

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/046141 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/02 (2006.01) B01D 71/52 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 71/62 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/64 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/70 (2006.01)
B01D 71/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075071
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 22 日(22.09.2014)
- (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 2013-201334 2013 年 9 月 27 日(27.09.2013) 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: 木原 史織(KIHARA Shiori); 〒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). 狩野 賢志(KANO Kenji); 〒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: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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).

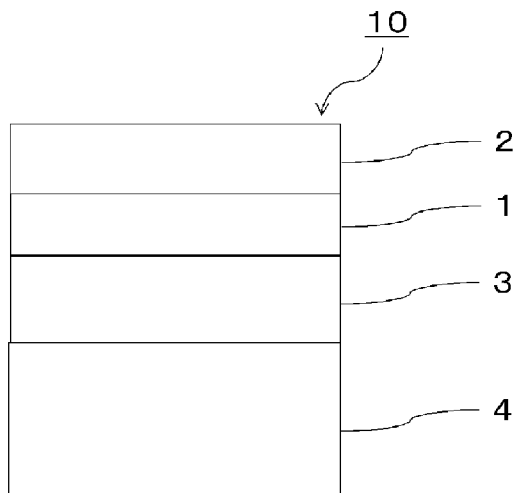
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING GAS SEPARATION MEMBRANE, AND GAS SEPARATION MEMBRANE MODULE

(54) 発明の名称: ガス分離膜およびガス分離膜の製造方法ならびにガス分離膜モジュール

【図1】



(57) Abstract: Provided is a gas separation membrane which is provided with a separation layer containing a resin and a protective layer formed on the separation layer. Since the oxygen atom ratio (unit: %) on the protective layer side of the separation layer is higher than the oxygen atom ratio (unit: %) on the reverse side of the protective layer side of the separation layer by 10% or more, this gas separation membrane has high scratch resistance and the separation selectivity thereof is not susceptible to decrease. Also provided are a method for producing a gas separation membrane and a gas separation membrane module.

(57) 要約: 樹脂を含む分離層と、分離層上に形成された保護層とを具備するガス分離膜であって、分離層の保護層側の酸素原子比率 (単位: %) が分離層の保護層とは反対側の酸素原子比率 (単位: %) と比べて 10% 以上大きいガス分離膜は、耐傷性が高く分離選択性が低下し難い; ガス分離膜の製造方法; ガス分離膜モジュール。

明 細 書

発明の名称：

ガス分離膜およびガス分離膜の製造方法ならびにガス分離膜モジュール 技術分野

[0001] 本発明は、ガス分離膜およびその製造方法ならびにガス分離膜モジュールに関する。より詳しくは、耐傷性が高く分離選択性が低下し難いガス分離膜と、耐傷性が高く分離選択性が低下し難いガス分離膜の製造方法と、このガス分離膜を有するガス分離膜モジュールに関する。

背景技術

[0002] 高分子化合物からなる素材には、その素材ごとに特有の気体透過性がある。その性質に基づき、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て分離することができる（ガス分離膜）。このガス分離膜の産業上の利用態様として、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、製鉄所高炉等において、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おり、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）は主としてメタンと二酸化炭素を含む混合ガスから二酸化炭素を除去する手段として膜分離方法が検討されている。

実用的なガス分離膜とするためにガス分離に寄与する部位を薄層にしてガス透過性と分離性を確保するための膜分離方法として、非対称膜（A s y m m e t r i c M e m b r a n e）として分離に寄与する部分をスキン（S k i n）層と呼ばれる薄層にする方法、あるいは機械強度を有する素材として支持体を、そしてその上にガス分離に寄与する薄膜層（S e l e c t i v e L a y e r）を設ける薄層複合膜（T h i n F i l m c o m p o s i t e）を用いる方法、あるいはガス分離に寄与する高密度の層を含む中空

糸 (H o l l o w f i b e r) を用いる方法が知られている。上記方法に共通して、ガス分離に寄与する層を分離層と呼ぶ。

[0003] ガス分離膜の寿命または耐久性を高める種々の方法が知られている。例えば、特許文献1には、樹脂からなる分離層を有する薄層複合膜に対し、親水性改質処理としてUVオゾン照射処理やその後のシランカップリング剤処理などを行うことにより、膜の寿命を縮めるBTX（ベンゼン、トルエン、キシレン系有機成分）が混入している混合ガスの分離に使われる膜の寿命が長期化する方法が記載されている。

特許文献2には、ポリイミド系樹脂からなる非多孔質層の表面の原子存在比を、特定のハロゲンガスの存在下でプラズマ処理を行って制御することで、耐熱性、耐久性を有する薄層複合膜または中空糸とする方法が記載されている。

[0004] 一方、耐久性改善の目的以外でプラズマ処理などの表面処理を行った例や、分離層自体を設ける過程でプラズマ重合を行った例も知られている。例えば、特許文献3には、プラズマ重合体の薄い緻密な分離層を用いた薄層複合膜が開示されており、分離層の上に保護層を設けることが記載されているものの、分離層表面にプラズマ処理を行うことは記載されていなかった。

特許文献4には、特定のポリイミドを用いて形成した分離層をプラズマ処理した中空糸膜により、ガス分離性を高める方法が記載されている。

[0005] 分離機能を奏する分離層の耐久性を高めるその他の方法として、特許文献5には、薄層複合膜において、ハンドリング時や使用時に分離層と他の材料との意図しない接触が起こらないようにポリジメチルシロキサンを含む保護層を分離層の上に設ける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：特開2013-75264号公報

