

(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
2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014301 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 69/06 (2006.01) *B01D 71/26* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) *B01D 71/36* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/024167

(22) 国際出願日: 2021年6月25日(25.06.2021)

(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 2020-122054 2020年7月16日(16.07.2020) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 遠山 啓介 (TOYAMA, Keisuke); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内 Osaka (JP).
川良 健祐 (KAWARA, Kensuke); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内 Osaka (JP).
吉丸 央江 (YOSHIMARU, Chikae); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内 Osaka (JP).
笠原 奨平 (KASAHARA, Shohei); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大

阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

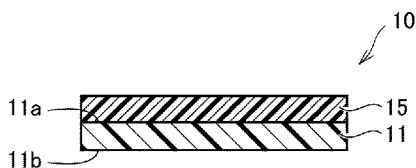
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: ガス分離膜及びその製造方法

FIG.1



(57) Abstract: This gas separation membrane, which selectively transmits specific gas components, includes a first porous layer and a separation function layer provided on a first surface of the first porous layer. The separation function layer contains a hydrophilic resin. The wet tensile strength of the first layer is 38-52 mN/m (inclusive).

(57) 要約: 特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜は、第1多孔層と、第1多孔層の第1面に設けられた分離機能層と、を含む。分離機能層は親水性樹脂を含む。第1面の濡れ張力は、38 mN/m以上52 mN/m以下である。



WO 2022/014301 A1

明 細 書

発明の名称： ガス分離膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガス分離膜、ガス分離膜の製造方法、ガス分離膜エレメント、ガス分離装置、及びガス分離方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子化合物を用いた高分子膜は、液体、気体、固体、及び、これらの少なくとも2つを含む混合物等に含まれる特定の成分の選択的な分離に用いられることが知られている。例えば、特許第6130607号公報（特許文献1）には、支持層上に親水性樹脂を含む分離機能層を設けたCO₂ガス分離膜が記載されている。特許文献1には、支持層が有する疎水性の多孔膜上に、親水性樹脂を含む組成物を塗布することによって、分離機能層を形成することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第6130607号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、疎水性の多孔膜上に親水性樹脂を含む塗布液を塗布すると、塗布液が形成する液膜に膜厚ムラが発生し、多孔膜上に部分的に分離機能層が存在しない領域が生じることがあった。このような領域では、供給される供給ガス中の全てのガス成分がガス分離膜を透過する。そのため、供給ガスに含まれる特定のガス成分を分離する機能を発現しない無選択性のガス分離膜となったり、ガス分離膜の透過性が低いガス成分の透過量が局所的に増加したりすることにより、ガス分離膜の分離性能が低下することがあった。上記領域の発生を抑制するために、塗布液に塗工性を改良するための界面活性剤を添加すること、又は、疎水性の多孔膜の塗布面に予め界面活性剤を塗

布しておくこと等も提案されている。これらの場合、多孔膜の塗布液の塗布面とは反対側に、分離機能層の一部が染み出す等により、ガス分離膜の分離性能が経時劣化することが見出された。

[0005] 本発明は、分離性能に優れ、ガス分離膜の経時劣化を抑制することができるガス分離膜及びその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下に示すガス分離膜、ガス分離膜の製造方法、ガス分離膜エレメント、ガス分離装置、及びガス分離方法を提供する。

〔1〕 特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜であって、第1多孔層と、前記第1多孔層の第1面に設けられた分離機能層と、を含み、

前記分離機能層は、親水性樹脂を含み、前記第1面の濡れ張力は、 38 mN/m 以上 52 mN/m 以下である、ガス分離膜。

〔2〕 前記第1多孔層の温度 30°C 、相対湿度 $75\% \text{RH}$ における吸湿率は、 0.20 重量%以下である、〔1〕に記載のガス分離膜。

〔3〕 前記第1多孔層は、ポリオレフィン樹脂及びフッ素含有樹脂のうちの少なくとも一方を含む、〔1〕又は〔2〕に記載のガス分離膜。

〔4〕 前記第1多孔層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリテトラフルオロエチレンのうちの1種以上を含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔5〕 前記第1多孔層のバブルポイント法により測定された最大孔径が、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔6〕 前記第1多孔層の平均孔径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔7〕 前記第1多孔層は、シート状又は中空状の多孔質体である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔8〕 前記分離機能層は、ゲル状である、〔1〕～〔7〕のいずれかに

記載のガス分離膜。

〔9〕 前記分離機能層は、さらに、アルカリ金属化合物を含む、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔10〕 前記分離機能層は、さらに、アミノ酸、アミノスルホン酸、及び、アミノホスホン酸からなる群より選ばれる1種以上を含む、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔11〕 前記特定のガス成分は、酸性ガスである、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔12〕 〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のガス分離膜の製造方法であって、

前記第1多孔層に対して表面活性化処理を行うことにより、前記第1面の濡れ張力を 38 mN/m 以上 52 mN/m 以下に調整する工程と、

前記第1面に、前記親水性樹脂を含む塗布液を塗布する工程と、を含む、ガス分離膜の製造方法。

〔13〕 前記表面活性化処理は、コロナ処理及びプラズマ処理のうちの少なくとも一方である、〔12〕に記載のガス分離膜の製造方法。

〔14〕 特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜の製造方法であって、

前記ガス分離膜は、第1多孔層と、親水性樹脂を含むゲル状の分離機能層と、を含み、

前記第1多孔層の少なくとも一方の表面に、 $90\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上 $800\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下の処理量でコロナ処理を行う工程と、

前記コロナ処理を行う工程でコロナ処理を行った表面に、前記親水性樹脂を含む塗布液を塗布する工程と、を含み、

前記第1多孔層は、シート状又は中空状の樹脂製多孔質体である、ガス分離膜の製造方法。

〔15〕 前記ガス分離膜に含まれる前記第1多孔層の温度 30°C 、相対湿度 $75\%RH$ における吸湿率が、 0.20 重量%以下である、〔14〕に

記載のガス分離膜の製造方法。

〔16〕 前記樹脂製多孔質体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリテトラフルオロエチレンのうちの1種以上を含む、〔14〕又は〔15〕に記載のガス分離膜の製造方法。

〔17〕 特定のガス成分を含む原料ガスから前記特定のガス成分を分離するための分離膜エレメントであって、

〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のガス分離膜を含み、
前記ガス分離膜に前記原料ガスを供給するための供給側空間と、
前記ガス分離膜を透過した透過ガスのための透過側空間と、
前記供給側空間の前記原料ガスと前記透過側空間の前記透過ガスとの混合を防止するための封止部とを含む、分離膜エレメント。

〔18〕 〔17〕に記載の分離膜エレメントと、
前記ガス分離膜に前記原料ガスを供給するための原料ガス供給口と、
前記ガス分離膜を透過しない前記原料ガスを排出するための非透過ガス排出口と、

前記透過ガスを排出するための透過ガス排出口と、を備える、分離膜モジュール。

〔19〕 〔18〕に記載の分離膜モジュールを備える、ガス分離装置。

〔20〕 〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のガス分離膜に、少なくとも特定のガス成分を含む原料ガスを接触させることにより、前記特定のガス成分を分離する、ガス分離方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、分離性能に優れ、ガス分離膜の経時劣化を抑制することができるガス分離膜及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明のガス分離膜の一例を模式的に示す概略断面図である。

[図2]本発明のガス分離膜の他の一例を模式的に示す概略断面図である。

[図3]本発明のガス分離膜エレメントの一例を示す、一部展開部分を設けた概

略の斜視図である。

[図4]本発明のガス分離膜エレメントの他の一例を示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。

[図5]実施例で用いたガス分離装置を説明する概略の模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] (ガス分離膜)

図1及び図2は、本実施形態のガス分離膜の一例を模式的に示す概略断面図である。ガス分離膜10は、特定のガス成分を選択的に透過することができるものである。ガス分離膜10は、図1に示すように、第1多孔層11と、第1多孔層11の第1面11aに設けられた分離機能層15と、を含む。分離機能層15は親水性樹脂を含む。第1多孔層11の第1面11aの濡れ張力は、 38 mN/m 以上 52 mN/m 以下である。

[0010] ガス分離膜10が選択的に透過させる特定のガス成分は、酸性ガスであることが好ましい。酸性ガスとしては、二酸化炭素(CO_2)、硫化水素(H_2S)、硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)等が挙げられる。特定のガス成分は、二酸化炭素又は硫化水素であることが好ましく、二酸化炭素であることがより好ましい。

[0011] ガス分離膜10は、後述するガス分離膜エレメントに用いることができる。第1多孔層11は、後述する分離膜エレメントにおいて、分離機能層15よりも透過側空間側に配置されることが好ましい。

[0012] ガス分離膜10は、図2に示すように、分離機能層15の第1多孔層11側とは反対側に、第2多孔層12を有していてもよい。第2多孔層12は、分離膜エレメントにおいて、分離機能層15よりも供給側空間側に配置されることが好ましい。

[0013] ガス分離膜10は、第1多孔層11の分離機能層15側とは反対側に、さらに第3多孔層を有していてもよい。ガス分離膜10は、第2多孔層12の分離機能層15側とは反対側に、さらに第4多孔層を有していてもよい。

[0014] (第1多孔層)

第1多孔層11は、分離機能層15を支持するための支持層として用いることができる。第1多孔層11は、分離機能層15に直接接していることができる。第1多孔層11は、分離機能層15を形成するための親水性樹脂を含む塗布液が塗布される層であることが好ましい。第1多孔層11は、ガス分離膜10において分離機能層15に供給された原料ガス又は原料ガスに含まれる特定のガス成分の拡散抵抗とならないように、ガス透過性の高い多孔性を有する。

[0015] 第1多孔層11は、分離機能層15が設けられる第1面11aを有する。第1面11aは、分離機能層15に直接接する面である。第1面11aの濡れ張力は、 38 mN/m 以上であり、 40 mN/m 以上であってもよく、 42 mN/m 以上であってもよい。第1面11aの濡れ張力は、 52 mN/m 以下であり、 50 mN/m 以下であってもよく、 48 mN/m 以下であってもよい。第1面11aの濡れ張力は、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。第1面11aの濡れ張力の値が大きいほど、第1面11aが高い親水性を有することを示す。

[0016] 第1面11aの濡れ張力が 38 mN/m 以上であることにより、分離機能層15を形成するための親水性樹脂を含む塗布液を第1面11aに塗布した場合に、第1面11aが塗布液をはじくことを抑制することができる。これにより、第1多孔層11上に部分的に分離機能層15が存在しない領域が生じることを抑制することができることから、ガス分離膜10を選択的に透過する特定のガス成分以外のガス成分（以下、「他のガス成分」ということがある。）の非透過性（バリア性）が低下することを抑制し、良好な分離性能のガス分離膜10を得ることができる。また、第1面11aの濡れ張力を上記の範囲とすることにより、第1面11aに予め界面活性剤を塗布したり、塗布液に界面活性剤を添加したりすることなく、第1多孔層11上に欠陥が抑制された分離機能層15を形成することができる。これにより、界面活性剤の使用に起因してガス分離膜10の性能が低下することを抑制することができる。

