

(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
2019年5月23日(23.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/097994 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 53/22 (2006.01) *B01D 71/32* (2006.01)
B01D 63/10 (2006.01) *B01D 71/52* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) *B01D 71/64* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *B01D 71/66* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 71/68* (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) *B01D 71/72* (2006.01)
B01D 71/28 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/040089

(22) 国際出願日: 2018年10月29日(29.10.2018)

(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 2017-220269 2017年11月15日(15.11.2017) 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27番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹本 裕徳 (**TAKEMOTO, Hironori**); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内 Osaka (JP).
山本 耕平 (**YAMAMOTO, Kohei**); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98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98号 住友化学株式会社内 Osaka (JP).
廣瀬 修 (**HIROSE**,

Osamu); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (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).

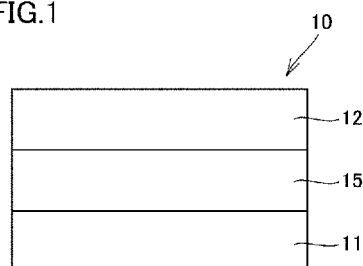
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** ACIDIC GAS SEPARATION MEMBRANE SHEET AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 酸性ガス分離膜シート及びその製造方法

FIG.1



(57) **Abstract:** This acidic gas separation membrane sheet selectively allows permeation of an acidic gas, and comprises a first porous layer, a hydrophilic resin composition layer, and a second porous layer, in this sequence. A second peel strength between the second porous layer and the hydrophilic resin composition layer is less than a first peel strength between the first porous layer and the hydrophilic resin composition layer. The average value of the second peel strength falls within a range of 5-500 N/m.

(57) 要約: 酸性ガス分離膜シートは酸性ガスを選択的に透過し、第1多孔層と、親水性樹脂組成物層と、第2多孔層とをこの順に含む。第2多孔層と親水性樹脂組成物層との間の第2剥離強度は、第1多孔層と親水性樹脂組成物層との間の第1剥離強度よりも小さい。第2剥離強度の平均値は、5 N/m以上500 N/m以下の範囲である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：酸性ガス分離膜シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸性ガス分離膜シート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 水素や尿素等を製造するプラントで合成される合成ガス、天然ガス、排ガス等から二酸化炭素等の酸性ガスを分離するプロセスとして、省エネルギー化を実現することができることから、酸性ガス膜分離プロセスが近年注目されている。

[0003] 酸性ガス膜分離プロセスでは、ゲル層を有する酸性ガス分離膜シートを用いることが知られており、例えば、特開2009-195900号公報（特許文献1）には、ゲル層を担持した親水性多孔膜を、2枚の疎水性多孔膜で挟持したガス分離膜シートが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-195900号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、優れた分離性能を有する酸性ガス分離膜シート及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下に示す酸性ガス分離膜シート及びその製造方法等を提供する。

〔1〕 酸性ガスを選択的に透過する酸性ガス分離膜シートであって、第1多孔層と、親水性樹脂組成物層と、第2多孔層とをこの順に含み、前記第2多孔層と前記親水性樹脂組成物層との間の第2剥離強度は、前記第1多孔層と前記親水性樹脂組成物層との間の第1剥離強度よりも小さく、

前記第2剥離強度の平均値は、5 N/m以上500 N/m以下の範囲である、酸性ガス分離膜シート。

[0007] 〔2〕 さらに、前記第2剥離強度の標準偏差と、前記第2剥離強度の前記平均値との比（標準偏差／平均値）は、0.5未満である、〔1〕に記載の酸性ガス分離膜シート。

[0008] 〔3〕 前記第2多孔層における水の接触角は、温度25℃において90度以上である、〔1〕又は〔2〕に記載の酸性ガス分離膜シート。

[0009] 〔4〕 前記第2多孔層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、フッ素含有樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド及びポリエーテルエーテルケトンからなる群より選ばれる1種以上の樹脂を含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シート。

[0010] 〔5〕 前記親水性樹脂組成物層は、親水性樹脂と、酸性ガスと可逆的に反応する物質と、媒質とを含む、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シート。

[0011] 〔6〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートを含む酸性ガス分離膜エレメント。

[0012] 〔7〕 有孔の中心管と、

前記酸性ガス分離膜シートを含むエレメント用積層体とを含み、

前記エレメント用積層体は、前記中心管に巻回される、〔6〕に記載のガス分離膜エレメント。

[0013] 〔8〕 〔6〕又は〔7〕に記載のガス分離膜エレメントを、少なくとも1基と、

前記酸性ガス分離膜シートに原料ガスを供給するための原料ガス供給口と、

前記酸性ガス分離膜シートを透過しない原料ガスを排出するための非透過ガス排出口と、

前記酸性ガス分離膜シートを透過した酸性ガスを排出するための透過ガス

排出口と、を備える、ガス分離膜モジュール。

[0014] 〔 9 〕 〔 1 〕 ～ 〔 5 〕 のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法であって、

前記親水性樹脂組成物層を形成するための親水性樹脂組成物液を準備する工程と、

前記第 1 多孔層上に前記親水性樹脂組成物液を塗布して液層を形成する工程と、

前記液層を乾燥して、前記第 1 多孔層上に塗布層を形成する工程と、

前記塗布層上に前記第 2 多孔層を積層して積層体を形成する工程と、を含む、

前記親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含む、酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[0015] 〔 1 0 〕 前記親水性樹脂組成物液は、さらに、酸性ガスと可逆的に反応する物質を含む、〔 9 〕 に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[0016] 〔 1 1 〕 さらに、前記積層体を形成する工程に続いて、前記積層体中の前記塗布層を乾燥する工程を含む、〔 9 〕 又は〔 1 0 〕 に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[0017] 〔 1 2 〕 前記積層体を形成する工程における環境湿度は、40%RH以上85%RH以下の範囲である、〔 9 〕 ～ 〔 1 1 〕 のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[0018] 〔 1 3 〕 さらに、前記液層を形成する工程と前記塗布層を形成する工程との間に、前記液層の異常を確認する工程を含む、〔 9 〕 ～ 〔 1 2 〕 のいずれかに記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[0019] 〔 1 4 〕 前記異常を確認する工程は、

前記液層を撮像する工程と、

前記撮像する工程で得られた画像を用いて、前記液層表面及び前記液層内部の少なくとも一方に含まれる異常を検出する工程と、を含む、〔 1 3 〕 に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[0020] 〔１５〕 さらに、前記第１多孔層及び第２多孔層の少なくとも一方に、前記異常が検出された前記液層を含む領域を認識可能とするためのマークを付与する工程を含む、〔１４〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[0021] 〔１６〕 さらに、前記マークを付与する工程で付与された前記マークに基づいて、前記領域を除去する工程を含む、〔１５〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[0022] 〔１７〕 酸性ガス分離膜シートを含む酸性ガス分離膜エレメントの製造方法であって、

前記酸性ガス分離膜シートは、〔１６〕に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法で製造された酸性ガス分離膜シートである、酸性ガス分離膜エレメントの製造方法。

発明の効果

[0023] 本発明の酸性ガス分離膜シートは優れた分離性能を有するため、本発明の酸性ガス分離膜シートを用いることにより、分離性能が良好な酸性ガス分離膜エレメント及び分離膜モジュールを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図１]本発明の酸性ガス分離膜シートの一例を示す断面図である。