特許文献2：特開平7-236822号公報

特許文献3：特開昭60-54707号公報

特許文献4：特開平5－49882号公報

特許文献5：国際公開WO 1994／029002 A号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] このような状況のもと本発明者らがこれらのガス分離膜の性能を検討したところ、ガス分離膜に外部から力が複数回にわたって加わると分離選択性が低下してしまう問題があることがわかった。

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、耐傷性が高く分離選択性が低下し難いガス分離膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らが上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ガス分離膜のガス分離に寄与する分離層を表面処理して酸素原子比率を高め、その上に保護層を付与することで、分離層にプラズマ表面処理をしたものの保護層を付与していない特許文献1に記載の態様や、分離層に表面処理をせず保護層を付与した特許文献5に記載の態様と比較して、ガス分離膜の耐傷性が著しく高くなり、分離選択性が低下し難くなることを見出すに至った。

[0010] 上記の課題を解決するための具体的な手段である本発明は以下のとおりである。

[1] 樹脂を含む分離層と、前述の分離層上に形成された保護層とを具備するガス分離膜であって、分離層の保護層側の酸素原子比率（単位：％）が分離層の保護層とは反対側の酸素原子比率（単位：％）と比べて10％以上大きいガス分離膜。

[2] [1]に記載のガス分離膜は、分離層に表面処理を行った後に保護層を形成することが好ましい。

[3] [2]に記載のガス分離膜は、表面処理がプラズマ処理であることが好ましい。

[4] [1]～[3]のいずれか一つに記載のガス分離膜は、分離層が支持体上に形成されたことが好ましい。

[5] [4] に記載のガス分離膜は、分離層と支持体の間に樹脂層を有することが好ましい。

[6] [1] ～ [5] のいずれか一つに記載のガス分離膜は、分離層に含まれる樹脂が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールおよび酢酸セルロースから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[7] [1] ～ [6] のいずれか一つに記載のガス分離膜は、保護層が、ポリジメチルシロキサン、ポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン）およびポリエチレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[8] [1] ～ [7] のいずれか一つに記載のガス分離膜は、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、40℃、4MPaにおける二酸化炭素の透過流束のメタンの透過流束に対する比である分離選択性 α が20以上であることが好ましい。

[9] 樹脂を含む分離層の一方の表面を表面処理する工程と、分離層の表面処理を行った表面上に保護層を形成する工程を含み、表面処理を分離層の保護層側の酸素原子比率（単位：%）が分離層の保護層とは反対側の酸素原子比率（単位：%）と比べて10%以上大きくなるまで行うガス分離膜の製造方法。

[10] [9] に記載のガス分離膜の製造方法は、表面処理がプラズマ処理であることが好ましい。

[11] [9] または [10] に記載のガス分離膜の製造方法で製造されたガス分離膜。

[12] [1] ～ [8] および [11] のいずれか一つに記載のガス分離膜を有するガス分離膜モジュール。

[0011] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換

基等が近接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい。

[0012] 本明細書において化合物（樹脂を含む）の表示については、この化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本明細書における置換基（連結基についても同様）については、所望の効果を奏する範囲で、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、耐傷性が高く分離選択性が低下し難いガス分離膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のガス分離膜の一例を示す模式図である。

[図2]本発明のガス分離膜の製造方法の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、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。

[0016] [ガス分離膜]

本発明のガス分離膜は、樹脂を含む分離層と、分離層上に形成された保護層とを具備するガス分離膜であって、分離層の保護層側の酸素原子比率（単位：％）が分離層の保護層とは反対側の酸素原子比率（単位：％）と比べて10％以上大きい。

このような構成により、本発明のガス分離膜は耐傷性が高く分離選択性が低下し難い。

以下、本発明のガス分離膜の好ましい態様について説明する。

[0017] <構成>

本発明のガス分離膜は、薄層複合膜、非対称膜または中空糸であることが好ましい。

以下においてガス分離膜が薄層複合膜である場合を代表例として説明するときがあるが、本発明のガス分離膜は薄層複合膜によって限定されるものではない。

本発明のガス分離膜を製造する場合、溶液塗布後に貧溶媒中を通過させるいわゆる相分離法を用いて製膜を行ったときに、ガス分離膜は空隙のある空隙部と、空隙を有さない分離層に分かれる。分離層の厚みは、ガス分離膜の断面をSEM観察し、空隙が存在しない部分の厚さを測定することにより求めることが可能である。

[0018] 本発明のガス分離膜の好ましい構成を、図面を用いて説明する。図1に示した本発明のガス分離膜10は薄層複合膜であって、樹脂を含む分離層1と、分離層1上に形成された保護層(Protective Layer)2とを具備する。

本発明のガス分離膜10は、分離層1が支持体4上に形成されたことが好ましい。

本発明のガス分離膜10は、分離層1と支持体4の間に樹脂層3を有することが好ましい。

[0019] <分離層>

分離層は樹脂を含み、分離層の保護層側の酸素原子比率(単位:%)が分離層の保護層とは反対側の酸素原子比率(単位:%)と比べて10%以上大きい。

本明細書中、分離層の保護層側(表面処理面側)の表面における酸素原子比率(単位:%) (A)と、分離層の保護層と反対側の表面における酸素原子比率(単位:%) (B)は、エッチングESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)により測定した値を用いる。

分離層の保護層側の酸素原子比率は、分離層の保護層側の表面における酸素原子比率（単位：％）（A）を意味し、具体的には分離層の保護層側の表面を構成する元素比率を百分率で表したときの酸素原子の比率（単位：％）を意味する。

