する工程とを含んでなる。

[0035] 染込み率（η ａ）は、上述した多孔質膜の細孔径によっても調節・制御が可能であるが、上記でのべた塗布乾燥工程の条件を調節することによってもこれを変化させることができる。例えば、上記樹脂溶液の濃度を変えて粘性を調整することにより、染込み深さを変化させることができる。あるいは、塗布する膜の厚さを変えたり、塗布時の環境温度、乾燥時の温度や時間などを変えたりすることで、所望の染込み深さに設定することができる。

[0036]［ガス混合物の分離方法］

本発明のガス混合物の分離方法は、少なくとも一種の酸性ガスを含むガス混合物から酸性ガスを気体分離膜によって分離する方法において、本発明の複合型分離膜又は前記複合膜を用いることができる酸性ガスが二酸化炭素又は硫化水素であることが好ましい。このように、本発明の分離膜はガス（気体）を分離する膜であるが、超臨界流体等の分離膜であってもよい。対象となる超臨界流体としては、超臨界二酸化炭素が挙げられる。

[0037] 本発明の分離膜を用いる気体の分離方法において、原料の気体混合物の成分は特に規定されるものではないが、ガス混合物の主成分が二酸化炭素及びメタン、又は二酸化炭素及び水素であることが好ましい。ガス混合物が二酸化炭素や硫化水素のような酸性ガス共存下で特に優れた性能を発揮し、好ましくは二酸化炭素とメタン等の炭化水素、二酸化炭素と窒素、二酸化炭素と水素の分離において優れた性能を発揮する。そして、上述のとおり、分離する混合ガス中にＢＴＸが含まれるような場合に本発明が高い効果を発揮して、良好なガス分離性を維持して、膜の長寿命化を図ることができる。

[0038] とりわけ、供給されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスであり、一例を挙げると、４０℃、８気圧（約０．８ＭＰａ）における二酸化炭素の透

過速度が５ＧＰＵ超であることが好ましく、５～５００ＧＰＵであることがより好ましい。二酸化炭素とメタンとの透過速度比（P_{CO2}／P_{CH4}）は１５以上であることが好ましく、２０以上であることがより好ましい。ここで圧力について述べると、気体分離の行われる大気圧～１５ＭＰａで広範に適用することができるが、天然ガスなどの高圧処理においては、３ＭＰａ～１５ＭＰａの条件が挙げられる。本発明においてはこのような高圧処理に好適に対応することができる。また、供給される混合ガスが水蒸気や微量の高級炭化水素を含んでいても良い。

[0039] ［分離膜モジュール・気体分離装置］

本発明の複合型分離膜は多孔質支持体と組み合わせた複合膜とすることが好ましく、更にはこれを用いた分離膜モジュールとすることが好ましい。また、本発明の複合型分離膜、複合膜又は分離膜モジュールを用いて、ガスを分離回収又は分離精製させるための手段を有する気体分離装置とすることができる。

本発明の複合型分離膜はモジュール化して好適に用いることができる。モジュールの例としては、スパイラル型、中空糸型、プリーツ型、管状型、プレート＆フレーム型などが挙げられる。また本発明の高分子膜は、例えば、特開２００７－２９７６０５号に記載のような吸収液と併用した膜・吸収ハイブリッド法としての気体分離回収装置に適用してもよい。

実施例

[0040] 以下に実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。

[0041] （実施例・比較例）

マトリイミド　Ｍａｔｒｉｍｉｄ５２１８（チバガイギー社製、商品名）の１質量％テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）溶液に、キシレンジアミン（ＸＤＡ）をマトリイミドに対して濃度１質量％となるように添加し、３５℃で１８０分攪拌する。ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）多孔質膜は、湿式法（相分離法）を用いて作製した。孔径の調整はその製膜条件（温度、ＰＡＮ溶液