[図２]本発明の酸性ガス分離膜シートの製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図３]本発明の酸性ガス分離膜シートを製造するための製造装置の一例を示す概略図である。

[図４]本発明の撮像工程での撮像方法を説明するための概略図である。

[図５]本発明の酸性ガス分離膜シートを製造するための製造装置におけるさらなる工程を説明するための概略図である。

[図６]接着強度が十分ではなく、接着不良部分を有する酸性ガス分離膜シートの一例を示す断面図である。

[図７]ガス分離膜エレメントを展開して示す、一部切欠き部分を設けた概略の斜視図である。

[図8]ガス分離膜エレメントを示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。

[図9]ガス分離膜エレメントの気密試験を行う試験装置を説明する概略側面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。

(酸性ガス分離膜シート)

図1は、本発明の酸性ガス分離膜シートの一例を示す断面図である。酸性ガス分離膜シート10は、図1に示すように、

酸性ガスを選択的に透過する酸性ガス分離膜シート10であって、

第1多孔層11と、親水性樹脂組成物層15と、第2多孔層12とをこの順に含み、

第2多孔層12と親水性樹脂組成物層15との間の第2剥離強度は、第1多孔層11と親水性樹脂組成物層15との間の第1剥離強度よりも小さく、前記第2剥離強度の平均値は、 5 N/m 以上 500 N/m 以下の範囲である。

[0026] 第2多孔層12と親水性樹脂組成物層15との間の第2剥離強度の平均値は、 5 N/m 以上であり、 10 N/m 以上であることが好ましく、 25 N/m 以上であることがより好ましく、通常 500 N/m 以下である。第2剥離強度が上記の範囲にある場合、後述するように、親水性樹脂組成物層15と第2多孔層12とが十分な接着強度で接着しているため、酸性ガス分離膜シート10をロール状に巻取ったり、スパイラル型のガス分離膜エレメントに加工した場合にも、ガス膜分離プロセスにおいて良好な分離性能を有することができる。

[0027] 第2剥離強度の平均値は、剥離試験機で得られる剥離強度の経時データより算出する値である。具体的には、第2剥離強度の平均値は、酸性ガス分離膜シート10から切り出されたサイズ $25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の測定用サンプルを、温度 25°C かつ湿度 $50\% \text{ RH}$ の環境下に2時間以上静置した後、剥

離試験機に取り付け、剥離角度 180 度かつ剥離速度 300 mm/min の条件で測定した剥離強度の経時データについて、測定開始 5 秒後から 15 秒後の間の剥離強度の値を平均した値である。

[0028] 酸性ガス分離膜シート 10 における第 2 多孔層 12 と親水性樹脂組成物層 15 との間の第 2 剥離強度の標準偏差と第 2 剥離強度の平均値との比（標準偏差／平均値）は、0.5 未満であることが好ましい。

[0029] 第 2 剥離強度の上記比（標準偏差／平均値）は、0.5 未満であることが好ましく、0.2 以下であることがより好ましく、0.1 以下であることがさらに好ましく、通常 0 より大きい。第 2 剥離強度の上記比（標準偏差／平均値）が小さいほど、親水性樹脂組成物層 15 と第 2 多孔層 12 とが全面にわたって均一な接着強度で接着していることを示す。また、第 2 剥離強度の上記比（標準偏差／平均値）が大きいほど、親水性樹脂組成物層 15 と第 2 多孔層 12 との間に接着不良部分が存在し、親水性樹脂組成物層 15 と第 2 多孔層 12 との接着強度が不均一であることを示す。第 2 剥離強度の上記比（標準偏差／平均値）が上記の範囲にある場合、後述するように、親水性樹脂組成物層 15 と第 2 多孔層 12 との間の接着不良部分が抑制されているため、酸性ガス分離膜シート 10 をロール状に巻取ったり、スパイラル型のガス分離膜エレメントに加工した場合にも、ガス膜分離プロセスにおいて良好な分離性能を有することができる。

[0030] 第 2 剥離強度の標準偏差と第 2 剥離強度の平均値との比（標準偏差／平均値）は、酸性ガス分離膜シート 10 から切り出されたサイズ 25 mm × 100 mm の測定用サンプルを、温度 25 °C かつ湿度 50 % RH の環境下に 2 時間以上静置した後、剥離試験機に取り付け、剥離角度 180 度かつ剥離速度 300 mm/min の条件で測定した剥離強度の経時データについて、測定開始 5 秒後から 15 秒後の間の剥離強度の標準偏差と、上記した平均値との比（標準偏差／平均値）である。

[0031] 酸性ガス分離膜シート 10 は、いわゆるスパイラル型に加工されてガス分離膜エレメントに用いられることがある。また、酸性ガス分離膜シート 10

は、製造工程においてロール状に巻取られることもあり、このロール状に巻取られた酸性ガス分離膜シート10を巻出して、上記したスパイラル型のほか、平膜型、プリーツ型、プレートアンドフレーム型のガス分離膜エレメント等に加工作ることもある。本実施形態の酸性ガス分離膜シート10は、酸性ガス分離膜シートをロール状に巻取ったり、スパイラル型のガス分離膜エレメントに加工作した場合にも、ガス膜分離プロセスにおいて良好な分離性能を有することができる。

[0032] これに対し、第2剥離強度が5 N/m未満であり、第2剥離強度の上記比（標準偏差／平均値）が0.5以上である酸性ガス分離膜シート90をガス膜分離プロセスに用いた際には、分離性能が良好ではない酸性ガス分離膜シートが存在することがあった。この原因は、

（i）分離性能が良好ではない酸性ガス分離膜シート90では、第2多孔層92に皺が発生していること、

（i i）この皺は、第2多孔層92と親水性樹脂組成物層95とが十分な接着強度で接着していない場合、及び、第2多孔層92が積層される親水性樹脂組成物層95の表面に生じた気泡痕や内部に残る空孔等に起因して、親水性樹脂組成物層95と第2多孔層92とが全体にわたって均一に接着せず、図6の破線で囲む部分のように部分的な接着不良が生じている場合に見られること、

（i i i）第2多孔層92と親水性樹脂組成物層95と接着強度が不足している酸性ガス分離膜シート90では、ロール状に巻取られたりスパイラル型のガス分離膜エレメントに加工作された場合に生じる巻締めによるシート間の摩擦負荷等により、第2多孔層92に皺が生じやすいこと、

（i v）接着不良部分を有する酸性ガス分離膜シート90では、ロール状に巻取られたりスパイラル型のガス分離膜エレメントに加工作された場合に生じる巻締めによるシート間の摩擦負荷等により、接着不良部分において、親水性樹脂組成物層95と第2多孔層92との間にずりが生じて第2多孔層92に皺が発生しやすいこと、

(v) 上記 (i i i) 及び (i v) で発生した皺により親水性樹脂組成物層 9 5 に凹みや孔が生じ、その結果、ガス膜分離プロセスにおいて良好な分離性能が得られないと考えられる。

[0033] そのため、酸性ガス分離膜シート 9 0 は、第 2 多孔層 9 2 と親水性樹脂組成物層 9 5 との接着強度が不足しているため、第 2 剥離強度の平均値が 5 N/m 未満となり、接着不良部分を有するため、第 2 剥離強度の上記比（標準偏差／平均値）が 0. 5 以上になると考えられる。