分離層の保護層とは反対側の酸素原子比率は、分離層の保護層と反対側の表面における酸素原子比率（単位：％）（B）を意味し、具体的には分離層の保護層と反対側の表面を構成する元素比率を百分率で表したときの酸素原子の比率（単位：％）を意味する。

[0020] （樹脂）

分離層に含まれる樹脂は、以下に挙げられるが、これらに限定されるわけではない。具体的には、ポリイミド類、ポリアミド類、セルロース類、ポリエチレングリコール類、ポリベンゾオキサゾール類であることが好ましく、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールおよび酢酸セルロースから選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、ポリイミドであることが特に好ましい。

[0021] また、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 5218（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P84 HTで販売されているP84またはP84 HT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。

これらの中でも、Matrimid（登録商標）5218の商標で販売さ

れている特定のポリイミドポリマーが好ましい。

[0022] (特性)

本発明のガス分離膜は、分離層の保護層側の酸素原子比率が分離層の保護層と反対側の酸素原子比率と比べて10%以上大きい。具体的には、分離層の保護層側の酸素原子比率(A)と、分離層の保護層と反対側の酸素原子比率(B)において、 $100\% \times (A - B) / B$ で計算される値が10%以上大きい。

分離層の保護層側の酸素原子比率が分離層の保護層と反対側の酸素原子比率と比べて15%以上大きいことが好ましく、20%以上大きいことがより好ましい。

[0023] 分離層の膜厚としては機械的強度、分離選択性を維持しつつ高ガス透過性を付与する条件において可能な限り薄膜であることが好ましい。

[0024] ガス透過性を高める観点から本発明のガス分離膜の分離層は薄層であることが好ましい。分離層の厚さは通常には10 μm 以下であり、5 μm 以下であることが好ましく、3 μm 以下であることがより好ましく、2 μm 以下であることがさらに好ましく、1 μm 以下であることがさらに好ましく、0.5 μm 以下であることがさらに好ましい。

なお、上記分離層の厚さは通常には0.01 μm 以上であり、実用上の観点から0.03 μm 以上が好ましい。

[0025] 得られたガス分離膜において、分離層の厚さの変動係数は1以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましく、0.3以下であることがさらに好ましい。この変動係数は、ガス分離膜を構成する分離層において、互いに1cm以上離れた膜厚測定部位を無作為に10箇所選抜し、これらの部位において膜厚測定を行い算出した値である。

[0026] <保護層>

本発明のガス分離膜は、分離層上に形成された保護層を具備する。保護層は分離層の上に設置される層のことである。ハンドリング時や使用時に分離層と他の材料との意図しない接触を防ぐことができる。

[0027] (材料)

保護層の材料としては特に制限はないが、保護層に用いられる材料の好ましい範囲は、後述の樹脂層に用いられる好ましい材料の範囲と同様である。特に保護層が、ポリジメチルシロキサン（以下、PDMSとも言う）、ポリ（１－トリメチルシリル－１－プロピン）（以下、PTMSPとも言う）およびポリエチレンオキサイドから選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、ポリジメチルシロキサンまたはポリ（１－トリメチルシリル－１－プロピン）であることがより好ましく、ポリジメチルシロキサンであることが特に好ましい。

[0028] (特性)

保護層の膜厚は、 $20\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、 $50\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることがより好ましく、 $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが特に好ましい。

[0029] <支持体>

本発明のガス分離膜は、支持体を含むことが好ましく、分離層が支持体上に形成されることが好ましい。支持体は、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上で好ましい。

[0030] 本発明のガス分離膜は、多孔質性の支持体の表面ないし内面に分離層を形成・配置するようにしてもよく、表面に形成することで簡便に薄層複合膜とすることができる。多孔質性の支持体の表面に分離層を形成することで、高分離選択性と高ガス透過性、更には機械的強度を兼ね備えるという利点を有するガス分離膜とすることができる。

[0031] 本発明のガス分離膜が薄層複合膜である場合、薄層複合膜は、多孔質の支持体の表面に、上記の分離層をなす塗布液（ドープ）を塗布（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。）することにより形成することが好ましい。具体的には、支持体は、多孔質層（Porous Layer）を分離層側に有することが好ましく、分離層側に配置された多孔質層と不織布（Non-Woven）の積層体であることがよ

り好ましい。

[0032] 支持体に好ましく適用される多孔質層は、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り、その厚さは $1 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ である。この多孔質層の細孔構造は、通常平均細孔直径が $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下であり、空孔率は好ましくは $20 \sim 90\%$ であり、より好ましくは $30 \sim 80\%$ である。また、多孔質層の分画分子量が $100,000$ 以下であることが好ましく、さらに、その気体透過率は二酸化炭素透過速度で $3 \times 10^{-5} \text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (30GPU) 以上であることが好ましい。多孔質層の素材としては、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。多孔質層の形状としては、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もできる。

[0033] 薄層複合膜においては、分離層側に配置される多孔質層の下部に機械的強度を付与するために織布、不織布、ネット等が設けられることが好ましく、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。

[0034] <樹脂層>

本発明のガス分離膜が薄層複合膜である場合、分離層と支持体の間に樹脂層を有することが好ましい。

[0035] 樹脂層とは、樹脂を含む層のことである。この樹脂には、金属に結合可能な官能基を有していることが好ましい。このような官能基としては、エポキシ基、オキセタン基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基およびチオール基を挙げることができる。樹脂層はエポキシ基、オキセタン基、カルボキシル基およびこれらのうち2以上の基を有する樹脂を含むことがより好ましい。このような樹脂は、支持体の上に放射線硬化性組成物への放射線照射による硬化をすることにより形成されることが好ましい。