粘度（濃度）、ＰＡＮ溶媒種類、添加剤）等を適宜変えて行った。その溶液を多孔質ＰＡＮ（孔径は下記表１に記載）上にバーコート法により３０℃で塗布し、７０℃２ｈｒ乾燥して複合膜サンプル１０１とした。その他、下記表１のとおりに材料等を変更して、各複合膜サンプル１０１～１０４、Ｃ１１、Ｃ１２、Ｃ１４を作製した。なお、ηａを調製するために、必要により、Ｍａｔｒｉｍｉｄ５２１８の溶液の濃度、塗布温度、乾燥温度、乾燥時間を調整した。

[0042] さらに、サンプルＣ１３は、ＰＡＮをコロナ放電処理により親水化することで作成した例である。

[0043] Ｃ１５は、上記処方においてキシレンジアミン（ＸＤＡ）を添加せず、架橋を行わなかった例である。

[0044]

[表1]

表1

No.	分離層		多孔質層			架橋	ηa	ηb	ηc	ε''	密着性	性能評価	
	素材	厚さ[μm]	素材	厚さ[μm]	最大孔径[μm]	水接触角[°]		[%]	[%]	[%]		使用初期〈Fr〉	100hr後
101	M5218	0.5	PAN	30	0.07	40	あり	7	0.1	0.1	A	A	A
102	〃	〃	〃	〃	0.4	40	あり	15	0.3	0.3	A	A	A
103	〃	〃	〃	〃	0.1	40	あり	10	0.2	0.2	A	A	A
104	〃	〃	〃	〃	0.2	40	あり	10	0.2	0.2	A	A	A
C11	M5218	0.5	PAN	30	0.03	40	あり	7	0.1	0.1	A	B	-
C12	〃	〃	〃	〃	0.07	40	あり	0	0	0	A	B	A	-
C13	〃	〃	〃	〃	0.07	<10	あり	35	0.6	0.6	A	A	B	B
C14	〃	〃	〃	〃	0.7	40	あり	12	0.2	0.2	A	A	B	B
C15	〃	〃	〃	〃	0.07	40	なし	7	0.1	0.1	B	A	A	B

M5218:Matrimid 52

[0045] ＜評価条件＞

・染込み量比

断面ＳＥＭにて多孔質基材上に形成された膜の厚みを画像から読み取り（

界面がわかりにくい場合は、全層厚から多孔質基材単独の厚味を差し引く）、非染込み膜厚とする。また、多孔質基材の孔が埋没している部分の厚みを染込膜厚とする。そこから下記の式で算定して染込み量比[ηａ]とする。

染込み膜厚（ｓ）／非染込み膜厚（t_1）＝染込み量比[ηａ]

なお、染込み部が特定しにくい場合は、ＥＤＸマッピングにより膜素材中の特定元素をマッピングして染込み量比とする。なお、表中の数値は５０箇所の測定値の平均値である。

[0046] ・多孔質支持体の最大孔径

バブルポイント法により最大孔径（バブルポイント）を測定した。測定装置として、ＰＭＩ社製パームポロメーターを使用した（ＪＩＳ　Ｋ　３８３２に準拠）。具体的には、３ｃｍ×３ｃｍに切り出した多孔質膜を、界面活性剤液（ガルウィック液）に浸漬した。取り出して余分な界面活性剤液を軽く拭き取ったのち、２枚の金属メッシュで多孔質膜を挟み、装置の測定セルにセットした。測定液として、ガルウィック液を用い、室温で徐々に空気で加圧しバブルポイントを測定した。

[0047] ・損失弾性率（ε”）

ＤＭＡ装置（ＳＩＩ社製　ＤＭＳ６１００）にて損失弾性率を測定した。具体的には、分離膜の５ｍｍ×２２ｍｍの短冊状サンプルを作成し、評価用治具にセット。それを装置にセットして、上記条件にて損失弾性率ε”を測定した。昇温速度５℃／ｍｉｎ、周波数１Ｈｚで１３０℃における損失弾性率を採用。ε’’の評価は、Ａ：１００以上、Ｂ：１以上１００未満、Ｃ：１未満とした。

