

(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 2014/050461 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 69/00* (2006.01)
B01D 63/00 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 63/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073710
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 3 日(03.09.2013)
- (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 2012-218166 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: 望月 勇輔(MOCHIZUKI, Yusuke); 〒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). 細谷 陽一(HOSOYA, Yoichi); 〒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

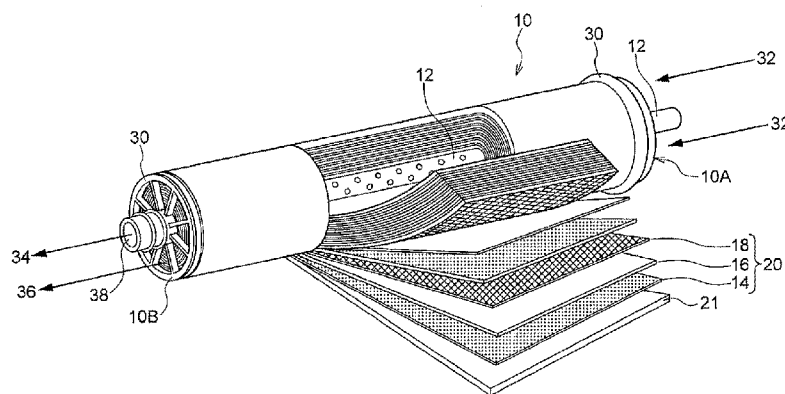
H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

- (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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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))

(54) Title: ACIDIC GAS SEPARATION MODULE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ACIDIC GAS SEPARATION MODULE

(54) 発明の名称: 酸性ガス分離用モジュール、及び酸性ガス分離用モジュールの製造方法



(57) Abstract: An acidic gas separation module of excellent acidic gas separation efficiency, the module being provided with: a perforated hollow central tube; and a laminated body that is wound on the perforated hollow central tube and has, in the following order on a porous support, an acidic gas separation layer comprising a water-absorbing polymer, a carrier and water, and a flow channel material with a network structure having a thread intersection area and a calculated surface roughness for the surface contacting the acidic gas separation layer in the thread intersection area of 35 μm or less. Generation of condensed water is limited by maintaining the generation of turbulent flow in the flow channel material. Damage of the surface of the acidic gas separation layer by the flow channel material in the winding process during manufacture is effectively limited.

(57) 要約: 有孔の中空状中心管と、前記有孔の中空状中心管に巻き付けられた、多孔質支持体上に、吸水性ポリマー、キャリア及び水を含む酸性ガス分離層、並びに、糸の交差部を有し、前記糸の交差部における前記酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さが 35 μm 以下である網目構造の流路材をこの順に有する積層体と、を備える、流路材における乱流の発生を維持することで凝集水の発生が抑制され、且つ、製造時の巻き付け工程における流路材による酸性ガス分離層表面の傷つきが効果的に抑制された、酸性ガスの分離効率に優れた、酸性ガス分離用モジュール。

WO 2014/050461 A1

明 細 書

発明の名称：

酸性ガス分離用モジュール、及び酸性ガス分離用モジュールの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、酸性ガス分離用モジュール及び酸性ガス分離用モジュールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、混合ガス中の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ために用いられる、二酸化炭素分離用複合体を形成する技術が開発されている。また、有害な硫化水素などの酸性ガスを分離する技術も種々開発されている。二酸化炭素分離能を有する酸性ガス分離用モジュールを例にとれば、小さな体積でより多くのガスを処理するために二酸化炭素複合体を密に充填した二酸化炭素分離用モジュールは、気体を透過させる流路材としての支持体と、二酸化炭素キャリアを含有する二酸化炭素分離層と、気体透過性を有する多孔質膜とからなる二酸化炭素分離用複合体を備え、支持体の空隙を気体が通過する途上において二酸化炭素分離層の機能により気体中の二酸化炭素が分離、除去される。

通常は、酸性ガス分離用複合体による効率のよい酸性ガスの分離を行うために、酸性ガス分離用複合体を複数層積層して使用しており、なかでも有孔の中空状中心管に酸性ガス分離用複合体と流路材との積層体を巻いてなる円筒状の酸性ガス分離用スパイラルモジュールが用いられる。

[0003] 例えば、未架橋のビニルアルコール-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た後、加熱して架橋させて水不溶化

し、この水不溶化物に二酸化炭素キャリア水溶液を吸収させてゲル化することにより二酸化炭素分離ゲル膜を製造する方法が開示されている（例えば、特公平 7-102310 号公報参照。）。

- [0004] 分離膜モジュールにおいては、酸性ガス分離層と処理される気体との流路を確保するために、網目構造の流路材を酸性ガス分離層に隣接して配置する。流路在中において圧力損失が生じると分離効率が低下するため、網目構造を形成する糸における縦糸と横糸の糸径を異なる値に設定したり、交差部のみ糸径を細くしたりするという技術が提案されている（例えば、特開 2007-117949 号公報、特開 2010-131483 号公報参照。）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 上記特公平 7-102310 号公報では、二酸化炭素分離ゲル膜を小さい面積（例えば、有効面積 9.62 cm^2 ）で形成することができるが、広い面積の二酸化炭素透過性支持体上に二酸化炭素分離ゲル膜をほぼ均一な膜厚で安定して形成することが難しく、ゲル膜の強度が十分ではないために、流路材と積層して中心管に巻き付けるスパイラルモジュールを形成する際に、流路材の表面粗さにより二酸化炭素分離層が傷つく虞があり、生産性が低下する原因ともなっている。
- [0006] 流路材においては、十分な気体透過性を確保するために、網目構造の流路材を用いるが、流路材の厚みは、網目構造の糸の交差部の厚みに依存するため、流路材が形成する空隙に対し、厚みが大きくなる傾向がある。スパイラルモジュールを形成する場合、配置場所などによりモジュールの体積（モジュールを内在させる容器の容積）に制限があることから、流路材の厚みが大きくなると、相対的に酸性ガス分離層の膜厚を下げざるを得ず、分離効率上好ましくない。しかしながら、上記特開 2007-117949 号公報、特開 2010-131483 号公報においては、圧力損失を低減させるための流路材の作製に複雑な工程を要するのみならず、網目構造の流路材全体の平面性を向上させることに着目した技術ではあるが、糸の交差部に着目したも

のではない。ここで系の交差部において、酸性ガス分離層と流路材との間に空隙が生じる懸念があり、空隙が生じた場合、それが気体のパスとなって、流路材中での気体の乱流の発生が抑制され、乱流に起因する被処理ガスの濃度分極の抑制効果が低下して水分が凝集し、凝集した水分が酸性ガス分離層と接触すると所望されないキャリアの溶出を引き起こし、酸性ガスの分離効率を低下させる懸念があった。

[0007] 本発明はこのような状況を考慮してなされたものであり、酸性ガス分離用スパイラルモジュールにおいて、流路材における乱流の発生を維持することで濃度分極の発生による透過性気体の透過速度の低下、及び凝集水の発生が抑制され、且つ、製造時の巻き付け工程における流路材による酸性ガス分離層表面の傷つきが効果的に抑制された、酸性ガスの分離効率に優れた酸性ガス分離用モジュールを提供することを課題とする。また、本発明は、酸性ガスの分離効率に優れた酸性ガス分離用モジュールを高い生産性で製造しうる酸性ガス分離用モジュールの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決する手段は以下に示すとおりである。

<1> 有孔の中空状中心管と、吸水性ポリマー、キャリア及び水を含む酸性ガス分離層、並びに、系の交差部を有し、前記系の交差部における前記酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さが $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である網目構造の流路材を多孔質支持体上に、この順に有し、且つ前記有孔の中空状中心管に巻き付けられている、積層体と、を備える、酸性ガス分離用モジュールである。

<2> 前記流路材における系の交差部以外の系の平均径を a とし、流路材の層膜厚を b としたとき、両者が下記式(1)に示す関係を満たす、<1>に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

$$b < 2a \quad \text{式(1)}$$

[0009] <3> 前記流路材の網目構造により形成される空隙面積が 0.5 mm^2 以上 20 mm^2 以下である、<1>又は<2>に記載の酸性ガス分離用モジュール

である。

<4> 前記流路材が、前記糸の交差部を基点に、分離される酸性ガスの流れ方向と糸とがなす角度の和が 85° 以上である網目構造を有する、<1>~<3>のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

<5> 前記流路材が、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリカーボネート、及びポリ塩化ビニリデンからなる群より選ばれる1種以上の樹脂を含んでなる糸を用いて得られた網目構造を有する流路材である、<1>~<4>のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

<6> 前記キャリアが、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化セシウム、炭酸ルビジウム、炭酸水素ルビジウム、及び水酸化ルビジウムからなる群より選ばれる1種以上の二酸化炭素キャリアである、<1>~<5>のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

<7> 前記多孔質支持体の材料が、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、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、ポリプロピレン、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からなる群より選ばれる1種以上の樹脂材料である、<1>~<6>のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