- [0017] 第1面11aの濡れ張力が 52 mN/m 以下であることにより、第1面11aに塗布液を塗布した場合に、第1多孔層11の内部に塗布液が染み込み過ぎることを抑制することができる。そのため、塗布液が第1多孔層11の第1面11aとは反対側の第2面11b側に染み出すことを抑制し、第1多孔層11上に形成された分離機能層15の膜形状を安定に維持することができる。これにより、他のガス成分の非透過性（バリア性）が低下することを抑制し、良好な分離性能のガス分離膜10を得ることができる。
- [0018] 第1面11aの濡れ張力は、例えば、第1多孔層11を構成する材料や構造等によって調整してもよく、第1多孔層11の表面に、後述する表面活性化処理を行うことによって調整してもよい。第1面11aは、表面活性化処理により、表面活性化処理前よりも濡れ張力の値が大きくなるように親水化された改質面であることが好ましい。
- [0019] 第1多孔層11の第1面11aとは反対側の第2面11bの濡れ張力は、特に限定されないが、例えば 0 mN/m 以上であってもよく、 10 mN/m 以上であってもよく、 20 mN/m 以上であってもよい。第2面11bの濡れ張力は、 70 mN/m 以下であってもよく、 60 mN/m 以下であってもよく、 50 mN/m 以下であってもよい。第2面11bの濡れ張力は、第1面11aの濡れ張力と同じであってもよく、異なってもよい。第2面11bの濡れ張力は、第1面11aの濡れ張力よりも大きくてもよく、小さくてもよい。
- [0020] 第1多孔層11の温度 30°C 、相対湿度 $75\% \text{RH}$ における吸湿率は、 0.20 重量%以下であり、 0.18 重量%以下であってもよく、 0.16 重量%以下であってもよい。吸湿率は、乾燥重量を基準とした値であり、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。
- [0021] 第1多孔層11の吸湿率が上記の範囲であることにより、ガス分離膜10の使用に伴って、分離機能層15の一部が第1多孔層11の第1面11aとは反対側の第2面11b側に染み出すこと（以下、「裏抜け」ということがある。）を抑制することができる。分離機能層15の裏抜けは分離機能層1

5に孔等の欠陥を生じさせ、分離機能層15の膜形状を安定に維持することを困難にする原因となり得る。分離機能層15の膜形状が不安定化すると、他のガス成分の非透過性（バリア性）が低下し、ガス分離膜10の分離性能の低下を引き起こす。上記の範囲の濡れ張力である第1面11aを有し且つ上記の範囲の吸湿率を有する第1多孔層11は、第1面11a上に欠陥が抑制された分離機能層15を形成することができ、且つ分離機能層15の裏抜けも抑制することができるため、良好な膜形状の分離機能層15を維持しやすいと考えられる。これにより、ガス分離膜10の経時劣化を抑制し、良好な分離性能を維持することができると考えられる。

[0022] 第1多孔層11の吸湿率は、例えば、第1多孔層11を構成する材料や構造等によって調整することができる。

[0023] 第1多孔層11は、樹脂材料によって形成されていることが好ましい。第1多孔層11を構成する樹脂材料としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系樹脂；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素含有樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリスチレン（PS）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリスルホン（PSF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリアミド（PA）、ポリイミド（PI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、高分子量ポリエステル、耐熱性ポリアミド、アラミド、ポリカーボネート、これらの樹脂材料のうちの2種以上の混合物等が挙げられる。これらの中でも、撥水性及び耐熱性の点から、ポリオレフィン系樹脂及びフッ素含有樹脂のうちの少なくとも一方を含むことが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリテトラフルオロエチレンのうちの1種以上を含むことがより好ましい。

[0024] 第1多孔層11のバブルポイント法により測定された最大孔径は、0.2

μm 以下であることが好ましく、 $0.18\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.15\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であってもよく、通常、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である。上記最大孔径は、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。第1多孔層11の上記最大孔径が上記の範囲にあることにより、上記した裏抜けを抑制することができる。

[0025] 第1多孔層11の平均孔径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.095\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.07\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.05\mu\text{m}$ 以下であってもよく、通常、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である。平均孔径は、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。第1多孔層11の平均孔径が上記の範囲にあることにより、上記した裏抜けを抑制することができる。

[0026] 第1多孔層11は、多孔質体であれば特に限定されない。第1多孔層11は、例えば、多孔膜、不織布、織布、発泡体、メッシュ、ネット等のシート状の多孔質体、又は、中空子膜、チューブラー膜、モノリス膜等の中空状の多孔質体であってもよい。第1多孔層11は、特定のガス成分の拡散抵抗となることを抑制しつつ分離機能層の支持層として好適に用いられるという観点から、多孔膜であることが好ましい。多孔膜とは、多孔性の樹脂フィルムをいう。多孔膜としては、延伸法、相分離法、自己組織化、又はクレージングで得られた多孔膜が挙げられる。

[0027] 第1多孔層11の厚みは、例えば $5\mu\text{m}$ 以上とすることができ、 $10\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $15\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $25\mu\text{m}$ 以上であってもよい。第1多孔層11の厚みは、例えば $150\mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $120\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $100\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $80\mu\text{m}$ 以下であってもよい。第1多孔層11の厚みは、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0028] (分離機能層)

分離機能層15は、主に特定のガス成分を選択的に透過させるガス選択透過性を有する。分離機能層15は親水性樹脂を含む。分離機能層15は、親

水性樹脂を含む樹脂組成物の層であり、室温（25℃）、大気圧下（101.3 kPa）、相対湿度50%RH環境下において、ゲル状であることが好ましい。

[0029] 分離機能層15は、親水性樹脂に加えて、さらに、アルカリ金属化合物、アミノ酸、アミノスルホン酸、及び／又は、アミノホスホン酸を含むことが好ましい。分離機能層15は、さらに、特定のガス成分とアルカリ金属化合物との反応速度を向上させるための水和反応触媒を含んでいてもよい。上記したように、第1多孔層11の第1面11aが上記した濡れ張力を有しており、分離機能層15を形成するための塗布液に対する第1多孔層11の濡れ性が調整されているため、塗布液には界面活性剤が含まれていなくてもよい。

[0030] 親水性樹脂は、水酸基やイオン交換基等の親水性基を有する樹脂であり、親水性樹脂の分子鎖同士が架橋により網目構造を有することで高い保水性を示す架橋型親水性樹脂を含むことがより好ましい。親水性基は、分離機能層15に含まれるアルカリ金属化合物等によって中和されて塩の形態となってもよい。

[0031] 親水性樹脂を形成する重合体は、例えば、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、脂肪酸のビニルエステル、又はそれらの誘導体由来する構成単位を有していることが好ましい。このような親水性を示す重合体としては、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等の単量体を重合してなる重合体が挙げられ、具体的には、イオン交換基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸系樹脂、ポリイタコン酸系樹脂、ポリクロトン酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂等、水酸基を有するポリビニルアルコール系樹脂等、それらの共重合体であるアクリル酸ービニルアルコール共重合体系樹脂、アクリル酸ーメタクリル酸共重合体系樹脂、アクリル酸ーメタクリル酸メチル共重合体系樹脂、メタクリル酸ーメタクリル酸メチル共重合体系樹脂等が挙げられる。この中でも、アクリル酸の重合体であるポリアクリル酸系樹脂、メタクリル酸の重合体であるポリ

メタクリル酸系樹脂、酢酸ビニルの重合体を鹼化したポリビニルアルコール系樹脂、アクリル酸メチルと酢酸ビニルとの共重合体を鹼化したアクリル酸塩-ビニルアルコール共重合体系樹脂、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体であるアクリル酸-メタクリル酸共重合体系樹脂がより好ましく、ポリアクリル酸、アクリル酸塩-ビニルアルコール共重合体系樹脂がさらに好ましい。

[0032] 架橋型親水性樹脂は、親水性基を有する重合体を架橋剤と反応させて調製してもよいし、親水性基を有する重合体の原料となる単量体と架橋性単量体とを共重合させて調製してもよい。架橋剤又は架橋性単量体としては特に限定されず、従来公知の架橋剤又は架橋性単量体を使用することができる。

[0033] 架橋剤としては、例えば、エポキシ架橋剤、多価グリシジルエーテル、多価アルコール、多価イソシアネート、多価アジリジン、ハロエポキシ化合物、多価アルデヒド、多価アミン、有機金属系架橋剤、金属系架橋剤等の、従来公知の架橋剤が挙げられる。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、テトラアリルオキシエタン、ジアリルアミン、ジアリルエーテル、N, N' -メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル等の、従来公知の架橋性単量体が挙げられる。架橋方法としては、例えば、熱架橋、紫外線架橋、電子線架橋、放射線架橋、光架橋等の方法や、特開2003-268009号公報、特開平7-88171号公報に記載されている方法等、従来公知の手法を使用することができる。

[0034] アルカリ金属化合物は、分離機能層15内に溶解した特定のガス成分と可逆的に反応することができる。これにより、分離機能層15における特定のガス成分の選択透過性を向上できる。分離機能層15に含まれるアルカリ金属化合物は、1種であってもよく2種以上であってもよい。アルカリ金属化合物は、親水性樹脂の親水性基、アミノ酸のカルボキシ基、アミノスルホン酸のスルホキシル基、又は、アミノホスホン酸のホスホキシル基を中和して、塩の形態とすることもできる。

[0035] アルカリ金属化合物としては、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（例えば、国際公開公報2016/024523号パンフレット等に記載）等が挙げられる。上記以外にも、クエン酸等の酸性化合物と塩を形成している化合物を使用してもよい。

[0036] アミノ酸、アミノスルホン酸、及び、アミノホスホン酸は、分離機能層15の保水性を向上することができる。アミノ酸、アミノスルホン酸、及び、アミノホスホン酸は、アルカリ金属化合物と組み合わせて用いることにより、分離機能層15において、ガス分離膜10を透過する特定のガス成分との親和性を向上することができると考えられる。アミノ酸が有するカルボキシ基、アミノスルホン酸が有するスルホキシル基、及び、アミノホスホン酸が有するホスホキシル基は、分離機能層15に含まれるアルカリ金属化合物、アミン、又はアンモニウム化合物等によって中和されて塩の形態となってもよい。これにより、分離機能層15における特定のガス成分の選択透過性を向上させることができる。分離機能層15に含まれるアミノ酸、アミノスルホン酸、及び、アミノホスホン酸は、1種であってもよく2種以上であってもよい。アミノ酸はカルボキシ基以外の酸性解離性基を有していてもよい。アミノスルホン酸基はスルホキシル基以外の酸性解離性基を有していてもよい。アミノホスホン酸基はホスホキシル基以外の酸性解離性基を有していてもよい。これらの酸性解離性基は、アルカリ金属化合物、アミン、又はアンモニウム化合物等によって中和されて塩の形態となってもよい。ここでいう酸性解離性基とは、例えばフェノール性水酸基、ヒドロキサム酸基（N-ヒドロキシカルボン酸アミド）等である。