[0048] ・支持体と分離層の密着性

サンプル表面（塗布面）の碁盤目テープ剥離試験を実施。セロハンテープ（「ＣＴ２４」，ニチバン（株）製）を用い、指の腹でフィルムに密着させた後剥離した。判定は下記のとおりとした。

Ａ：１００マスの内、剥離しないマス目が１０個以下

Ｂ：１００マスの内、剥離しないマス目が１０個超

（ＪＩＳ　Ｄ０２０２－１９８８に準拠）

[0049] ・水接触角

多孔質層における水の接触角は協和界面科学株式会社製自動接触角形ＤＭ５００にて測定した。注射器に純水を注入し、常温下（２３℃）で０．４μｌを、多孔質層を構成する膜の分離層を配設する側の面に滴下して滴下後１秒後に接触角（°）を計測した。

[0050] ・CO_2／CH_4ガス分離・透過性能

ＧＴＲ社製等圧式ガス透過率測定装置にてCO_2透過度、CH_4透過度、及びCO_2／CH_4選択性を測定した。測定条件は、フィードガス（CO_2＝３００ｓｃｃｍ、CH_4＝３００ｓｃｃｍ）、フィード側圧力（８００ｋＰａＧ［約７．８ＭＰａ］）、スイープガス（Ａｒ＝１００ｓｃｃｍ）、スイープ側圧力（０ｋＰａＧ）、温度４０℃で実施した。以下の基準で判断した。

[0051] Ｆｒ：使用初期の性能

Ａ：CO_2透過度　５０ＧＰＵ以上、CO_2透過度／CH_4透過度　２５以上

Ｂ：CO_2透過度　５０ＧＰＵ以上、CO_2透過度／CH_4透過度　２５未満

Ｃ：CO_2透過度　５０ＧＰＵ未満、CO_2透過度／CH_4透過度　２５以上

Ｄ：CO_2透過度　５０ＧＰＵ未満、CO_2透過度／CH_4透過度　２５未満

[0052] １００ｈｒ後：初期値Ｆｒに対する１００時間使用後の変化率

Ａ：透過度及び選択性の両者において低下率が３０％以下であった。

Ｂ：透過度及び選択性のいずれかにおいて低下率が３０％以下であった。

Ｃ：透過度及び選択性の両者において低下率が３０％超であった。

[0053] 上記結果のとおり、本発明の複合型分離膜によれば、高圧での流体成分の分離において高い効果を発揮し、使用初期の良好な分離特性（Ｆｒ）を実現し、さらに高圧耐性が向上しただけでなく、長時間高圧下で使用した場合においても、膜そのものの寿命を延ばすことができることが分かる。

[0054] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈される

べきであると考える。

本願は、２０１２年２月１６日に日本国で特許出願された特願２０１２－０３２０９０に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

[0055] １　ガス分離層

１ａ　染込み部

２　支持層（多孔質層）

３　不織布層

１０、２０　複合型分離膜

請求の範囲

［請求項1］ 流体成分を分離する分離層とこれを支持する多孔質層とを有してなる複合型分離膜において、前記分離層が架橋構造を有するポリマーで構成されており、かつ

前記多孔質層の最大孔径が０．０５～０．５μｍであり、前記分離層の一部が下記式（Ａ）で定義される染込み量率（η ａ）において０．１～３０％の範囲で多孔質層に染み込んだ構造を有する複合型分離膜。

［染込み量率（η ａ）｛％｝＝

染込み深さ（ｓ）／分離層の膜厚（t_1）×１００］・・・（Ａ）

［請求項2］ 前記分離層を構成する架橋構造を有するポリマー膜の損失弾性率が１～１０００ＭＰａの範囲である請求項１に記載の複合型分離膜。

［請求項3］ 前記多孔質層について、その前記分離層側の表面の水接触角が３５度以上である請求項１または２に記載の複合型分離膜。

［請求項4］ 前記分離層が、少なくとも、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリシロキサン樹脂、セルロース樹脂、ポリエチレンオキサイド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリアクリル酸ナトリウム樹脂、及びポリビニルピロリドン樹脂、並びにこれらの共重合体樹脂からなる群から選ばれる樹脂で構成されている請求項１～３のいずれか１項に記載の複合型分離膜。