<8> 前記吸水性ポリマーが、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルブチラール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリ-N-ビニルアセトアミド及びポリアクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上のポリマーである、<1>~<7>のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

<9> 前記酸性ガス分離層が更に増粘性多糖類を含んで成る、<1>~<

8>のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

<10> 前記吸水性ポリマーが架橋剤に基づく架橋構造を含んで成る、<1>～<9>のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

<11> 前記架橋剤が、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、多価アルデヒド及び多価アミンからなる群より選ばれる1種以上である、<10>に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

<12> 前記酸性ガス分離層が、更に窒素含有化合物と硫黄化合物とからなる群より選ばれる1種以上の二酸化炭素吸収促進剤を含んで成る、<1>～<11>のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュールである。

[0010] <13> 多孔質支持体上に、吸水性ポリマー、キャリア及び水を含む酸性ガス分離層を形成して、多孔質支持体と酸性ガス分離層とからなる酸性ガス分離用複合体を形成する工程と、前記酸性ガス分離用複合体の酸性ガス分離層形成側の表面に、糸の交差部を有し、前記糸の交差部における前記酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さが $35\mu\text{m}$ 以下である網目構造の流路材を配置してなる、多孔質支持体と酸性ガス分離層と流路材との積層体を、有孔の中空状中心管に巻き付ける工程と、を含む酸性ガス分離用モジュールの製造方法である。

<14> ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリふっ化ビニリデン、ポリカーボネート、及びポリ塩化ビニリデンからなる群より選ばれる1種以上の樹脂を含んでなる糸を用いて網目状の流路材を得る工程と、得られた流路材を、熱カレンダー加工して、少なくとも前記酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さを $35\mu\text{m}$ 以下とする工程と、をさらに含む、<13>に記載の酸性ガス分離用モジュールの製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、流路材における乱流の発生効率を維持しながら、製造時

における流路材による酸性ガス分離層表面の傷つきが効果的に抑制された、酸性ガスの分離効率に優れた酸性ガス分離用モジュールを提供することができる。また、酸性ガスの分離効率に優れた酸性ガス分離用モジュールを高い生産性で製造しうる酸性ガス分離用モジュールの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の二酸化炭素分離用スパイラル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。

[図2A]本発明の酸性ガス分離用モジュールに用いられる網目構造の流路材の一態様を示す概略断面図である。

[図2B]本発明の酸性ガス分離用モジュールに用いられる網目構造の流路材の一態様を示す平面図である。

[図3]従来使用される酸性ガス分離用モジュールに用いられる網目構造の流路材の一態様を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

＜酸性ガス分離用モジュール＞

酸性ガス分離用モジュールにおいては、吸水性ポリマー、キャリア及び水を含む酸性ガス分離層のキャリアの種類を選択することで、様々な酸性ガスの分離を行う。酸性ガスを含む気体より分離される酸性ガスとしては、二酸化炭素、硫化水素などが挙げられる。

以下、本発明の酸性ガス分離モジュールの代表的な一実施形態である二酸化炭素分離用の酸性ガス分離用モジュールを例に挙げて説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0014] ＜二酸化炭素分離用モジュール＞

図1は、本発明の二酸化炭素分離用モジュール10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。

二酸化炭素分離用スパイラルモジュール10は、その基本構造として、有孔の中空状中心管12の回りに、多孔質支持体14と、吸水性ポリマー、二酸化炭素キャリア及び水を含む二酸化炭素分離層16と、糸の交差部を有し、前記糸の交差部における前記酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さが $35\mu\text{m}$ 以下である網目構造の流路材18と、をこの順に有する積層体20を、単数あるいは複数を巻き回して構成される。二酸化炭素分離層16を主な構成要素とする二酸化炭素を分離する領域の周辺は、モジュール内を通過する気体などの流体を遮断しうる材料で形成された被覆層21で被覆され、モジュール10の両端に、それぞれ、巻き付けた積層体20の巻きずれを防止する巻きずれ防止板30が取り付けられて構成される。

このような構成の二酸化炭素分離用モジュール10は、その一端部10A側から積層体20に二酸化炭素を含む原料ガス32が供給されると、積層体20の構成により、原料ガス32を、中空状中心管12の他端部の中空部38から排出される二酸化炭素34と、残余のガス36に分離して他端部10B側に別々に排出するものである。

図1は二酸化炭素分離用スパイラル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。

本発明にかかる二酸化炭素分離用モジュール10は、有孔の中空状中心管12と、前記有孔の中空状中心管12に巻き付けられた、多孔質支持体14上に、酸性ガス分離層16、及び、糸の交差部を有する特定の流路材18をこの順に有する積層体20と、を備える。

[0015] 〔糸の交差部を有し、前記糸の交差部における前記酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さが $35\mu\text{m}$ 以下である網目構造の流路材〕

以下、本発明の重要な構成要件である糸の交差部を有し、前記糸の交差部における前記酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さが $35\mu\text{m}$ 以下である網目構造の流路材（以下、適宜、特定流路材と称する）について詳細を説明する。

図2（A）は、本発明にかかる特定流路材18の一態様を示す概略断面図

であり、図 2 (B) は、特定流路材 16 の一態様を示す平面図である。

図 2 (A)、(B) に示すように、流路材 18 は、糸 20A、20B により構成され、糸の交差部 22 を有する網目構造を有する。図 2 (A) の概略断面図において 18A は、二酸化炭素分離層 16 と接する面であり、表面の算術平均粗さが $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0016] 流路材 18 は、糸の交差部 22 を有する網目構造であって、気体を通過させる機能を有し、且つ、流体に乱流を生じさせるものであれば、特に形状などに制限はないが、糸 20A、20B を用いて形成され、糸の交差部 22 を有するものである。糸を用いて流路材を形成する場合、糸 20A、20B を縦糸、横糸として織ることで形成してもよく、樹脂製のモノフィラメントである糸 20A、20B を格子状に交差させて重ね合わせ、交点を融着させて形成してもよく、1 本又は複数本の糸を織ることで形成してもよい。これらの方法によれば、いずれも糸の交差部 22 を有する網目状の流路材が形成される。なかでも、押出機のノズルから樹脂を押し出してモノフィラメントとしての横糸 20A と縦糸 20B とを形成し、互いに交差するように配置し、熱圧着などにより糸の交差部を融着させて網目構造を有する流路材を得る方法が、簡易であり、且つ、横糸 20A と縦糸 20B との交差角度、糸の交差により形成される空隙の面積などを制御しやすいという観点から好ましい。

[0017] 本発明にかかる流路材 18 は、少なくとも、酸性ガス分離層（二酸化炭素分離層）16 と接する面 18A の表面の算術平均粗さが $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

なお、本発明における流路材 18 表面の算術平均粗さの計測方法は、以下の通りである。

まず、CCD カメラを利用した拡大装置を用い、流路材 18 の表面（酸性ガス分離層との接触面）18A を含む断面を撮影し、画像処理により、接触面 18A の粗さ曲線 $f(x)$ を抜き出す。

得られた粗さ曲線 $f(x)$ から、その平均線の方に基準長さ 2 cm を抜

き取り、この抜取り部分の平均線の方にX軸を、縦倍率の方にY軸を取り、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したときに、下記式によって求められる値をマイクロメートル (μm) で表したものを本発明における算術平均粗さとした。

[0018] [数1]

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

[0019] 流路材18において、酸性ガス分離層（二酸化炭素分離層）16と接する面18Aの表面の算術平均粗さを $35\mu\text{m}$ 以下とする方法（以下、適宜、平滑化法と称する）には特に制限はなく、公知の方法を適宜用いることができるが、図2（A）に示すように、二酸化炭素分離層16と接する面18Aのみの表面粗さを小さくし、他方の面は、流路材18として、十分な気体透過性の経路を確保するために、図2（A）における糸20Bの径は維持する条件で片面（18A面）のみを平滑化することが好ましい。このような観点から、平滑化法としては熱カレンダー法が好ましく挙げられる。

流路材18の形状は、R to Rによって量産することを考慮すれば、長尺帯状に成型されたものであることが好ましく、このような観点からも、連続して平滑化が可能な熱カレンダー法が好ましい。

[0020] 流路材において、酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さが $35\mu\text{m}$ 以下とする具体的な方法としては、例えば、一対のカレンダー加工用ローラにおいて、糸20Aが露出する18A面に接するローラを金属ローラであって表面の算術平均粗さを $35\mu\text{m}$ 以下となるように加工され、加熱温度 T ($^{\circ}\text{C}$) を、流路材に含まれる樹脂成分のうち、最も融解ピーク温度が低温の樹脂成分の融解ピーク温度を T_m ($^{\circ}\text{C}$) としたとき、

$$T_m - 100 (^{\circ}\text{C}) < T (^{\circ}\text{C}) < T_m (^{\circ}\text{C})$$

を満たす温度 T で処理し、また熱ロールの圧力を線圧が $0.5 \sim 10 \text{ MPa}$ で処理する方法が挙げられる。

この時、熱ロールの温度が $T_m - 100$ (°C) より高いことで、流路材原反の両表面が良好な状態で平滑化される。また、熱ロールの温度が T_m (°C) より低温であることで、流路材中の構成繊維が熱ロールに接触した際にも、糸の形状が維持されるため、糸が溶融してフィルム状となり、流路材としての機能が低下するという事態の発生が効果的に抑制される。