[0037] アミノ酸、アミノスルホン酸、及び、アミノホスホン酸としては、特に限定されない。アミノ酸、アミノスルホン酸、及び、アミノホスホン酸としては、例えば、グリシン、N,N-ジメチルグリシン、アラニン、セリン、プロリン、タウリン、ジアミノプロピオン酸、2-アミノプロピオン酸、2-アミノイソ酪酸、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン、サルコシン、3-(メチルアミノ)プロピオン酸、N-(2-アミノエチル)グリシン、N

— (3-アミノプロピル) グリシン、N-(4-シアノフェニル) グリシン、ジメチルグリシン、馬尿酸、4-アミノ馬尿酸、N-(4-ヒドロキシフェニル) グリシン、ヒダントイン酸、イミノ二酢酸、イミノジプロピオン酸、N-イソバレリルグリシン、フェナセツル酸、N-チグロイルグリシン、アセツル酸、アラニルグリシルグリシン、ベンゾイルグリシルグリシン、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンニプロピオン酸、2-アリルグリシン、N-β-アラニルグリシン、N-アセチル-β-アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、オルニチン、シトルリン、シスチン、ピペコリン酸、及びこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。アミノ酸、アミノスルホン酸、及び、アミノホスホン酸は、グリシン、N, N-ジメチルグリシン、アラニン、セリン、プロリン、タウリン、ジアミノプロピオン酸、2-アミノプロピオン酸、2-アミノイソ酪酸、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン、サルコシン、イミノ二酢酸、及びこれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0038] 特定のガス成分が酸性ガスである場合の水和反応触媒としては、オキソ酸化合物が挙げられる。オキソ酸化合物としては、14族元素、15族元素、及び16族元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素のオキソ酸化合物であることが好ましく、亜テルル酸化合物、亜セレン酸化合物、亜ヒ酸化合物、及びオルトケイ酸化合物からなる群より選択される少なくとも1つであることがさらに好ましい。分離機能層15は、オキソ酸化合物を1種又は2種以上含むことができる。

[0039] 分離機能層15の厚みは、例えば600 μm以下とすることができ、400 μm以下であってもよく、200 μm以下であってもよく、100 μm以下であってもよい。分離機能層15の厚みは、通常0.01 μm以上であり、0.1 μm以上であってもよく、1 μm以上であってもよい。分離機能層

15の厚みは、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0040] 分離機能層15は、温度30℃、相対湿度75%RHにおける乾燥重量基準の吸湿率が3重量%以上であることが好ましく、5重量%以上であることがより好ましく、10重量%以上であることがさらに好ましい。上記吸湿率は、「IGASORP」（日本シイベルヘグナー社製）等の市販の水分吸脱着測定装置を用いて、下記の測定手順で決定することができる。

[測定手順]

- (1) 分離機能層の構成物を乾燥して乾燥重量を測定する。
- (2) その後、相対湿度75%RHの窒素ガス中で平衡に達するまで水分を吸着させて吸湿重量を測定する。
- (3) 下記式により吸湿率を求める。

$$\text{吸湿率 [重量\%]} = \{ (\text{吸湿重量} - \text{乾燥重量}) / \text{乾燥重量} \} \times 100$$

[0041] (第2多孔層)

第2多孔層12は、分離機能層15の第1多孔層11側とは反対側に設けられる。第2多孔層12は、分離機能層15を保護するための保護層として用いることができる。第2多孔層12は、分離機能層15に直接接していることができる。第2多孔層12は、ガス分離膜10において分離機能層15に供給された原料ガス又は原料ガスに含まれる特定のガス成分の拡散抵抗とならないように、ガス透過性の高い多孔性を有する。

[0042] 第2多孔層12は、分離機能層15に直接接する第3面12aを有することができる。第3面12aの濡れ張力は、例えば、第1多孔層11の第1面11aが有する濡れ張力と同じ範囲にあってもよい。第3面12aの濡れ張力は、第1多孔層11の第1面11aの濡れ張力と同じであってもよく、異なってもよい。第3面12aの濡れ張力は、好ましくは38mN/m以上であり、40mN/m以上であってもよく、42mN/m以上であってもよい。第3面12aの濡れ張力は、73mN/m以下であり、70mN/m以下であってもよく、65mN/m以下であってもよい。第3面12aの濡

れ張力は、後述する実施例に記載の第1面11aの濡れ張力の方法と同様にして測定することができる。

[0043] 第3面12aの濡れ張力を上記のように調整することにより、分離機能層15と良好に密着することができる。

[0044] 第3面12aの濡れ張力は、第2多孔層12を構成する材料や構造等によって調整してもよく、第2多孔層12の表面に表面活性化処理を行うことによって調整してもよい。第3面12aは、表面活性化処理により、表面活性化処理前よりも濡れ張力の値が大きくなるように親水化された改質面であることが好ましい。

[0045] 第4面12bの濡れ張力は、特に限定されないが、例えば、第1多孔層11の第2面11bの濡れ張力と同じ範囲にあってもよい。

[0046] 第2多孔層12の温度30℃、相対湿度75%RHにおける吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、及び平均孔径は、第1多孔層11が有する吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、及び平均孔径と同じ範囲にあってもよい。第2多孔層12の厚みは、第1多孔層11の厚みと同じ範囲にあってもよい。

[0047] 第2多孔層12は、樹脂材料又は無機材料によって形成されていることが好ましい。第2多孔層12を構成する樹脂材料としては、第1多孔層11で説明した樹脂材料が挙げられる。第2多孔層12を構成する無機材料としては、金属、ガラス、セラミックス等が挙げられる。第2多孔層12は、樹脂材料と無機材料との両方を含んでいてもよい。第2多孔層12は、多孔体であれば特に限定されず、例えば、多孔膜、不織布、織布、発泡体、ネット等の形態であってもよいが、多孔膜であることが好ましい。

[0048] (第3多孔層、第4多孔層)

第3多孔層は、第1多孔層11の分離機能層15側とは反対側に設けることができる。第3多孔層は、第1多孔層11の支持層としての機能を補強するための補強層として用いることができる。第4多孔層は、第2多孔層12の分離機能層15側とは反対側に設けることができる。第4多孔層は、第2

多孔層 1 2 の保護層としての機能を補強するための補強層として用いることができる。

[0049] 第 3 多孔層及び／又は第 4 多孔層を設けることにより、原料ガス中の特定のガス成分を選択的に透過させる際にガス分離膜 1 0 にかかる圧力負荷に耐え得る強度を追加的に付与することができる。

[0050] 第 3 多孔層及び第 4 多孔層は、それぞれ独立して、樹脂材料又は無機材料によって形成されていることが好ましい。第 3 多孔層及び第 4 多孔層を構成する樹脂材料又は無機材料としては、第 2 多孔層 1 2 を形成するための樹脂材料又は無機材料として説明したものを挙げるができる。

[0051] 第 3 多孔層及び第 4 多孔層は、それぞれ独立して、多孔膜、不織布、織布、発泡体、ネット等の形態であってもよく、不織布であることが好ましい。不織布としては、例えば、スパンボンド不織布、メルトブロー不織布、エアレイド不織布、スパンレース不織布、カード不織布等が挙げられる。

[0052] (ガス分離膜の製造方法 (1))

ガス分離膜の製造方法 (1) は、第 1 多孔層 1 1 の第 1 面 1 1 a の濡れ張力が上記した範囲にあるガス分離膜 1 0 の製造方法である。製造方法 (1) は、第 1 多孔層 1 1 に対して表面活性化処理を行うことにより、第 1 面 1 1 a の濡れ張力を 38 mN/m 以上 52 mN/m 以下に調整する工程 (以下、「表面処理工程」ということがある。) と、第 1 面 1 1 a に、分離機能層 1 5 を形成するための親水性樹脂を含む塗布液を塗布する工程 (以下、「塗布工程 (1)」ということがある。) と、を含む。ガス分離膜の製造方法 (1) は、さらに、第 1 面 1 1 a に塗布した塗布液によって形成された塗布膜上に、第 2 多孔層 1 2 を積層する工程 (以下、「積層工程 (1)」ということがある。) を有していてもよい。

[0053] 表面処理工程は、第 1 多孔層 1 1 の第 1 面 1 1 a の濡れ張力を上記した範囲にするために行う。表面処理工程で行う表面活性化処理としては、第 1 面 1 1 a の濡れ張力を上記した範囲に調整することができる処理であれば特に限定されない。表面活性化処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処

理、及びグロー放電等の放電処理；紫外線照射処理及び電子線照射処理等の電離活性線処理；オゾン処理からなる群より選ばれる１種以上の処理が挙げられる。表面活性化処理は、コロナ処理及びプラズマ処理のうちの少なくとも一方であることが好ましい。

[0054] ガス分離膜の製造方法（１）では、表面処理工程により第１多孔層１１の第１面１１ａの濡れ張力を上記した範囲としているため、塗布工程（１）において第１面１１ａに塗布液を塗布した場合に、第１面１１ａが塗布液をはじくことを抑制することができる。これにより、第１多孔層１１上に、孔等の欠陥が抑制された分離機能層１５を形成しやすくなる。

[0055] 表面処理工程がコロナ処理である場合、コロナ処理量は、第１多孔層１１の表面活性化処理前の第１面１１ａの濡れ張力に応じて選定すればよい。コロナ処理量は、例えば $15\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $30\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $60\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $90\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $125\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $160\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $195\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよい。コロナ処理量は、例えば $3000\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、 $2000\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、 $1500\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、 $1000\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、 $800\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であることが通常であり、 $750\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、 $700\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であってもよい。

[0056] コロナ処理量は、コロナ処理の放電出力、処理速度（放電部と第１多孔層との相対移動速度）、パス回数（上記放電出力及び上記処理速度でコロナ処理を施した回数）、処理電極幅等を調整することによって調整することができる。コロナ処理の放電出力は、例えば 10 W 以上 5000 W 以下の範囲で調整することができる。コロナ処理の処理速度は、例えば $0.1\text{ m}/\text{min}$ 以上 $400\text{ m}/\text{min}$ 以下の範囲で調整することができる。パス回数は、１回以上であれば特に限定されない。