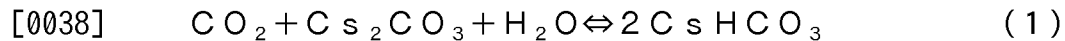
[0034] 一方、図 1 に示す酸性ガス分離膜シート 1 0 は、第 2 剥離強度の平均値が 5 N/m 以上であり、第 2 剥離強度の上記比（標準偏差／平均値）が 0. 5 未満であるため、親水性樹脂組成物層 1 5 と第 2 多孔層 1 2 とが全面にわたって均一に接着しており、接着不良部分の発生が抑制されていると考えられる。

[0035] 以下、酸性ガス分離膜シート 1 0 について詳述する。

酸性ガス分離膜シート 1 0 は、原料ガスから酸性ガスを分離するための後述するガス分離膜エレメントに設けられ、原料ガスに含まれる酸性ガスを分離するために、酸性ガスを選択的に透過する酸性ガス選択透過性を有する。酸性ガスとは、二酸化炭素 (CO_2)、硫化水素 (H_2S)、硫化カルボニル、硫黄酸化物 (SO_x)、窒素酸化物 (NO_x)、塩化水素等のハロゲン化水素等をいう。また、原料ガスとは、ガス分離膜エレメントに供給されるガスをいい、原料ガスは少なくとも酸性ガスを含む。

[0036] 酸性ガス分離膜シート 1 0 では、溶解拡散機構と促進輸送機構とにより、酸性ガスの高い選択透過性を実現することができる。溶解拡散機構とは、原料ガスに含まれるガス成分の膜材への溶解度の差と、原料ガスに含まれるガス成分の膜中の拡散係数の差とを利用して、酸性ガスを分離する機構である。また、促進輸送機構とは、原料ガスに含まれる酸性ガスと、膜材中に含まれる酸性ガスと可逆的に反応する物質（以下、「酸性ガスキャリア」ということがある。）とが反応生成物を形成して酸性ガスの透過を促進する機構である。

[0037] 下記反応式（１）は、酸性ガスが CO_2 であり、酸性ガスキャリア（ CO_2 キャリア）として炭酸セシウム（ Cs_2CO_3 ）を使用した場合における、 CO_2 と CO_2 キャリアとの反応を示している。なお、反応式（１）中の記号「 $\rightleftharpoons$ 」は、この反応が可逆反応であることを示している。



上記反応式（１）に示すように、 CO_2 と CO_2 キャリアとの可逆反応には水分が必要である。すなわち、酸性ガスが CO_2 である酸性ガス分離膜シート１０では、上記反応式（１）に示すように、膜材中の水分によって酸性ガスの透過量が増加し、膜材中の水分が高いほど酸性ガスの透過量が多くなる。

[0039] （親水性樹脂組成物層）

親水性樹脂組成物層１５は、酸性ガス分離膜シート１０において酸性ガスを選択的に透過させるガス選択透過性を有する。親水性樹脂組成物層１５はゲル状の層であって、少なくとも親水性樹脂と、酸性ガスと可逆的に反応する物質（酸性ガスキャリア）とを含む。親水性樹脂組成物層１５は、必要に応じて親水性樹脂及び酸性ガスキャリア以外の添加剤を含んでいてもよい。親水性樹脂組成物層１５の厚みは、酸性ガス分離膜シート１０に必要な分離性能によって適宜選択すればよいが、通常、 $0.1\mu\text{m} \sim 600\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m} \sim 400\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。

[0040] 上記反応式（１）に示すように、酸性ガス分離膜シート１０では、酸性ガスと酸性ガスキャリアとの可逆反応には水分が必要となる。そのため、酸性ガス分離膜シート１０は、水酸基やイオン交換基等の親水性基を有する親水性樹脂を含むゲル状の親水性樹脂組成物層を有することが好ましい。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。酸性ガス分離膜シート１０には、酸性ガスが酸性ガス分離膜シート１０を透過するための推進力として圧力差が印加されるため、酸性ガス分離膜シート１０に要求される耐圧強度の観点からも、架橋型親水性樹脂を含む親水性樹脂を用いることが好ましい。

[0041] 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に由来する構造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加水分解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ー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ー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、アクリル酸塩ービニルアルコール共重合体系樹脂がさらに好ましい。

[0042] 架橋型親水性樹脂は、親水性を示す重合体を架橋剤と反応させて調製してもよいし、親水性を示す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。

[0043] 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、N, N'ー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。

[0044] 酸性ガスと可逆的に反応する物質（酸性ガスキャリア）は、親水性樹脂を含む親水性樹脂組成物層15内に存在し、親水性樹脂組成物層15内に存在する水に溶解した酸性ガスと可逆的に反応することにより、酸性ガスを選択的に透過させる。親水性樹脂組成物層15内には、酸性ガスキャリアとして、酸性ガスと可逆的に反応する化合物が少なくとも一つ含まれている。酸性ガスキャリアの具体例としては、酸性ガスが二酸化炭素の場合、アルカリ金属炭酸塩やアルカリ金属重炭酸塩、アルカノールアミン（例えば、特許第2086581号公報等に記載）、及びアルカリ金属水酸化物（例えば、国際公開公報2016/024523号等に記載）等が、酸性ガスが硫黄酸化物の場合、硫黄含有化合物や、アルカリ金属のクエン酸塩、及び遷移金属錯体（例えば、特許第2879057号公報等に記載）等が、酸性ガスが窒素酸化物の場合、アルカリ金属亜硝酸塩や、遷移金属錯体（例えば、特許第2879057号公報等に記載）等が、それぞれ挙げられる。

[0045] 親水性樹脂組成物層15には、親水性樹脂、酸性ガスキャリアのほかに、例えば酸性ガスの水和反応触媒や後述する界面活性剤等が添加剤として含まれていてもよい。酸性ガスの水和反応触媒は、酸性ガスと酸性ガスキャリアとの反応速度を向上させることができる。酸性ガスの水和反応触媒としては、オキソ酸化合物を含むことが好ましく、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を含むことがより好ましく、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つを含むことがさらに好ましい。

[0046] （第1多孔層及び第2多孔層）

第1多孔層11は、後述するように、親水性樹脂組成物層15を形成する

ための親水性樹脂組成物液が塗布される層であり得る。第1多孔層11は、酸性ガス分離膜シート10において、親水性樹脂組成物層15に供給された原料ガス、特に原料ガスに含まれる親水性樹脂組成物層15を選択的に透過する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。第1多孔層11は、1層構造でもよく2層以上の積層構造であってもよい。第1多孔層11は、酸性ガス分離膜シート10の適用が想定されるプロセス条件に応じた耐熱性を有することが好ましい。本明細書において「耐熱性」とは、第1多孔層11等の部材をプロセス条件以上の温度条件下に2時間保存した後においてもこの部材の保存前の形態が維持され、熱収縮或いは熱溶融による、目視で確認し得るカールが生じないことを意味する。

[0047] 第2多孔層12は、後述するように、第1多孔層11上に形成された親水性樹脂組成物層15の露出面上に積層される層であり得る。第2多孔層12は、酸性ガス分離膜シート10において、親水性樹脂組成物層15に供給された原料ガス、特に原料ガスに含まれる親水性樹脂組成物層15を選択的に透過する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。第2多孔層12は、1層構造でもよく2層以上の積層構造であってもよい。第2多孔層12は、酸性ガス分離膜シート10の適用が想定されるプラントでのプロセス条件に応じた耐熱性を有することが好ましい。