[0021] 例えば、本発明においては、ポリプロピレンからなる流路材が好ましく使用されるが、ポリプロピレン単一繊維を原反として用いた場合、熱カレンダー加工を行う際の熱ロールの温度は 50 °Cより加工可能であるが、好ましくは 60 (°C) $< T$ (°C) < 120 (°C)、特に好ましくは、 70 °C $< T$ (°C) < 110 (°C) を満たす温度 T (°C) で熱カレンダー加工を行うとよい。

また、この時、熱ロールの圧力の好ましい範囲は、好ましくは 0.5 MPa ~ 7.5 MPaであり、より好ましくは、 1 MPa ~ 6 MPaの範囲を満たす圧力で熱カレンダー加工を行う場合である。

カレンダー加工時の熱ロール圧力が 0.5 MPaより大きいことで、厚み加工をした際にも、流路材の平滑化が良好に進行する。また、熱ロール圧力を 10 MPaより小さくすることで、圧力により繊維間隔が密なものとなったり、それに起因して得られる流路材の圧力損失が高くなったりすることが抑制される。また、加える熱ロール圧力を上記範囲とすることで、厚み加工中における流路材原反の破損が生じるといった事態も抑制される。

また、この時、対向するローラを、表面に柔軟なゴム層などの糸 $20B$ の平均径よりも厚みの大きな弾性層を有し、加熱手段を備えない保持ローラとし、このような一对のローラにより熱カレンダー加工することで、例えば、流路材の片面のみが二酸化炭素分離層 16 と接する態様をとる場合、二酸化炭素分離層 16 と接する面 $18A$ のみを平滑化することができる。

また、例えば、流路材を融着法で成形する場合、押出機のノズルから横糸と縦糸とを押し出す際、適度な引張りを加えたのち、冷却槽に浸漬することによっても表面算術粗さを小さくすることが可能である。ダイスのノズル孔の形は正円でも楕円形でも用いることができる。

また、表面の研磨、溶剤による表面の溶解をとまなうレベリングによる表面の均一化、塗布による凹部への樹脂補強、などによっても表面算術粗さを小さくすることが可能である。

[0022] 流路材 18 を構成する糸としては、モノフィラメントでもよく、撚り糸であってもよい。なお、本発明に係る二酸化炭素分離部用モジュール 10 は、100℃以上、例えば、130℃程度の温度条件下であり、且つ、高湿度条件下で使用されることもありうるために、糸を構成する材料としては、耐熱性であり、且つ、吸水性を有しない材料が好ましく用いられる。

糸の材質としては、具体的には、例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデンから選ばれる 1 種以上の樹脂を含むものが好ましく、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンから選ばれる 1 種以上の樹脂がさらに好ましい。

また、モノフィラメント、撚り糸のいずれであっても、流路材 18 として十分な気体透過性を確保するという観点からは、糸の平均径 (a) は、100 μm 以上 500 μm 以下であることが好ましい。

[0023] 流路材 18 における糸の交差部 22 以外の糸 20A の平均径を a とし、流路材 18 の層膜厚を b としたとき、両者が下記式 (1) に示す関係を満たすことが好ましい。

$$b < 2a \quad \text{式 (1)}$$

このとき、糸 20A の平均径 a は、図 2 (A) に示すように、網目構造を構成する糸 20A において、糸の交差部 22 付近や、糸同士が融着している点付近を除いた領域の糸の径 (図 2 (A) において a_n で示す) を 10 点測定し、その算術平均値を糸 20A の平均径 a とする。

糸 20A の平均径 a を測定する際、糸の断面が円形であれば、その直径を採用し、糸 20A の形状が異形断面や扁平な断面であれば、測定する部分に

において、流路材 18 の厚み方向に対する糸の差し渡し長さを、その糸の径とする。糸の径は、ノギス等を用いて直接測定してもよく、あるいはルーペ等で拡大しながら目視で測定してもよく、流路材 18 の図 2 (A) に示すような断面の写真を撮影してその画像における糸の径を測定してもよい。

[0024] また、流路材の厚さとは、網目構造の目合いが細かい（例えば、空隙面積が 1 mm^2 以下の）ものであれば、布用などに用いる厚み測定器を使用して計測が可能である。この場合には、測定値自体を流路材 18 の層膜厚 (b) とする。また、網目構造の空隙面積が大きい場合、さらに、糸の交差部 22 の厚みが著しく厚い場合、あるいは周囲の糸 20 A 条のみが存在する領域と比較して著しく厚い場合など、前記厚み測定器で正確な膜厚の測定が困難である場合には、糸の交差部 22 や糸が融着している部分の厚さをノギス、あるいはルーペ等で拡大しながら目視で測定した厚さを流路材の層膜厚 (b) と定義する。

なお、層膜厚 b は、流路材 18 において異なる 10 箇所を測定した値（図 2 (A) において b_n で示す）の平均値を採用している。

なお、図 3 に概略断面図で示す如き公知の流路材 26 では、糸 30 A と糸 30 B の交差部 28 においては、糸の交差部 28 ではなく、糸の径が a_n である糸 30 A のみが存在する箇所よりも、厚み (b_n') は大幅に厚くなり、上記式 (1) の条件を満たさない。また、表面の算術平均粗さは両面共に $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度となり、含水ゲル膜である二酸化炭素分離層 16 と接触させるとその表面を損傷させる虞がある。

[0025] 流路材 18 の網目構造により形成される空隙（図 2 (B) において斜線で示す網目の開口部領域）24 の面積は、圧力損失を小さくすることができ、隣接する二酸化炭素分離層が空隙に浸入しがたいという観点から、 0.5 mm^2 以上 20 mm^2 以下であることが好ましく、 0.7 mm^2 以上 15 mm^2 以下であることがより好ましい。また、網目サイズとしては、目開き $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。網目構造の平面視による空隙面積は、糸 20 A、20 B を、編む条件、織る条件、融着前に糸同士を交差

させる際の条件などを制御することで容易に調整しうる。

網目構造の空隙面積や目開きが上記範囲において、通気性がより向上され、且つ、 $R_t \propto R$ で連続製造する際の引っ張り応力に対する耐伸張性、ハンドリング性がより良好となる。

[0026] 流路材 18 の網目構造の形状により、流体の流路が変わることから、網目構造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適宜選択して用いられる。

ここで、乱流効果をより向上させるという観点からは、流路材 18 の糸の交差部 22 を基点に、分離される酸性ガスの流れ方向（図 2（B）において矢印で表示する）と糸 20A、20B とがなす角度（図 2（B）における角度 α 及び β ）の和（ $\alpha + \beta$ ）が 85° 以上である網目構造を有することが好ましく、 90° 以上の網目構造であることがより好ましい。

このような少なくとも二酸化炭素分離層 16 に接する側の表面が平滑であり、十分な気体通過性を有する本発明に係る流路材 18 を用いることで、本発明の優れた効果が発現される。

[0027] 以下、本発明の一実施形態である二酸化炭素分離用スパイラルモジュール 10 の他の構成要件について、二酸化炭素分離用スパイラルモジュール 10 の製造方法と共に説明する。

二酸化炭素分離用スパイラルモジュール 10 は、多孔質支持体 14 上に二酸化炭素分離層 16 を備える二酸化炭素分離用複合体の二酸化炭素分離層 16 表面に、前記網目構造の流路材 18 の平滑化された面を積層してなる積層体 20 を、有孔の中空中心管 12 に巻いて形成される。

まず、多孔質支持体 14 上に二酸化炭素分離層 16 を形成する。

[0028] （多孔質支持体）

本発明に用いられる多孔質支持体 14 は、ガス透過性、なかでも分離に供される二酸化炭素等の酸性ガス透過性を有する限り特に限定されない。

前記多孔質支持体の材質としては、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、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、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、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、ポリプロピレン、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の樹脂材料等が好適に挙げられる。

また、支持体の形態としては、二酸化炭素分離層の浸み込み、具体的には、加湿環境でのガス分離使用による粘度の低下、高圧環境下での形状変化等に起因する二酸化炭素分離層 16 に含まれる材料の浸み込みを防止しようという観点から、多孔質樹脂シートがより好ましく、多孔質樹脂シートと不織布との複合体も好ましい態様である。多孔質樹脂シートと不織布との複合体の場合、二酸化炭素分離層 16 は、多孔質樹脂シートの膜面側に転写、形成されることがより好ましい。

多孔質樹脂シートとしては、二酸化炭素分離層材料の浸み込みを抑制するという観点から、多孔質樹脂シートの孔径は小さいことが好ましい。具体的には最大孔径が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。入手容易性の観点から、より適切な範囲は $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.2\ \mu\text{m}$ である。