[0036] 重合性ジアルキルシロキサンは、ジアルキルシロキサン基を有するモノマー、ジアルキルシロキサン基を有する重合性オリゴマー、ジアルキルシロキサン基を有するポリマーである。樹脂層は、ジアルキルシロキサン基を有する部分的に架橋された放射線硬化性組成物から形成されてもよい。ジアルキルシロキサン基としては、 $-\{O-Si(CH_3)_2\}_n-$ で表される基（ n は例えば1～100）を挙げることができる。末端にビニル基を有するポリ（ジアルキルシロキサン）化合物も好ましく用いることができる。

[0037] 樹脂層の材料としては、ポリジメチルシロキサン（以下、PDMSとも言う）、ポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン）（以下、PTMSPとも言う）およびポリエチレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ポリジメチルシロキサンまたはポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン）であることがより好ましく、ポリジメチルシロキサンであることが特に好ましい。

[0038] 樹脂層の材料としては市販の材料を用いることができ、例えば、UV9300（Momentive社製のポリジメチルシロキサン（PDMS））、UV9380C（Momentive社製のビス（4-ドデシルフェニル）ヨードニウム＝ヘキサフルオロアンチモネート）などを好ましく用いることができる。

[0039] 樹脂層の材料は、樹脂層を形成するときに有機溶媒を含む組成物として調製することができ、硬化性組成物であることが好ましい。

[0040] 樹脂層の膜厚としては特に制限はないが、樹脂層の膜厚は25～1200 nmであることが好ましく、30～800 nmであることがより好ましく、50～650 nmであることが特に好ましい。例えば、70～120 nm、130～170 nm、180～220 nm、230～270 nm、300～360 nm、380～450 nm、470～540 nmまたは560～630 nmとすることができる。樹脂層の膜厚はSEMで求めることができる。

樹脂層の膜厚は、硬化性組成物の塗布量を調整することによって制御することができる。

[0041] <特性、用途>

本発明のガス分離膜は、ガス分離回収法、ガス分離精製法として好適に用いることができる。例えば、水素、ヘリウム、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、酸素、窒素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、メタン、エタンなどの炭化水素、プロピレンなどの不飽和炭化水素、テトラフルオロエタンなどのパーフルオロ化合物などのガスを含む気体混合物から特定の気体を効率よく分離し得るガス分離膜とすることができる。

本発明のガス分離膜は、酸性ガスと非酸性ガスのガス混合物から、少なくとも1種の酸性ガスを分離するためのガス分離膜であることが好ましい。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)、及び窒素酸化物(NO_x)が挙げられ、二酸化炭素、硫化水素、硫化カルボニル、硫黄酸化物(SO_x)、及び窒素酸化物(NO_x)から選択される少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくは二酸化炭素、硫化水素又は硫黄酸化物(SO_x)であり、特に好ましくは二酸化炭素である。

非酸性ガスとしては水素、メタン、窒素、及び一酸化炭素から選択される少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくはメタン、水素であり、特に好ましくはメタンである。

本発明のガス分離膜は、特に二酸化炭素／炭化水素（メタン）を含む気体混合物から二酸化炭素を選択分離するガス分離膜とすることが好ましい。

[0042] とりわけ、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスである場合においては、40℃、4MPa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、5～300GPUであることがより好ましい。

なお、1GPUは $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ である。

[0043] 本発明のガス分離膜は、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、40℃、4MPaにおける二酸化炭素の透過流束のメタンの透過流束に対する比である分離選択性 α が20以上であることが好ましく、25以上であることがより好ましく、30以上であることが特に好ましく、35以上であることがより特に好ましい。

[0044] 上記選択的なガス透過には膜への溶解・拡散機構が関与すると考えられる。このような観点を活かし、ポリエチレンオキシ（PEO）組成を含む分離膜が検討されている（Journal of Membrane Science, 1999, 160, 87-99参照）。これは二酸化炭素がポリエチレンオキシ組成との相互作用が強いことに起因する。このポリエチレンオキシ膜はガラス転移温度の低い柔軟なゴム状のポリマー膜であるため、ガス種による拡散係数の差は小さく、分離選択性は溶解度の差の効果によるものが主である。これに対し、本発明の複合膜では、そこに適用されるポリイミド樹脂のガラス転移温度が高く、上記溶解・拡散作用を発揮させながら、膜の熱的な耐久性という観点でも大幅に改善することができる。

[0045] [ガス分離膜の製造方法]

本発明のガス分離膜の製造方法は、樹脂を含む分離層の一方の表面を表面処理する工程と、分離層の表面処理を行った表面上に保護層を形成する工程を含み、表面処理を分離層の保護層側の酸素原子比率が分離層の保護層とは反対側の酸素原子比率と比べて10%以上大きくなるまで行う。

[0046] 本発明のガス分離膜の製造方法の好ましい構成を、図面を用いて説明する

。図2に示した支持体4、樹脂層3、分離層1を有する薄層複合膜に対し、分離層1の一方の表面を表面処理5する工程を含む。その後、分離層1の表面処理5を行った表面上に保護層2を形成する工程を含む。

