

(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
2025年1月16日(16.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/013602 A1

(51) 国際特許分類:

D06M 13/50 (2006.01) *D04H 1/541* (2012.01)
B01J 20/22 (2006.01) *D06M 23/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/022786

(22) 国際出願日: 2024年6月24日(24.06.2024)

(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 2023-114210 2023年7月12日(12.07.2023) JP
特願 2024-100986 2024年6月24日(24.06.2024) JP

(71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).

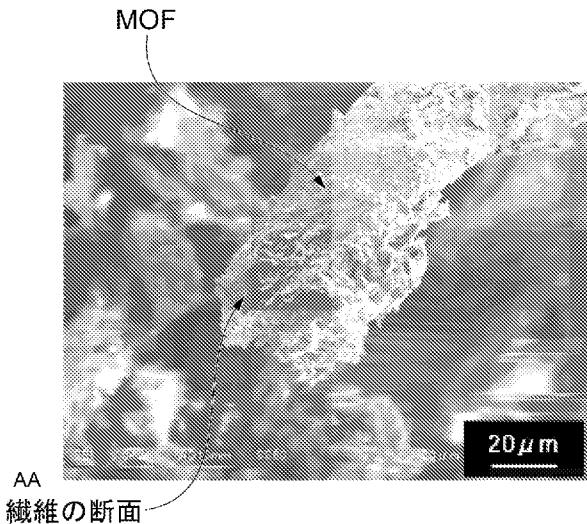
(72) 発明者: 細川 淳二 (HOSOKAWA, Junji);
〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町1-14-10 花王株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 実 (GOTO, Minoru); 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町1-14-10 花王株式会社内 Tokyo (JP). 和田 幸祐 (WADA, Kosuke); 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町1-14-10 花王株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人南青山国際特許事務所 (MINAMI AOYAMA PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1070062 東京

(54) Title: COMPOSITE SHEET

(54) 発明の名称: 複合シート

[図1]



AA Cross section
of fiber

(57) Abstract: Provided is a composite sheet in which a metal organic structure is supported in a sheet base material composed of fibers, and that has high gas adsorption performance. In the composite sheet, the metal organic structure is dispersed in the sheet base material composed of the fibers. The metal organic structure is supported on the surfaces of the fibers. After the heat treatment, the ratio of the mass of the metal organic structure to the mass of the entire composite sheet is at least 80 mass%. The surface coverage rate by the metal organic structure of the fibers constituting the central

[続葉有]

都 港 区 南 青 山 6 - 1 1 - 3 南 青 山 三
樹ビル6 F 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

portion in the thickness direction of the composite sheet is at least 60%. The surface exposure rate of the metal organic structure is at least 50%.

(57) 要約: 繊維で構成されたシート基材中に金属有機構造体が担持され、ガス吸着性能が高い複合シートを提供する。複合シートでは、繊維で構成されたシート基材中に金属有機構造体が分散されている。上記金属有機構造体が上記繊維の表面に担持されている。上記熱処理の後において上記複合シート全体の質量に対する上記金属有機構造体の質量の比率が80質量%以上である。上記複合シートの厚み方向の中央部を構成する上記繊維における上記金属有機構造体による表面被覆率が60%以上である。上記金属有機構造体の表面露出率が50%以上である。

明 細 書

発明の名称：複合シート

技術分野

[0001] 本発明は、シート基材に金属有機構造体が担持された複合シートに関する。

背景技術

[0002] 金属有機構造体（MOF：Metal Organic Framework）は、均一な孔径、高い比表面積、高い分離性能などを有するため、高性能なガス吸着材料として注目されている。この一方で、MOFは、ミクロンスケールの微粉であるため単体では取り扱いにくいことが知られている。これに対し、MOFを不織布などの基材に担持させることで、多量のMOFを一括して取り扱えるようにする技術が知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2021-191913号公報

特許文献2：中国特許出願公開第112002938号明細書

特許文献3：中国特許出願公開第109881483号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ガス吸着性能を高めるためには、不織布に多くのMOFを担持させる必要がある。そのためには、不織布の表層部のみならず内部にもMOFを担持させることが有利である。ところが、不織布にMOFの粒子を散布する手法や、不織布にMOFの分散液を含浸させる手法などといった一般的な手法では、MOFの各粒子が不織布の内部まで入って行かずに表層部に留まりやすい。

[0005] 本発明の課題は、繊維で構成されたシート基材中に金属有機構造体が担持され、ガス吸着性能が高い複合シートを提供することに関する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一形態に係る複合シートでは、繊維で構成されたシート基材中に金属有機構造体が分散されている。

一実施形態においては、上記金属有機構造体が上記繊維の表面に担持されている。

一実施形態においては、上記複合シート全体の質量に対する上記金属有機構造体の質量の比率が80質量%以上である。

一実施形態においては、上記複合シートの厚み方向の中央部を構成する上記繊維における上記金属有機構造体による表面被覆率が60%以上である。

一実施形態においては、上記金属有機構造体の表面露出率が50%以上である。

[0007] 本発明の一形態に係る複合シートの製造方法では、繊維で構成されたシート基材中に金属有機構造体が担持された複合シートが製造される。

一実施形態においては、上記金属有機構造体の原料となる金属イオン及び有機配位子のうち、一方を含む第1原料溶液と、他方を含む第2原料溶液と、を用意する。

一実施形態においては、上記シート基材に上記第1原料溶液を含浸させる。

一実施形態においては、上記シート基材に含浸させた上記第1原料溶液が乾燥しないうちに上記シート基材に上記第2原料溶液を含浸させる。

一実施形態においては、上記第2原料溶液を含浸させた前記シート基材を乾燥させる。

一実施形態においては、乾燥させた上記シート基材に熱処理を加える。

一実施形態においては、上記熱処理の後において前記複合シート全体の質量に対する前記金属有機構造体の質量の比率が80質量%以上となるように、前記熱処理の前における、

前記第1原料溶液を前記シート基材に含浸させ、

前記シート基材に含浸させた前記第1原料溶液が乾燥しないうちに前記

第2原料溶液を前記シート基材に含浸させ、

前記第2原料溶液を含浸させた前記シート基材を乾燥させる
工程を繰り返す。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、繊維で構成されたシート基材中に金属有機構造体が担持され、ガス吸着性能が高い複合シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]複合シートの断面をSEMによって撮像した微細組織写真である。

[図2]複合シートを構成する繊維の断面を模式的に示す図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る複合シートの製造方法を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0010] [複合シートの基本構成]

本発明の一実施形態に係る複合シートは、シート基材と金属有機構造体（MOF：Metal Organic Framework）とを有する。

本実施形態に係る複合シートのシート基材は、繊維によってシート状に形成された基材であり、典型的には不織布であるが、織布、ニット布、メッシュなどであってもよい。

本実施形態に係る複合シートのMOFは、典型的には金属イオンと有機配位子とから構成される微粉であり、シート基材中に分散され、シート基材を構成する繊維の表面に担持されている。なお、このような構造体について、多孔性配位高分子（PCP：Porous Coordination Polymer）との呼称が用いられることもあるが、本明細書では金属有機構造体（MOF）との呼称に統一するものとする。

[0011] 本実施形態に係る複合シートに用いるMOFの各粒子は、典型的には均一な孔径の多数の孔が形成された多孔質であり、各孔内にガスの分子を吸着保持することでガス吸着材料として機能する。

本実施形態に係る複合シートは、ガス吸着性能を有効に発揮することが可

能な状態で多量のMOFを一括してシート基材に担持させることで、シート基材に担持されたMOF全体として多量のガスを吸着することが可能なように構成されたガス吸着シートである。

図1、2は、本実施形態に係る複合シートにおけるシート基材の繊維にMOFが担持された状態の一例を示している。図1に示す走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）によって撮像された微細組織写真では、繊維の断面が表れており、繊維の表面がMOFによって覆われた状態を確認することができる。繊維の表面は、図2に示すように、そのほとんどの領域がMOFによって覆われていることが好ましい。なお、図2に示す例では繊維表面にMOFが単層で固定化されているが、MOFが複数の層にわたって積層されていてもよい。

[0012] 本実施形態に係る複合シートでは、典型的には、繊維の表面においてMOFの層が形成されている。

ここでMOFの層とは、MOFの粒子の集合体が全体として層を形成した状態を示す。具体的に、MOFの層とは、例えば、複数の微粉状又は粒子状のMOFが繊維の表面に堆積・積層した状態や、繊維の表面でMOFが生成・成長することで微粉状・粒子状のMOFが繊維の表面を被覆した状態、隣接したMOFの粒子が生成・成長に伴い一体化して繊維の表面を一体の膜として被覆した状態の一又は二以上の形態を含む。

本実施形態に係る複合シートでは、MOFの粒径がシート基材の繊維径よりも大きくても小さくても構わない。

[0013] 本実施形態に係る複合シートに利用可能なMOFには、金属イオンと有機配位子との組み合わせによって様々な孔径のものが存在する。したがって、本実施形態に係る複合シートでは、シート基材に担持させるMOFの孔径を吸着の対象とするガスの分子サイズに応じて決定することができる。これにより、本実施形態に係る複合シートでは、シート基材に担持されたMOFによって、特定のガスを選択的に吸着することが可能となる。

[0014] 本実施形態に係る複合シートでは、例えば、二酸化炭素を選択的に吸着可

能なMOFを用いることで、温室効果ガスとして知られる二酸化炭素を回収して化学品原料などとして利用することが可能となる。本実施形態に係る複合シートは、二酸化炭素以外にも、例えば、炭化水素（メタン、エタン、プロパン等）や水素や硫化水素や窒素や酸素などを選択的に吸着可能なMOFを用いることで、これらのガスに対応したガス吸着シートとして構成することが可能である。

[0015] 本実施形態に係る複合シートでは、多種多様なMOFのいずれを用いた場合にも本発明の効果が得られる。つまり、MOFは金属イオンと有機配位子との配位結合を主とした自己組織化により合成される。この反応メカニズムは金属イオン、有機配位子の種類によらず同じである。MOFは金属イオンと有機配位子の組合せが原理的に無限に存在することから、MOFの組み合わせは無限の可能性を有する。この際、吸着させるガスの種類や吸着特性に応じて、金属イオン種、配位子の形状、長さ、置換基などを考慮して選定しMOFを合成できるので、得られるナノ空間の形状を任意にチューニングできる。以上のことから、本発明は任意のMOFに対して同じ効果が得られる。

[0016] [複合シートの製造方法の基本構成]

(概略説明)