[0048] 第1多孔層11は、疎水性であってもよく、温度25℃における水の接触角が90度以上であってもよく、95度以上であってもよく、100度以上であってもよい。また、第2多孔層12は、疎水性であることが好ましい。具体的には、第2多孔層12は、温度25℃における水の接触角が90度以上であることが好ましく、95度以上であることがより好ましく、100度以上であることがさらに好ましい。水分を含む原料ガスが酸性ガス分離膜シート10に供給される場合、酸性ガス分離膜シート10が結露することがあり、結露によって生じた水は、親水性樹脂組成物層15にダメージを与える可能性がある。しかし、第1多孔層11及び第2多孔層12が疎水性であることにより、結露によって生じた水が親水性樹脂組成物層15に浸透し、親

水性樹脂組成物層 15 にダメージを与えることを抑制することができる。水の接触角は、接触角計（例えば、協和界面科学（株）製；商品名：「DropMaster 500」）で測定することができる。

[0049] 第 1 多孔層 11 は、後述するように親水性樹脂組成物層 15 を形成するための親水性樹脂組成物液が塗布される層であり得る。この場合、得られる親水性樹脂組成物層 15 の一部が第 1 多孔層 11 の孔に浸入した状態を含む。これに対し、第 2 多孔層 12 は、後述するように塗布層上に積層される層であり得る。この場合、第 1 多孔層 11 に比べると、第 2 多孔層 12 の孔への親水性樹脂組成物層 15 の浸入の程度は小さい。このように、第 1 多孔層 11 が親水性樹脂組成物液が塗布される層であり、第 2 多孔層 12 が塗布層上に積層される層である場合、酸性ガス分離膜シート 10 における、第 2 多孔層 12 と親水性樹脂組成物層 15 との間の第 2 剥離強度は、第 1 多孔層 11 と親水性樹脂組成物層 15 との間の第 1 剥離強度よりも小さくなる。

[0050] 第 1 剥離強度と第 2 剥離強度との大小関係は、上記した第 2 剥離強度の測定にて確認することができる。具体的には、剥離試験機を用いて所定条件で酸性ガス分離膜シート 10 の第 2 多孔層 12 を剥離した際、親水性樹脂組成物層 15 が第 1 多孔層 11 側の表面に存在する時、第 2 剥離強度は第 1 剥離強度よりも小さく、親水性樹脂組成物層 15 が第 2 多孔層 12 側の表面に存在する時、第 2 剥離強度は第 1 剥離強度より大きいといえることができる。

[0051] 第 1 多孔層 11 及び第 2 多孔層 12 は、それぞれ樹脂材料を含むことが好ましい。第 1 多孔層 11 及び第 2 多孔層 12 に含まれる樹脂材料は、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）等の含フッ素樹脂；ポリスチレン（PS）、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、ポリカーボネート等の樹脂材料等が挙げられる。これらの中でも、撥水性及び耐熱性の点から、ポリプロピレン（PP）又は含フッ素樹脂であることが好ましく、ポリプロピレン（PP）又はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）であることがより好ましい。第1多孔層11をなす樹脂材料と、第2多孔層12をなす樹脂材料とは、それぞれ同じ材料であってもよく、異なる材料であってもよい。

[0052] 第1多孔層11の厚み及び第2多孔層12の厚みは特に限定されないが、機械的強度の観点からは、通常、 $10\mu\text{m}\sim 3000\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $15\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。第1多孔層11の厚みと第2多孔層12の厚みとは、互いに同じであってもよく、互いに異なってもよい。また、第1多孔層11の空孔率及び第2多孔層12の空孔率は、 $5\%\sim 99\%$ の範囲が好ましく、 $30\%\sim 90\%$ の範囲がより好ましい。第1多孔層11の空孔率と第2多孔層12の空孔率とは、互いに同じであってもよく、互いに異なってもよい。

[0053] 酸性ガス分離膜シート10は、第1多孔層11や第2多孔層12に強度を付加的に付与すること等を目的として、第1多孔層11及び第2多孔層12の親水性樹脂組成物層15と接しない面にさらに多孔体を積層してもよい。多孔体としては、第1多孔層11及び第2多孔層12で例示した樹脂材料のほか、金属、ガラス、セラミックス等の無機材料、これら両方の材料を含む不織布又は織布等を好適に用いることができる。

[0054] （酸性ガス分離膜シートの製造方法）

以下、酸性ガス分離膜シート10の製造方法の一例について図面を参照しながら説明する。図2は、本発明の酸性ガス分離膜シートの製造方法の一例を示すフローチャートである。図3は、酸性ガス分離膜シート10を製造するための製造装置の概略図である。酸性ガス分離膜シート10の製造方法は、図2に示すように、

親水性樹脂組成物層 15 を形成するための親水性樹脂組成物液を準備する工程（以下、「準備工程（S1）」という。）と、

第1多孔層 11 上に親水性樹脂組成物液を塗布して液層を形成する工程（以下、「塗布工程（S2）」という。）と、

液層を乾燥して、第1多孔層 11 上に塗布層を形成する工程（以下、「乾燥工程（S3）」という。）と、

塗布層上に第2多孔層 12 を積層して積層体 18 を形成する工程（以下、「積層工程（S4）」という。）と、を含み、

親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含む。親水性樹脂組成物液は、さらに酸性ガスと可逆的に反応する物質を含んでいてもよい。

[0055] 酸性ガス分離膜シート 10 の製造方法は、さらに、積層工程（S4）に続いて、積層体 18 中の塗布層を乾燥する工程（以下、「追乾燥工程」という。）を含むことが好ましく、塗布工程（S2）と乾燥工程（S3）との間に、液層の異常を確認する工程（以下、「検査工程」という。）を含んでいてもよい。また、検査工程で異常が検出された液層を含む領域を除去する工程（以下、「除去工程」という。）を含んでいてもよい。

[0056] 酸性ガス分離膜シート 10 は、図 3 に示すように、第1多孔層 11 をロール状に巻取った第1多孔層巻回体 11a から巻出し、また、第2多孔層 12 をロール状に巻取った第2多孔層巻回体 12a から巻出して、これらを連続的に搬送しながら積層体 18 を得、この積層体 18 をロール状に巻取る、いわゆるロールトゥロール（Roll to Roll）方式で製造されることが好ましい。

[0057] （準備工程（S1））

準備工程（S1）は、親水性樹脂組成物層 15 を形成するための親水性樹脂組成物液を準備する工程である。親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含み、酸性ガスと可逆的に反応する物質（酸性ガスキャリア）を含んでいてもよい。準備工程（S1）では、例えば、親水性樹脂組成物液を得るための原料（親水性樹脂、媒質等）を、原料組成が変化しない温度、例えば

、常温（通常20℃）で混合することによって親水性樹脂組成物液を準備することができる。親水性樹脂組成物液は、第1多孔層11上に塗布して親水性樹脂組成物層15を形成するための塗布液である。準備工程（S1）で得られた親水性樹脂組成物液は、図3に示すように、原料タンク31に貯留しておくことができる。また、図3に示す原料タンク31を省略し、攪拌タンク32に原料を仕込み混合して、親水性樹脂組成物液を準備してもよい。

[0058] 親水性樹脂及び酸性ガスキャリアとしては、上記したものを用いることができる。媒質としては、例えば、水、又はメタノール、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、又はメタノール、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。