[0057] 塗布工程（１）で用いる塗布液は、親水性樹脂に加えて、媒質、アルカリ金属化合物、アミノ酸、アミノスルホン酸、アミノホスホン酸、及び／又は、水和反応触媒等を含むことができる。媒質としては、例えば、水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール等のアルコール等のプロトン性極性溶媒；トルエン、キシレン、ヘキサン等の無極性溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、N－メチルピロリドン、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒；等が挙げられる。媒質は、１種類を単独で用いてもよく、相溶する範囲で２種類以上を併用してもよい。これらの中でも、水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール等のアルコールからなる群から選択される少なくとも１つが含まれる媒質が好ましく、水が含まれる媒質がより好ましい。塗布液に含まれるアルカリ金属化合物、アミノ酸、アミノスルホン酸、アミノホスホン酸、及び水和反応触媒については、上記で説明したものが挙げられる。

[0058] 塗布液は、例えば、分離機能層１５を形成するための親水性樹脂と媒質とを混合して準備することができる。塗布液はさらに、上記したアルカリ金属化合物、アミノ酸、アミノスルホン酸、アミノホスホン酸、及び／又は、水和反応触媒等を含むことができる。塗布液は、界面活性剤を含んでいないことが好ましい。

[0059] 塗布液は、親水性樹脂、媒質、アルカリ金属化合物、アミノ酸、アミノスルホン酸、アミノホスホン酸、及び／又は、水和反応触媒等を混合した後、混合液中に含まれる気泡を除去するために脱泡処理を行ってもよい。脱泡処理は、例えば、混合液を攪拌する、濾過する等によりせん断を与える方法、混合液を真空脱気又は減圧脱気する方法、混合液を加温して脱気する方法等を挙げることができる。

[0060] 塗布工程（１）は、第１多孔層１１の表面活性化処理が施されて上記した濡れ張力を有する第１面１１aに、塗布液を塗布する工程である。塗布工程は、スロットダイ法、スピンコート法、バーコート法、ダイコート法、ブレ

ードコート法、エアナイフコート法、グラビアコート法、ロールコート法、スプレーコート法、ディップコート法、コンマロール法、キスコート法、スクリーン印刷、インクジェット印刷等によって行うことができる。

[0061] 塗布工程（１）は、第１多孔層１１上に塗布して形成された塗布膜から媒質を除去する工程を含んでいてもよい。媒質を除去する工程は、加熱等により塗布膜から媒質を蒸発除去させる方法等を挙げることができる。

[0062] 積層工程（１）は、塗布工程（１）で形成された塗布膜上に第２多孔層１２を積層する工程である。積層工程（１）は、第２多孔層１２を積層した後、塗布膜中の媒質を、加熱等により、さらに除去する工程を行ってもよい。

[0063] （ガス分離膜の製造方法（２））

製造方法（２）によって製造されるガス分離膜１０は、特定のガス成分を選択的に透過するものであって、第１多孔層１１と、親水性樹脂を含むゲル状の分離機能層１５と、を含む。製造方法（２）は、第１多孔層１１の少なくとも一方の表面に、 $90\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上 $800\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下の処理量でコロナ処理を行う工程（以下、「コロナ処理工程」ということがある。）と、第１多孔層１１のコロナ処理面に、親水性樹脂を含む塗布液を塗布する工程（以下、「塗布工程（２）」ということがある。）と、を含む。第１多孔層１１は、シート状又は中空状の樹脂製多孔質体である。樹脂製多孔質体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリテトラフルオロエチレンのうちの１種以上を含むことが好ましい。ガス分離膜の製造方法（２）は、さらに、コロナ処理面に塗布した塗布液によって形成された塗布膜上に、第２多孔層１２を積層する工程（以下、「積層工程（２）」ということがある。）を有していてもよい。

[0064] コロナ処理工程でのコロナ処理量は、 $90\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であり、 $125\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $160\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよく、 $195\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上であってもよい。コロナ処理工程でのコロナ処理量は、 $800\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であることが通常であり、 $750\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、 $700\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下であ

ってもよい。

[0065] コロナ処理量は、例えばコロナ処理の放電出力、処理速度、パス回数等を調整することによって調整することができる。コロナ処理の放電出力、処理速度、パス回数は、例えば上記で説明した範囲とすることができる。

[0066] ガス分離膜 10 に含まれる第 1 多孔層 11 の平均孔径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、上記で好ましい範囲として説明した範囲であってもよい。コロナ処理工程後の第 1 多孔層 11 の吸湿率は、上記した範囲にあることが好ましい。第 1 多孔層 11 のバブルポイント法により測定された最大孔径は、上記した範囲にあることが好ましい。

[0067] コロナ処理工程は、第 1 多孔層 11 のコロナ処理面の濡れ張力が 38 mN/m 以上 52 mN/m 以下となるように行うことが好ましい。第 1 多孔層 11 のコロナ処理が行われる表面の濡れ張力を上記した範囲とし、この表面に対して行うコロナ処理のコロナ処理量を上記の範囲とすることにより、第 1 多孔層 11 のコロナ処理面の濡れ張力を上記の範囲に調整しやすい。

[0068] ガス分離膜の製造方法 (2) では、コロナ処理工程により第 1 多孔層 11 の第 1 面 11a の濡れ張力を調整することができるため、塗布工程 (2) においてコロナ処理面に塗布液を塗布した場合に、コロナ処理面が塗布液をはじくことを抑制することができる。これにより、第 1 多孔層 11 上に、孔等の欠陥が抑制された分離機能層 15 を形成しやすくなる。

[0069] 塗布工程 (2) は、上記した塗布工程 (1) と同様の手順で行うことができる。塗布工程 (2) で用いる塗布液も、上記した塗布工程 (1) と同様の手順で調製することができる。積層工程 (2) は、上記した積層工程 (1) と同様の手順で行うことができる。

[0070] (分離膜エレメント)

分離膜エレメントは、特定のガス成分を含む原料ガスから特定のガス成分を分離するためのものである。分離膜エレメントは、上記したガス分離膜 10 を含み、ガス分離膜 10 に原料ガスを供給するための供給側空間と、ガス分離膜 10 を透過した透過ガスのための透過側空間と、供給側空間の原料ガ

スと透過側空間の透過ガスとの混合を防止するための封止部とを含む。

[0071] 分離膜エレメントは、スパイラル型、平膜型、中空糸型、チューブ型、ブリーツ型、プレートアンドフレーム型等であってもよい。以下では、図3及び図4に示すスパイラル型の分離膜エレメント1, 1aを例に挙げて説明する。図3及び図4は、本実施形態の分離膜エレメントの一例を示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。

[0072] 分離膜エレメント1, 1aは、図3及び図4に示すように、

特定のガス成分を含む原料ガスが流れる流路を形成する供給側流路部材3と、

供給側流路部材3を流れる原料ガスに含まれる特定のガス成分を選択的に分離して透過させるガス分離膜10と、

ガス分離膜10を透過した特定のガス成分を含む透過ガスが流れる流路を形成する透過側流路部材4と、

原料ガスと透過ガスとの混合を防止するための封止部と、

透過側流路部材4を流れる透過ガスを収集する中心管5と、を有し、

供給側流路部材3と、ガス分離膜10と、透過側流路部材4とをそれぞれ少なくとも1以上積層したエレメント用積層体が、中心管5に巻回された巻回体を備えることができる。巻回体は、円筒状、角筒状等の任意の形状であってもよい。中心管5は、その外周面に透過側流路部材4で形成される透過ガスの流路空間と中心管5内部の中空空間とを連通させる複数の孔50を有している。

[0073] スパイラル型の分離膜エレメント1, 1aは、さらに、巻回体の巻戻しや巻崩れを防止するために、外周テープや、図4に示すテレスコープ防止板55等の固定部材を備えていてもよく、分離膜エレメントにかかる内圧及び外圧による負荷に対する強度を確保するために、巻回体の最外周にアウトラップ（補強層）を有していてもよい。

[0074] 原料ガスに含まれる特定のガス成分としては、酸性ガスが好ましい。酸性ガスとしては、上記したものが挙げられる。原料ガスに含まれる特定のガス

成分以外のガス成分としては、水素、メタンやエチレン等の炭化水素、窒素、一酸化炭素等が挙げられる。原料ガスは、特定のガス成分としての二酸化炭素及び／又は硫化水素と、特定のガス成分以外のガス成分としての水素、炭化水素、及び／又は窒素とを含むことが好ましい。

[0075] 供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 は、原料ガス及びガス分離膜 10 を透過した透過ガスの乱流（膜面の表面更新）を促進して、原料ガス中の透過ガスの膜透過速度を増加させる機能と、供給される原料ガス及びガス分離膜 10 を透過した透過ガスの圧力損失をできるだけ小さくする機能とを有していることが好ましい。供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 は、原料ガス及び透過ガスの流路を形成するスペーサとしての機能に加えて、原料ガス及び透過ガスに乱流を生じさせる機能を備えていることが好ましいことから、網目状（ネット状、メッシュ状等）のものが好適に用いられる。網目の単位格子の形状は、網目の形状によりガスの流路が変わることから、目的に応じて、例えば、正方形、長方形、菱形、平行四辺形等の形状から選択されることが好ましい。供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 の材質としては、特に限定されないが、分離膜エレメント 1, 1a が設けられる分離装置の運転温度条件に耐え得る耐熱性を有する材料が好ましい。

[0076] 封止部は、原料ガスと透過ガスとの混合を防止するために設けられ、例えば透過側流路部材 4 及びガス分離膜 10 に封止材料が浸透して硬化することにより形成することができる。封止部は、通常、巻回体の中心管 5 の軸に平行な方向の両端に位置する端部、及び、中心管 5 の軸に直交する方向の両端に位置する端部のうち、中心管 5 と端部との距離が長い側の端部に設けられて、いわゆるエンベロープ状をなすことができる。封止部は、一般に接着剤として用いられる材料を用いることができ、例えば、エポキシ系樹脂等を用いることができる。

[0077] 中心管 5 は、ガス分離膜 10 を透過した透過ガスを収集して、分離膜エレメント 1, 1a から排出するための導管である。中心管 5 は、分離膜エレメント 1, 1a が設けられる分離装置の使用温度条件に耐え得る耐熱性を有し

、エレメント用積層体の巻き付けに耐え得る機械的強度を有する材料であることが好ましい。

[0078] (分離膜モジュール)