なお、本発明における多孔質膜の最大孔径は、以下の方法により測定される。

最大孔径については、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（JIS K 3832 に準拠）、具体的には、3 cm 四方に切り出した多孔質膜を、界面活性剤液（ガルウィック液）に浸漬する。取り出して余分な界面活性剤液を軽くふき取ったのち、2 枚の金属メッシュで挟み、装置の測定セルにセットする。測定液として、ガルウィック液を用い、室温（25℃）にて徐々に空気で加圧し、バブルポイントを測定した。

[0029] また、多孔質支持体 14 の、少なくとも二酸化炭素分離層 16 と接する側

の表面が疎水性表面であることが好ましい。表面が親水性であると、使用環境下で水分を含有した二酸化炭素分離層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100°以上130°以下程度であることを指す。

[0030] 前記多孔質樹脂シートとしては、一般的には、自己支持性が高く、空隙率が高い膜体が好適に使用できる。なかでも、ポリプロピレン、フッ素含有樹脂からなる群より選択される樹脂を含んで形成される多孔質樹脂シートが好ましい。

より具体的には、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、高分子量ポリエチレンの延伸多孔質膜等は空隙率が高く、二酸化炭素の拡散阻害が小さく、強度や製造適性の観点から好ましい。

[0031] これらの中でも、耐熱性、耐久性の観点から、多孔質支持体を構成する樹脂材料として、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、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、ポリプロピレン、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（PVDF）の少なくとも1種が好ましく、ポリテトラフルオロエチレンが、経時安定性の観点から特に好ましく使用できる。

本発明にかかる二酸化炭素分離用モジュール10は、適用用途に応じて使用温度が異なるものの、例えば、130℃程度の高温かつ蒸気を使用した加湿下で使用される場合が多い。そのため、多孔質支持体14は130℃においても孔構造の変化が少ない耐熱性を有し、また加水分解性の少ない素材からなることが好ましい。そのような観点からは、ポリプロピレンや、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ素含有樹脂からなる群より選択される樹脂を含んで形成されるものが好ましく、より好ましい支持体の形態はPTFE多孔質膜である。

[0032] これらの多孔質樹脂シートを単独で用いることもできるが、補強用の膜と

一体化した複合膜、例えば、補強用として通気性に優れた不織布を二酸化炭素分離層 16 と接触しない側に積層し、一体化した複合膜なども支持体として好適に使用できる。

補強用の膜としては、強度、耐延伸性及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、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

補強用の膜も、既述の多孔質支持体と同様に、強度や耐延伸性の低下が少ない耐熱性を有し、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、などの耐熱性樹脂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により成形されることが好ましい。

[0033] 次に、多孔質支持体 14 上に、二酸化炭素分離層 16 が形成される。なお、以下、多孔質支持体 14、或いは、所望により不織布など補強材シートにより補強された多孔質支持体 14 を、単に支持体 14 と称することがある。

二酸化炭素分離層 16 を形成する製造装置は、帯状の支持体 14 を一定方向に送り出す搬送手段の一例としての送り出しローラと、支持体を支持する複数の裏面支持ローラと、を備えている。送り出しローラから送り出された支持体 14 の搬送方向に沿って上流側から下流側の順に、支持体 14 の表面に後述する二酸化炭素分離層形成用の塗布液を塗布する塗布装置と、支持体 14 上に塗布された二酸化炭素分離層形成用の塗布液により形成された塗膜を非接触状態で乾燥して二酸化炭素分離層を得る乾燥装置と、を備えている。なお、低温でゲル化するゲル化剤を含む塗布液組成物を用いる場合には、前記乾燥ユニットの上流に、非接触状態で冷却してゲル膜を得る冷却装置の一例としての冷却ユニットを備えていてもよい。

[0034] （二酸化炭素分離層形成用の塗布液）

塗布装置により支持体 14 の表面に塗布する二酸化炭素分離層形成用の塗

布液（水系組成物）は、少なくとも吸水性ポリマーと、二酸化炭素キャリアとを、水に適量添加して構成されている。二酸化炭素分離層形成用の塗布液は少なくとも塗膜を保持する吸水性ポリマーと二酸化炭素キャリアと水とを含有すればよく、必要に応じて種々の公知の添加剤を併用してもよい。例えば、塗布均一性を向上させる目的で、塗布液の粘度調整用ゲル化剤を併用してもよい。

以下、二酸化炭素分離層形成用の塗布液に含まれる各成分について説明する。

[0035] 1. 吸水性ポリマー

本発明の塗布液組成物に含まれる吸水性ポリマーはバインダーとして機能するものであり、二酸化炭素分離層に使用するときには水分を保持して二酸化炭素キャリアによる二酸化炭素の分離機能を発揮させる。吸水性ポリマーは、水に溶けて塗布液を形成することができるとともに、二酸化炭素分離層が高い吸水性（保湿性）を有する観点から、吸水性が高いものが好ましく、10倍以上の吸水性を有することが好ましい。

[0036] 本発明の塗布液（水系組成物）に含まれる吸水性ポリマーとしては、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ポリアクリル酸（PVA-PAA）共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルブチラール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリ-N-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミドが好適であり、特にPVA-PAA共重合体が好ましい。PVA-PAA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。PVA-PAA共重合体におけるポリアクリル酸塩の含有率は、例えば5モル%~95モル%、好ましくは30モル%~70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。

市販されているPVA-PAA共重合体として、例えば、クラストマーAP20（商品名：クラレ社製）が挙げられる。

[0037] 塗布液（水系組成物）中の吸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、二酸化炭素分離層が水分を十分保持できるようにする観点から、1質量%～30質量%であることが好ましく、2質量%～15質量%であることがより好ましい。

[0038] 2. 二酸化炭素キャリア

本発明の塗布液（水系組成物）に含まれる二酸化炭素キャリアは、二酸化炭素と親和性を有し、かつ水溶性を示すものであればよく、公知のものを用いることができる。この場合の二酸化炭素キャリアは、二酸化炭素と親和性を有する物質であり、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。例えば、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物が挙げられる。

[0039] 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。

これらの中でも二酸化炭素キャリアとして、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化セシウム、炭酸ルビジウム、炭酸水素ルビジウム、及び水酸化ルビジウムからなる群より選ばれる1種以上が好ましい。

また、二酸化炭素キャリアは2種以上を混合して使用してもよい。

なお、酸性ガスとして硫化水素を分離する際には、キャリアとして水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムからなる群より選ばれる一種以上を用いることが好ましい。

[0040] 塗布液（水系組成物）中の二酸化炭素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、二酸化炭素の分離機能を確実に発揮させるため、二酸化炭素分離層形成用組成物中に0.5質量%～30

質量%であることが好ましく、さらに3質量%～20質量%であることがより好ましく、さらに5質量%～15質量%であることが特に好ましい。

[0041] 3. その他の成分

本発明に用いられる二酸化炭素分離層形成用の塗布液（以下、単に塗布液組成物とも称する）は、成膜性（塗布性、セット性）や該塗布液から形成された二酸化炭素分離層のガス分離特性に悪影響しない範囲で、吸水性ポリマー、二酸化炭素キャリア、及び水以外の他の成分（添加剤）を含むことができる。

任意に用いうる成分としては、例えば、塗膜のセット性や粘度を制御するゲル化剤、膜強度向上のための架橋剤、キャリアの機能を補助する二酸化炭素吸収促進剤、その他、界面活性剤、触媒、補助溶剤、膜強度調整剤、欠陥検出剤などが挙げられる。

3-1. ゲル化剤

本発明にかかる塗布液組成物に含まれるゲル化剤としては、吸水性ポリマーと二酸化炭素キャリアを含む水溶液にゲル化剤を加えた塗布液を支持体上に塗布して形成した塗布膜を形成したとき、或いは、これを冷却したときに、膜厚均一性が高いゲル膜（セット膜）を形成することができるものを使用すればよい。

温度依存性の少ないゲル化剤としては、カルボキシメチルセルロースなどの増粘剤が挙げられ、さらに冷却によりゲル膜を形成しうるゲル化剤としては、増粘性多糖類、より具体的には、寒天類が挙げられる。このような多糖類としては、製膜性、入手容易性、コスト、膜強度などの点から寒天が好ましく、市販品として、伊那寒天UP-37、UM-11S、SY-8、ZY-4、ZY-6（以上、伊那寒天社製）、Agarose H、Agarose S（以上、ニッポンジーン社製）などが挙げられる。

冷却によりゲル膜を形成しうるゲル化剤としては、具体的には、吸水性ポリマーと、二酸化炭素キャリアと、ゲル化剤と、水とを含む塗布液組成物を50℃以上で調製し、溶液膜厚1mm以下において12℃の温度条件下にお

いて120秒以内にゲル化し、液が重力により落下しないような性質を有するゲル化剤が挙げられる。

[0042] 塗布液組成物中のゲル化剤の含有量としては、その種類にもよるが、含有量が多過ぎると塗布液が短時間で高粘度となって塗布し難くなる場合があり、また、膜厚均一性の低下を抑制する観点から、10質量%以下が好ましく、0.1質量%～8質量%であることがより好ましく、さらには0.3質量%～5質量%であることがより好ましい。