[0059] 親水性樹脂組成物液には、必要に応じて界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤を親水性樹脂組成物液に添加することにより、親水性樹脂組成物液を第1多孔層11に塗布したときや、親水性樹脂組成物層15上に第2多孔層12を積層したときに、親水性樹脂組成物層15と第1多孔層11及び第2多孔層12との界面に界面活性剤が偏在し、親水性樹脂組成物層15と第1多孔層11及び第2多孔層12との濡れ性が向上して膜厚のムラ等を改善することができる。界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等の従来公知の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類

以上を併用してもよい。親水性樹脂組成物液は上記した酸性ガスの水和反応触媒を含んでいてもよい。

[0060] (塗布工程 (S 2))

塗布工程 (S 2) は、準備工程 (S 1) により準備された親水性樹脂組成物液を第 1 多孔層 11 上に塗布して、第 1 多孔層 11 上に液層を形成する工程である。後述する脱泡工程の静置工程 (S 2 b) が減圧雰囲気下で行われている場合には減圧を解除してから、塗布工程 (S 2) を行うことが好ましい。また、静置工程 (S 2 b) が加温雰囲気下で行われている場合や、後述する温調工程を含む場合には、親水性樹脂組成物液を塗布する際の適切な粘度に調整したり、親水性樹脂組成物液に溶存しているガスによる気泡発生を抑制するために、親水性樹脂組成物液の温度を調整してから、塗布工程 (S 2) を行うことが好ましい。塗布工程 (S 2) は、大気圧下、温度 15 ~ 30℃で行うことが好ましい。

[0061] 塗布工程 (S 2) では、例えば図 3 に示すように、脱泡タンク 34 から送出された親水性樹脂組成物液をスロットダイ 38 を備えた塗布液タンク 37 に供給する。塗布液タンク 37 の底部に、親水性樹脂組成物液の出入り口を設けることにより、塗布液タンク 37 内のガスが、スロットダイ 38 に供給される親水性樹脂組成物液内に混入することを回避することができる。第 1 多孔層 11 をロール状に巻取った第 1 多孔層巻回体 11 a から連続的に巻出された第 1 多孔層 11 上に、スロットダイ 38 から親水性樹脂組成物液を連続的に塗布して液層を形成する。第 1 多孔層巻回体 11 a は、長さ 10 m 以上の第 1 多孔層 11 を巻取ったものであることが好ましく、1 つのガス分離膜エレメントの製造に必要な酸性ガス分離膜シートの単位長さの整数倍以上であることがより好ましい。

[0062] 図 3 では、スロットダイ 38 を用いて親水性樹脂組成物液を塗布する方法を示しているが、親水性樹脂組成物液を第 1 多孔層 11 に塗布する方法は、これに限定されない。塗布方法としては、例えばスピコート法、バー塗布、ダイコート塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビアコート、ロー

ルコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、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を挙げることができる。親水性樹脂組成物液の塗布量は、目付け量（単位面積当たりの固形分量）が $1 \text{ g/m}^2 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $5 \text{ g/m}^2 \sim 750 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましく、 $10 \text{ g/m}^2 \sim 500 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましい。目付け量の調節は、親水性樹脂組成物液の塗布速度（例えば、第1多孔層11の搬送速度）や親水性樹脂組成物液の濃度、親水性樹脂組成物液の吐出量等で制御することができる。また、親水性樹脂組成物液の第1多孔層11への塗布は、ストライプ状やドット状になるようにしてもよい。

[0063] 塗布工程（S2）で塗布される親水性樹脂組成物液の温度は、組成や濃度に応じて適宜決定すればよいが、温度が高すぎると、第1多孔層11に塗布された親水性樹脂組成物液の液層から媒質が多量に蒸発して組成や濃度が変わったり、親水性樹脂組成物層15に蒸発痕が残ったりするおそれがあるため、 15°C 以上であることが好ましく、かつ、使用している媒質の沸点よりも 5°C 以上低い温度範囲が好ましい。例えば、媒質として水を用いた場合には、塗布工程（S2）における親水性樹脂組成物液の温度は、 $15^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ の温度範囲が好ましく、通常 $15^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の温度範囲である。

[0064] （乾燥工程（S3））

乾燥工程（S3）は、液層を乾燥して、第1多孔層11上に塗布層を形成する工程である。塗布工程（S2）で、親水性樹脂組成物液を塗布して液層が形成された第1多孔層11を図3に示す乾燥炉39に搬送し、第1多孔層11上の液層から媒質を除去して塗布層を形成する。

[0065] 媒質を除去する方法は特に限定されないが、加熱された空気等を通風させることによって媒質を蒸発除去させ、液層を乾燥させる方法が好ましい。具体的には、例えば、乾燥炉39内を所定温度及び所定湿度に調節し、乾燥炉39内に、液層が形成された第1多孔層11を搬入し、第1多孔層11上の液層から媒質を蒸発除去すればよい。乾燥工程（S3）では、後述する積層

工程（S4）において第2多孔層12を積層する際に好適な塗布層の媒質含有率となるように乾燥条件を選定することが好ましい。

[0066] 乾燥炉39での乾燥条件は、積層工程（S4）における塗布層の媒質含有率に応じて決定すればよいが、乾燥炉39での乾燥温度は、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質と第1多孔層11の種類とを考慮して決定することが好ましい。通常、媒質の凝固点よりも高く、かつ、第1多孔層11をなす材料の融点よりも低い温度とすることが好ましく、一般に60℃～200℃の範囲が好適である。また、乾燥炉39内を区画分けし、それぞれの区画を異なる温度に設定して乾燥工程を行ってもよい。この場合、出入口部分の区画の温度は中央部分の区画の温度よりも低いことが好ましい。

[0067] 酸性ガス分離膜シート10の製造方法では、塗布工程（S2）及び乾燥工程（S3）を2回以上繰り返して、2層以上の塗布層を有する親水性樹脂組成物層を形成してもよい。親水性樹脂組成物層が2層以上の塗布層からなることにより、親水性樹脂組成物層15のムラ等に起因するピンホールの発生を抑制することができる。2層以上の塗布層として形成する場合、親水性樹脂組成物液の組成や塗布量等の塗工条件及び乾燥条件は、各塗布層において互いに異なっていてもよく、同一であってもよい。

[0068] （積層工程（S4））

積層工程（S4）は、乾燥工程（S3）において第1多孔層11上に形成された塗布層に、第2多孔層12を積層して積層体18を形成する工程である。第2多孔層12は、塗布層の第1多孔層11とは反対側に積層される。積層工程（S4）では、例えば図3に示すように、第2多孔層12をロール状に巻取った第2多孔層巻回体12aから連続的に第2多孔層12を巻出し、第1多孔層11上に形成された塗布層の露出面上に積層して積層体18を形成する。第2多孔層巻回体12aは、長さ10m以上の第2多孔層12を巻取ったものであることが好ましく、1つのガス分離膜エレメントの製造に必要な酸性ガス分離膜シートの単位長さの整数倍以上であることがより好ましい。

[0069] 積層工程（S4）では、環境湿度が40%RH以上85%RH以下の範囲で、塗布層上に第2多孔層12を積層することが好ましい。環境湿度は、45%RH以上であることがより好ましく、50%RH以上であることがさらに好ましく、通常85%RH以下である。環境湿度が40%RH以上であることにより、塗布層上に第2多孔層12を積層したときに、塗布層と第2多孔層12とを良好に接合し、接着不良部分を生じにくくすることができる。これにより、酸性ガス分離膜シート10において、親水性樹脂組成物層15と第2多孔層12とを十分な接着強度で接着し、接着不良部分が発生することを抑制することができる。