図3に示すフローチャートに沿って本実施形態に係る複合シートの製造方法の基本構成について説明する。図3に示す複合シートの製造方法は、ステップS01（原料溶液用意）、ステップS02（第1原料溶液含浸）、ステップS03（第2原料溶液含浸）、ステップS04（乾燥）、及びステップS05（熱処理）を含む。以下、本実施形態に係るステップS01～S05について説明する。

[0017] （ステップS01：原料溶液用意）

ステップS01では、MOFの原料溶液として、第1原料溶液及び第2原料溶液を用意する。第1原料溶液及び第2原料溶液は、MOFの原料となる金属イオン及び有機配位子のいずれか一方を含む溶液である。これらが相互

に混ざり合うことで金属イオンと有機配位子とが反応してMOFが生成されるように構成されている。

MOFの生成量を増加させて生産効率を向上させるため、第1原料溶液及び第2原料溶液における金属イオン及び有機配位子の濃度は、 0.05 mol/L 以上であることが好ましい。

MOFの生成を順調に進行させるため、第1原料溶液及び第2原料溶液における金属イオン及び有機配位子の濃度は、 10 mol/L 以下であることが好ましい。

本実施形態では、第1原料溶液が金属イオンを溶質として含み、第2原料溶液が有機配位子を溶質として含む。

本実施形態では、第1原料溶液の溶媒が水を含むことが好ましい。

本実施形態では、第2原料溶液の溶媒がエタノールを含むことが好ましい。

[0018] ステップS01の一例として、MOFがELM-11 (ELM=Elastic Layer-structured Metal organic framework) である場合には、第1原料溶液として $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ の水溶液を用意し、第2原料溶液として4,4'-ビピリジン (bpy) のエタノール溶液を用意する。

[0019] (ステップS02：第1原料溶液含浸)

ステップS02では、シート基材にステップS01で用意した第1原料溶液を含浸させる。

ステップS02におけるシート基材に第1原料溶液を含浸させる手法としては、特定の手法に限定されない。例えば、スポイトによる滴下、霧吹き、スプレーコート、ダイコート、カーテンコート及びディップコートなどから選ばれる1又は2以上を用いてシート基材に対して充分な量の第1原料溶液を含浸させることができる。これらの中でも、第1原料溶液におけるコンタミネーションの発生を防止する観点から、スポイトによる滴下、霧吹き、スプレーコート、ダイコート及びカーテンコートから選ばれる1又は2以上を用いるが好ましい。

ステップS 0 2において、シート基材に第1原料溶液を含浸させる時間は、原料溶液を基材の中心部まで浸透させる観点から、0. 0 1分以上であることが好ましく、0. 0 5分以上であることがより好ましく、0. 1分以上であることが更に好ましい。

また、シート基材に第1原料溶液を含浸させる時間は、生産性を担保する観点から、3 0分以下であることが好ましく、1 5分以下であることがより好ましく、5分以下であることが更に好ましい。

なお、本実施形態において、「(第1又は第2)原料溶液を含浸させる時間」とは、原料溶液のスポイトによる滴下などの原料溶液をシート基材に含浸させるための作業を行っている時間と、原料溶液をシート基材に浸透させるために静置している時間と、の合計を表すものとする。

ステップS 0 2では、第1原料溶液に含まれる金属イオンを溶媒とともにシート基材の全体にわたって均一に拡散させることが好ましい。

[0020] (ステップS 0 3：第2原料溶液含浸)

ステップS 0 3では、ステップS 0 2において第1原料溶液を含浸させたシート基材に、第1原料溶液が乾燥しないうちにステップS 0 1で用意した第2原料溶液を含浸させる。

これにより、第1原料溶液の溶質が第2原料溶液の溶質に溶解しにくい場合にも、第1原料溶液の溶質と第2原料溶液の溶質との反応を順調に進行させることができる。

また、第1原料溶液の溶質が第2原料溶液の溶質に溶解する場合であっても、第1原料溶液の溶質と第2原料溶液の溶質との反応を均一に進行させることができる。

シート基材における第1原料溶液が乾燥していない状態とは、シート基材に第1原料溶液の溶媒が残存している状態であり、より具体的にシート基材に第1原料溶液の溶媒が含浸前に対して5 0 %以上残存している状態である。

ステップS 0 3におけるシート基材に第2原料溶液を含浸させる手法とし

ては、特定の手法に限定されない。例えば、スポイトによる滴下、霧吹き、スプレーコート、ダイコート、カーテンコート及びディップコートなどから選ばれる1又は2以上を用いてシート基材に対して十分な量の第2原料溶液を含浸させることができる。これらの中でも、第1原料溶液におけるコンタミネーションの発生を防止する観点から、スポイトによる滴下、霧吹き、スプレーコート、ダイコート及びカーテンコートから選ばれる1又は2以上を用いることが好ましい。第2原料溶液の量は、ステップS02で含浸させた第1原料溶液の量に対応する量とすることが好ましい。

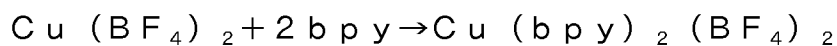
ステップS03において、シート基材に第2原料溶液を含浸させる時間は、原料溶液を基材の中心部まで浸透させる観点から、0.01分以上であることが好ましく、0.05分以上であることがより好ましく、0.1分以上であることが更に好ましい。

また、シート基材に第2原料溶液を含浸させる時間は、生産性を担保する観点から、30分以下であることが好ましく、15分以下であることがより好ましく、5分以下であることが更に好ましい。

ステップS03では、第2原料溶液に含まれる有機配位子を、溶媒とともにシート基材の全体にわたって均一に拡散させることが好ましい。

この有機配位子がステップS02において先行してシート基材に拡散していた金属イオンと反応することでMOFが生成される。

[0021] ステップS03の一例として、MOFがELM-11である場合には、第1原料溶液に含まれるCu(BF₄)₂と第2原料溶液に含まれるbpyとが下記の反応を起こすことによってELM-11が生成される。



[0022] 一般的な複合シートの製造プロセスでは、予め生成されたMOFをシート基材に担持させる。そのため、MOFの各粒子がシート基材を構成する繊維の隙間を縫って内部にまで入っていくことができずにシート基材における表面近傍の表層部に留まりやすい。つまり、一般的な複合シートの製造プロセスでは、MOFがシート基材の表層部に偏在しやすい。逆に、MOFがシ-

ト基材内部まで入り込めるような基材構成では、すぐに脱落してしまいMOFの担持量を多くしにくい。

これに対し、本実施形態に係る複合シートの製造プロセスでは、典型的には、MOFを生成する前の段階の原料、すなわち金属イオン及び有機配位子を分子レベルでシート基材に拡散させる。その後MOFの粒子を生成することで、シート基材の表層部のみならず厚み方向の中央部にも多くのMOFを担持させることができる。

なお、「厚み方向の中央部」とは、厚み方向に3つの領域に等分した場合の真ん中の部分を指すものとする。

本実施形態に係る複合シートの製造プロセスでは、シート基材の厚みが大きい構成においても上記のメリットが得られるため、厚みの大きいシート基材を用いることで更に多くのMOFを担持させることが可能となる。この観点から、本実施形態では、複合シートの厚みが、好ましくは0.2mm以上、より好ましくは0.5mm以上、更に好ましくは1mm以上である。

複合シートの厚みは、現実的には10mm以下であり、好ましくは5mm以下である。

複合シートの厚みは、JIS K 6402に準拠し、荷重を3.7gf/cm²とし、測定子の押圧面の面積を10cm²として、平面視における隅部4か所及び中央部1か所の合計5か所測定した平均として求める。

[0023] 上記の一般的な複合シートの製造プロセスでは、シート基材にMOFを散布又は塗布させる過程において、散布面又は塗布面における繊維の反対側の領域まで回り込むMOFの粒子が少ない。そのため、繊維の表面の全周にわたって均一にMOFを担持させることが困難である。

これに対し、本実施形態に係る複合シートの製造プロセスでは、金属イオン及び有機配位子を溶媒とともにシート基材の立体構造の全体にわたって隈なく拡散させることができる。そのため、シート基材を構成する繊維の表面の全周にわたって均一にMOFを担持させることができる。

[0024] 本実施形態に対する比較構成例として、ステップS03の前に第1原料溶

液を含浸させたシート基材を乾燥させる手法を用いた製造プロセスについて説明する。比較構成例に係る複合シートの製造プロセスでは、ステップS03の前のシート基材を乾燥させる過程において、シート基材の表層側から溶媒が蒸発して除去される。そのため、シート基材の厚み方向の中央部の溶媒が金属イオンとともに表層側に拡散し固形化する。これにより、比較構成例に係る複合シートの製造プロセスでは、第2原料溶液を含浸させる前のシート基材において第1原料溶液の溶質が表層部に偏在する。そのため、シート基材の厚み方向の中央部において生成可能なMOFの量が少なくなる。また、比較構成例に係る複合シートの製造プロセスでは、第2原料溶液を含浸させる前のシート基材において第1原料溶液の溶質が固形物として生成される。そのため、第2原料溶液を含浸させても第1原料溶液の溶質が第2原料溶液の溶媒に溶解して金属イオン化することが困難である。その結果、金属イオンが有機配位子と反応することなく未反応物として残りやすい。

[0025] 本実施形態に係る複合シートの製造プロセスでは、ステップS02において第1原料溶液を含浸させたシート基材を乾燥させずに、ステップS03において第1原料溶液の溶媒が存在する状態のシート基材に第2原料溶液を含浸させることが好ましい。

これにより、比較構成例に係る複合シートの製造プロセスで生じる上記の問題を解消させることができる。つまり、本実施形態に係る複合シートの製造プロセスでは、第1原料溶液に含まれる金属イオンがシート基材に均一に分散した状態で第2原料溶液に含まれる有機配位子と反応させることができる。

また、本実施形態に係る複合シートの製造プロセスでは、溶媒中において拘束力を受けずに存在している金属イオン及び有機配位子が効率的に結びつくことで反応が進行する。そのため、金属イオン及び有機配位子が未反応物として残りにくい。

したがって、本実施形態に係る複合シートの製造プロセスでは、比較構成例に係る複合シートの製造プロセスよりも多くのMOFをシート基材に担持

させることが可能である。

[0026] 本実施形態に係る複合シートの製造プロセスでは、金属イオンと有機配位子との反応がシート基材を構成する繊維の界面における不均一核生成に伴って進行すると考えられる。このように不均一核生成に伴って生成されたMOFと繊維の界面との間には分子間力が働く。そのため、ステップS03で生成されたMOFはこの分子間力によって繊維の界面に他の成分を介することなく直接担持される。したがって、本実施形態に係る複合シートの製造プロセスでは、繊維の表面にMOFを担持させるために、接着成分としてバインダを用いる必要がない。