［請求項5］ 前記多孔質層が、少なくとも、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリスルホン樹脂、セルロース樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリオレフィン樹脂からなる群から選ばれる樹脂で構成されている請求項１～４のいずれか１項に記載の複合型分離膜。

［請求項6］ 前記染込み深さ（ｓ）と多孔質層の膜厚（t_2）とで下記式（Ｂ）により求められる染込み量率（η ｂ）が０．０１～２０％の範囲である請求項１～５のいずれか１項に記載の複合型分離膜。

［染込み量率（ηｂ）｛％｝＝

染込み深さ（ｓ）／多孔質層の膜厚（ｔ$_2$）×１００］・・・（Ｂ）

［請求項7］ 前記染込み深さ（ｓ）と分離膜の総厚（Ｄ）とで下記式（Ｃ）により求められる染込み量率（ηｃ）が０．０１～２０％の範囲である請求項１～６のいずれか１項に記載の複合型分離膜。

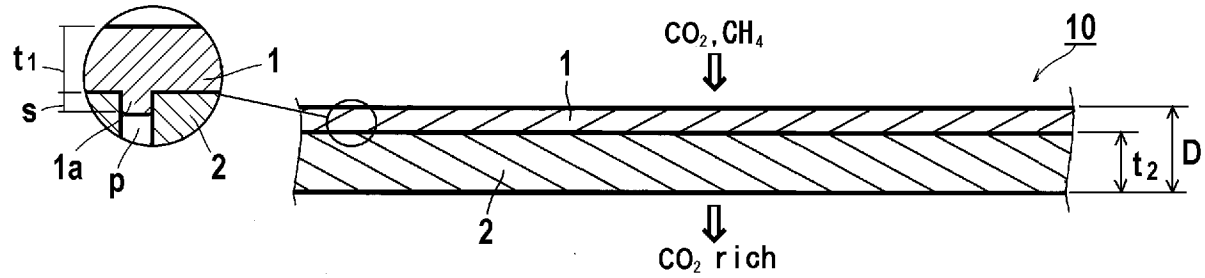
［染込み量率（ηｃ）｛％｝＝

染込み深さ（ｓ）／分離膜の総厚（Ｄ）×１００］・・・（Ｃ）

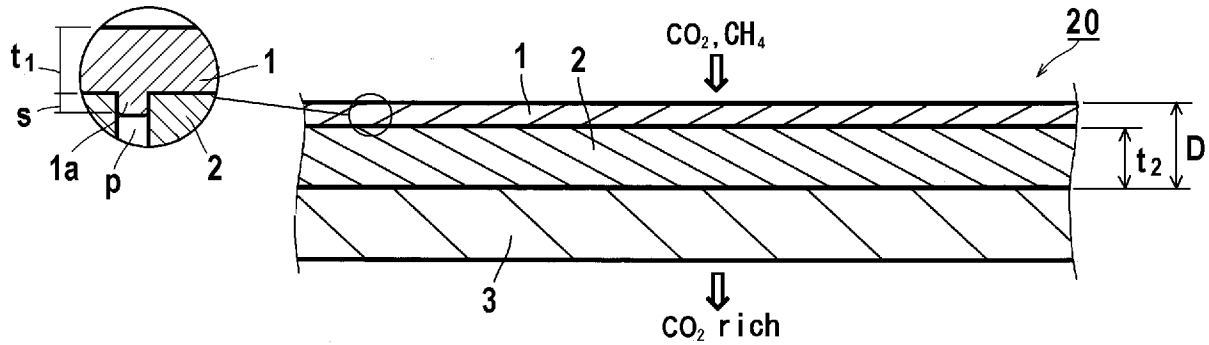
［請求項8］ 請求項１～７のいずれか１項に記載の複合型分離膜を有する分離膜モジュール。