[0070] 積層工程（S4）に続いて、この積層体18をロール状に巻取る工程を行い、積層体巻回体18aを形成してもよい。

[0071] （検査工程）

検査工程は、塗布工程（S2）と乾燥工程（S3）との間に行う工程である。検査工程では、第1多孔層11上に塗布された親水性樹脂組成物液の液層表面及び液層内部の少なくとも一方に存在する異物、気泡及び気泡痕等の異常を確認する。酸性ガス分離膜シート10の製造方法において、検査工程は設けても設けなくてもよい。しかし、検査工程を設けることによって、積層体巻回体18a中の分離性能に劣る領域を把握しやすくなるため、酸性ガス分離膜シート10を用いてガス分離膜エレメントを製造する際に、分離性能に優れた酸性ガス分離膜シート10を効率的に抽出しやすくなる。

[0072] 検査工程では、例えば図3に示すように、スロットダイ38から第1多孔層11上に親水性樹脂組成物液を塗布して形成された液層を撮像する工程（以下、「撮像工程」という。）と、撮像工程で得られた画像を用いて、液層表面及び液層内部の少なくとも一方に含まれる異常を検出する工程（以下、「異常検出工程」という。）と、第1多孔層及び第2多孔層の少なくとも一方に、異常が検出された液層を含む領域を認識可能とするためのマークを付与する工程（以下、「マーキング工程」という。）とを含むことが好ましい。

[0073] 図4は、撮像工程での撮像方法を説明するための概略図である。撮像工程では、カメラ等の撮像装置42を用いて、第1多孔層11上の液層を撮像する。撮像工程は、例えば図4に示すように、撮像装置42に加えて、可視光及び／又は赤外光を照射する光源47を用いて行うことが好ましい。光源47は、第1多孔層11の搬送方向に直交する方向に配列したライン状照明であることが好ましい。

[0074] 撮像工程では、図4に模式的に示すように、光源47から照射された可視光及び／又は赤外光を、第1多孔層11上の液層に照射する。撮像装置42は、光源から照射された可視光及び／又は赤外光の正反射像が入射しない位置において撮像を行い、液層表面及び／又は液層内部に存在する異常によって生じる反射光又は散乱光を検出することが好ましい。なお、上記では、撮像装置42は一方向から撮像を行っているが、複数の撮像装置を設けて、複数方向から第1多孔層11上の液層を撮像するようにしてもよい。

[0075] 異常検出工程では、撮像装置42によって撮像された画像を用いて、液層表面及び液層内部のうち少なくとも一方に存在する異常を検出する。異常の検出は、撮像装置42によって撮像された画像を、例えば、各画素の濃度値があらかじめ設定した閾値以上であるか、閾値より小さいかに基づいて、各画素を異常部と正常部とに二分する2値化処理法を用いて解析することによって行うことができる。

[0076] マーキング工程は、異常検出工程において異常が検出された液層を含む領域を認識可能とするためのマークを付与する。マーキング工程では、異常検出工程で検出された異常部の検出量が閾値を超えた領域に対してマークを付与することが好ましい。マーキング工程で付与されるマークは、例えば、異常が検出された液層を含む領域の第1多孔層及び第2多孔層の少なくとも一方に設けることができ、積層工程（S4）において積層される第2多孔層12上に設けることが好ましい。

[0077] マーキング工程において第1多孔層11にマークを付与する場合、例えば、異常検出工程に続いて行ってもよく、乾燥工程（S3）や、乾燥工程（S

3)と積層工程(S4)との間に行ってもよく、積層工程(S4)で得た積層体18の第1多孔層に付与してもよい。また、図5に示すように、マーキング工程において第2多孔層12にマークを付与する場合、積層工程に供給するために巻き出された第2多孔層12に付与してもよく、積層工程(S4)で得た積層体18の第2多孔層に付与してもよい。マークは、例えば、図5に示すようなマーキング用ヘッド43から、第1多孔層11及び／又は第2多孔層12にインクを塗布することによって付与することができる。また、マーキング用ヘッド43を用いてマークを付与する場合、例えば異常検出工程において、異常が検出された液層を含む領域の位置に関する情報を取得しておき、この情報に基づいて、異常が検出された液層を含む領域がマーキング用ヘッド43の位置を通過するタイミングを算出することにより、異常が検出された液層を含む領域の第1多孔層及び／又は第2多孔層にマークを付与することができる。

[0078] (除去工程)

除去工程は、上記積層体18から、マーキング工程で付与されたマークに基づいて、異常が検出された液層を含む領域を除去する。除去工程は、例えば、一旦ロール状に巻取られた積層体18を巻出し、異常が検出された液層を含む領域を除去した積層体18をロール状に巻取る工程を有していてもよい。また、除去工程は、例えば、積層体18を用いたガス分離膜エレメントの製造において、ロール状に巻取られた積層体18を巻出す際に行ってもよい。この場合、マーキング工程で付与されたマークに基づいて、欠陥が検出された液層を含む領域を切断等により除去することで、ガス分離膜エレメントの製造に異常のない酸性ガス分離膜シート10を用いることができるため、分離性能に優れた酸性ガス分離膜エレメントを効率的に作製することができる。

[0079] (その他の工程)

酸性ガス分離膜シート10の製造方法では、上記した工程以外のその他の工程を有していてもよい。準備工程(S1)と塗布工程(S2)との間に設

けられるその他の工程としては、親水性樹脂組成物液を所定温度に調整する工程（以下、「温調工程」という。）、親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去する工程（以下、「脱泡工程」という。）、親水性樹脂組成物液に混入した気泡や異物等の混入物を検出する工程（以下、「液検査工程」という。）等を挙げることができる。また、積層工程（S4）に続いて設けられるその他の工程としては、乾燥工程（S3）で形成された塗布層中の媒質をさらに除去するために行う工程（以下、「追乾燥工程」という。）等を挙げることができる。

[0080] （脱泡工程）

脱泡工程は、準備工程（S1）と塗布工程（S2）との間に、準備工程（S1）で準備した親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を除去するために行われる。酸性ガス分離膜シート10の製造方法では、脱泡工程は設けられても設けられなくてもよいが、親水性樹脂組成物液が比較的高い粘度を有する場合に設けられることが好ましい。特に、親水性樹脂組成物液の、温度25℃、せん断速度0.1 s⁻¹における粘度が100 Pa・s以上である場合に、脱泡工程を行うことにより、塗布工程（S2）で塗布された液層に気泡が混入し、酸性ガス分離膜シート10の親水性樹脂組成物層15に気泡痕や空孔等の異常が生じることを抑制することができる。親水性樹脂組成物液の温度25℃、せん断速度0.1 s⁻¹における粘度は、レオメータ（例えば、TAインスツルメント（株）製；商品名：「AR2000ex」）によって測定することができる。これにより、親水性樹脂組成物液の粘度が比較的高い場合であっても、親水性樹脂組成物層15に気泡痕や空孔等の異常が生じ、親水性樹脂組成物層15と第2多孔層12との間に接着不良部分が生じることを抑制し、第2剥離強度の標準偏差と第2剥離強度の平均値との比（標準偏差／平均値）を小さくすることができる。