[0043] 3-2. 架橋剤

吸水性ポリマーに架橋構造を形成させて二酸化炭素分離層の強度を向上させてもよく、この場合の架橋は、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を実施すればよい。なかでも、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸塩共重合体などの吸水性ポリマーと反応して熱架橋し得る官能基(架橋性官能基ともいう)を2以上有する架橋剤を用いて架橋構造を形成することが膜強度向上の観点から好ましく、この目的で用いる架橋性官能基を2以上有する架橋剤としては、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。

[0044] 3-3. 二酸化炭素吸収促進剤

二酸化炭素吸収促進剤は、二酸化炭素と二酸化炭素キャリアとの反応を促進する化合物であり、窒素含有化合物や硫黄化合物を意味する。

[0045] 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、ピペラジン、イミダゾール、トリアジンなどのヘテロ環化合物類、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。

二酸化炭素吸収促進剤を添加する場合、ゲル膜を構成する層の少なくとも一つに添加され、その量は、添加される層に対して、20質量%～200質量%の範囲が適当である。

[0046] (二酸化炭素分離層の形成)

二酸化炭素分離層は、塗布装置により、一定方向に搬送される支持体14の表面に、好ましくは50℃以上90℃以下で調製された二酸化炭素分離層形成用の塗布液組成物を塗布し、乾燥して形成される。

1. 塗布液組成物の調製

塗布液組成物の調製は、前記した吸水性ポリマー、二酸化炭素キャリア、及び水、さらに必要に応じてゲル化剤、架橋剤などの他の添加剤を、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る。なお、吸水性ポリマー、二酸化炭素キャリア、及びその他の成分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。

塗布液組成物の調製温度は、均一性の観点から、50℃～90℃で行われることが好ましい。

[0047] 2. 塗布液組成物の塗布

塗布装置により塗布する際に塗布液組成物の温度が低下すると、吸水性ポリマーが析出（塩析）して支持体への均一な塗布が困難となったり、膜厚のバラツキが大きくなったりするおそれがある。そのため、本発明においては、塗布液組成物を調製した後、塗布するまでの間は塩析が生じないように保温することが好ましい。塗布する際における塗布液組成物の温度は、組成や濃度に応じてゲル化や塩析が生じないように決めればよいが、温度が高すぎると塗布液組成物から水が多量に蒸発して組成濃度が変化したり、局所的にゲル化が進行したりする恐れがあるので、通常は50℃～90℃であり、6

0℃～85℃程度が好ましい。

[0048] 本発明の製造方法に用いられる一実施形態としての塗布装置は、調製された二酸化炭素分離層形成用の塗布液が貯留される貯留部Aと、貯留部に貯留された塗布液が流れ出て、塗布時に裏面支持ローラに接近する塗布ダイを備えている。塗布ダイは、塗布液の流量と、支持体との隙間幅を自由に調節可能で、様々な厚みの支持体について様々な厚みで塗布可能である。貯留部には、塗布液組成物の温度を制御するヒータと、塗布液を攪拌する攪拌装置と、が設けられていてもよい。

[0049] 塗布装置は、上記構成に限定されるものではなく、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等が適宜選択される。特に、膜厚均一性、塗布量などの観点から、エクストルージョンダイコーターが好ましい。

[0050] 塗布量は、塗布液組成物の組成、濃度などにもよるが、単位面積あたりの塗布量が少な過ぎると乾燥工程で塗膜に孔が形成されたり、二酸化炭素分離層としての強度が不十分となったりするおそれがある。一方、上記塗布量が多過ぎると、膜厚のバラツキが大きくなったり、得られる二酸化炭素分離層の膜厚が大きくなり過ぎて二酸化炭素の透過性が低下したりするおそれがある。

これらの観点から、塗膜の厚さは30μm以上、より好ましくは50μm以上、特に好ましくは100μm以上であり、加熱工程を経た後に得られる二酸化炭素分離層の厚さが5μm～50μm、より好ましくは10μm～40μm、特に好ましくは15μm～30μmになるように塗布量を調整することが好ましい。

[0051] 3. 塗膜の乾燥

塗布液組成物からなる層を乾燥する際には、乾燥ユニットにおいて、支持体14上に形成された塗布液組成物の塗膜を乾燥させて二酸化炭素分離層1

6を得る。なお、このとき、所望により熱架橋を同時に行ってもよい。例えば、乾燥ユニットに搬送された支持体14上の塗膜に温風を当てて乾燥させるが、塗布液組成物に架橋剤を含む場合には、この温風加熱により架橋反応が進行する。

風速は、塗膜を迅速に乾燥させることができ、且つ、塗膜が崩れない速度、例えば、1 m/分～80 m/分に設定することが好ましく、さらには6 m/分～70 m/分がより好ましく、さらには10 m/分～40 m/分が特に好ましい。

風の温度は、支持体の変形などが生じず、かつ、塗膜を迅速に乾燥させることができるように20℃～80℃に設定することが好ましく、さらには30℃～70℃がより好ましく、さらには40℃～60℃が特に好ましい。

[0052] 塗布液組成物に架橋剤を含む場合、乾燥時に、乾燥と架橋を同時に行ってもよいし、別々に行ってもよい。例えば、塗膜に温風を当てて乾燥させた後、赤外線ヒータなどの加熱手段によって架橋させてもよいし、温風によって乾燥とともに架橋させてもよい。熱架橋は例えば100℃～150℃程度に加熱することによって行うことができる。

[0053] 乾燥ユニットとしては、例えば、塗布液により塗膜が形成された支持体14が搬入及び搬出されるハウジングと、このハウジング内に配置されて支持体14の表面の塗膜を乾燥させる複数の温風器及び複数のハロゲンヒータと、を備えている態様が好ましく挙げられる。温風器は、支持体14の表面に対して所定の間隔をおいて配置されており、支持体14の表面に温風を吹き付けることによって、支持体14上の塗膜を乾燥させて二酸化炭素分離層16を得る。

[0054] ハロゲンヒータは、支持体14の表面に対して所定の間隔をおいて配置されており、熱によって支持体14上の塗膜を乾燥させるものである。本実施形態では、温風器とハロゲンヒータが交互に複数配置されており、これらの温風器とハロゲンヒータによって支持体14の表面の塗膜を乾燥すると共に熱架橋して二酸化炭素分離層16を得る。本実施形態では、温風器とハロゲ

ンヒータが交互に複数配置されているが、この構成に限定されず、例えば、複数の温風器のみを備えた構成でもよい。

[0055] また、二酸化炭素分離層を製造する装置では、必要に応じて、乾燥ユニットよりも支持体 14 の搬送方向下流側に、支持体 14 の表面に形成された二酸化炭素分離層 16 の表面に、キャリア溶出防止層を形成するための塗布装置及び乾燥装置などを設けてもよい。

この塗布及び乾燥工程により、支持体 14 上にほぼ均一な膜厚の二酸化炭素分離層 16 が形成される。

支持体 14 上に二酸化炭素分離層 16 を有する二酸化炭素分離用複合体は、支持体 14 上に、二酸化炭素分離層 16 以外の他の層を有するものであってもよい。他の層としては、例えば、多孔質支持体 14 と二酸化炭素分離層 16 との間に設けられる下塗り層、中間層、二酸化炭素分離層 16 上に設けられる保護層（例えば、キャリア溶出防止層）などが挙げられる。

[0056] このような二酸化炭素分離層 16 の製造においては、帯状の支持体 14 を一定方向に搬送しながら、支持体 14 上にほぼ均一な膜厚の二酸化炭素分離層 16 を高い生産性で安定して製造することができる。

[0057] <二酸化炭素分離用スパイラルモジュール及びその製造方法>

このようにして得られた多孔質支持体 14 と二酸化炭素分離層 16 との複合体は、二酸化炭素分離用モジュール 10 に組み込まれて使用される。組み込まれる二酸化炭素分離用モジュールの種類には特に制限はなく、公知の装置に適宜使用される。以下に示す実施形態では、スパイラルモジュールを例に挙げて説明するがこれに制限されるものではない。

本発明の二酸化炭素分離用スパイラルモジュール 10 は、多孔質支持体 14 上に設けられた二酸化炭素分離層 16 の表面に、既述の少なくとも二酸化炭素分離層 16 と接する面の算術粗さが $35\ \mu\text{m}$ 以下となるように平滑化された網目構造を有する流路材 18 と重ね合わせて、有孔の中空状中心管 12 の周囲にらせん状に巻きつけることで得られる。

ここで、有孔の中空状中心管 12 の管壁には、軸方向に沿ってスリット（

不図示) が設けられていることが好ましい。この場合、スリットに、積層体 20 の先端部を入れ込み、中空状中心管 12 の内周面に固定部材 (不図示) で固定するようにする。この構成によれば、二酸化炭素分離層 16 を含んだ積層体 20 を中心管 12 に巻き付けるときに、テンションをかけながら巻き付けるようにしても、積層体 20 の固定が維持される。