分離膜エレメントは、分離膜モジュールに用いることができる。分離膜モジュールは、分離膜エレメントを1基以上有する。分離膜モジュールは、分離膜エレメントの供給側流路部材3で形成される流路と連通する原料ガス供給口(図3及び図4に示す供給側端部51と連通する部分)、非透過ガス排出口(図3及び図4に示す排出側端部53と連通する部分)、及び分離膜エレメントの透過側流路部材4で形成される流路と連通する透過ガス排出口(図3及び図4に示す排出口52と連通する部分)を備えている。分離膜モジュールでは、原料ガス供給口を介してガス分離膜10に原料ガスが供給され、ガス分離膜10を透過した透過ガスが透過ガス排出口を介して排出され、ガス分離膜10を透過しなかった原料ガスが非透過ガス排出口を介して排出される。上記の原料ガス供給口、非透過ガス排出口及び透過ガス排出口は、分離膜エレメントの本体に設けられてもよく、分離膜エレメントを収納する容器(以下、「ハウジング」ということがある。)に設けられてもよい。

[0079] ハウジングは、分離膜モジュール内を流通する原料ガスを封入するための空間を形成することができ、例えばステンレス等の筒状部材と、この筒状部材の軸方向両端を閉塞するための閉塞部材とを有していてもよい。ハウジングは、円筒状、角筒状等の任意の筒状形状であってもよいが、分離膜エレメントは通常、円筒状であることから、ハウジングは円筒状であることが好ましい。また、ハウジングの内部には、供給側端部51に供給される原料ガスと、分離膜エレメントに備えられたガス分離膜10を透過しなかった非透過ガスとの混合を防止するための仕切りを設けることができる。

[0080] ハウジング内に2以上の分離膜エレメントを配置する場合、各分離膜エレメントに供給される原料ガスは、並列に供給されてもよく、直列に供給されてもよい。ここで、原料ガスを並列に供給するとは、少なくとも原料ガスを分配して複数の分離膜エレメントに導入することをいい、原料ガスを直列に

供給するとは、少なくとも前段の分離膜エレメントから排出された透過ガス及び／又は非透過ガスを、後段の分離膜エレメントに導入することをいう。

[0081] (ガス分離装置)

ガス分離装置は、ガス分離膜10によって互いに隔てられた供給側空間及び透過側空間と、特定のガス成分を少なくとも含む原料ガスを、供給部から供給側空間に供給するための供給側入口と、ガス分離膜10を透過した特定のガス成分を含む透過ガスを透過側空間から排出するための透過側出口と、ガス分離膜10を透過しなかった原料ガスを供給側空間から排出するための非透過側出口と、を備えていてもよい。

[0082] ガス分離装置は、上記したガス分離膜10を有する分離膜エレメントを備える分離膜モジュールを少なくとも1つ備えることができる。ガス分離装置における分離膜モジュールの配列及び個数は、要求される処理量、特定のガス成分の回収率、分離装置を設置する場所の大きさ等に応じて選択することができる。

[0083] (ガス分離方法)

ガス分離方法は、ガス分離膜10に、少なくとも特定のガス成分を含む原料ガスを接触させることにより、特定のガス成分を分離する方法である。原料ガスをガス分離膜10に接触させる方法としては、例えば、分離膜モジュールを備えるガス分離装置を用いる方法が挙げられる。

[0084] ガス分離方法は、ガス分離膜10の供給側に供給する原料ガスの圧力を圧縮機等で昇圧することにより、供給側のガス分圧を、透過側（ガス分離膜10の透過ガスが排出される側）のガス分圧よりも高める方法；ガス分離膜10の透過側を減圧状態とすることにより、供給側のガス分圧を透過側のガス分圧よりも高める方法（減圧法）；ガス分離膜10の透過側に透過ガスと同伴して排出するためのスイープガスを供給することにより、透過ガス量を増やす方法（スイープ法）；これらのうちの2以上を組み合わせた方法等によって行ってもよい。

[0085] ガス分離方法に用いられるガス分離膜10は、分離膜エレメント又は分離

膜モジュールに組み入れられた状態で用いられることが好ましい。

実施例

[0086] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0087] [濡れ張力の測定]

第1多孔層の第1面及び第2面の濡れ張力 [mN/m] は、JIS K 6768 : 1999 に準じて測定した。濡れ張力は、各実施例及び各比較例の条件でコロナ処理を行った後において測定した。

[0088] [吸湿率の測定]

第1多孔層の吸湿率 [重量%] (乾燥重量基準) は、次の手順で測定した。まず、各実施例及び各比較例の条件でコロナ処理を行った後の第1多孔層を準備した。第1多孔層が他の多孔層 (例えば第3多孔層) と積層された状態にある場合は、第1多孔層のみを剥離して測定した。次に、水分吸脱着測定装置 (日本シイベルヘグナー社製、商品名「IGASORP」) を用いて、温度60℃、相対湿度0%RHの窒素ガスを流して第1多孔層を乾燥させたときの重量 (乾燥重量) を測定した。続いて、上記水分吸脱着測定装置を用いて、温度30℃、相対湿度75%RHの窒素ガス中で、第1多孔層の重量が平衡に達するまで水分を吸着させた後、第1多孔層の重量 (吸湿重量) を測定した。第1多孔層の重量が平衡に達するまで保持する時間は最大で480分とした。測定された乾燥重量及び吸湿重量に基づき、下記式により吸湿率を求めた。

$$\text{吸湿率 [重量\%]} = \{ (\text{吸湿重量} - \text{乾燥重量}) / \text{乾燥重量} \} \times 100$$

[0089] [バブルポイント法により測定された最大孔径及び平均孔径の測定]

第1多孔層のバブルポイント法により測定された最大孔径 [μm] 及び平均孔径 [μm] は、パームポロメーター (PMI社製、型式: CFP-1500AXLC (500PSIタイプ)) を用い、試験液として商品名「Galwick」 (PMI社製) を用いて測定した。本測定は、コロナ処理を行った後の第1多孔層に対して行った。

[0090] 本測定では、試験液に浸漬して十分に脱気した第1多孔層を測定サンプルとした。この測定サンプルに対して、圧力を100kPaから2200kPaまで連続的に変化させたときの流量（濡れ流量）の変化を測定した。

[0091] 初期の圧力では、測定サンプルの第1多孔層を覆う液膜が破壊されないため流量は0（ゼロ）である。圧力を上げると、最も大きな孔の液膜が破壊され、流量が発生する（バブルポイント）。バブルポイントの検出後、さらに圧力を上げると各圧力に応じて流量が増加する。最も小さな孔の液膜が破壊されたときの圧力における流量が、第1多孔層の乾いた状態の流量（乾き流量）に一致する。測定サンプルの液膜が破壊される圧力を P [Pa]とし、試験液の表面張力を r [N/m]とするとき、圧力 P で破壊された液膜の孔径 d [μm]は、下記式(i)の関係を満たす。

$$d = C \cdot r / P \quad (i)$$

[式中、 C は、試験液の濡れ張力、接触角等により定まる定数である。]

[0092] 上記式(i)に基づき、バブルポイント検出時の圧力で破壊された液膜の孔径を、バブルポイント法により測定された最大孔径として算出した。また、上記のようにして測定されたある圧力における濡れ流量を、当該圧力の乾き流量で除した値である累積フィルターフロー [%]が50%となるときの圧力を算出し、算出した圧力で破壊された液膜の孔径を式(i)に基づいて求めて平均孔径 [μm]とした。

[0093] [厚みの測定]

第1多孔層、第2多孔層、及びガス分離膜（第1多孔層、分離機能層、及び第2多孔層の合計厚み）の厚みは、乾燥直後にゲージ（株式会社ミットヨ製、547-401シックネスゲージ）を用いて測定した。分離機能層の厚みは、ガス分離膜の厚みから第1多孔層及び第2多孔層の厚みを減じて算出した。

[0094] [透過性能の評価]

図5に示す、ガス分離膜セル61を備えたガス分離装置を用いて、ガス分離膜のHeパーミアンスを測定した。具体的には、作製したガス分離膜を適

切な大きさにカットして平膜形状とし、ガス分離膜10の第1多孔層が透過側となるようにして、ステンレス製のガス分離膜セル61の供給側室62と透過側室63の間に固定した。ガス分離膜セルの温度は恒温槽により90℃に設定した。原料ガス(CO₂:25.2体積%、He:19.1体積%、H₂O:55.7体積%)を275.0NmL/minの流量でガス分離膜セル61の供給側室62に供給した。ここで、水を定量送液ポンプ68で送入し、加熱して蒸発させて、H₂Oが上記混合比率となるように調整した。供給側室62の圧力は、非透過ガスの排出路の途中の冷却トラップ64の下流側に設けられた背圧調整器65によって108kPaA(絶対圧)に調整した。また、冷却トラップ66とガスクロマトグラフ67との間に背圧調整器69及び減圧ポンプ71が設けられており、これらによって透過側室63の圧力を45kPaAに調整した。

[0095] ガス分離装置の運転開始後、3時間経過した時点で、透過側室63から排出された透過ガスに含まれる水蒸気を冷却トラップ66で除去した後の透過ガスをガスクロマトグラフ67で分析してHeパーミアンス($\text{mol} / (\text{m}^2 \times \text{秒} \times \text{kPa})$)を算出し、ガス分離膜10のHeのバリア性(非透過性)を評価した。Heパーミアンスが $2 \times 10^{-7} \text{mol} / (\text{m}^2 \times \text{秒} \times \text{kPa})$ 未満の場合をAと評価し、Heパーミアンスが $2 \times 10^{-7} \text{mol} / (\text{m}^2 \times \text{秒} \times \text{kPa})$ 以上の場合をBと評価した。

[0096] [裏抜けの評価]

上記[透過性能の評価]でAと評価したガス分離膜について、透過性能の評価で行ったガス分離装置の運転を継続して20時間行った後、ガス分離膜セル61からガス分離膜10を取り出し、ガス分離膜10の透過側の表面を照明で照らして目視で観察した。ガス分離膜の第1多孔層の透過側の表面に分離機能層の一部が染み出し、当該表面が透明に変化している場合には、裏抜けが発生しているとして裏抜け「有」と評価し、当該表面が透明に変化していない場合には、裏抜けが発生していないとして裏抜け「無」と評価した。

[0097] [実施例1]

(第1多孔層(1)及び第2多孔層(1)の準備)

第1多孔層(1)及び第2多孔層(1)として、それぞれポリプロピレン(PP)多孔膜(ポリポア社製、Celgard(登録商標)2500)を準備した。コロナ表面改質評価装置(春日電機製、TEC-4AX、処理電極幅:21cm)を用いて、第1多孔層(1)及び第2多孔層(1)それぞれの片面に、表1に記載の処理条件(1)の条件でコロナ処理を施した。処理条件中の放電出力は、コロナ表面改質評価装置の放電部における出力であり、処理速度は、放電部と第1多孔層との相対移動速度であり、パス回数は、上記の放電出力及び処理速度でコロナ処理を施した回数である。第1多孔層(1)のコロナ処理面の濡れ張力、第1多孔層(1)の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表2に示す。