[0081] 脱泡工程は、親水性樹脂組成物液にせん断を与える工程（以下、「せん断印加工程」という。）と、親水性樹脂組成物液を静置する工程（以下、「静置工程」という。）と、を含むことができる。せん断印加工程（S2a）と

静置工程（S 2 b）とは、1 回又は2 回以上繰り返すことが好ましい。また、脱泡工程は、静置工程（S 2 b）を最後に行うことが好ましい。これにより、親水性樹脂組成物液の脱泡を十分に行うことができる。

[0082] せん断印加工程（S 2 a）は、親水性樹脂組成物液にせん断を印加する工程であれば特に限定されないが、親水性樹脂組成物液を攪拌する攪拌工程、親水性樹脂組成物液をフィルターに通す濾過工程等を挙げることができ、攪拌工程、及び、濾過工程のうち少なくとも一方であることが好ましい。せん断印加工程では、攪拌工程と濾過工程との両方を行うことがより好ましく、この場合、先に攪拌工程を行い、その後、濾過工程を行うことが好ましい。

[0083] せん断印加工程（S 2 a）では、例えば図3に示すように、まず、攪拌タンク32内で親水性樹脂組成物液を攪拌することによって攪拌工程を行う。その後、攪拌タンク32で攪拌された親水性樹脂組成物液をフィルター33に通すことによって濾過工程を行うことができる。

[0084] 攪拌工程では、攪拌タンク32内で親水性樹脂組成物液を攪拌してせん断を印加することにより、親水性樹脂組成物液の粘度を下げ、これにより親水性樹脂組成物液からの気泡の分離を促進して気泡を除去することができる。攪拌工程で用いることができる攪拌装置としては、例えば、図3に示す回転翼型の攪拌機のほか、マイルダー、圧力式ホモジナイザー、高速回転せん断型ホモジナイザー、遊星式攪拌機、遠心分離機等を挙げることができる。回転翼の形状としては、気液界面部を十分に攪拌し、気泡の浮上を妨げない流動を生じさせる大型翼やアンカー翼が適している。攪拌工程における攪拌条件は特に限定されないが、せん断速度が $5 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ となるように攪拌を行うことが好ましく、せん断によって親水性樹脂組成物液に含まれる親水性樹脂を破壊しないことが好ましい。

[0085] 濾過工程では、フィルター33に親水性樹脂組成物液を通すことにより、攪拌工程と同様に、親水性樹脂組成物液にせん断を与えて親水性樹脂組成物液の粘度を下げ、これにより親水性樹脂組成物液からの気泡の分離を促進して気泡を分離除去することができる。濾過工程で用いることができるフィル

ター３３としては、メンブレンフィルター、デプスフィルター、中空糸膜等を挙げることができる。濾過工程における濾過条件は特に限定されないが、せん断速度が $5 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ となるように濾過を行うことが好ましく、濾過工程時の圧力損失に応じて、フィルターの目開き及び濾過面積と流量とを調整することが好ましい。また、濾過工程において、親水性樹脂組成物をフィルター３３に送液する方法としては、攪拌タンク３２を加圧することによる圧送やポンプによる吐出等が挙げられる。ポンプとしては、回転ポンプが好ましく、例えば、ギアポンプ、ロータリーポンプ、モノポンプ等を挙げることができる。

[0086] 静置工程（Ｓ２ｂ）は、親水性樹脂組成物を静置して気泡を除去することができる。例えば静置工程（Ｓ２ｂ）は、図３に示すように、攪拌工程で攪拌された親水性樹脂組成物を攪拌タンク３２にて静置する工程（以下、「静置工程－１」ということがある。）と、静置工程－１に続いて行われる濾過工程においてフィルター３３を通った親水性樹脂組成物を脱泡タンク３４にて静置する工程（以下、「静置工程－２」ということがある。）とを含むことができる。静置工程（Ｓ２ｂ）は、気泡除去の効率の点から、減圧雰囲気下及び加温雰囲気下の少なくとも一方の雰囲気下で行うことが好ましく、減圧雰囲気下で行うことがより好ましい。

[0087] 減圧雰囲気における圧力は、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質の蒸気圧の１．０１倍以上であることが好ましく、１．０５倍以上であることがより好ましく、通常２倍以下である。上記の圧力の範囲とすることにより、減圧時に親水性樹脂組成物液が沸騰することを抑制することができる。

[0088] 加温雰囲気における温度は、せん断印加工程における親水性樹脂組成物液の温度以上であって、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質が沸騰しない温度であれば特に限定されない。加温雰囲気の温度は、 25°C 以上であることが好ましく、 30°C 以上であることが好ましく、また、 90°C 未満であることが好ましく、 85°C 以下であることがより好ましい。なお、加温雰囲気には、後述する温調工程で加温された場合の温度を、静置工程（Ｓ２ｂ）におい

ても維持するように加温された雰囲気も含まれる。

[0089] 静置工程（S 2 b）を減圧雰囲気下で行う場合には、例えば図 3 に示すように、攪拌タンク 3 2 及び脱泡タンク 3 4 を、減圧ポンプや真空ポンプ等を用いて減圧することにより、所定圧力に減圧した雰囲気下で静置工程を行うことができる。これにより、親水性樹脂組成物液に含まれる気泡を効率的に除去することができる。

[0090] また、静置工程（S 2 b）を加温雰囲気下で行う場合には、攪拌タンク 3 2 や脱泡タンク 3 4 に設けられた熱媒流通ジャケット、抵抗発熱装置、誘導加熱装置、マイクロ波照射装置等の加温装置を用いて、攪拌タンク 3 2 及び脱泡タンク 3 4 に貯留されている親水性樹脂組成物液を加温すればよい。これにより、親水性樹脂組成物液の粘度が低下するため気泡を除去しやすくなる。

[0091] 上記したように、静置工程（S 2 b）が静置工程－1 と静置工程－2 とを含む場合、静置工程－1 及び静置工程－2 は、ともに減圧雰囲気又は加温雰囲気で行われてもよく、互いに異なる雰囲気で行われてもよい。また、静置工程－1 を省略して、攪拌工程に続いて濾過工程を行ってもよいが、静置工程－2 は省略しないことが好ましい。

[0092] （温調工程）

温調工程は、せん断印加工程（S 2 a）の前に親水性樹脂組成物液を所定温度に調整するために行われる。これにより、せん断印加工程（S 2 a）や静置工程（S 2 b）における親水性樹脂組成物液の脱泡の効率を向上させることができる。上記所定温度は、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質が沸騰しない温度であれば特に限定されないが、上記の塗布工程（S 2）における親水性樹脂組成物液の温度よりも高いことが好ましく、例えば、90℃未満であることが好ましく、85℃以下であることがより好ましく、80℃以下であることがさらに好ましく、通常25℃以上である。温調工程は、例えば、図 3 に示す攪拌タンク 3 2 で行うことができる。

[0093] せん断印加工程（S 2 a）及び静置工程（S 2 b）を行う間、親水性樹脂

組成物液を温調工程で調整された所定温度に維持することが好ましい。そのため、温調された親水性樹脂組成物液の温度を可能な限り一定に保つために、攪拌タンク 3 2、フィルター 3 3、脱泡タンク 3 4、及び、攪拌タンク 3 2 から脱泡タンク 3 4 に親水性樹脂組成物液を送液するための配管は、熱媒流通ジャケットや断熱材等を備えることが好ましい。