また、有孔の中空状中心管 12 に積層体 20 を巻き付ける場合、予め、カプトンテープ又は接着剤等の固定部材で、長尺状の積層体 20 の先端部を有孔の中空状中心管 12 の管壁 (外周面) に固定してもよい。

図 1 に示すように、多孔質支持体 14 と二酸化炭素分離層 16 と流路材 18 との積層体 20 を有孔の中空状中心管 12 の回りに単数あるいは複数を巻き付ける場合に、ゲル膜である二酸化炭素分離層 16 に流路材 18 は特に固定化されず配置されるのみであり、巻き付けるときのずれや屈曲により二酸化炭素分離層 16 表面が網目構造を有する流路材 18 により擦られて傷つくことがあるが、本発明においては、流路材 18 の二酸化炭素分離層 16 との接触面が平滑されているため、二酸化炭素分離層 16 の傷付きやそれに起因する膜欠陥の発生が効果的に防止され、従来と比較して生産性が著しく向上する。

二酸化炭素分離層 16 に流路材 18 を積層する場合、二酸化炭素分離層 16 表面に流路材 18 を配置してなる積層体としてもよく、二酸化炭素分離層 16 表面に、長手方向の長さの半分ほどの長さの流路材 18 を配置して、支持体 14 と二酸化炭素分離層 16 との複合体を、流路材 18 を挟むようにして二つ折りにしたものを積層体 20 としてもよい。後者の場合には、流路材 18 は、両面の表面がいずれも二酸化炭素分離層 16 と接することから、両面いずれの表面も、表面算術粗さが $35\ \mu\text{m}$ 以下であることを要する。

[0058] 前記のようにして得られた二酸化炭素分離用モジュール 10 は、前記本発明に係る流路材 18 を用いているため、糸の交差部 22 による効果的な乱流の発生と、十分な気体透過性により二酸化炭素の分離効率に優れるとともに、製造時の所望されない二酸化炭素分離層 16 の損傷が抑制され、高い生産

性で二酸化炭素分離効率に優れた二酸化炭素分離用モジュールを得ることができる。

実施例

[0059] 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。なお、以下の実施例に示される材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

また、特に断らない限り、以下に記載される「%」、「部」は、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。

[0060] [実施例 1 ～ 3、比較例 1]

<流路材の製造>

ポリプロピレン製の糸（モノフィラメント：糸径 $280\mu\text{m}$ ）を、横糸、縦糸として重ね合わせ、糸の交差部を融着することで網目構造を有する流路材前駆体を作製した。作製後の流路材前駆体に熱カレンダー加工（流路材前駆体の幅 100cm に対して、線圧で 2MP 、熱カレンダーロール温度 70°C を基準として、線圧、熱ロール温度、熱カレンダー加工回数をそれぞれ表 1 に記載の条件とした）を施すことにより、少なくとも片面の表面算術平均粗さが下記表 1 に示す値となるように調整してポリプロピレンネットである実施例 1 ～ 3 の網目状の流路材を製造した。比較例 1 は熱カレンダー加工を行わなかったものである。なお、表面算術平均粗さの測定は記述の方法により行った。

本実施形態における流路材の網目構造は、空隙面積が 10mm^2 であり、糸の交差部を基点に、分離される酸性ガスの流れ方向と糸とがなす角度の和が 90° である網目構造であった。

また、既述の方法で流路材の層膜厚（ b ）を測定し、糸の平均径 a との関連を表 1 に示した。

[0061] <二酸化炭素分離層用塗布液組成物の調製>

ポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体クラストマー AP-20（

クラレ社製) : 2.4%、25%グルタルアルデヒド水溶液(Wako社製) : 0.01%を含む水溶液に、1M塩酸をpH1になるまで添加し、増粘反応後、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6.0%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%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、脱泡を行って二酸化炭素分離層形成用塗布液組成物(1)を得た。

[0062] <二酸化炭素分離層の形成>

多孔質支持体14であるサポータッドPTFE(中尾フィルター社製、テトラトックス7008、200 μ m厚、最大孔径0.1 μ m)表面に、前記で得られた二酸化炭素分離層形成用塗布液組成物(1)を、ロールコータを用いて塗工し、4℃に冷却した後、60℃に維持された乾燥ゾーンを通過させることで乾燥させ、支持体14表面に二酸化炭素分離層16を備える複合体(3)10を得た。塗工速度は10m/min、乾燥温度(乾燥ゾーンの温風温度)は60℃とした。

[0063] <二酸化炭素分離用スパイラルモジュールの作製>

得られた二酸化炭素分離用複合体(1)の二酸化炭素分離層16側表面(実施例1~3では、熱カレンダー加工を施し、表面平滑化された面)に、前記で得られた各流路材18を重ね併せて積層体20を作製した。この積層体20を有孔の中空状中心管12の周りに多重に巻き付けた。

これにより、実施例1~3、比較例1の二酸化炭素分離用モジュールを作製した。

[0064] <二酸化炭素分離用スパイラルモジュールの評価>

得られた実施例、比較例の二酸化炭素分離用スパイラルモジュールについて以下の評価を行い、結果を下記表1に示した。

1. モジュール製造得率

モジュール欠陥評価を行い、モジュールに欠陥が無かった確率をモジュール製造得率とした。モジュールの作製は5回以上行った。モジュール欠陥評

価は、作製したモジュールの供給側にH₂ガスを充填した後、密閉し、0.34MPaから0.3MPaに圧力が減少する時間で評価した。10000秒以上かかったものを欠陥なしと評価した。

[0065] 2. 圧損試験

網目構造の流路材を、平行平板セル（流路幅10cm，流路長10cm）にセットし、Airを10L/minの流量で流したときの圧力損失を測定した。

3. ガス分離評価

作製した各実施例及び比較例に係る二酸化炭素分離用モジュールを用いたガスの分離性能について、以下のような条件で評価した。

テストガスとしてH₂:CO₂:H₂O=45:5:50の原料ガス（流量2.2L/min）を温度130℃、全圧301.3kPaで、各二酸化炭素分離用モジュールに供給し、透過側にArガス（流量0.6L/min）をフローさせた。透過してきたガスをガスクロマトグラフで分析し、CO₂透過速度（P（CO₂））を算出した。尚、表中のGPUはgas permeation unit、単位：1×10⁻⁶cm³(STP)/cm².S.cmHgを表す。

[0066]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
熱カレンダーロール温度	°C	70	60	50	
熱カレンダー圧力	MP _a	2	2	2	
熱カレンダー回数	回	4	2	1	
表面算術平均粗さ	μm	12.8	25.5	34.2	45.1
空隙の面積	mm ²	15	15	15	15
糸の交差部の角度	(°)	90	90	90	90
b/a		1.96	1.96	1.98	2.06
P(CO ₂)	GPU	35	33	32	-
モジュール製造得率	%	60	60	20	0
モジュール寿命	day	10以上	10以上	1	-

[0067] 表1に示すように、本発明の二酸化炭素分離用スパイラルモジュールは、表面粗さを制御しない比較例1に対して、高い生産性で製造され、モジュール寿命が長く耐久性に優れ、二酸化炭素分離効率が良好であることがわかる。

[0068] [実施例4～7]

<流路材の製造>

実施例1と同様の、ポリプロピレン製の糸（モノフィラメント：糸径280 μm）を縦糸、横糸として重ね合わせ、糸の交差部を融着することで得た網目構造を有する流路材において、糸を重ね合わせる条件を換えて網目構造の空隙率を表2に記載のように調整し、糸の交差部を基点に、分離される酸性ガスの流れ方向と糸とがなす角度の和を90°の網目構造（正方形の空隙を有する）とした以外は、実施例1～3に準じて実施例4～7用の流路材を作製した。また、二酸化炭素分離層と接する面の表面算術平均粗さを下記表2に示した。

既述の方法により、流路材の層膜厚（b）を測定し、糸の平均径 a との関連を表 2 に示した。

[0069] <二酸化炭素分離層用塗布液組成物の調製>

ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体（クラストマー A P - 20、クラレ社製）に水を攪拌しながら加えた。次に炭酸セシウム水溶液（固形分濃度：40質量%）を加え、温度 25℃の条件下で、マグネチックスターラーにて十分に攪拌を行い、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合体の濃度が 3.0質量%、二酸化炭素キャリアである炭酸セシウム濃度が 6.0質量%（質量比 1：2）である水溶液を調製し、脱泡を行って二酸化炭素分離層形成用塗布液組成物（2）を得た。

[0070] <二酸化炭素分離層の形成>

多孔質支持体 14 であるサポータッド P T F E（中尾フィルター社製、テトラトックス 7008、200μm厚、最大孔径 0.1μm）表面に、前記で得られた二酸化炭素分離層形成用塗布液組成物（2）を、ロールコータを用いて塗工し、60℃に維持された乾燥ゾーンを通過させることで乾燥させ、支持体 14 表面に二酸化炭素分離層 16 を備える複合体（1）を得た。塗工速度は 10m/min、乾燥温度（乾燥ゾーンの温風温度）は 60℃とした。