[0098] (塗布液(1)の調製)

水152.75重量部、親水性樹脂としての非架橋ポリアクリル酸(PAA)(住友精化株式会社製、アクパーナ「AP-40F」)0.73重量部、架橋ポリアクリル酸(住友精化株式会社製、アクベック「HV-501E」)3.67重量部、アルカリ金属としての50重量%水酸化セシウム水溶液(SigmaAldrich社製)34.84重量部、及び、アミノ酸としてのサルコシン(東京化成工業株式会社製)8.01重量部を加えて混合して、混合液を得た。得られた混合液を脱泡装置(株式会社シンキー製、自転・公転ミキサーあわとり練太郎ARE-310)を用いて脱泡して、塗布液(1)を得た。

[0099] (ガス分離膜(1)の作製)

第1多孔層(1)のコロナ処理面に、乾燥直後の分離機能層(1)の厚みが50 μ mとなるように、卓上アプリケーション器を用いて塗布液(1)を塗布して塗布膜を形成した。続いて、第1多孔層(1)上の塗布膜上に、当該塗布膜とコロナ処理面側とが対向するように、第2多孔層(1)を積層した。

その後、温度100℃で30分間乾燥して分離機能層（1）を形成してガス分離膜（1）を得た。ガス分離膜（1）を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表2に示す。

[0100] 〔実施例2〕

（第1多孔層（2）及び第2多孔層（2）の準備）

コロナ処理の処理条件を、表1に記載の処理条件（2）の条件としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、第1多孔層（2）及び第2多孔層（2）を準備した。第1多孔層（2）のコロナ処理面の濡れ張力、第1多孔層（2）の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表2に示す。

[0101] （ガス分離膜（2）の作製）

第1多孔層（1）及び第2多孔層（1）に代えて第1多孔層（2）及び第2多孔層（2）を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、分離機能層（2）を有するガス分離膜（2）を作製した。ガス分離膜（2）を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表2に示す。

[0102] 〔実施例3〕

（第1多孔層（3）及び第2多孔層（3）の準備）

コロナ処理の処理条件を、表1に記載の処理条件（3）の条件としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、第1多孔層（3）及び第2多孔層（3）を準備した。第1多孔層（3）のコロナ処理面の濡れ張力、第1多孔層（3）の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表2に示す。

[0103] （ガス分離膜（3）の作製）

第1多孔層（1）及び第2多孔層（1）に代えて第1多孔層（3）及び第2多孔層（3）を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、分離機能層（3）を有するガス分離膜（3）を作製した。ガス分離膜（3）を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表2に示す。

[0104] 〔実施例4〕

(第1多孔層(4)及び第2多孔層(4)の準備)

コロナ処理の処理条件を、表1に記載の処理条件(4)の条件としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、第1多孔層(4)及び第2多孔層(4)を準備した。第1多孔層(4)のコロナ処理面の濡れ張力、第1多孔層(4)の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表2に示す。

[0105] (ガス分離膜(4)の作製)

第1多孔層(1)及び第2多孔層(1)に代えて第1多孔層(4)及び第2多孔層(4)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、分離機能層(4)を有するガス分離膜(4)を作製した。ガス分離膜(4)を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表2に示す。

[0106] [実施例5]

(第1多孔層(5)及び第2多孔層(5)の準備)

第1多孔層(5)及び第2多孔層(5)として、それぞれPP多孔膜(3M社製、マイクロポラスフィルムCMZ-05076)を準備した。コロナ表面改質評価装置(春日電機製、TEC-4AX)を用いて、第1多孔層(5)及び第2多孔層(5)それぞれの片面に、表1に記載の処理条件(5)の条件でコロナ処理を施した。第1多孔層(5)のコロナ処理面の濡れ張力、第1多孔層(5)の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表2に示す。

[0107] (ガス分離膜(5)の作製)

第1多孔層(1)及び第2多孔層(1)に代えて第1多孔層(5)及び第2多孔層(5)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、分離機能層(5)を有するガス分離膜(5)を作製した。ガス分離膜(5)を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表2に示す。

[0108] [実施例6]

(塗布液(2)の調製)

水178.81重量部、親水性樹脂としての非架橋ポリアクリル酸(PA

A) (住友精化株式会社製、アクパーナ「AP-40F」) 0.73重量部、架橋ポリアクリル酸(ルーブリゾール社製、カーボポール(登録商標)981) 3.67重量部、アルカリ金属としての48重量%水酸化カリウム水溶液(関東化学株式会社製) 13.58重量部、及び、アミノ酸としてのサルコシン(東京化成工業株式会社製) 3.20重量部を加えて混合して、混合液を得た。得られた混合液を脱泡装置(株式会社シンキー製;自転・公転ミキサーあわとり練太郎ARE-310)を用いて脱泡して、塗布液(2)を得た。

[0109] (ガス分離膜(6)の作製)

塗布液(1)に代えて塗布液(2)を用いたこと以外は、実施例3と同様の手順で、分離機能層(6)を有するガス分離膜(6)を作製した。ガス分離膜(6)を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表2に示す。

[0110] [実施例7]

(塗布液(3)の調製)

水155.42重量部、親水性樹脂としての非架橋ポリアクリル酸(PAA)(住友精化株式会社製、アクパーナ「AP-40F」) 0.73重量部、架橋ポリアクリル酸(住友精化株式会社製、アクベック「HV-501E」) 3.67重量部、アルカリ金属としての50重量%水酸化セシウム水溶液(SigmaAldrich社製) 34.84重量部、及び、アミノ酸としてのサルコシン(東京化成工業株式会社製) 5.34重量部を加えて混合して、混合液を得た。得られた混合液を脱泡装置(株式会社シンキー製;自転・公転ミキサーあわとり練太郎ARE-310)を用いて脱泡して、塗布液(3)を得た。

[0111] (ガス分離膜(7)の作製)

塗布液(1)に代えて塗布液(3)を用いたこと以外は、実施例3と同様の手順で、分離機能層(7)を有するガス分離膜(7)を作製した。ガス分離膜(7)を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表

2に示す。

[0112] [実施例8]

(塗布液(4)の調製)

水132.75重量部、親水性樹脂としての非架橋ポリアクリル酸(PAA)(住友精化株式会社製、アクパーナ「AP-40F」)0.73重量部、架橋ポリアクリル酸(住友精化株式会社製、アクベック「HV-501E」)3.67重量部、10重量%ポリビニルアルコール水溶液(株式会社クラレ製、PVA117)20.00重量部、アルカリ金属としての50重量%水酸化セシウム水溶液(SigmaArdrich社製)34.84重量部、及び、アミノ酸としてのサルコシン(東京化成工業株式会社製)8.01重量部を加えて混合して、混合液を得た。得られた混合液を脱泡装置(株式会社シンキー製、自転・公転ミキサーあわとり練太郎ARE-310)を用いて脱泡して、塗布液(4)を得た。

[0113] (ガス分離膜(8)の作製)

塗布液(1)に代えて塗布液(4)を用いたこと以外は、実施例2と同様の手順で、分離機能層(8)を有するガス分離膜(8)を作製した。ガス分離膜(8)を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表2に示す。

[0114] [実施例9]

(第1多孔層(6)の準備)

第1多孔層(6)としてPP多孔膜(ポリポア社製、Celgard(登録商標)2500)を準備した。コロナ表面改質評価装置(春日電機製、TEC-4AX)を用いて、第1多孔層(6)の一方の面に、表1に記載の処理条件(3)の条件でコロナ処理を施し、他方の面に、表1に記載の処理条件(1)の条件でコロナ処理を施した。第1多孔層(6)のコロナ処理面の濡れ張力、第1多孔層(6)の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表2に示す。

[0115] (ガス分離膜(9)の作製)

第1多孔層(6)の処理条件(3)によるコロナ処理面に、乾燥直後の分離機能層(9)の厚みが50 μ mとなるように、卓上アプリケーションを用いて上記で準備した塗布液(1)を塗布して塗布膜を形成した。続いて、第1多孔層(6)上の塗布膜上に、当該塗布膜とコロナ処理面側が対向するように、上記で準備した第2多孔層(3)を積層した。その後、温度100℃で30分間乾燥して分離機能層(9)を形成してガス分離膜(9)を得た。ガス分離膜(9)を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表2に示す。

[0116] [実施例10]

(第1多孔層(7)の準備)

第1多孔層(7)としてPP多孔膜(ポリポア社製、Celgard(登録商標)2500)を準備した。コロナ表面改質評価装置(春日電機製、TEC-4AX)を用いて、第1多孔層(7)の一方の面に、表1に記載の処理条件(3)の条件でコロナ処理を施し、他方の面に、表1に記載の処理条件(6)の条件でコロナ処理を施した。第1多孔層(7)のコロナ処理面の濡れ張力、第1多孔層(7)の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表2に示す。

[0117] (ガス分離膜(10)の作製)

第1多孔層(6)に代えて第1多孔層(7)を用いたこと以外は、実施例9と同様の手順で、第1多孔層(7)の処理条件(3)によるコロナ処理面に、分離機能層(10)を有するガス分離膜(10)を作製した。ガス分離膜(10)を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表2に示す。

[0118] [実施例11]

(第1多孔層(8)及び第2多孔層(6)の準備)

第1多孔層(8)及び第2多孔層(6)として、それぞれ、特開2017-226119号公報の比較製造例2に記載の手順で作製したポリエチレン(PE)多孔膜を準備した。コロナ表面改質評価装置(春日電機製、TEC

− 4 A X) を用いて、第 1 多孔層 (8) 及び第 2 多孔層 (6) それぞれの片面に、表 1 に記載の処理条件 (7) の条件でコロナ処理を施した。第 1 多孔層 (8) のコロナ処理面の濡れ張力、第 1 多孔層 (8) の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表 2 に示す。

[0119] (ガス分離膜 (11) の作製)

第 1 多孔層 (1) 及び第 2 多孔層 (1) に代えて第 1 多孔層 (8) 及び第 2 多孔層 (6) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で、分離機能層 (11) を有するガス分離膜 (11) を作製した。ガス分離膜 (11) を用いて、透過性能の評価及び裏抜けの評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0120] [比較例 1]

(第 1 多孔層 (9) 及び第 2 多孔層 (7) の準備)

コロナ処理の処理条件を、表 1 に記載の処理条件 (8) の条件としたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で、第 1 多孔層 (9) 及び第 2 多孔層 (7) を準備した。第 1 多孔層 (9) のコロナ処理面の濡れ張力、第 1 多孔層 (9) の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表 2 に示す。

[0121] (ガス分離膜 (12) の作製)