[0047] <分離層の調製方法>

分離層の調製方法としては特に制限はなく、公知の材料を商業的に入手しても、公知の方法で形成しても、特定の樹脂を用いて後述の方法で形成してもよい。

[0048] 分離層を形成する方法としては特に制限はないが、分離層の材料および有機溶媒を含む組成物を下層（例えば、支持体層または樹脂層）に塗布することが好ましい。塗布方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、例えばスピコート法を用いることができる。

本発明のガス分離膜の分離層を形成する条件に特に制限はないが、温度は $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0049] 本発明においては、分離層を形成時に空気や酸素などの気体を共存させてもよいが、不活性ガス雰囲気下であることが望ましい。

[0050] <分離層の表面処理>

本発明のガス分離膜の製造方法は分離層の一方の表面を表面処理する工程を含み、表面処理を分離層の保護層側の酸素原子比率が分離層の保護層とは反対側の酸素原子比率と比べて10%以上大きくなるまで行う。

[0051] 表面処理を分離層の保護層側の酸素原子比率が分離層の保護層とは反対側の酸素原子比率と比べて10%以上大きくなるまで行う方法としては特に制限はないが、例えば、分離層の表面への表面処理がプラズマ処理であり、プラズマ処理が以下の条件で1.5秒間以上行う方法を挙げることができる。
プラズマ処理条件：アルゴン流量 100 cm^3 （STP）／分、真空度 3 Pa 、放電出力 500 W 。

[0052] プラズマ処理は上記の条件で5秒間以上であることが分離選択性を高め、かつ、耐傷性を高くして分離選択性を低下し難くする観点からより好ましく

、１０秒間以上であることが特に好ましく、３０秒間以上であることがより特に好ましい。一方、プラズマ処理が、上記の条件で１０００秒間以下であることが好ましい。

また、分離層の表面への表面処理がプラズマ処理である場合、プラズマ処理による積算エネルギー量は２５～５０００００Ｊが好ましく、２５００～１０００００Ｊがより好ましい。

[0053] 本発明に適用されるプラズマ処理は定法によればよく、従来的なものとしては、安定したプラズマを発生させるため減圧プラズマを利用し、その大型の真空チャンバ内で被処理体を処理する態様が挙げられる。昨今では大気圧雰囲気下での処理が可能である大気圧プラズマ処理装置が開発されている。そこではプロセス室内にアルゴンガスを主体としたガスを導入し、大気圧雰囲気下で高密度プラズマを安定して発生させることができる。大気圧プラズマ処理装置のシステム構成としては、ガス混合・制御部、反応器および搬送コンベヤ（もしくはＸＹテーブル）から構成されるものが挙げられる。円形ノズルよりスポット的にプラズマジェットを吹き出して処理するものも提案されている。

プラズマ処理条件としては、アルゴン流量が５～５００ｃｍ^３（ＳＴＰ）／分であることが好ましく、５０～２００ｃｍ^３（ＳＴＰ）／分であることがより好ましく、８０～１２０ｃｍ^３（ＳＴＰ）／分であることが特に好ましい。

プラズマ処理条件としては、真空度が０．６～１５Ｐａであることが好ましく、１～５Ｐａであることがより好ましく、２～４Ｐａであることが特に好ましい。

プラズマ処理条件としては、放電出力が５～２０００Ｗであることが好ましく、２００～１０００Ｗであることがより好ましく、３００～７００Ｗであることが特に好ましい。

[0054] ＜保護層の形成＞

本発明のガス分離膜の製造方法は、分離層の表面処理を行った表面上に保護層を形成する工程を含む。

分離層の表面処理を行った表面上に保護層を形成する方法としては特に制限はないが、保護層の材料および有機溶媒を含む組成物を塗布することが好ましい。有機溶媒としては、分離層の形成に用いられる有機溶媒を挙げることができる。塗布方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、例えばスピンコート法を用いることができる。

保護層を形成するときの硬化性組成物への放射線照射の方法としては特に制限はないが、電子線、紫外線（UV）、可視光または赤外線照射を用いることができ、用いる材料に応じて適宜選択することができる。

放射線照射時間は1～30秒であることが好ましい。

放射エネルギーは10～500 mW/cm²であることが好ましい。

[0055] <樹脂層の形成>

本発明のガス分離膜の製造方法は、樹脂層を支持体上に形成する工程を含んでもよい。

樹脂層を支持体上に形成する方法としては特に制限はないが、樹脂層の材料および有機溶媒を含む組成物を塗布することが好ましい。塗布方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、例えばスピンコート法やディップコート法、バーコート法を適宜用いることができる。

樹脂層を形成するときの硬化性組成物への放射線照射の方法としては特に制限はないが、電子線、紫外線（UV）、可視光または赤外線照射を用いることができ、用いる材料に応じて適宜選択することができる。

放射線照射時間は1～30秒であることが好ましい。

放射エネルギーは10～500 mW/cm²であることが好ましい。

[0056] <ガス混合物の分離方法>

本発明のガス分離膜を用いることで、ガス混合物の分離をすることができる。

本発明のガス分離膜を用いるガス混合物の分離方法において、原料のガス混合物の成分は原料産地や用途又は使用環境などによって影響されるものであり、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窒素又は二酸化炭素及び水素であることが好ましい。すなわち、ガス混合物における二酸化炭素及びメタン又は二酸化炭素及び水素の占める割合が、二酸化炭素の割合として5～50%であることが好ましく、更に好ましくは10～40%である。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ある場合、本発明のガス分離膜を用いるガス混合物の分離方法は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。

ガス混合物の分離方法は、二酸化炭素及びメタンを含む混合ガスから二酸化炭素を選択的に透過させることを含む方法であることが好ましい。ガス分離の際の圧力は1MPa～10MPaであることが好ましく、2MPa～7MPaであることがより好ましい。また、ガス分離温度は、-30～90℃であることが好ましく、15～70℃であることがさらに好ましい。