［請求項9］ 請求項８に記載の分離モジュールを具備する流体分離システム。

[図1]


t1
s
1a
p
2
1
1
2
CO2, CH4
10
t2
D
CO2 rich

[図2]


t1
s
1a
p
2
1
1
2
CO2, CH4
20
t2
D
3
CO2 rich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D69/10(2006.01)i, *B01D69/12*(2006.01)i, *B01D71/64*(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)
B01D69/10, B01D69/12, B01D71/64

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)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	S.Shishatskiy et al., Comparison of asymmetric and thin-film composite membranes having Matrimid 5218 selective layer, Desalination, 2006.11.20, Vol.199, No.1-3, p.193-194	1-9
Y	P.S.Tin et al., Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes, Journal of Membrane Science, 2003.11.01, Vol.225, No.1-2, p.77-90	1-9
A	H.-Y. Zhao et al., Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO2, Journal of Membrane Science, 2008.07.15, Vol.320, No.1-2, p.179-184	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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	Date of mailing of the international search report
24 April, 2013 (24.04.13)	14 May, 2013 (14.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	G.Q. Chen et al., Water vapor permeation in polyimide membranes, Journal of Membrane Science, 2011.09.01, Vol.379, No.1-2, p.479-487	1-9
A	JP 1-111420 A (Toray Industries, Inc.), 28 April 1989 (28.04.1989), page 3, upper right column, line 19 to lower right column, line 1 & US 4950314 A & EP 256530 A2 & DE 3769242 D & CA 1320025 A	1-9
A	JP 2010-221218 A (Toray Industries, Inc.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraph [0017] & US 2003/0150808 A1 & US 2008/0067127 A1 & EP 1371409 A1 & WO 2002/064240 A1 & DE 60208994 D & DE 60208994 T & CA 2432046 A & TW 514551 B & AT 316819 T & CN 1457268 A & KR 10-2008-0091519 A & AU 2002230143 B	1-9
A	JP 2003-225542 A (Koron Industries Inc.), 12 August 2003 (12.08.2003), paragraph [0005] & US 2003/0134550 A1 & US 2007/0116871 A1 & EP 1321178 A2 & WO 2003/047734 A1 & DE 60239585 D & KR 10-2003-0047715 A & AU 2002354260 A & ES 2364268 T	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５３５４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/64(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D69/10, B01D69/12, B01D71/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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	S.Shishatskiy et al., Comparison of asymmetric and thin-film composite membranes having Matrimid 5218 selective layer, Desalination, 2006.11.20, Vol.199, No.1-3, p.193-194	1-9
Y	P.S.Tin et al., Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes, Journal of Membrane Science, 2003.11.01, Vol.225, No.1-2, p.77-90	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２４．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 １４．０５．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｑ　２９２８ 加　藤　　幹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

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	H.-Y. Zhao et al., Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO2, Journal of Membrane Science, 2008.07.15, Vol.320, No.1-2, p.179-184	1-9
A	G.Q. Chen et al., Water vapor permeation in polyimide membranes, Journal of Membrane Science, 2011.09.01, Vol.379, No.1-2, p.479-487	1-9
A	JP 1-111420 A（東レ株式会社）1989.04.28, 3頁右上欄19行-右下欄1行 & US 4950314 A & EP 256530 A2 & DE 3769242 D & CA 1320025 A	1-9
A	JP 2010-221218 A（東レ株式会社）2010.10.07, 【0017】 & US 2003/0150808 A1 & US 2008/0067127 A1 & EP 1371409 A1 & WO 2002/064240 A1 & DE 60208994 D & DE 60208994 T & CA 2432046 A & TW 514551 B & AT 316819 T & CN 1457268 A & KR 10-2008-0091519 A & AU 2002230143 B	1-9
A	JP 2003-225542 A（コーロン インダストリーズ インク）2003.08.12, 【0005】 & US 2003/0134550 A1 & US 2007/0116871 A1 & EP 1321178 A2 & WO 2003/047734 A1 & DE 60239585 D & KR 10-2003-0047715 A & AU 2002354260 A & ES 2364268 T	1-9