なお、本明細書において「MOFが繊維の表面に直接担持されている」とは、MOFと繊維材料以外の他の成分を介せずに、MOFが繊維の表面に固定されることを言う。典型的には、上記のように分子間力で固定されたり、後述する疎水性相互作用で固定されたり、繊維の表面の樹脂がMOFに溶融固着することにより固定される。

これにより、本実施形態に係る複合シートでは、バインダの付着によるMOFのガス吸着性能の低下や、バインダによる柔軟性の低下などといったバインダの存在に起因する性能低下が生じにくくなる。このため、本発明の複合シートにおいては、MOFが繊維の表面に直接担持されていることが好ましい。このような効果は、上記のような金属イオンと有機配位子との反応によるMOFの生成によって主に得られ、後述する実施例において例示される構成のみに限定されず、これ以外の構成でも有効に得られる。

[0027] 本実施形態に係る複合シートでは、シート基材を構成する繊維同士の隙間の寸法として規定される繊維間距離は、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上、より一層好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上である。これにより、繊維の表面に担持されたMOFの構造柔軟性を担保し、MOFの脱落を抑制できる。つまり、複合シートの高い柔軟性が得られやすくし、MOFの形成される空間を確保して担持率を高くできる。

また、繊維間距離は、好ましくは $1000\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $400\mu\text{m}$ 以下、より一層好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下である。これにより、金属イオンと有機配位子との反応の際に、均一核生成を抑制し、より有効に不均一核生成を発生させる。つまり、MOFの形成箇所を繊維の表面となるように制御できる。

本実施形態に係る複合シートにおけるシート基材の繊維間距離の測定方法について説明する。まず、測定対象の複合シートの任意表面をSEMにて観察し表面の拡大画像を得る。該拡大画像において、各繊維によって形成される空隙を50個選択し、その空隙の合計面積を測定して空隙の個数50で除することで、空隙1つあたりの平均空隙面積を求める。ここで得られた空隙1つあたりの平均空隙面積から以下の式にて、空隙を円換算した際の平均繊維間直径を求め、この平均繊維間直径を繊維間距離とする。

$$\text{平均繊維間直径} = 2 \times (\text{平均空隙面積} / 3.14)^{(1/2)}$$

また、本実施形態に係る複合シートでは、シート基材の坪量が好ましくは $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $20\text{g}/\text{m}^2$ 以上であり、また、好ましくは $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $80\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。なお、シート基材を積層して1つのシート基材として用いる場合には、シート基材の合計の坪量が $100\text{g}/\text{m}^2$ を超える構成が好ましい。

[0028] (ステップS04：乾燥)

ステップS04では、ステップS03においてMOFが担持させられたシート基材を乾燥させる。

なお、ステップS04では、乾燥の過程において、シート基材の表層側から溶媒が蒸発して除去され、シート基材の厚み方向の中央部の溶媒が表層側に拡散する。しかし、シート基材の厚み方向の中央部において既に繊維の表面に固定されたMOFは溶媒とともに移動することなく繊維の表面に留まる。このため、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、ステップS04においてシート基材に担持されたMOFの分散状態が維持される。

[0029] 本発明に係る複合シートの製造方法では、ステップS02～S04の一連

の工程を行う合計回数は1回でも良い。即ち、繰り返し行わないこともできる。

一方、ステップS02～S04の工程を繰り返し行うことで、シート基材に担持させるMOFの量を増大させることができる。この観点から、ステップS02～S04の工程を行う合計回数は、好ましくは2回以上、より好ましくは3回以上である。

なお、シート基材に担持させることが可能なMOFの量に限界があることから、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、製造コストなどの観点から、ステップS02～S04の合計回数を20回以下に留めることが好ましく、15回以下とすることがより好ましく、10回以下とすることが更に好ましい。

[0030] (ステップS05：熱処理)

ステップS05では、ステップS04で乾燥させたシート基材に熱処理を加える。ステップS05における熱処理は、例えば、140℃で2時間保持することで行うことができる。

ステップS03で生成されるMOFは、水和した状態であるため、ガス吸着機能を有さない。

ステップS05では、シート基材に残存する溶媒成分が完全に除去されることが好ましい。

ステップS05では、MOFが脱水和されることでMOFにおけるガス吸着機能を発現させることができる。これにより、本実施形態に係る複合シートが得られる。

[0031] [複合シートの製造方法の他の構成例]

本実施形態の複合シートの製造方法は、上記の基本構成に限定されない。例えば、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、ステップS01において、MOFの原料となる金属イオン及び有機配位子のうち、一方を第1原料溶液に含ませ、他方を第2原料溶液に含ませることが好ましい。

ステップS01では、上記のように第1原料溶液が金属イオンを含み、第

2 原料溶液が有機配位子を含むことが好ましい。

この構成に加え、第 1 原料溶液が有機配位子を含み、第 2 原料溶液が金属イオンを含む構成とすることもできる。

[0032] 本実施形態に係る複合シートの製造方法では、ステップ S 0 1 において、第 1 原料溶液及び第 2 原料溶液のうち、一方の溶媒として水を含み、他方の溶媒として有機溶媒を含むことが好ましい。

ステップ S 0 1 では、上記のように第 1 原料溶液の溶媒として水を含み、第 2 原料溶液の溶媒として有機溶媒を含むことが好ましい。

この構成に加え、第 1 原料溶液の溶媒として有機溶媒を含み、第 2 原料溶液の溶媒として水を含む構成とすることもできる。

また、ステップ S 0 1 では、有機溶媒として、エタノール以外を用いてもよく、例えば、メタノール、イソプロパノール、アセトンなどを含んでもよい。

有機溶媒は、水と任意の比率で混ざるものが好ましい。

[0033] 本実施形態に係る複合シートの製造方法では、ステップ S 0 1 において、第 1 原料溶液及び第 2 原料溶液のうち溶媒として水を含む方における水の含有量を 3 0 質量%以上 9 9 質量%以下とすることが好ましい。また、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、ステップ S 0 1 において、第 1 原料溶液及び第 2 原料溶液のうち溶媒として有機溶媒を含む方における有機溶媒の含有量を 3 0 質量%以上 9 9 質量%以下とすることが好ましい。これらの数値範囲とすることで原料溶液がシート基材の中に浸透しやすくなり、複合シートの厚み方向において均一に M O F が固定されやすくなる。

[0034] 本実施形態に係る複合シートの製造方法は、必要に応じ、上記のステップ以外に、追加のステップを含んでもいてもよい。また、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、必要に応じ、上記のステップのうち一部について変更したり省略したりしてもよい。

例えば、ステップ S 0 4 における乾燥では、室温よりも高く、ステップ S 0 5 における熱処理温度よりも低い温度に加熱して行うことで処理時間を短

縮することができる。この場合、ステップS 0 4の乾燥とステップS 0 5の熱処理とを一連の加熱プロセスにおいて行うことができる。

[0035] 本実施形態に係る複合シートの製造方法では、少なくとも一部が有機繊維で構成されたシート基材を用いることが好ましい。これにより、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、M O Fの有機配位子と有機繊維の表面に存在する基との間で、分子同士の疎水性相互作用が働くことで、有機繊維の表面に対してM O Fをより強固に固定することができる。

なお、このような疎水性相互作用は、疎水性の有機繊維のみならず、親水性の有機繊維でも現れる。つまり、全体として親水性を示す有機繊維であっても、ミクロなレベルで疎水性の部分が存在していれば、組成性相互作用が現れる。例えば、親水性の有機繊維であるセルロース繊維では、グルコピラノース環のアキシャル基を構成するC－H基が疎水性を有するため、疎水性相互作用が現れる。

複合シートにおけるシート基材を構成する繊維が親水性か疎水性かについては、繊維そのものの本来の性質に関わらず、実際の繊維の表面の性質によって判断する。つまり、表面処理された繊維については表面処理後の状態で判断し、例えば、表面が親水化処理された疎水性繊維は親水性繊維であり、表面が疎水化処理された親水性繊維は疎水性繊維である。

複合シートにおけるシート基材を構成する繊維が親水性か疎水性かを評価するには、複合シートに脱イオン水を噴霧して、各繊維と脱イオン水の接触面を顕微鏡、もしくはマイクロスコープ等を用いて観察する。繊維と脱イオン水の接触角が6 0°未満であれば、該繊維の表面が親水性であると判断し、接触角が6 0°以上であれば該繊維の表面が疎水性であると判断する。

[0036] 本実施形態に係る複合シートの製造方法では、親水性繊維及び疎水性繊維が両方含まれるシート基材を用いることが好ましい。これにより、ステップS 0 3において、水及び有機溶媒のうち、一方が含浸されたシート基材に対する他方の浸透速度が速くなるため、シート基材中においてM O Fが偏在しにくくなる。

[0037] 本実施形態に係るシート基材は、親水性の有機繊維として、セルロース繊維、再生セルロース繊維、表面を親水化した熱可塑性繊維などから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

再生セルロース繊維は、レーヨン、キュプラなどから選ばれる1又は2以上を含むことがより好ましい。

熱可塑性繊維の表面親水化の手法としては、例えば、親水化剤を塗布することやプラズマ処理を行うことが挙げられる。

熱可塑性繊維は、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素樹脂及びポリアミド樹脂などから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレートなどから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニルやポリスチレンなどから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

アクリル系樹脂は、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸メチルなどから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

フッ素樹脂は、ポリパーフルオロエチレンなどから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

また、本実施形態に係るシート基材は、疎水性の有機繊維として、合成繊維などから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

合成繊維は、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維、フッ素繊維及びポリアミド繊維などから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

また、本実施形態においてシート基材を構成する繊維の一部又は全部が無機繊維であってもよい。本実施形態に係るシート基材は、無機繊維として、例えば、ガラス繊維、セラミック繊維、金属繊維、炭素繊維などから選ばれる1又は2以上を含むことが好ましい。

[0038] 本実施形態に係る複合シートの製造方法では、シート基材を構成する有機繊維として、芯鞘繊維を用いることもできる。芯鞘繊維とは、芯部分を構成する樹脂と、芯部分を被覆し、繊維の表面を構成する鞘部分を構成する樹脂と、が相互に異なる複合繊維である。