[0057] [ガス分離膜モジュール]

本発明のガス分離膜モジュールは、本発明のガス分離膜を有する。

本発明のガス分離膜は多孔質支持体と組み合わせた薄層複合膜とすることが好ましく、更にはこれを用いたガス分離膜モジュールとすることが好ましい。また、本発明のガス分離膜、薄層複合膜又はガス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。本発明のガス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。また本発明のガス分離膜は、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

[0058] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。

以下の実施例に示す材料、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。従って、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。

なお、文中「部」及び「%」とあるのは特に示さない限り質量基準とする。

[0059] [実施例1]

<サンプル作製>

市販のUV9300 (Momentive社製のポリジメチルシロキサン (PDMS)) 8質量%、UV9380C (Momentive社製のビス (4-オクチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートの45質量%、アルキルグリシジルエーテル溶液) 0.1質量%を含むn-ヘプタン溶液を調製し、ポリアクリロニトリル多孔質膜 (不織布上にポリアクリロニトリル多孔質膜が存在、不織布を含め、膜厚は約180 μm) を支持体としてスピンコートした後、UV強度100 mW/cm²、処理時間10秒のUV処理条件でUV処理 (Fusion社製、Light Hammer 10) を行うことで多孔質膜上に厚み0.6 μm の樹脂層を形成させた。

樹脂層上に後述のプラズマ処理条件で5秒間プラズマ処理を行った後、市販のMatrimid 5218 (Huntsman Advanced Materials社製、Matrimid (登録商標) 5218。Matrimid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。) 1.5質量%を含むメチルエチルケトン (MEK) 溶液を調製し、樹脂層上にスピンコートし、厚み0.1 μm の分離層を形成させた。分離層へのプラズマ処理として、アルゴン流量100 cm³ (STP) /分、真空度3 Pa、放電出力500 Wのプラズマ処理条件で2秒間プラズマ処理を行った。

分離層の保護層側 (プラズマ処理面側) の表面における酸素原子比率 (A) および保護層と反対側の表面における酸素原子比率 (B) はエッチングESCA (クレイトス社製、商品名ESCA-3400) により測定した。さらに、 $100\% \times (A - B) / B$ で計算される値、すなわち分離層の保護層側 (ただし、保護層を有さない場合は支持体とは反対側) の酸素原子比率が

分離層の保護層とは反対側（ただし、保護層を有さない場合は支持体側）の酸素原子比率と比べたときに何%大きいかを求めた。得られた結果を下記表 1 に記載した。

その後、UV9300を8質量%、UV9380Cを0.1質量%含むPDMSのn-ヘプタン溶液を調製し、分離層のプラズマ処理面上にスピコートした後、UV強度100mW/cm²、処理時間10秒のUV処理条件でUV処理を行うことで分離層上に厚み0.6μmの保護層を形成させ、ガス分離膜を作製した。

得られた分離膜を、実施例1のガス分離膜とした。

[0060] [実施例2～4]

分離層へのプラズマ処理を下記表1に記載したとおり、それぞれ10秒間、60秒間および200秒間に変更した以外は実施例1と同様にして、ガス分離膜を作製した。

得られた分離膜を、それぞれ実施例2～4のガス分離膜とした。

[0061] [実施例5～8]

分離層のプラズマ処理後、ポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン）（PTMSP）を8質量%含むシクロヘキサン溶液を調製し、PDMSのn-ヘプタン溶液の代わりにPTMSPのシクロヘキサン溶液を分離層上にスピコートして保護層を形成させた以外は実施例1～4と同様にして、ガス分離膜を作製した。

得られた分離膜を、それぞれ実施例5～8のガス分離膜とした。

[0062] [比較例1]

分離層にプラズマ処理を行わないで分離層上に保護層を形成した以外は実施例1と同様にして、ガス分離膜を作製した。

[0063] [比較例2]

分離層にプラズマ処理を行わず、保護層を形成させないこと以外は実施例1と同様にして、ガス分離膜を作製した。

[0064] [比較例3]

保護層を形成させない以外は実施例4と同様にして、ガス分離膜を作製した。

[0065] [比較例4]

分離層へのプラズマ処理を1秒間に変更した以外は実施例1と同様にして、ガス分離膜を作製した。

[0066] [分離選択性評価]

＜スクラッチ試験実施前の分離選択性 α ＞

得られた複合膜において、高圧耐性のあるSUS316製ステンレスセル（DENISEN社製）を用いて、二酸化炭素（CO₂）、メタン（CH₄）の体積比が1：1となるようにマスフローコントローラーを用いて、40℃、ガス供給側の全圧力を4MPa（CO₂、CH₄の分圧：2MPa）としてCO₂、CH₄のそれぞれのガスの透過性をTCD検知式ガスクロマトグラフィーにより測定した。膜のガス透過性は、ガス透過率（Permeance）としてガス透過流束を算出することにより比較した。CH₄の透過流束Q_{CH4}に対するCO₂の透過流束Q_{CO2}の割合（Q_{CO2}/Q_{CH4}）を分離選択性 α として計算した。

なお、ガス透過性の単位は、圧力差あたりの透過流束（透過率、透過度、Permeanceとも言う）を表すGPU（ジーピーユー）単位〔1GPU=1×10⁻⁶cm³（STP）/cm²・sec・cmHg〕で表す。本明細書中では、GPU単位の場合は記号Qを用いて表した。