4. モジュール寿命の加速寿命試験方法

加速寿命試験条件下でのモジュール寿命を測定した。モジュール寿命の計測は、加速試験条件下（150℃、3MPa、90%RH）で行い、二酸化炭素と水素の透過係数比が 3 割減少した時点を寿命とした。同条件で試験を行うと、10日の試験で、温度・圧力・湿度ともに低い使用条件において約 1 年間の寿命が保たれると期待される。

[0071] <二酸化炭素分離用スパイラルモジュールの作製>

得られた二酸化炭素分離用複合体（2）の二酸化炭素分離層 16 側表面（実施例 4～7 では、熱カレンダー加工を施し、表面平滑化された面）に、前記で得られた各流路材 18 を重ね併せて積層体 20 を作製した。この積層体

20有孔の中空状中心管12の周りに多重に巻き付けた。

これにより、実施例4～7の二酸化炭素分離用モジュールを作製した。

[0072] <二酸化炭素分離用スパイラルモジュールの評価>

得られた実施例4～7の二酸化炭素分離用スパイラルモジュールについて実施例1～3と同様にして評価を行った。結果を下記表2に示す。

[0073] [表2]

		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
熱カレンダーロール温度	℃	65	65	65	65
熱カレンダー圧力	MPa	2	2	2	2
熱カレンダー回数	回	3	3	3	3
表面算術平均粗さ	μm	21	23	22	22
空隙の面積	mm^2	8	12	15	20
糸の交差部の角度	(°)	90	90	90	90
b/a		1.96	1.97	1.96	1.97
圧損	kPa	6.5	24	28	93
P(CO ₂)	GPU	38	38	38	38
モジュール製造得率		80	60	60	20

[0074] 表2に示すように、本発明の二酸化炭素分離用スパイラルモジュールは、いずれも実用上十分に少ない圧力損失であり、高い生産性で製造されることがわかる。また、空隙面積を好ましくは15mm²以下とすることで、製造得率や圧力損失は、より改良されることがわかる。

[0075] [実施例8～11]

<流路材の製造>

実施例4と同様の、ポリプロピレン製の糸（モノフィラメント：糸径280 μm ）を交差させて重ね合わせ、糸の交差部を融着することで得た網目構造を有する流路材において、糸の織り条件を換えて網目構造を調整し、糸の

交差部を基点に、分離される酸性ガスの流れ方向と糸とがなす角度の和を表3に記載の角度である網目構造とした以外は、実施例4に準じて実施例8～11用の流路材を作製した。このとき、二酸化炭素分離層と接する面の表面算術平均粗さはいずれも算術平均粗さが $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $b/a < 2.0$ となるように使用される糸の径とカレンダー加工条件を調整した。

[0076] [表3]

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
熱カレンダーロール温度	°C	65	65	65	65
熱カレンダー圧力	MP _a	2	2	2	2
熱カレンダー回数	回	3	3	3	3
表面算術平均粗さ	μm	25>	25>	25>	25>
交差部角度	(°)	120	101	88	60
P(CO ₂)	GPU	40	39	38	25

[0077] 表3に示すように、本発明の二酸化炭素分離用スパイラルモジュールは、糸の交差部における交差角度を 100° 以上に調整することで、二酸化炭素分離効率がより良好となることがわかる。

なお、本発明に係る二酸化炭素分離用モジュール及び製造方法は、上述の実施の形態に限らず、本発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

[0078] 本発明の具体的態様の前記記述は、記述と説明の目的で提供するものである。開示された、まさにその形態に本発明を限定することを企図するものでもなく、或いは網羅的なものを企図するものでもない。該態様は、本発明の概念やその実際の応用を最もよく説明するために選定されたものであって、それによって、当業者の他者が企図する特定の用途に適合させるべく種々の態様や種々の変形をなすことができるように、当業者の他者に本発明を理解せしめるためのものである。

[0079] 2012年9月28日出願の日本特許出願第2012-218166号公

報は、その開示全体がここに参照文献として組み込まれるものである。

本明細書に記述された全ての刊行物や特許出願、並びに技術標準は、それら個々の刊行物や特許出願、並びに技術標準が引用文献として特別に、そして個々に組み込むことが指定されている場合には、該引用文献と同じ限定範囲においてここに組み込まれるものである。上記本発明の好ましい実施態様の詳細は、当業者がその適用を企図する態様により様々な応用形態に自在に変更できることは言うまでも無いことである。本発明の範囲は下記特許請求の範囲及びその等価物に拠って決定されることを企図するものである。

請求の範囲

- [請求項1] 有孔の中空状中心管と、
吸水性ポリマー、キャリア及び水を含む酸性ガス分離層、並びに、
糸の交差部を有し、前記糸の交差部における前記酸性ガス分離層との
接触面の表面算術粗さが $3.5\ \mu\text{m}$ 以下である網目構造の流路材を多孔
質支持体上にこの順に有し、且つ前記有孔の中空状中心管に巻き付け
られている積層体と、
を備える、酸性ガス分離用モジュール。
- [請求項2] 前記流路材における糸の交差部以外の糸の平均径を a とし、流路材
の層膜厚を b としたとき、両者が下記式（1）に示す関係を満たす、
請求項1に記載の酸性ガス分離用モジュール。
$$b < 2a \quad \text{式（1）}$$
- [請求項3] 前記流路材の網目構造により形成される空隙面積が 0.5mm^2 以
上 20mm^2 以下である、請求項1又は請求項2に記載の酸性ガス分
離用モジュール。
- [請求項4] 前記流路材が、前記糸の交差部を基点に、分離される酸性ガスの流
れ方向と糸とがなす角度の和が 85° 以上である網目構造を有する、
請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュー
ル。
- [請求項5] 前記流路材が、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリ
フェニレンサルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテ
ルエーテルケトン、及びポリ塩化ビニリデンからなる群より選ばれる
1種以上の樹脂を含んでなる糸を用いて得られた網目構造を有する流
路材である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の酸性ガス分
離用モジュール。
- [請求項6] 前記キャリアが、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化セシウ
ム、炭酸ルビジウム、炭酸水素ルビジウム、及び水酸化ルビジウムか
らなる群より選ばれる1種以上の二酸化炭素キャリアである、請求項

1～請求項5のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュール。

[請求項7] 前記多孔質支持体の材料が、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、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、ポリプロピレン、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からなる群より選ばれる1種以上の樹脂材料である、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュール。

[請求項8] 前記吸水性ポリマーが、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルブチラル、ポリーNービニルピロリドン、ポリーNービニルアセトアミド及びポリアクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上のポリマーである、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュール。

[請求項9] 前記酸性ガス分離層が更に増粘性多糖類を含んで成る、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュール。

[請求項10] 前記吸水性ポリマーが架橋剤に基づく架橋構造を含んで成る、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュール。

[請求項11] 前記架橋剤が、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、多価アルデヒド及び多価アミンからなる群より選ばれる1種以上である、請求項10に記載の酸性ガス分離用モジュール。

[請求項12] 前記酸性ガス分離層が、更に窒素含有化合物と硫黄化合物とからなる群より選ばれる1種以上の二酸化炭素吸収促進剤を含んで成る、請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の酸性ガス分離用モジュール。

[請求項13] 多孔質支持体上に、吸水性ポリマー、キャリア及び水を含む酸性ガス分離層を形成して、多孔質支持体と酸性ガス分離層とからなる酸性

ガス分離用複合体を形成する工程と、

前記酸性ガス分離用複合体の酸性ガス分離層形成側の表面に、糸の交差部を有し、前記糸の交差部における前記酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さが $3.5\ \mu\text{m}$ 以下である網目構造の流路材を配置してなる、多孔質支持体と酸性ガス分離層と流路材との積層体を、有孔の中空状中心管に巻き付ける工程と、