本実施形態で用いる芯鞘繊維では、芯部分の融点が鞘部分の融点よりも高いことが好ましく、芯部分の融点が鞘部分の融点よりも20℃以上高いことがより好ましい。

また、本実施形態で用いる芯鞘繊維では、芯部分の融点が160℃以上であることが好ましく、鞘部分の融点が80℃以上であることが好ましい。更に、芯鞘繊維では、芯部分の融点がステップS05における熱処理温度より高いことが好ましい。また、芯鞘繊維では、鞘部分の融点がステップS04における乾燥温度より高く、かつステップS05における熱処理温度よりも低いことが好ましい。

芯鞘繊維の鞘部分の融点をステップS04における乾燥温度よりも高くすることで、ステップS04において鞘部が融解して反応物を繊維内に取り込むことを防止できる。そのため、MOFの生成反応をしっかりと進めることができるとともに、MOFの生成反応の反応性を高めることができる。また、芯鞘繊維の鞘部分の融点をステップS05における熱処理温度よりも低くすることで、MOFを繊維の表面により確実に固定化することができる。更に、芯鞘繊維の芯部分の融点をステップS05における熱処理温度よりも高くすることで、ステップS05において、融解しない芯部分によって繊維形状が保たれる。そのため、シート基材の繊維間の隙間が維持され、MOFの生成反応の反応性を高めることができる。

つまり、このような構成により、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、ステップS05の熱処理において、融点の高い芯部分によって繊維としての形態が維持される。また、融点の低い鞘部分の樹脂が溶融し、MOFに固着することにより、MOFを固定させることができる。これにより、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、鞘部分で構成される繊維の表面

に対してMOFを更に強固に固定することができる。

本実施形態においてシート基材を構成する繊維は、例えば、芯部分がポリエチレンテレフタレートで構成され、鞘部分がポリエチレンで構成された芯鞘繊維を含むことが好ましい。

[0039] [複合シートの詳細構成]

(表面被覆率)

本実施形態に係る複合シートでは、ステップS03において繊維によって構成されたシート基材の立体構造の全体にわたって隈なくMOFを担持させることが可能である。つまり、本実施形態に係る複合シートでは、シート基材の表層部のみならず厚み方向の中央部にも多くのMOFを担持させることができる。具体的に、本実施形態に係る複合シートでは、複合シートの厚み方向の中央部において、繊維の表面のうちMOFに被覆されている領域の割合として規定される表面被覆率が好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上、現実的には100%以下である。

[0040] 複合シートのシート基材を構成する繊維におけるMOFによる表面被覆率は、SEM及びエネルギー分散型X線分光法(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて求めることができる。具体的には、複合シートを切断し、担持されていないMOFをブロー等で除去する。そして、その切断面の全体について、SEMによって微細組織写真を撮像する。得られた微細組織写真において、複合シートの幅方向に沿った直線に対する垂線を引き、当該垂線上において複合シートの厚み方向の両端部間の中点を決定する。当該中点を通る幅方向に沿った直線上の部分を複合シートの厚み方向の中央部と定義する。そして、複合シートの厚み方向の中央部に存在する任意の1本の繊維に着目し、当該1本の繊維についてSEMによって微細組織写真を撮像し、EDXによって元素マッピング画像を生成する。これにより、微細組織写真によって繊維が存在する領域を特定することができ、元素マッピング画像によって金属の存在する領域をMOFが存在する領域として特定することができる。そして、繊維が存在する領域全体のうちMOFが存在する

領域の割合として表面被覆率を算出することができる。

[0041] (周方向被覆率)

本実施形態に係る複合シートでは、シート基材を構成する繊維の表面の全周にわたって均一にMOFを担持させることが可能である。これにより、本実施形態に係る複合シートでは、シート基材を構成する繊維の長手方向と直交する断面において繊維の輪郭として観察される繊維の表面のうちMOFに被覆されている領域の割合として規定される周方向被覆率を高くすることができる。具体的に、本実施形態に係る複合シートでは、シート基材を構成する繊維の少なくとも一部においてMOFによる周方向被覆率が、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上、現実的には100%以下である。更に好ましくは、複合シートの断面を厚み方向に3つの領域に等分した場合の真ん中の領域を構成する繊維の少なくとも一部においてMOFによる周方向被覆率が80%以上である。なお、繊維の輪郭の形状は、特に限定されず、円形、四角形、三角形、星形などのいずれの形状であってもよい。いずれの場合にも、繊維の表面の全周の長さを公知の方法で求めることで、周方向被覆率を算出することができる。

[0042] 複合シートのシート基材を構成する繊維の表面におけるMOFによる周方向被覆率は、SEM及びEDXを用いて求めることができる。具体的に、複合シートの断面における繊維の長手方向と直交する断面を観察できる視野についてSEMによって微細組織写真を撮像し、EDXによって元素マッピング画像を生成する。そして、繊維の長手方向と直交する断面において繊維の輪郭として観察される繊維の表面の全領域の長さ、と、該繊維の輪郭として観察される繊維の表面のうちMOFに被覆された領域の長さを測定し、これらの割合として以下の式で周方向被覆率を算出することができる。

$$\text{MOFによる周方向被覆率(\%)} = 100 \times (\text{繊維の表面のうちMOFに被覆された領域の長さ} / \text{繊維の表面の全領域の長さ})$$

[0043] (繊維を被覆するMOFの層の厚み)

繊維の表面をMOFが被覆しているか否か、及び、被覆しているMOFの

層の厚みの測定は以下の通り行う。2液硬化性の液体状のエポキシ樹脂と硬化剤を混合し、測定対象のシートに含浸する。その後、真空化で脱泡した後に、熱処理を施してエポキシ樹脂と硬化剤を硬化させる。これにより、繊維とMOFの位置を固定化した硬化サンプルを得る。

得られた硬化サンプルをシートの厚み方向に沿ってカットし、その表面をSEMにて観察する。得られた複合シートの断面画像より、MOFにより被覆された繊維の断面部を抽出する。繊維を被覆している部分のMOFの層の繊維半径方向の厚みの平均値をMOFの層の厚みとする。

[0044] (MOFの含有比率)

本実施形態に係る複合シートでは、上記のようにシート基材を構成する繊維におけるMOFによる表面被覆率及び周方向被覆率を高めることで、シート基材に対してより多くのMOFを担持させることができ、つまりMOFの含有量を多くすることができる。具体的に、本実施形態に係る複合シートでは、熱処理の後における複合シート全体の質量に対するMOFの質量の比率として規定されるMOFの含有比率が、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上である。また、本実施形態に係る複合シートでは、MOFの含有比率が、好ましくは99質量%以下である。

[0045] 複合シートにおけるMOFの含有比率は、複合シートを分析することにより求めることができる。具体的には、まずガス吸着測定、X線回折法(XRD: X-Ray Diffraction)、EDX、核磁気共鳴法(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)、赤外分光法(IR: Infrared Spectroscopy)、元素分析などを行い、細孔構造や結晶格子サイズ、結晶構造、構成元素を求める。これらの結果と公開されているMOFのデータベースを照合することによりMOFの種類、即ち金属イオン及び有機配位子を特定する。そして、複合シートを熱分解させ、残存する灰分に含まれる金属の量を測定する。次に、測定された金属の量及び特定されたMOFの金属含有量から複合シートに含まれるMOFの質量を求める。そして、求められたMOFの質量を複合シートの質量で除することでMOFの含有比率が得られる。

[0046] (MOFの表面露出率)

本実施形態に係る複合シートでは、接着成分としてバインダに主に頼る必要がない。このため、本実施形態に係る複合シートでは、バインダがMOFの表面を覆うことがなく、表面露出率を高くすることができる。表面露出率は、複合シートを平面視した場合に、シート基材を構成する繊維に担持されたMOFの占める領域の面積に対する、MOFの表面が露出した領域の面積の割合（ $100 \times (\text{MOFの表面が露出した領域の面積}) / (\text{シート基材を構成する芯鞘繊維の鞘部分に担持されたMOFの占める領域の面積})$ ）として規定される。具体的に、本実施形態に係る複合シートでは、MOFの表面露出率が、好ましくは50%以上100%以下、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上である。

[0047] 複合シートにおけるMOFの表面露出率の測定は、まず、複合シートにおけるシート基材を構成する繊維に担持されていないMOFをブロワー等で除去する。次いで、飛行時間二次イオン質量分析法（TOF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）、顕微IRなどを用いて、シート基材を構成する繊維に担持されたMOFの表面を表面分析しマッピングすることで評価することができる。具体的には、MOFの観察される部位を同定し、その面積（MOFの占める領域の面積）の測定とMOF表面の分析を行う。MOF表面を分析することで、MOF上でMOF以外の物質に由来するスペクトルが検出される領域の面積を測定する。MOF以外の物質とは、例えばバインダ等に由来するものである。そして、MOFの占める領域からMOF以外の物質に由来するスペクトルが検出される領域の面積を引く。その差の面積をMOFの表面積で除することで、MOFの表面露出率を算出することができる。

[0048] (複合シートの単位体積当たりガス吸着量)

同様に、本実施形態に係る複合シートでは、バインダの付着によってMOFの表面が被覆されていない。そのため、MOFの表面露出率が高い。加えて、本実施形態に係る複合シートでは、上記の「ステップS03: 第2原料

溶液含浸」の項目において比較構成例との比較によって説明したとおり、M O F の未反応物が少ない。そのため、ガス吸着性能が阻害されにくい。これにより、本実施形態に係る複合シートでは、シート基材に担持されたM O F が本来のガス吸着性能を有効に発揮することができる。また、複合シートの中心部の繊維にもM O F を固定化でき、且つ通気度も高いものとなっている。このため、本実施形態に係る複合シートでは、複合シートの単位体積当たりのガス吸着量を高くすることができる。

具体的に、本実施形態に係る複合シートでは、例えば二酸化炭素を選択的に吸着するM O F として、E L M - 1 1 を用いる場合、複合シートの単位体積当たりガス吸着量が、好ましくは $2\text{ mL} / \text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $3\text{ mL} / \text{cm}^3$ 以上、更に好ましくは $5\text{ mL} / \text{cm}^3$ 以上である。

また、例えば、二酸化炭素を吸着するM O F としてZ I F - 8を用いた場合、複合シートの単位体積当たりガス吸着量が、好ましくは $0.5\text{ mL} / \text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $0.7\text{ mL} / \text{cm}^3$ 以上、更に好ましくは $1.0\text{ mL} / \text{cm}^3$ 以上である。

[0049] 複合シートの単位体積当たりガス吸着量は、複合シートについて測定されたガス吸着量を、測定した複合シートの体積で除することで得られる。ガス吸着量の測定には、マイクロトラックベル製の高精度ガス吸着量測定装置「B E L S O R P - m i n i l i」を用いる。