第 1 多孔層 (1) 及び第 2 多孔層 (1) に代えて第 1 多孔層 (9) 及び第 2 多孔層 (7) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で、分離機能層 (12) を有するガス分離膜 (12) を作製した。ガス分離膜 (12) を用いて、透過性能の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0122] [比較例 2]

(第 1 多孔層 (10) 及び第 2 多孔層 (8) の準備)

コロナ処理の処理条件を、表 1 に記載の処理条件 (9) の条件としたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で、第 1 多孔層 (10) 及び第 2 多孔層 (8) を準備した。第 1 多孔層 (10) のコロナ処理面の濡れ張力、第 1 多孔層 (10) の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径

を測定した。結果を表2に示す。

[0123] (ガス分離膜(13)の作製)

第1多孔層(1)及び第2多孔層(1)に代えて第1多孔層(10)及び第2多孔層(8)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、分離機能層(13)を有するガス分離膜(13)を作製した。ガス分離膜(13)を用いて、透過性能の評価を行った。結果を表2に示す。

[0124] [比較例3]

(第1多孔層(11)及び第2多孔層(9)の準備)

コロナ処理の処理条件を、表1に記載の処理条件(10)の条件としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、第1多孔層(11)及び第2多孔層(9)を準備した。第1多孔層(11)のコロナ処理面の濡れ張力、第1多孔層(11)の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表2に示す。

[0125] (ガス分離膜(14)の作製)

第1多孔層(1)及び第2多孔層(1)に代えて第1多孔層(11)及び第2多孔層(9)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、分離機能層(14)を有するガス分離膜(14)を作製した。ガス分離膜(14)を用いて、透過性能の評価を行った。結果を表2に示す。

[0126] [比較例4]

(第1多孔層(12)及び第2多孔層(10)の準備)

第1多孔層(12)及び第2多孔層(10)として、それぞれポリテトラフルオロエチレン(PTFE)多孔膜(住友電工ファインポリマー社製、ポアフロン「HP-010-50」)を準備した。コロナ表面改質評価装置(春日電機製、TEC-4AX)を用いて、第1多孔層(12)及び第2多孔層(10)それぞれの片面に、表1に記載の処理条件(11)の条件でコロナ処理を施した。第1多孔層(12)のコロナ処理面の濡れ張力、第1多孔層(12)の吸湿率、バブルポイント法により測定された最大孔径、平均孔径を測定した。結果を表2に示す。

[0127] 第1多孔層(12)のコロナ処理面に、卓上アプリケーションを用いて塗布液(1)を塗布したところ、はじきが発生して塗布膜を形成することができず、ガス分離膜を作製することができなかった。

[0128] [表1]

コロナ処理 処理条件	放電出力 [W]	処理速度 [m/min]	パス回数 [回]
(1)	40	0.5	1
(2)	70	1	1
(3)	80	1	1
(4)	85	1	1
(5)	65	0.8	1
(6)	85	1	10
(7)	35	0.5	1
(8)	18	1	1
(9)	85	0.5	1
(10)	75	1	10
(11)	100	0.5	10

[0129]

[表2]

	種類	第1多孔層						分離機能層		透過性能	裏抜け
		コロナ処理		濡れ張力 [mN/m]	吸湿率 [重量%]	最大孔径 [μm]	平均孔径 [μm]	塗工液			
		処理面	処理条件								
実施例1	PP多孔膜	片面	(1)	38	0.08	0.065	0.043	(1)	A	無	
実施例2	PP多孔膜	片面	(2)	42	0.12	0.065	0.04	(1)	A	無	
実施例3	PP多孔膜	片面	(3)	48	0.16	0.064	0.044	(1)	A	無	
実施例4	PP多孔膜	片面	(4)	52	0.15	0.066	0.045	(1)	A	無	
実施例5	PP多孔膜	片面	(5)	44	0.05	0.176	0.094	(1)	A	無	
実施例6	PP多孔膜	片面	(3)	48	0.16	0.064	0.044	(2)	A	無	
実施例7	PP多孔膜	片面	(3)	48	0.16	0.064	0.044	(3)	A	無	
実施例8	PP多孔膜	片面	(2)	42	0.12	0.065	0.04	(4)	A	無	
実施例9	PP多孔膜	両面	(3)/(1) ^{※1}	48/38 ^{※1}	0.15	0.064	0.044	(1)	A	無	
実施例10	PP多孔膜	両面	(3)/(6) ^{※1}	48/≧70 ^{※1}	0.21	0.066	0.045	(1)	A	有	
実施例11	PE多孔膜	片面	(7)	40	0.17	0.080	0.052	(1)	A	無	
比較例1	PP多孔膜	片面	(8)	36	0.08	0.063	0.044	(1)	B	-	
比較例2	PP多孔膜	片面	(9)	54	0.15	0.066	0.045	(1)	B	-	
比較例3	PP多孔膜	片面	(10)	≧70	0.17	0.066	0.046	(1)	B	-	
比較例4	PTFE多孔膜	片面	(11)	32	0.02	0.220	0.113	(1)	-	-	

※1：第1面/第2面

符号の説明

[0130] 1, 1 a 分離膜エレメント、 3 供給側流路部材、 4 透過側流路部材、 5 中心管、 10 ガス分離膜、 11 第1多孔層、 11 a 第1面、 11 b 第2面、 12 第2多孔層、 12 a 第3面、 12 b 第4面、 15 分離機能層、 50 孔、 51 供給側端部、 52 排出口、 53 排出側端部、 55 テレスコープ防止板、 61 ガス分離膜セル、 62 供給側室、 63 透過側室、 64 冷却トラップ、 65 背圧調整器、 66 冷却トラップ、 67 ガスクロマトグラフ、 68 定量送液ポンプ、 69 背圧調整器、 71 減圧ポンプ。

請求の範囲

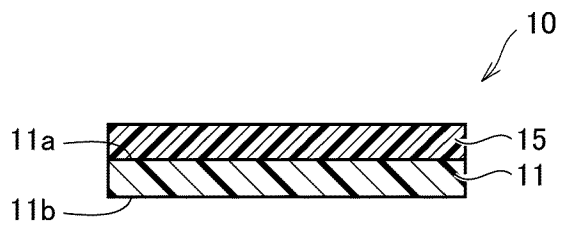
- [請求項1] 特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜であって、
第1多孔層と、前記第1多孔層の第1面に設けられた分離機能層と、
を含み、
前記分離機能層は、親水性樹脂を含み、
前記第1面の濡れ張力は、 38 mN/m 以上 52 mN/m 以下である、ガス分離膜。
- [請求項2] 前記第1多孔層の温度 30°C 、相対湿度 $75\%RH$ における吸湿率は、 0.20 重量%以下である、請求項1に記載のガス分離膜。
- [請求項3] 前記第1多孔層は、ポリオレフィン樹脂及びフッ素含有樹脂のうちの少なくとも一方を含む、請求項1又は2に記載のガス分離膜。
- [請求項4] 前記第1多孔層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリテトラフルオロエチレンのうちの1種以上を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項5] 前記第1多孔層のバブルポイント法により測定された最大孔径が、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項6] 前記第1多孔層の平均孔径が、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項7] 前記第1多孔層は、シート状又は中空状の多孔質体である、請求項1～6のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項8] 前記分離機能層は、ゲル状である、請求項1～7のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項9] 前記分離機能層は、さらに、アルカリ金属化合物を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項10] 前記分離機能層は、さらに、アミノ酸、アミノスルホン酸、及び、アミノホスホン酸からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載のガス分離膜。

- [請求項11] 前記特定のガス成分は、酸性ガスである、請求項1～10のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載のガス分離膜の製造方法であって、
前記第1多孔層に対して表面活性化処理を行うことにより、前記第1面の濡れ張力を38mN/m以上52mN/m以下に調整する工程と、
前記第1面に、前記親水性樹脂を含む塗布液を塗布する工程と、を含む、ガス分離膜の製造方法。
- [請求項13] 前記表面活性化処理は、コロナ処理及びプラズマ処理のうちの少なくとも一方である、請求項12に記載のガス分離膜の製造方法。
- [請求項14] 特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜の製造方法であって、
前記ガス分離膜は、第1多孔層と、親水性樹脂を含むゲル状の分離機能層と、を含み、
前記第1多孔層の少なくとも一方の表面に、 $90W \cdot \text{min} / \text{m}^2$ 以上 $800W \cdot \text{min} / \text{m}^2$ 以下の処理量でコロナ処理を行う工程と、
前記コロナ処理を行う工程でコロナ処理を行った表面に、前記親水性樹脂を含む塗布液を塗布する工程と、を含み、
前記第1多孔層は、シート状又は中空状の樹脂製多孔質体である、ガス分離膜の製造方法。
- [請求項15] 前記ガス分離膜に含まれる前記第1多孔層の温度30℃、相対湿度75%RHにおける吸湿率が、0.20重量%以下である、請求項14に記載のガス分離膜の製造方法。
- [請求項16] 前記樹脂製多孔質体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリテトラフルオロエチレンのうちの1種以上を含む、請求項14又は15に記載のガス分離膜の製造方法。

- [請求項17] 特定のガス成分を含む原料ガスから前記特定のガス成分を分離するための分離膜エレメントであって、
- 請求項1～11のいずれか1項に記載のガス分離膜を含み、
- 前記ガス分離膜に前記原料ガスを供給するための供給側空間と、
- 前記ガス分離膜を透過した透過ガスのための透過側空間と、
- 前記供給側空間の前記原料ガスと前記透過側空間の前記透過ガスとの混合を防止するための封止部とを含む、分離膜エレメント。
- [請求項18] 請求項17に記載の分離膜エレメントと、
- 前記ガス分離膜に前記原料ガスを供給するための原料ガス供給口と、
- 、
- 前記ガス分離膜を透過しない前記原料ガスを排出するための非透過ガス排出口と、
- 前記透過ガスを排出するための透過ガス排出口と、を備える、分離膜モジュール。
- [請求項19] 請求項18に記載の分離膜モジュールを備える、ガス分離装置。
- [請求項20] 請求項1～11のいずれか1項に記載のガス分離膜に、少なくとも特定のガス成分を含む原料ガスを接触させることにより、前記特定のガス成分を分離する、ガス分離方法。

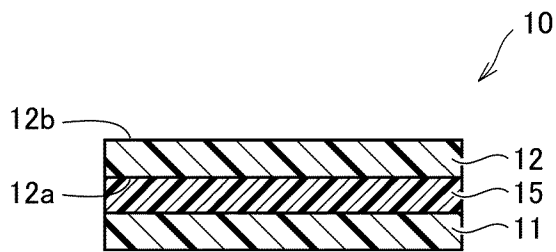
[図1]