GPUは膜の厚みに依存する膜自体の物性を表す単位である。

[0067] ＜耐傷性＞

25℃、相対湿度55%、大気圧下にて、Heidon 14DRにて、1mmサファイア針を使用、垂直荷重200gにて50回のスクラッチ試験を実施した後、ガス分離試験を行った。スクラッチ試験実施後の分離選択性が、スクラッチ試験実施前の分離選択性 α と比較して半分未満となったものをC、半分以上3分の2未満となったものをB、3分の2以上であったものをAとした。

[0068] 上記の各試験例の結果を下記表 1 に示す。耐傷性は A、B となるものが好ましく、特に A となるものが好ましい。

[0069] [表1]

	保護層 種類	分離層のプラズマ処理条件				分離層の面表面の酸素原子比 (A-B)/B (%)	評価	
		アルゴン流量 (cm ³ /分)	真空度 (Pa)	放電出力 (W)	処理時間 (秒)		α	分離選択性 耐傷性
実施例 1	PDMS	100	3	500	2	11.3	29	A
実施例 2	PDMS	100	3	500	10	22.5	35	A
実施例 3	PDMS	100	3	500	60	104.2	36	A
実施例 4	PDMS	100	3	500	200	158.3	37	A
実施例 5	PTMSP	100	3	500	2	11.3	29	B
実施例 6	PTMSP	100	3	500	10	19.7	35	B
実施例 7	PTMSP	100	3	500	60	102.8	36	B
実施例 8	PTMSP	100	3	500	200	161.1	37	B
比較例 1	PDMS	-	-	-	-	0	28	C
比較例 2	-	-	-	-	-	0	29	C
比較例 3	-	100	3	500	200	160.6	36	C
比較例 4	PDMS	100	3	500	1	5.6	29	C

[0070] 上記表 1 より、本発明のガス分離膜は、耐傷性が高く分離選択性が低下し難いことがわかった。

比較例 1 および 4 より、分離層の保護層側の酸素原子比率が分離層の保護層とは反対側（支持体側）の酸素原子比率に対して本発明で規定する範囲の下限値を下回る大きさである場合は、保護層を設けても耐傷性が低く分離選択性が低下してしまうことがわかった。

比較例 2 より、分離層の保護層側の酸素原子比率が分離層の保護層とは反対側（支持体側）の酸素原子比率に対して本発明で規定する範囲の下限値を下回る大きさである場合は、保護層を設けないときも耐傷性が低く分離選択性が低下してしまうことがわかった。

比較例 3 より、保護層を有しない場合は、分離層の保護層側の酸素原子比率が分離層の保護層とは反対側（支持体側）の酸素原子比率に対して本発明で規定する範囲内であっても耐傷性が低く分離選択性が低下してしまうことがわかった。

なお、本発明のガス分離膜は、 CO_2 の透過流束 Q_{CO_2} は実用上問題ない程度に大きかった。

[0071] [実施例 101～108]

ーモジュール化ー

実施例 1～8 で作製したガス分離膜を用いて、特開平 5－168869 を参考に、スパイラル型モジュールを作製した。得られたガス分離膜モジュールを、実施例 101～108 のガス分離膜モジュールとした。

作製した実施例 101～108 のガス分離膜モジュールは、内蔵するガス分離膜の性能のとおり、良好なものであることを確認した。

符号の説明

- [0072]
- | | |
|----|-------|
| 1 | 分離層 |
| 2 | 保護層 |
| 3 | 樹脂層 |
| 4 | 支持体 |
| 5 | 表面処理 |
| 10 | ガス分離膜 |

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂を含む分離層と、前記分離層上に形成された保護層とを具備するガス分離膜であって、
前記分離層の前記保護層側の酸素原子比率が前記分離層の前記保護層とは反対側の酸素原子比率と比べて10%以上大きく、酸素原子比率の単位は%であるガス分離膜。
- [請求項2] 前記分離層に表面処理を行った後に前記保護層を形成する請求項1に記載のガス分離膜。
- [請求項3] 前記表面処理がプラズマ処理である請求項2に記載のガス分離膜。
- [請求項4] 前記分離層が支持体上に形成された請求項1～3のいずれか一項に記載のガス分離膜。
- [請求項5] 前記分離層と前記支持体の間に樹脂層を有する請求項4に記載のガス分離膜。
- [請求項6] 前記分離層に含まれる前記樹脂が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールおよび酢酸セルロースから選ばれる少なくとも1種である請求項1～5のいずれか一項に記載のガス分離膜。
- [請求項7] 前記保護層が、ポリジメチルシロキサン、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)およびポリエチレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種である請求項1～6のいずれか一項に記載のガス分離膜。
- [請求項8] 分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、40℃、4MPaにおける二酸化炭素の透過流束のメタンの透過流束に対する比である分離選択性 α が20以上である請求項1～7のいずれか一項に記載のガス分離膜。
- [請求項9] 樹脂を含む分離層の一方の表面を表面処理する工程と、
前記分離層の表面処理を行った表面上に保護層を形成する工程を含み、
前記表面処理を前記分離層の前記保護層側の酸素原子比率が前記分