[0050] (M O F の脱落率)

本実施形態に係る複合シートでは、繊維の表面にM O F を固定するための接着成分としてバインダに主に頼らずに、繊維の表面に対してM O F を強固に固定することができる。

本実施形態に係る複合シートでは、複合シートを手で掴んで上下に振り動かす振とう評価によるM O F の脱落率が、好ましくは0質量%以上20質量%以下、より好ましくは18質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より一層好ましくは9質量%以下である。

これにより、本実施形態に係る複合シートでは、運搬時や使用時において

シート基材に担持されたM O F の量が維持されやすいため、ガス吸着性能の低下が生じにくい。また、本実施形態に係る複合シートでは、使用時において脱落したM O F が異物として設備に混入することを防止することができる。

M O F の脱落率は、振とう評価で脱落したM O F の質量を、振とう評価前に複合シートに含まれていたM O F の質量で除することで得られる。

[0051] (複合シートの最大曲げ応力)

本実施形態に係る複合シートでは、繊維の表面にM O F を固定するための接着成分としてバインダに主に頼らない構成により、高い柔軟性が得られやすい。これにより、本実施形態に係る複合シートは、高い加工性が得られるとともに、ロール状に巻き取った形態での保管及び運搬が可能となる。

本実施形態に係る複合シートでは、最大曲げ応力が好ましくは0 M P a 以上5 M P a 以下、より好ましくは3 M P a 以下、更に好ましくは1 M P a 以下、より一層好ましくは0. 1 M P a 以下である。

[0052] 複合シートにおける最大曲げ応力は、測定装置（株式会社島津製作所製、万能試験機A G－X p l u s）を用いて、J I S K 7 0 1 7 の3点曲げ試験に準じて測定することができる。このとき、測定試料とする複合シートは、縦1 0 0 m m ×横1 0 0 m m の寸法のサンプルとして切り出して測定するものとする。

3点曲げ評価は支点間距離4 0 m m とした治具に前記サンプルを静置し、支点間の中央部を1 0 m m / m i n の速度で押し込み、押し込み量と曲げ荷重を測定する。そして、本評価から得られた曲げ応力の最大値を最大曲げ応力とする。

なお、曲げ応力は、3点曲げ試験時にサンプルに付与されるモーメント（荷重と距離との積）をサンプルの断面係数で除して算出される物性値であり、以下の式で算出される。

$$\text{曲げ応力 (M P a)} = 3 \times \text{曲げ荷重 (N)} \times \text{支点間距離 (m)} / 2 / \text{サンプル厚み (m)} / (\text{サンプル幅 (m)}^2) / 10^6$$

測定対象となる複合シートの寸法により前記サンプルを切り出すことができない場合、任意の寸法を有するサンプルを切り出して測定してもよい。

[0053] (複合シートのガーレー通気度)

本実施形態に係る複合シートでは、複合シートの厚み方向の中央部に担持されたMOFにもガスが供給されやすいように、低い圧力損失でガスが通過可能に構成されていることが好ましい。具体的に、本実施形態に係る複合シートでは、ガーレー通気度が、好ましくは0秒/100mL以上10秒/100mL以下、より好ましくは5秒/100mL以下、更に好ましくは0.5秒/100mL以下である。複合シートのガーレー通気度は、JIS P 8117:2009に準拠し、ガーレー式の通気度試験機を用いて求めることができる。

[0054] (シート基材を構成する繊維の種類の特定)

複合シートにおけるシート基材を構成する繊維の種類は、TOF-SIMS、IR、NMR、EDX、示差走査熱量測定(DSC:Differential Scanning Calorimetry)などを用いて特定することができる。具体的には、複合シートにおけるシート基材を構成する繊維について、TOF-SIMS、IR、NMR、EDXなどを用いて構造式を特定し、DSCによって融点を測定することで、繊維の種類を特定することができる。

[0055] [その他の実施形態]

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上述の実施形態にのみ限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。

[0056] 例えば、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、シート基材への第1原料溶液及び第2原料溶液の浸透速度の観点から、ステップS01で用意する第1原料溶液及び第2原料溶液に用いる溶媒として、一方に水を含み、他方に有機溶媒を含むことが好ましいが、別の観点からこれとは異なる構成を採用してもよい。例えば、本実施形態に係る複合シートの製造方法では、ステップS01で用意する第1原料溶液及び第2原料溶液に用いる溶媒のい

ずれもが水又は有機溶媒を含んでいてもよい。

[0057] 本実施形態に係る複合シートは、バインダを含まないことが好ましいが、シート基材に対してMOFを更に強固に固定する必要がある場合などに、少量のバインダを含んでいてもよい。但し、本実施形態に係る複合シートでは、MOFの高いガス吸着性能の確保や、高い柔軟性の確保などの観点から、MOFとバインダとの合計質量に対するバインダの質量の比率を0質量%以上5質量%以下に留めることが好ましい。

また、本実施形態に係る複合シートでは、複合シート全体の質量に対するバインダの含有量が、0質量%以上10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。

[0058] [実施例及び比較例]

(実施例1～10)

本発明の実施例として、上記の製造方法を用いて複合シートのサンプルを作製した。

実施例1～6、8～10では、シート基材として親水性繊維及び疎水性繊維を表1に示す質量比率で含むエアレイド不織布を用いた。親水性の有機繊維として、セルロース繊維である針葉樹化学パルプ(NBK P)を用いた。また、疎水性の有機繊維として、芯部分が融点260℃のポリエチレンテレフタレート(PET)で構成され、鞘部分が融点130℃のポリエチレン(PE)で構成された芯鞘繊維を用いた。

実施例7では、シート基材として再生セルロース繊維で構成された不織布(旭化成株式会社製、商品名「ベンリーゼ」、坪量40g/m²)を用いた。

実施例1～7ではいずれも、MOFとして、二酸化炭素を選択的に吸着可能に構成されたELM-11を用いた。実施例8～10ではいずれも、MOFとして、二酸化炭素を吸着可能に構成されたZIF-8を用いた。

表1には、実施例1～10についてそれぞれ、複合シートの厚み、シート基材の坪量、ステップS01で用意した第1原料溶液及び第2原料溶液の濃度、ステップS02～S04の回数、ステップS02における第1原料溶液

の塗布量、ステップS 0 3における第2原料溶液の塗布量、ステップS 0 5における熱処理温度、及び平均繊維間距離が示されている。

[0059] 各実施例1～10におけるステップS 0 1～S 0 5の具体的な構成は以下のとおりである。

実施例1～7におけるステップS 0 1では、 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 水溶液を表1に示す濃度になるよう脱イオン水で希釈して第1原料溶液を用意した。また、b p yを表1に示す濃度になるようエタノールで溶解して第2原料溶液を用意した。

実施例8～10におけるステップS 0 1では、2メチルイミダゾール水溶液を3.46mol/Lになるよう脱イオン水で希釈して第1原料溶液を用意した。また、硝酸亜鉛水溶液を0.77mol/Lになるよう脱イオン水で溶解して第2原料溶液を用意した。

実施例1～10におけるステップS 0 2では、100×100mmのシート基材に第1原料溶液を表1に示す塗布量になるようにスポイトで14g塗布した。いずれの実施例でも、シート基材に第1原料溶液を含浸させる時間は2分程度とし、シート基材に第1原料溶液を十分に浸透させることができた。

実施例1～10におけるステップS 0 3では、ステップS 0 2で第1原料溶液を塗布したシート基材に、シート基材が乾燥する前に、第2原料溶液を表1に示す塗布量になるようにスポイトで塗布した。いずれの実施例でも、シート基材に第2原料溶液を含浸させる時間は2分程度とし、シート基材に第2原料溶液を十分に浸透させることができた。

実施例1～10におけるステップS 0 4では、ステップS 0 3で第2原料溶液を塗布したシート基材を一晩ドラフトで乾燥させた。

ステップS 0 2～S 0 4を表1に記載の回数繰り返した。

ステップS 0 5として、ステップS 0 2～S 0 4を表1に記載の回数繰り返し終えたシートを、乾燥炉に表1に記載の熱処理温度で2時間静置した。

全ての実施例において、シート中の繊維はその形態を維持していた。また

、MOFは繊維の表面に直接担持され、繊維の表面にMOFの層が形成されていた。

[0060] 実施例1～10に係る複合シートのサンプルについて、上記の分析方法を用いて、MOFの含有比率、表面被覆率、周方向被覆率、表面露出率、MOFの層の厚み、繊維径、及び単位体積当たりのガス吸着量を求めた。表面被覆率及び周方向被覆率は、複合シートの厚み方向の中央部を構成する繊維において求めた。MOFの層の厚み及び繊維径は、MOFが層状に担持された繊維において求めた。より詳細に、MOFの含有比率、単位体積当たりのガス吸着量、単位重量当たりのガス吸着量、及びMOFの単位重量当たりのガス吸着量は、以下のとおりに求めた。

[0061] ・MOFの含有比率

得られた複合シートの質量とMOFを担持前の基材シートの単体の質量から、以下の式で算出した。

MOFの含有比率(%) = $100 \times (\text{複合シートの質量} - \text{基材シートの単体の質量}) / \text{サンプルの質量}$

[0062] ・単位体積当たりのガス吸着量

複合シートのサンプルを任意の大きさにカットした。ガス吸着量の評価にはBELSORP-mini II（マイクロトラックベル製）を用いた。前処理として、100℃で12時間、真空脱気処理を行った後、二酸化炭素の吸着等温線を計測した。本結果より得られた吸着量を二酸化炭素の吸着量として、測定した複合シートのサンプルの体積で除することで単位体積当たりのガス吸着量を算出した。

[0063] ・単位重量当たりのガス吸着量

複合シートのサンプルを任意の大きさにカットした。ガス吸着量の評価にはBELSORP-mini II（マイクロトラックベル製）を用いた。前処理として、100℃で12時間、真空脱気処理を行った後、二酸化炭素の吸着等温線を計測した。本結果より得られた吸着量を二酸化炭素の吸着量とした。これを、測定した複合シートのサンプルの重量で除することで単位体

積当たりのガス吸着量を算出した。

[0064] ・MOFの単位重量当たりのガス吸着量

単位重量当たりのガス吸着量と同様にして得られた二酸化炭素の吸着量を、測定した複合シートに含まれるMOFの質量で除することで、単位体積当たりのガス吸着量を算出した。