FIG.1



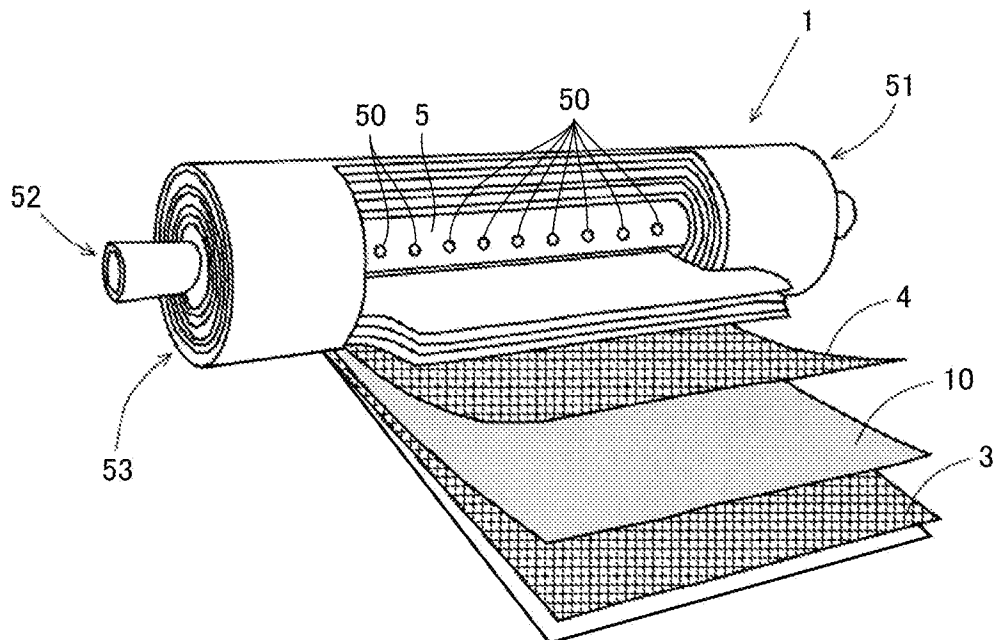
[図2]

FIG.2



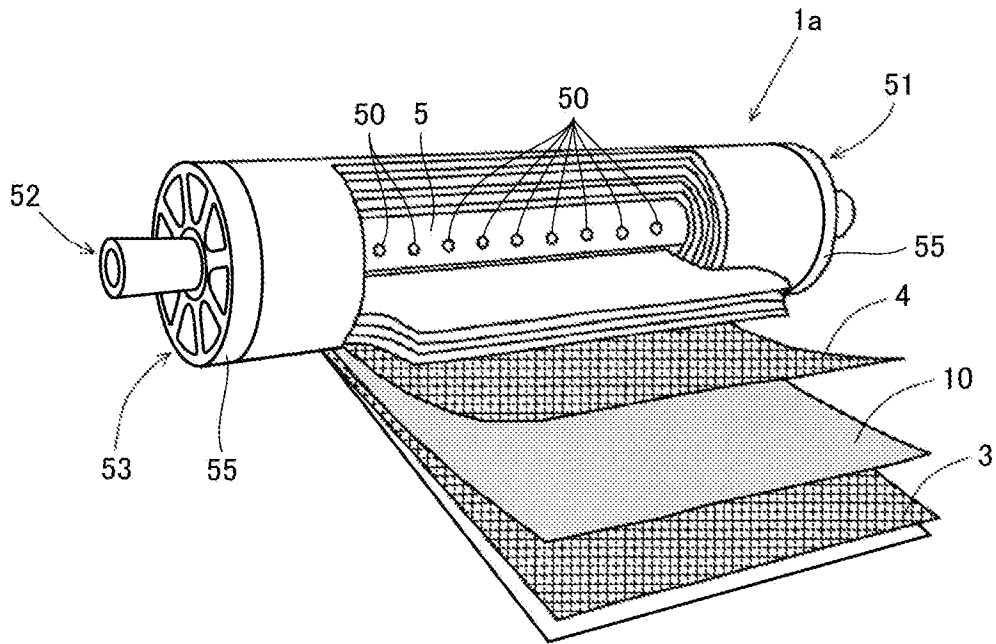
[図3]

FIG.3



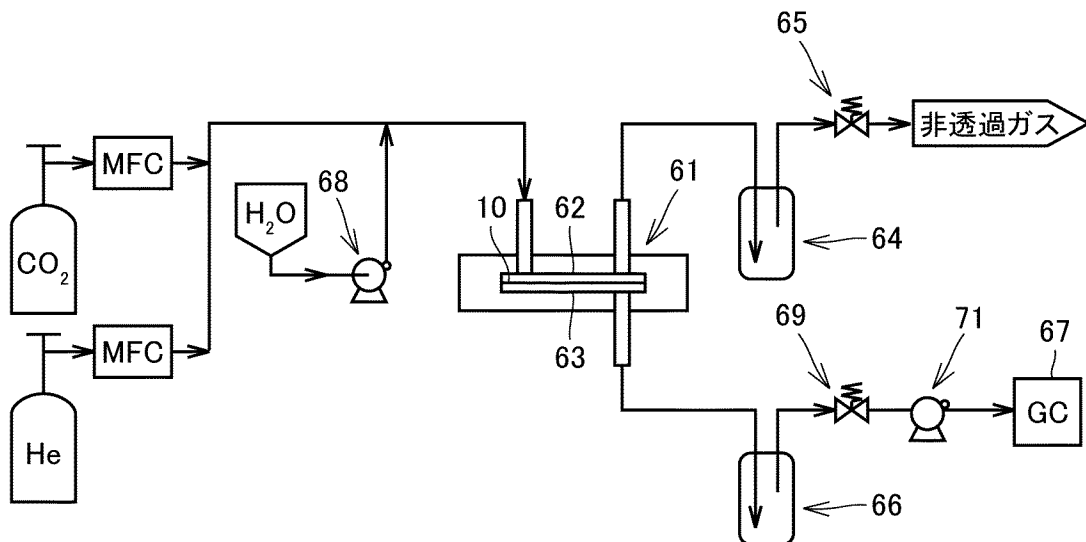
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/024167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 69/06(2006.01)i; B01D 69/08(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; B01D 71/36(2006.01)i; B01D 53/22(2006.01)i

FI: B01D69/12; B01D53/22; B01D69/06; B01D69/08; B01D71/02 500; B01D71/26; B01D71/36

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, 61/00-71/82

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	JP 61-161109 A (TOKUYAMA SODA CO., LTD.) 21 July 1986 (1986-07-21) claims, page 2, upper left column, line 13 to page 4, upper left column, line 15, examples, table 1	1-7, 9-10, 12-13, 17-20
Y	JP 59-203602 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 17 November 1984 (1984-11-17) page 6, upper right column, line 20 to page 6, lower right column, line 6	1-7, 9-10, 12-13, 17-20
Y	JP 2008-210794 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 11 September 2008 (2008-09-11) claim 1, paragraphs [0032]-[0033]	12-13
A	JP 2006-130453 A (NIIGATA UNIVERSITY) 25 May 2006 (2006-05-25)	1-20
A	JP 60-114324 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 20 June 1985 (1985-06-20)	1-20

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
24 August 2021 (24.08.2021)

Date of mailing of the international search report
07 September 2021 (07.09.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/024167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5131927 A (UNION CARBIDE INDUSTRIAL GASES TECHNOLOGY CORPORATION) 21 July 1992 (1992-07-21)	1-20
A	JP 2011-74257 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 14 April 2011 (2011-04-14)	1-20
A	JP 2017-29975 A (PALL CORPORATION) 09 February 2017 (2017-02-09)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2021/024167

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 61-161109 A	21 Jul. 1986	(Family: none)	
JP 59-203602 A	17 Nov. 1984	(Family: none)	
JP 2008-210794 A	11 Sep. 2008	EP 2116372 A1 paragraphs [0032]- [0033], claim 1 US 2010/0285348 A1 WO 2008/093575 A1	
JP 2006-130453 A	25 May 2006	(Family: none)	
JP 60-114324 A	20 Jun. 1985	EP 144054 A2	
US 5131927 A	21 Jul. 1992	JP 5-137978 A EP 510574 A1 DE 69211414 T2	
JP 2011-74257 A	14 Apr. 2011	(Family: none)	
JP 2017-29975 A	09 Feb. 2017	US 2017/0028359 A1 EP 3130394 A1 CN 106390778 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 69/06(2006.01)i; B01D 69/08(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; B01D 71/36(2006.01)i; B01D 53/22(2006.01)i FI: B01D69/12; B01D53/22; B01D69/06; B01D69/08; B01D71/02 500; B01D71/26; B01D71/36		
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）） B01D53/22, 61/00 - 71/82 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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	JP 61-161109 A (徳山曹達株式会社) 21.07.1986 (1986 - 07 - 21) 特許請求の範囲、第2頁左上欄第13行-第4頁左上欄第15行、実施例、第1表	1-7,9-10, 12-13,17-20
Y	JP 59-203602 A (旭化成工業株式会社) 17.11.1984 (1984 - 11 - 17) 第6頁右上欄第20行-同頁右下欄第6行	1-7,9-10, 12-13,17-20
Y	JP 2008-210794 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 11.09.2008 (2008 - 09 - 11) [請求項1]、[0032]-[0033]	12-13
A	JP 2006-130453 A (国立大学法人新潟大学) 25.05.2006 (2006 - 05 - 25)	1-20
A	JP 60-114324 A (松下電器産業株式会社) 20.06.1985 (1985 - 06 - 20)	1-20
A	US 5131927 A (UNION CARBIDE INDUSTRIAL GASES TECHNOLOGY CORPORATION) 21.07.1992 (1992 - 07 - 21)	1-20
A	JP 2011-74257 A (宇部興産株式会社) 14.04.2011 (2011 - 04 - 14)	1-20
A	JP 2017-29975 A (ボール・コーポレーション) 09.02.2017 (2017 - 02 - 09)	1-20
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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	24.08.2021	国際調査報告の発送日 07.09.2021
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中村 泰三 4D 9040 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/024167

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 61-161109 A	21.07.1986	(ファミリーなし)	
JP 59-203602 A	17.11.1984	(ファミリーなし)	
JP 2008-210794 A	11.09.2008	EP 2116372 A1 [0032]-[0033], claim 1 US 2010/0285348 A1 WO 2008/093575 A1	
JP 2006-130453 A	25.05.2006	(ファミリーなし)	
JP 60-114324 A	20.06.1985	EP 144054 A2	
US 5131927 A	21.07.1992	JP 5-137978 A EP 510574 A1 DE 69211414 T2	
JP 2011-74257 A	14.04.2011	(ファミリーなし)	
JP 2017-29975 A	09.02.2017	US 2017/0028359 A1 EP 3130394 A1 CN 106390778 A	