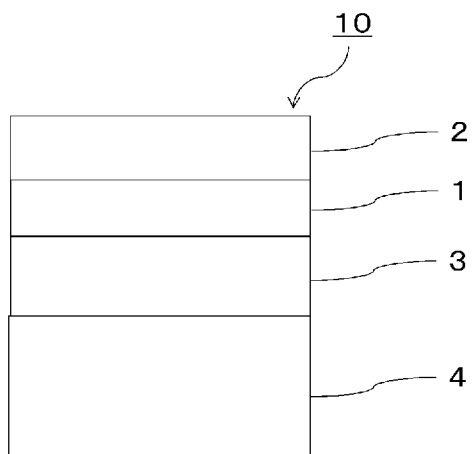
離層の前記保護層とは反対側の酸素原子比率と比べて１０％以上大きくなるまで行い、酸素原子比率の単位は％であるガス分離膜の製造方法。

[請求項10] 前記表面処理がプラズマ処理である請求項９に記載のガス分離膜の製造方法。

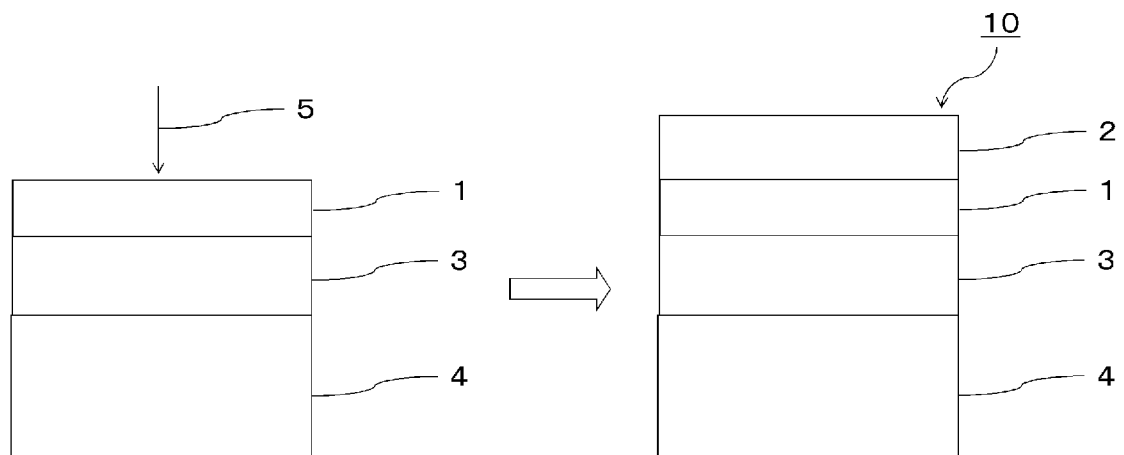
[請求項11] 請求項９または１０に記載のガス分離膜の製造方法で製造されたガス分離膜。

[請求項12] 請求項１～８および１１のいずれか一項に記載のガス分離膜を有するガス分離膜モジュール。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/02(2006.01)i, B01D67/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/16(2006.01)i, B01D71/52(2006.01)i, B01D71/62(2006.01)i, B01D71/64(2006.01)i, B01D71/70(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)

B01D69/02, B01D67/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/16, B01D71/52, B01D71/62, B01D71/64, B01D71/70

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 60-139316 A (Toray Industries, Inc.), 24 July 1985 (24.07.1985), claims; structure of the invention; examples 1 to 3 (Family: none)	1-4, 6, 7, 9-12 5 8
Y	JP 2013-075264 A (Fujifilm Corp.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims 1, 3, 4; paragraphs [0011], [0015] to [0017], [0038], [0039], [0042], [0043] & CN 103842060 A	5

☒ 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
01 December, 2014 (01.12.14)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075071

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 07-024274 A (Praxair Technology, Inc.), 27 January 1995 (27.01.1995), claim 1; paragraphs [0001], [0013], [0019] & US 5356459 A & EP 631806 A2 & DE 69410019 C & CA 2127033 A & CN 1100001 A	1-12
A	JP 09-501865 A (UOP), 25 February 1997 (25.02.1997), claims & US 5702503 A & EP 703819 A & WO 1994/029002 A1 & DE 69410264 C	1-12
A	JP 06-182167 A (Nitto Denko Corp.), 05 July 1994 (05.07.1994), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0013] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/02(2006.01)i, B01D67/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i,
B01D71/16(2006.01)i, B01D71/52(2006.01)i, B01D71/62(2006.01)i, B01D71/64(2006.01)i,
B01D71/70(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. B01D69/02, B01D67/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/16, B01D71/52, B01D71/62, B01D71/64, B01D71/70

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）

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
X Y A	JP 60-139316 A（東レ株式会社）1985.07.24, 特許請求の範囲、発明の構成、実施例1～3（ファミリーなし）	1-4, 6, 7, 9-12 5 8
Y	JP 2013-075264 A（富士フイルム株式会社）2013.04.25, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項4】、【0011】、【0015】～【0017】、【0038】、【0039】、【0042】、【0043】 & CN 103842060 A	5
A	JP 07-024274 A（プラクスエア・テクノロジー・インコーポレイテ	1-12

☒ 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 1 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 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）

岡田 三恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4 D

3 7 6 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
	ッド) 1995. 01. 27, 【請求項 1】、【0001】、【0013】、【0019】 & US 5356459 A & EP 631806 A2 & DE 69410019 C & CA 2127033 A & CN 1100001 A	
A	JP 09-501865 A (ユーオーピー) 1997. 02. 25, 特許請求の範囲 & US 5702503 A & EP 703819 A & WO 1994/029002 A1 & DE 69410264 C	1-12
A	JP 06-182167 A (日東電工株式会社) 1994. 07. 05, 【請求項 1】～【請求項 3】、【0001】、【0013】 (ファミリーなし)	1-12