[0065] 表2には、実施例1～10に係る複合シートのサンプルについての分析結果が示されている。いずれのサンプルでも、表面被覆率が60%以上であり、周方向被覆率が80%以上であった。この結果として、いずれも80質量%以上の高いMOFの含有比率が得られた。また、いずれもMOFの表面露出率が100%であった。そしていずれも、複合シートの単位体積当たりのガス吸着量、単位重量当たりのガス吸着量、MOFの単位重量当たりのガス吸着量が高い値を示した。よって、シート基材で担持することによるMOFのガス吸着性能の低下は抑制されていると推測された。

[0066] 次に、実施例1～10に係る複合シートのサンプルについて、MOFの脱落率、最大曲げ応力、MOFの均一性、加工性、及びガーレー通気度についての評価を行った。加工性については、充填性評価及びMOF保持性評価を行った。より詳細に、MOFの均一性、及び加工性は、以下のとおりの評価を行った。

[0067] ・MOFの均一性

複合シートのサンプルを厚み方向に沿ってカットして断面の観察表面を作成した。その後、SEMによる微細組織写真と、EDXによる元素マッピング画像を生成した。その際、複合シートのサンプルの厚み方向を3分割したそれぞれの領域が、観察・分析領域に収まるようにした。得られた元素マッピング画像よりMOFの主成分である金属の含有量を定量し、3分割された領域におけるMOFの主成分である金属の含有量の平均値、並びにその均一性の評価値を以下の式で算出した。

均一性の評価値(%) = $100 \times (\text{MOFの主成分である金属の含有量の最大値} - \text{MOFの主成分である金属の含有量の最小値}) / 3$ 分割された

領域におけるMOFの主成分である金属の含有量の平均値

上記で得られた均一性の評価値の一の位を四捨五入した数値をMOFの均一性の評価結果とした。つまり、各複合シートのサンプルでは、評価結果の数値が小さいほどMOFの均一性が高く、評価結果の数値が大きいほどMOFの均一性が低いことがわかる。

[0068] ・加工性

加工性の評価としては充填性評価とMOF保持性評価を行った。

(1) 充填性評価

複合シートを幅5cm、長さ10cmにカットし、カットしたサンプルを、直径1.5mmの円筒に、円周の外周に沿うように巻き付けた。

得られた巻回体の積層状態を確認し、積層した複合シートのサンプルの隙間の状態を確認した。各複合シートのサンプルについて、この隙間の最大値を充填性の評価結果とした。つまり、各複合シートのサンプルでは、評価結果の値が小さいほど、充填性の高い巻回体を得られることがわかる。

(2) MOF保持性評価

充填性評価試験前後で複合シートの質量を測定し、MOFの保持率を以下の式で計算した。

MOFの保持率(%) = $100 \times (\text{充填性評価試験後の複合シートの質量} / \text{充填性評価試験前の複合シートの質量})$

このMOFの保持率をMOF保持性評価の評価結果とした。つまり、各複合シートのサンプルでは、評価結果の値が大きいほど、巻回体に加工する際にMOFが繊維の表面に担持された状態が良好に保持されることがわかる。

[0069] 表2に示すように、実施例1～10に係る複合シートのサンプルではいずれも、MOFの脱落率が20質量%以下と小さく、最大曲げ応力が3.3MPa以下と小さかった。この結果、いずれも加工性について、充填性評価において隙間が2mm未満に留まり、MOF保持性評価において94以上となり、良好な評価結果が得られた。また、いずれもMOFの均一性の数値が30%以下に留まり、シート基材の全体にわたってMOFが高い均一性で分散

していることがわかった。加えて、いずれもガーレー通気度が0.2秒/100mL以下と小さく、高い通気性が得られていることがわかった。各サンプルにおける高い通気度は、単位体積当たりのガス吸着量の増大に寄与しているものと考えられる。

[0070] 実施例1～7のいずれでも、同様にMOFとしてELM-11を用いた下記の比較例1～3よりも、単位体積当たりのガス吸着量、単位重量当たりのガス吸着量、及びMOFの単位重量当たりのガス吸着量がいずれも多かった。また、実施例1～7のいずれでも、下記の比較例1～3よりも最大曲げ応力が小さく、加工性についての充填性評価において隙間が小さくなった。これは、バインダが存在しないために、柔軟性が担保されたものと考えられる。更に、実施例1～7のいずれでも、下記の比較例1～3と比べ、MOFの均一性の数値が小さく、MOFが均一に分散していることがわかった。これは、MOFの粒子をシート基材上で形成することにより、MOFがシート基材の全体に均一に配されたためであると考えられる。

[0071] 実施例1～7のいずれでも、同様にMOFとしてELM-11を用いた下記の比較例4よりも、MOFの均一性が高く、かつ、単位体積当たりのガス吸着量、単位重量当たりのガス吸着量、及びMOFの単位重量当たりのガス吸着量がいずれも多かった。比較例4との比較において各実施例1～7に係るサンプルにおけるMOFの均一性とガス吸着性の評価結果について、以下のように考察することができる。つまり、第1原料溶液又は第2原料溶液を含浸させた後に乾燥させていないために、乾燥の際に各原料溶液の固形分が基材シート表面に移行しなかったと考えられる。加えて、第1原料溶液又は第2原料溶液における乾燥による溶質の固形物化によって金属イオン化を妨げられることなく、MOFが形成される反応が順調に進行したと考えられる。

[0072] 実施例1～7のいずれでも、同様にMOFとしてELM-11を用いた下記の比較例5よりも、単位体積当たりのガス吸着量、単位重量当たりのガス吸着量、及びMOFの単位重量当たりのガス吸着量がいずれも多かった。

これは、MOFが、樹脂に被覆されることなく、本来のガス吸着機能を発揮できたためであると考えられる。更に、実施例1～7のいずれでも、下記の比較例5よりも最大曲げ応力が小さく、充填性評価において隙間が小さく、ガーレー通気度が小さかった。これらは、樹脂の溶融による悪影響を受けなかったこと起因するものと考えられる。

[0073] 実施例8～10ではいずれでも、同様にMOFとしてZIF-8を用いた下記の比較例6よりも、単位体積当たりのガス吸着量、及び単位重量当たりのガス吸着量がいずれも多かった。これは、実施例8～10ではいずれも、MOFの含有比率が80%以上であるため、各サンプルにおいてより良好なガスの吸着性能が得られたものと考えられる。

[0074] [表1]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MOF種類		ELM	ELM	ELM	ELM	ELM	ELM	ELM	ZIF-8	ZIF-8	ZIF-8
繊維	親水性繊維 (質量%)	30	30	30	30	70	30	100	100	30	70
	疎水性繊維 (質量%)	70	70	70	70	30	70	0	0	70	30
複合シートの厚み (mm)		1.5	1.5	3.0	1.5	1.0	1.5	0.4	0.4	1.1	1.1
シート基材の坪量 (g/m ²)		40	40	80	40	40	40	40	40	30	40
第1原料溶液濃度 (mol/L)		0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.375	3.46	3.46	3.46
第2原料溶液濃度 (mol/L)		1	1	1	1	1	1	3	0.77	0.77	0.77
ステップS02～S04 (回)		3	5	5	2	5	5	3	3	3	3
第1原料溶液塗布量 (mL)		14	13.6	26.9	13.5	9.9	13.9	3.9	3.2	6.8	5
第2原料溶液塗布量 (mL)		2.4	2.4	5	2.4	1.8	2.7	0.93	1.2	2.6	1.9
熱処理温度 (°C)		140	140	140	140	140	110	60	65	65	65
平均繊維間距離 (μm)		160	160	160	160	160	160	5	5	160	160

[0075]

[表2]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MOF含有比率 (質量%)		86	90	88	81	82	90	86	85	93	90
表面被覆率 (%)		80	90	90	65	75	90	100	100	80	100
周方向被覆率 (%)		100	100	100	90	100	100	100	100	100	100
MOF表面露出率 (%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
繊維	MOF層の厚み (μm)	10	15	14	8	8	15	6	6	5	8
	繊維径 (μm)	23	23	23	23	23	23	6	6	23	23
ガス吸着量 (mL/cm^3)		6.2	9.7	9.4	1.5	3.9	7.1	19.3	1.6	1.4	1.3
ガス吸着量 ($\text{mL}/\text{g-sample}$)		31.1	34.7	38.4	12.9	17.6	25.4	27.0	2.56	3.52	4.49
ガス吸着量 ($\text{mL}/\text{g-MOF}$)		36.2	38.5	43.6	15.9	21.4	28.2	31.4	3.02	3.75	5.22
MOF脱落率 (%)		4	10	17	4	18	18	2	0	0	1
最大曲げ応力 (MPa)		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	2.3	3.3	0.3	0.49
MOF均一性 (%)		20	10	10	30	20	10	20	30	20	20
加工性	充填性評価 (mm)	2未満	2未満	2未満	2未満	2未満	2未満	2未満	2未満	2未満	2未満
	MOF保持性評価 (%)	98	97	95	98	94	94	97	99	100	100
ガーレー通気度 (秒/100mL)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1

[0076] (比較例1～6)

次に、比較例1～6に係る複合シートのサンプルを表3に示す条件で作製した。また、各サンプルについて、実施例1～10と同様の分析及び評価を行った。表4には、各サンプルについての分析結果及び評価結果が示されている。以下、比較例1～6について詳細に説明する。比較例1～5では、実施例1～7と同様に、MOFとしてELM-11を用いた。比較例8では、実施例8～10と同様に、MOFとしてZIF-8を用いた。

[0077] ・比較例 1 ～ 3

比較例 1 ～ 3 では、シート基材として実施例 1 と同様の不織布を用いた。

比較例 1, 2 では、上記実施形態に係るステップ S 0 2 ～ S 0 4 の代わりに、シート基材にバインダ溶液（水溶性バインダ：ポリビニルアルコール（PVA）、固形分 20%）を含浸させた。その後、予め生成された MOF の粒子（平均粒径 5 μ m）をシート基材の両面に、表 4 に示す MOF の含有比率になるように、散布した。そして、室温でプレスした後、100℃、2 時間の熱処理を実施した。

比較例 3 では、上記実施形態に係るステップ S 0 2 ～ S 0 4 の代わりに、予め生成された MOF の塗料をシート基材の両面に塗工した後、100℃、2 時間の熱処理を実施した。比較例 3 で用いた MOF の塗料の構成は以下のとおりである。

MOF の平均粒径：5 μ m

バインダ：水溶性 PVA

MOF / バインダ比率：1 / 1

溶媒：脱イオン水

固形分 / 20%

比較例 1 ～ 3 ではいずれも、複合シート中の繊維はその形態を維持していた。

[0078] 比較例 1 ～ 3 に係る複合シートのサンプルではいずれも、MOF は繊維の表面に直接担持されていなかった。いずれのサンプルも芯鞘繊維の鞘部の溶解又はバインダの接触により、MOF の表面が部分的に被覆されていた。