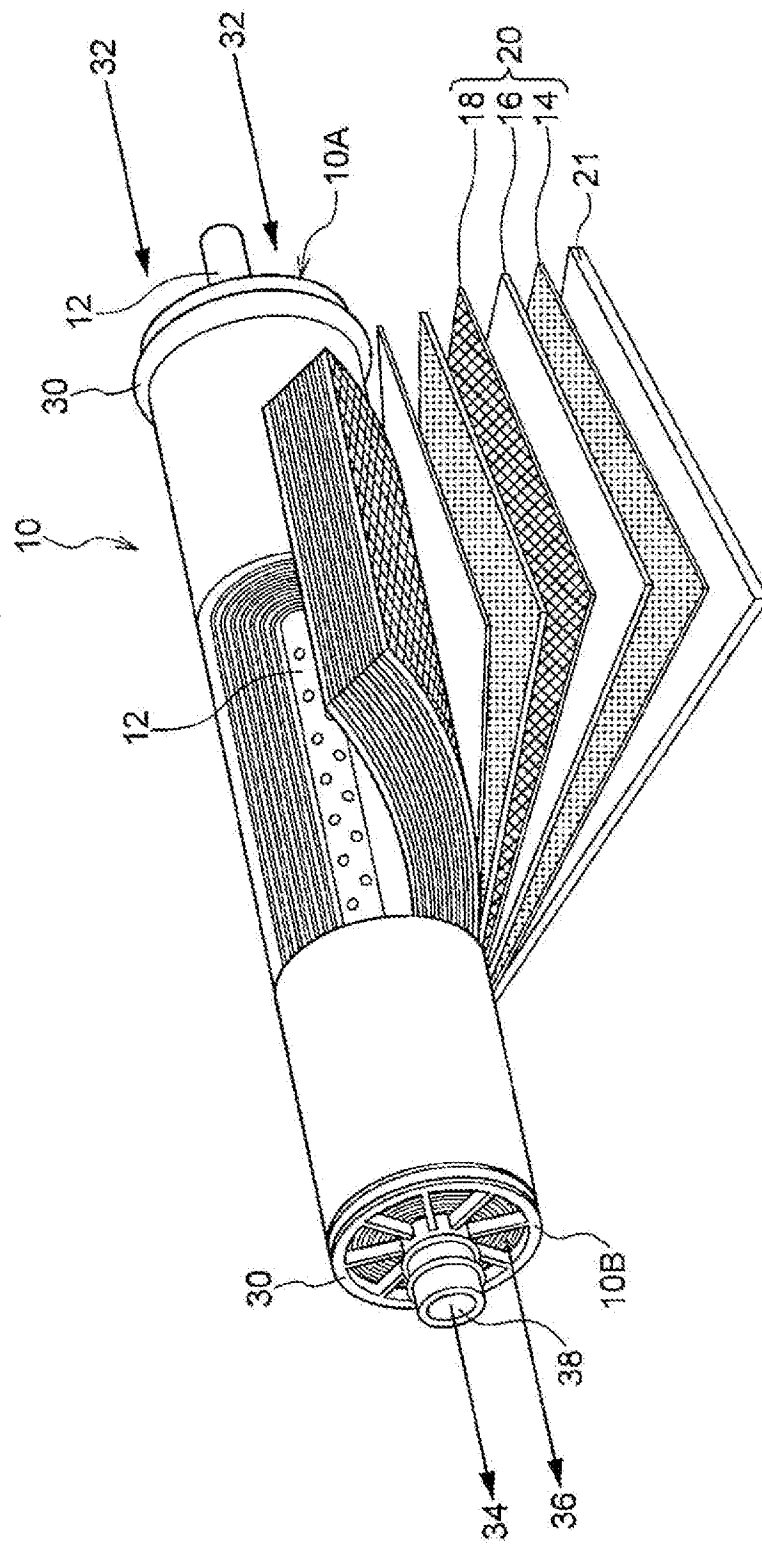
を含む酸性ガス分離用モジュールの製造方法。

[請求項14]

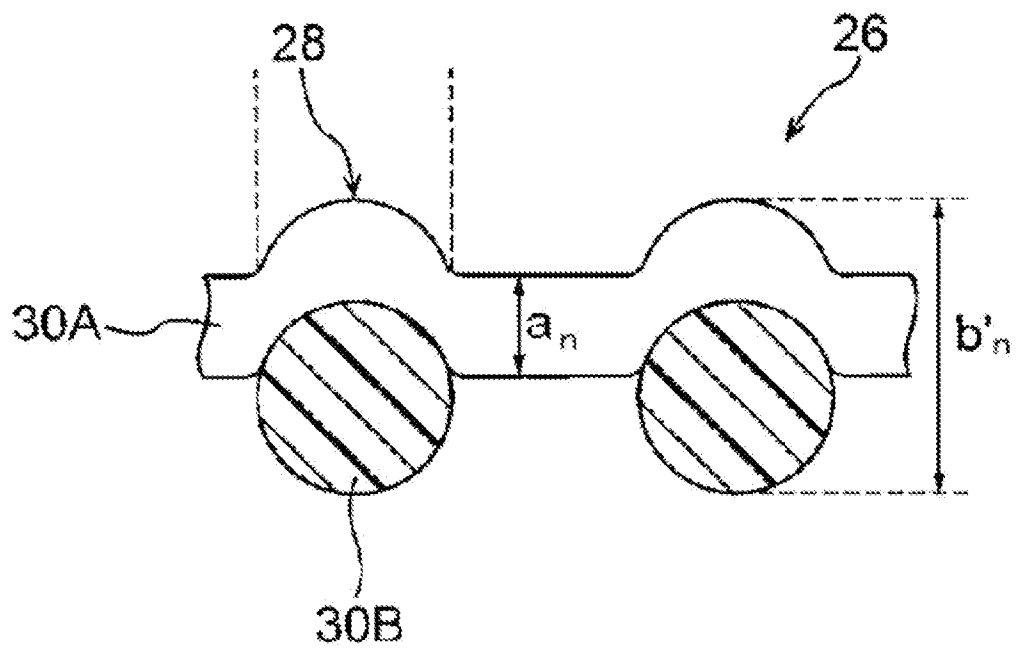
ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリテトロフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、及びポリ塩化ビニリデンからなる群より選ばれる1種以上の樹脂を含んでなる糸を用いて網目状の流路材を得る工程と、

得られた流路材を、熱カレンダー加工して、少なくとも前記酸性ガス分離層との接触面の表面算術粗さを $3.5\ \mu\text{m}$ 以下とする工程と、をさらに含む、請求項13に記載の酸性ガス分離用モジュールの製造方法。

[図1]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/22(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D63/10(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(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)

B01D53/22, B01D63/00, B01D63/10, B01D69/00, B01D69/10

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 109018/1988(Laid-open No. 32929/1990) (Japan Gore-Tex Inc.), 01 March 1990 (01.03.1990), page 3, lines 2 to 20; page 7, line 2 to page 8, line 16; fig. 1, 2, 4 & GB 2223185 A & EP 356177 A1 & AU 3921589 A	1-14
Y	WO 2012/096055 A1 (Fujifilm Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), paragraphs [0016] to [0034], [0045]; claim 19 & JP 2013-49042 A	1-14

☒ 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
30 October, 2013 (30.10.13)

Date of mailing of the international search report
12 November, 2013 (12.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073710

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/001882 A1 (Nitto Denko Corp.), 31 December 2008 (31.12.2008), paragraphs [0018] to [0022]; fig. 1 & JP 2009-28714 A	3, 4
A	JP 2000-279771 A (Toray Industries, Inc.), 10 October 2000 (10.10.2000), paragraph [0018] & US 6230621 B1 & EP 976549 A1 & DE 69818659 D & DE 69818659 T	1-14
A	JP 2-194822 A (Kurita Water Industries Ltd.), 01 August 1990 (01.08.1990), page 3, upper left column, line 17 to upper right column, line 2 (Family: none)	1-14
A	JP 2-2843 A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 January 1990 (08.01.1990), page 1, lower right column, line 18 to page 2, upper left column, line 4 (Family: none)	1-14
A	JP 59-154107 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 03 September 1984 (03.09.1984), page 2, upper left column, line 1 to upper right column, line 5 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D53/22 (2006.01)i, B01D63/00 (2006.01)i, B01D63/10 (2006.01)i, B01D69/00 (2006.01)i, B01D69/10 (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. B01D53/22, B01D63/00, B01D63/10, B01D69/00, B01D69/10

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)

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	日本国実用新案登録出願63-109018号(日本国実用新案登録出願公開2-32929号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (ジヤパンゴアテツクス株式会社) 1990.03.01, 3頁2行-20行, 7頁2行-8頁16行, 第1図, 第2図, 第4図 & GB 2223185 A & EP 356177 A1 & AU 3921589 A	1 - 14
Y	WO 2012/096055 A1 (富士フイルム株式会社) 2012.07.19, [0016]-[0034], [0045], [請求項19] & JP 2013-49042 A	1 - 14

☒ 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

3 0 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 1 . 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)

加 藤 幹

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4 Q

2 9 2 8

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
Y	WO 2009/001882 A1 (日東電工株式会社) 2008. 12. 31, [0018]-[0022], [図 1] & JP 2009-28714 A	3, 4
A	JP 2000-279771 A (東レ株式会社) 2000. 10. 10, 【0018】 & US 6230621 B1 & EP 976549 A1 & DE 69818659 D & DE 69818659 T	1 - 14
A	JP 2-194822 A (栗田工業株式会社) 1990. 08. 01, 3 頁左上欄 17 行- 右上欄 2 行 (ファミリーなし)	1 - 14
A	JP 2-2843 A (東亜燃料工業株式会社) 1990. 01. 08, 1 頁右下欄 18 行-2 頁左上欄 4 行 (ファミリーなし)	1 - 14
A	JP 59-154107 A (日東電気工業株式会社) 1984. 09. 03, 2 頁左上欄 1 行-右上欄 5 行 (ファミリーなし)	1 - 14