[0079] ・比較例 4

比較例 4 では、シート基材としてバインダを用いてガラス繊維をシート状に固定した多孔質基板を用いた。また、上記の比較構成例に係る複合シートの製造プロセスと同様に、ステップ S 0 2 において第 1 原料溶液を含浸させたシート基材を乾燥させた後にステップ S 0 3 においてシート基材に第 2 原料溶液を含浸させた。ステップ S 0 2, S 0 3 の間におけるシート基材を乾

乾燥させるステップを含めてステップS02～S04の回数を3回とした。比較例4では、複合シート中の繊維はその形態を維持していた。

[0080] ・比較例5

比較例5では、シート基材としてPE繊維で構成された不織布を用いた。上記実施形態に係るステップS02～S04の代わりに、予め生成されたMOFの粒子（平均粒径5 μ m）をシート基材の両面に散布した。

得られたサンプルは熱処理により融点の低いPEのみで構成されたPE繊維が溶解して繊維としての形態を維持しておらず、ポリエチレン樹脂でMOFが被覆されたシートとなっていた。

[0081] ・比較例6

比較例6に係るサンプルは、MOFの含有比率が80質量%未満である点で上記実施形態とは異なる。

[0082] [表3]

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
MOF種類		ELM	ELM	ELM	ELM	ELM	ZIF-8
繊維	親水性繊維 (質量%)	30	30	30	0	0	70
	疎水性繊維 (質量%)	70	70	70	100	100	30
複合シートの厚み (mm)		1.5	3.0	1.5	0.4	1.4	1.1
シート基材の坪量 (g/m ²)		40	40	40	30	40	40
第1原料溶液濃度 (mol/L)		-	-	-	0.125	-	3.46
第2原料溶液濃度 (mol/L)		-	-	-	1	-	0.77
ステップS02～S04 (回)		-	-	-	3	-	1
第1原料溶液塗布量 (mL)		-	-	-	1	-	4.2
第2原料溶液塗布量 (mL)		-	-	-	0.8	-	1.7
熱処理温度 (°C)		100	100	100	140	140	65
平均繊維間距離 (μ m)		160	160	160	50	120	160

[0083] [表4]

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
MOF含有比率 (質量%)		90	72	48	77	90	69
表面被覆率 (%)		30	20	50	60	-	100
周方向被覆率 (%)		30	20	20	50	-	100
MOF表面露出率 (%)		30	20	0	100	-	100
繊維	MOF層の厚み (μm)	5	3	3	5	-	5
	繊維径 (μm)	23	23	23	20	25	23
ガス吸着量 (mL/cm^3)		0.2	0.1	0.1	1.8	0.3	0.3
ガス吸着量 ($\text{mL}/\text{g-sample}$)		0.6	1.0	1.1	5.3	1.1	2.3
ガス吸着量 ($\text{mL}/\text{g-MOF}$)		0.7	1.5	2.3	6.9	1.2	3.3
MOF脱落率 (%)		44	20	0	2	16	0
最大曲げ応力 (MPa)		1.80	1.80	0.60	0.04	10	0.03
MOF均一性 (%)		70	80	70	50	-	10
加工性	充填性評価 (mm)	5以上	5以上	5以上	2未満	5以上	2未満
	MOF保持性評価 (%)	90	92	100	99	95	100
ガーレー通気度 (秒/100mL)		0.3	0.3	0.3	0.1	15	0.1

請求の範囲

- [請求項1] 繊維で構成されたシート基材中に金属有機構造体が分散された複合シートであって、
- 前記金属有機構造体が前記繊維の表面に担持され、
- 前記複合シート全体の質量に対する前記金属有機構造体の質量の比率が80質量%以上であり、
- 前記複合シートの厚み方向の中央部を構成する前記繊維における前記金属有機構造体による表面被覆率が60%以上100%以下であり、
- 前記金属有機構造体の表面露出率が50%以上である複合シート。
- [請求項2] 前記繊維の少なくとも一部において長手方向と直交する断面における前記金属有機構造体による周方向被覆率が80%以上100%以下、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である請求項1に記載の複合シート。
- [請求項3] 振とう評価による前記金属有機構造体の脱落率が0質量%以上20質量%以下、好ましくは18質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは9質量%以下である請求項1又は2に記載の複合シート。
- [請求項4] 最大曲げ応力が0MPa以上5MPa以下、好ましくは3MPa以下、より好ましくは1MPa以下、更に好ましくは0.1MPa以下である請求項1から3のいずれか1項に記載の複合シート。
- [請求項5] 前記繊維が有機繊維を含む請求項1から4のいずれか1項に記載の複合シート。
- [請求項6] 前記繊維が親水性繊維及び疎水性繊維を含む請求項1から5のいずれか1項に記載の複合シート。
- [請求項7] 前記親水性繊維がセルロース繊維を含み、前記疎水性繊維が合成繊維

維を含む

請求項 6 に記載の複合シート。

[請求項8] 前記金属有機構造体の表面露出率が 50%以上 100%以下、好ましくは 70%以上、より好ましくは 90%以上である

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

[請求項9] 前記金属有機構造体との合計質量に対して、0質量%以上 10質量%以下、好ましくは 5質量%以下、より好ましくは 1質量%以下のバインダを含む

請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

[請求項10] 前記複合シート全体の質量に対して、0質量%以上 10質量%以下、好ましくは 5質量%以下、より好ましくは 1質量%以下のバインダを含む

請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

[請求項11] 前記複合シートがバインダを含まない

請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

[請求項12] 前記金属有機構造体が前記繊維の表面に直接担持されている

請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

[請求項13] 前記繊維の表面に前記金属有機構造体の層が形成されている

請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

[請求項14] 前記複合シートの厚み方向の中央部を構成する前記繊維における前記金属有機構造体による表面被覆率が 70%以上であり、好ましくは 80%以上である

請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

[請求項15] 前記金属有機構造体は、二酸化炭素を選択的に吸着可能に構成されている

請求項 1 から 14 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

[請求項16] 前記複合シートの厚みが 0.2 mm 以上 10 mm 以下、好ましくは 0.5 mm 以上 5 mm 以下、より好ましくは 1 mm 以上である

請求項 1 から 15 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

- [請求項17] 前記複合シートのガーレー通気度が 0 秒／100 mL 以上 10 秒／100 mL 以下、好ましくは 5 秒／100 mL 以下、より好ましくは 0.5 秒／100 mL 以下である

請求項 1 から 16 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

- [請求項18] 前記シート基材が不織布である

請求項 1 から 17 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

- [請求項19] 前記金属有機構造体の含有比率が、前記複合シート全体の質量に対して、80 質量％以上 99 質量％以下、好ましくは 85 質量％以上である

請求項 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

- [請求項20] 前記繊維の繊維としての形態が維持されている

請求項 1 から 19 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

- [請求項21] 前記複合シートにおける前記シート基材の繊維間距離は 1 μ m 以上 1000 μ m 以下、好ましくは 10 μ m 以上 500 μ m 以下、より好ましくは 50 μ m 以上 400 μ m 以下、更に好ましくは 100 μ m 以上 300 μ m 以下である

請求項 1 から 20 のいずれか 1 項に記載の複合シート。

- [請求項22] 繊維で構成されたシート基材中に金属有機構造体が担持された複合シートの製造方法であって、

前記金属有機構造体の原料となる金属イオン及び有機配位子のうち、一方を含む第 1 原料溶液と、他方を含む第 2 原料溶液と、を用意し、

前記第 1 原料溶液を前記シート基材に含浸させ、

前記シート基材に含浸させた前記第 1 原料溶液が乾燥しないうちに前記第 2 原料溶液を前記シート基材に含浸させ、

前記第 2 原料溶液を含浸させた前記シート基材を乾燥させ、

前記第 2 原料溶液を含浸させた前記シート基材に熱処理を加え、

前記熱処理の後において前記複合シート全体の質量に対する前記金属有機構造体の質量の比率が80質量%以上となるように、前記熱処理の前における、

前記第1原料溶液を前記シート基材に含浸させ、

前記シート基材に含浸させた前記第1原料溶液が乾燥しないうちに前記第2原料溶液を前記シート基材に含浸させ、

前記第2原料溶液を含浸させた前記シート基材を乾燥させる工程を繰り返す

複合シートの製造方法。

[請求項23] 前記第1原料溶液及び前記第2原料溶液のうち、一方が30質量%以上99質量%以下の水を含み、他方が30質量%以上99質量%以下の有機溶媒を含む

請求項22に記載の複合シートの製造方法。

[請求項24] 前記繊維が有機繊維を含む

請求項22又は23に記載の複合シートの製造方法。

[請求項25] 前記繊維が親水性繊維及び疎水性繊維を含む

請求項22から24のいずれか1項に記載の複合シートの製造方法。

[請求項26] 前記第1原料溶液が前記金属イオンを含み、前記第2原料溶液が前記有機配位子を含む

請求項22から25のいずれか1項に記載の複合シートの製造方法。

[請求項27] 前記第1原料溶液の溶媒が水を含み、前記第2原料溶液の溶媒が有機溶媒を含む

請求項26に記載の複合シートの製造方法。

[請求項28] 前記熱処理の前における、

前記第1原料溶液を前記シート基材に含浸させ、

前記シート基材に含浸させた前記第1原料溶液が乾燥しないうち

に前記第2原料溶液を前記シート基材に含浸させ、

前記第2原料溶液を含浸させた前記シート基材を乾燥させる

工程の合計回数が2回以上20回以下、好ましくは2回以上15回以下、より好ましくは3回以上10回以下である

請求項22から27のいずれか1項に記載の複合シートの製造方法

。

[請求項29]

前記熱処理によって前記金属有機構造体を脱水和する

請求項22から28のいずれか1項に記載の複合シートの製造方法

。

[請求項30]

前記繊維が芯鞘繊維を含み、

前記芯鞘繊維では、芯部分の融点が前記熱処理の温度よりも高く、鞘部分の融点が前記乾燥の温度よりも高く、かつ前記熱処理の温度よりも低い

請求項22から29のいずれか1項に記載の複合シートの製造方法

。

[請求項31]

前記第1原料溶液を前記シート基材に含浸させる時間が0.1分以上30分以下である

請求項22から30のいずれか1項に記載の複合シートの製造方法

。

[請求項32]

前記第2原料溶液を前記シート基材に含浸させる時間が0.1分以上30分以下である

請求項22から31のいずれか1項に記載の複合シートの製造方法

。

[請求項33]

スポットによる滴下、霧吹き、スプレーコート、ダイコート及びカーテンコートから選ばれる1又は2以上によって、前記第1原料溶液及び前記第2原料溶液の少なくとも一方を前記シート基材に含浸させる

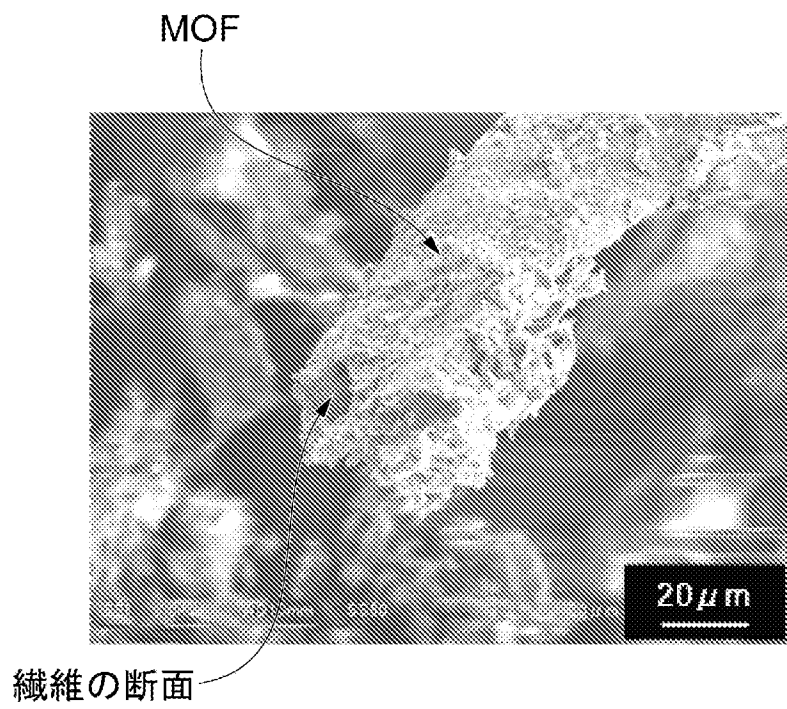
請求項22から32のいずれか1項に記載の複合シートの製造方法

。

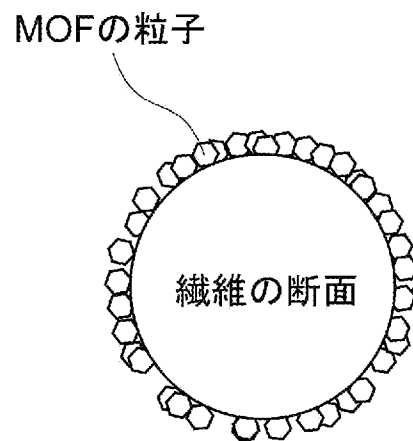
[請求項34] 第1原料溶液における金属イオンの濃度及び第2原料溶液における有機配位子の濃度がいずれも0.05mol/L以上10mol/L以下である

請求項26又は27に記載の複合シートの製造方法。

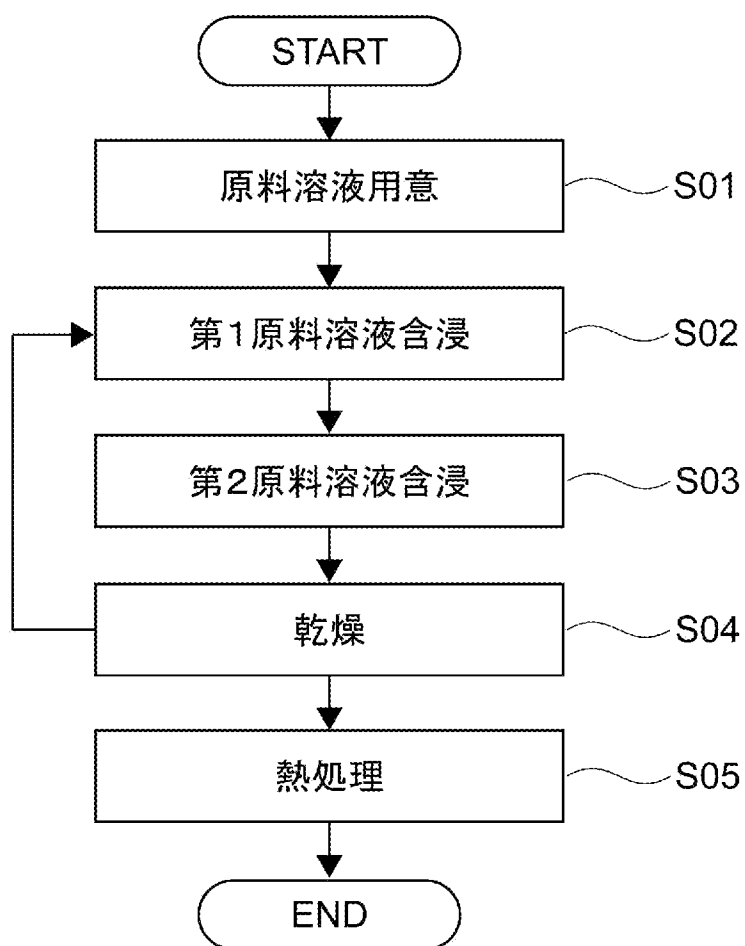
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/022786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**D06M 13/50**(2006.01)i; **B01J 20/22**(2006.01)i; **D04H 1/541**(2012.01)i; **D06M 23/00**(2006.01)i

FI: D06M13/50; B01J20/22 A; D04H1/541; D06M23/00

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)

D06M13/50; B01J20/22; D04H1/541; D06M23/00

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2023-044403 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 30 March 2023 (2023-03-30) examples 19, 20	1-34
A	WO 2021/153626 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 05 August 2021 (2021-08-05) examples	1-34
A	JP 2019-018175 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 07 February 2019 (2019-02-07) example 5	1-34
A	US 2021/0189620 A1 (UNIV NORTH CAROLINA STATE) 24 June 2021 (2021-06-24) claims, paragraphs [0006]-[0008], [0011]-[0019], [0031]-[0051], examples	1-34
A	JP 2005-034693 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 10 February 2005 (2005-02-10) entire text	1-34
A	JP 8-503272 A (HOECHST CELANESE CORPORATION) 09 April 1996 (1996-04-09) entire text, all drawings	1-34



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

09 September 2024

Date of mailing of the international search report

17 September 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/0141685 A1 (GAAB, M.) 07 June 2012 (2012-06-07) abstract, claims, examples	1-34
A	CN 112002938 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 27 November 2020 (2020-11-27) claims, examples	1-34
A	JP 2016-193957 A (TOSOH CORP.) 17 November 2016 (2016-11-17) claim 5	1-34
A	JP 5150617 B2 (BASF SE) 20 February 2013 (2013-02-20) claim 1	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/022786

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2023-044403	A	30 March 2023	WO	2023/042772	A1	
				CN	117980065	A	
WO	2021/153626	A1	05 August 2021	CN	115087499	A	
				KR	10-2022-0128343	A	
JP	2019-018175	A	07 February 2019	(Family: none)			
US	2021/0189620	A1	24 June 2021	(Family: none)			
JP	2005-034693	A	10 February 2005	(Family: none)			
JP	8-503272	A	09 April 1996	US	5486410	A	
				WO	1994/011556	A1	
US	2012/0141685	A1	07 June 2012	(Family: none)			
CN	112002938	A	27 November 2020	(Family: none)			
JP	2016-193957	A	17 November 2016	(Family: none)			
JP	5150617	B2	20 February 2013	US	2009/0092818	A1	
				WO	2007/118841	A2	
				EP	2010315	A2	
				KR	10-2008-0112382	A	
				CN	101448568	A	
				MX	2008012765	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

D06M 13/50(2006.01)i; B01J 20/22(2006.01)i; D04H 1/541(2012.01)i; D06M 23/00(2006.01)i

FI: D06M13/50; B01J20/22 A; D04H1/541; D06M23/00

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））

D06M13/50; B01J20/22; D04H1/541; D06M23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

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
A	JP 2023-044403 A（ダイキン工業株式会社）30.03.2023（2023 - 03 - 30） 実施例19, 20	1-34
A	WO 2021/153626 A1（東洋紡株式会社）05.08.2021（2021 - 08 - 05） 実施例	1-34
A	JP 2019-018175 A（住友ベークライト株式会社）07.02.2019（2019 - 02 - 07） 実施例 5	1-34
A	US 2021/0189620 A1（NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY）24.06.2021（2021 - 06 - 24） 特許請求の範囲, [0006]-[0008], [0011]-[0019], [0031]-[0051], 実施例	1-34
A	JP 2005-034693 A（東レ株式会社）10.02.2005（2005 - 02 - 10） 全文	1-34
A	JP 8-503272 A（ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション）09.04.1996（1996 - 04 - 09） 全文、全図	1-34

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

“I” 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

“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

09.09.2024

国際調査報告の発送日

17.09.2024

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）

川口 裕美子 4S 9829

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2012/0141685 A1 (GAAB MANUELA) 07.06.2012 (2012 - 06 - 07) 要約, 特許請求の範囲, 実施例	1-34
A	CN 112002938 A (NANJING UNIVERSITY) 27.11.2020 (2020 - 11 - 27) 特許請求の範囲, 実施例	1-34
A	JP 2016-193957 A (東ソー株式会社) 17.11.2016 (2016 - 11 - 17) 請求項 5	1-34
A	JP 5150617 B2 (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 20.02.2013 (2013 - 02 - 20) 請求項 1	1-34

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/JP2024/022786

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2023-044403	A	30.03.2023	WO	2023/042772	A1	
				CN	117980065	A	
WO	2021/153626	A1	05.08.2021	CN	115087499	A	
				KR	10-2022-0128343	A	
JP	2019-018175	A	07.02.2019	(ファミリーなし)			
US	2021/0189620	A1	24.06.2021	(ファミリーなし)			
JP	2005-034693	A	10.02.2005	(ファミリーなし)			
JP	8-503272	A	09.04.1996	US	5486410	A	
				WO	1994/011556	A1	
US	2012/0141685	A1	07.06.2012	(ファミリーなし)			
CN	112002938	A	27.11.2020	(ファミリーなし)			
JP	2016-193957	A	17.11.2016	(ファミリーなし)			
JP	5150617	B2	20.02.2013	US	2009/0092818	A1	
				WO	2007/118841	A2	
				EP	2010315	A2	
				KR	10-2008-0112382	A	
				CN	101448568	A	
				MX	2008012765	A	