[0094] (液検査工程)

液検査工程は、親水性樹脂組成物液に混入した気泡や異物等の混入物を検出する工程である。液検査工程は、準備工程 (S 1) と塗布工程 (S 2) との間、又は、脱泡工程を有する場合は脱泡工程と塗布工程 (S 2) との間に、行うことが好ましい。液検査工程は、例えば図 3 に示す配管 3 5 内を流通している親水性樹脂組成物液に対して行うことができ、ポンプ等によって脱泡タンク 3 4 から送出されて配管 3 5 内を流通している親水性樹脂組成物液を撮像する工程 (以下、「液撮像工程」という。) と、親水性樹脂組成物液に混入している混入物を検出する工程 (以下、「混入物検出工程」という。) とを含むことが好ましい。さらに、液検査工程は、図 3 に示すように、混入物検出工程での混入物の検出結果に基づいて、配管 3 5 内を流通している親水性樹脂組成物液の塗布液タンク 3 7 への供給を制御する工程 (以下、「供給制御工程」という。) を含むことが好ましい。

[0095] 液撮像工程では、液撮影装置 4 1 を用いて、配管 3 5 内を流通している親水性樹脂組成物液を撮像する。混入物検出工程では、撮像工程で得られた画像を画像解析ソフト等を用いて解析することにより、混入物を検出することができる。供給制御工程では、混入物検出工程での混入物の検出結果に応じて、塗布工程 (S 2) への親水性樹脂組成物液の供給を制御する。具体的には、配管に設けられた弁 3 6 を切替えることによって、混入物検出工程での混入物の検出量が閾値以下である親水性樹脂組成物液を塗布工程 (S 2) に供給し、検出量が閾値を超えた親水性樹脂組成物液は、塗布工程 (S 2) に供給されないように制御することが好ましい。塗布工程 (S 2) に供給されなかった親水性樹脂組成物液は、例えば回収タンク (図示せず) に回収され

て、図3に示す攪拌タンク32に供給されてもよく、回収タンクを経ることなく直接攪拌タンク32に供給されてもよい。攪拌タンク32に供給された親水性樹脂組成物液は、脱泡工程を行う等により、親水性樹脂組成物層15を形成するために用いることができる。このように、液検査工程を行うことにより、気泡や異物等の混入物が少ない親水性樹脂組成物液を用いて塗布工程(S2)を行うことができるため、酸性ガス分離膜シート10を高い歩留まりで製造しやすくなる。

[0096] (追乾燥工程)

追乾燥工程は、例えば図5に示すように、積層体巻回体18aから積層体18を連続的に巻出し、追乾燥炉49に搬送して塗布層からさらに媒質を除去することができる。追乾燥炉49としては、上記した乾燥炉39と同様のものを用いることができ、追乾燥を行う際の乾燥温度は、親水性樹脂組成物液に含まれる媒質と第1多孔層11及び第2多孔層12の種類とに応じて適宜決定すればよい。通常、媒質の凝固点よりも高く、かつ、第1多孔層11及び第2多孔層12をなす材料の融点よりも低い温度とすることが好ましく、一般に60℃～200℃の範囲が好適である。追乾燥炉49から搬出された積層体18は、再びロール状に巻取ることができる。

[0097] 上記では、積層工程(S4)に続いて、積層体18をロール状に巻取る巻取り工程を設ける場合を例に挙げて説明したが、積層体18を巻取る工程を行うことなく追乾燥炉に搬送して、追乾燥を行うようにしてもよい。

[0098] (ガス分離膜エレメント)

酸性ガス分離膜シート10は、スパイラル型、平膜型、プリーツ型、プレートアンドフレーム型等の公知のガス分離膜エレメントに用いることができる。

[0099] ガス分離膜エレメントとして、スパイラル型ガス分離膜エレメントを用いる場合を例に挙げて説明する。図7は、スパイラル型のガス分離膜エレメントを展開して示す、一部切欠き部分を設けた概略の斜視図である。また、図8は、ガス分離膜エレメント1を示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図

である。

- [0100] スパイラル型のガス分離膜エレメント 1 は、
酸性ガスを含む原料ガスが流れる供給側流路部材 3 と、
供給側流路部材 3 を流れる原料ガスに含まれる酸性ガスを選択的に分離して透過させる酸性ガス分離膜シート 10 と、
酸性ガス分離膜シート 10 を透過した酸性ガスを含む透過ガスが流れる透過側流路部材 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 2 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。
- [0101] ガス分離膜エレメント 1 は、さらに、巻回体の巻戻しや巻崩れを防止するために、外周テープやテレスコープ防止板等の固定部材（図示せず）を備えていてもよく、ガス分離膜エレメント 1 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ターラップ（補強層）を有していてもよい。
- [0102] 供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 は、原料ガス及び酸性ガス分離膜シート 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酸性ガス分離膜シート 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と、原料ガス及び透過ガスに乱流を生じさせる機能と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、ガス分離膜エレメント 1 が設けられるガス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。

[0103] 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 及び酸性ガス分離膜シート 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。

[0104] 中心管 5 は、酸性ガス分離膜シート 10 を透過した透過ガスを収集して、ガス分離膜エレメント 1 から排出するための導管である。中心管 5 は、ガス分離膜エレメント 1 が設けられるガス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。中心管 5 は、図 8 に示すように、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 30 を有している。

[0105] ガス分離膜エレメント 1 はガス分離膜モジュールに用いることができ、ガス分離膜モジュールは、ガス分離膜エレメント 1 を 1 基以上有する。ガス分離膜モジュールは、酸性ガス分離膜シートに原料ガスを供給するための原料ガス供給口（図 8 に示す供給側端部 51 と連通する部分）、酸性ガス分離膜シートを透過した透過ガスを排出するための透過ガス排出口（図 8 に示す排出口 52 と連通する部分）、及び酸性ガス分離膜シートを透過しなかった原料ガスを排出するための非透過ガス排出口（図 8 に示す排出側端部 53 と連通する部分）を備えている。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、ガス分離膜エレメントの本体に設けられてもよく、ガス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。

[0106] 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、ガス分離膜エレメント1は通常、円筒状であることから、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、ガス分離膜エレメント1に備えられた酸性ガス分離膜シート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。

[0107] ハウジング内に2以上のガス分離膜エレメント1を配置する場合、各ガス分離膜エレメント1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ガス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、少なくとも前段のガス分離膜エレメント1から排出された透過ガス及び／又は非透過ガスを、後段のガス分離膜エレメント1に導入することをいう。

実施例

[0108] 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。

[0109] [接触角の測定]

実施例及び比較例で用いた第2多孔層における水の接触角は、接触角計（協和界面科学（株）製；商品名：「DropMaster500」）を用いて、25℃の条件下で測定した。

[0110] [粘度の測定]

実施例及び比較例で用いた親水性樹脂組成物液の温度25℃、せん断速度 0.1 s^{-1} における粘度は、レオメータ（TAインスツルメント（株）製；商品名：「AR2000ex」）により測定した。

[0111] [第2剥離強度の平均値、及び、第2剥離強度の標準偏差と平均値の比の

[算出方法]

第2剥離強度の平均値、及び、第2剥離強度の標準偏差と平均値との比（標準偏差／平均値）は、剥離試験機（アイコーエンジニアリング（株）製；商品名：エンボスキャリアテープ剥離試験器「MODEL-2165P」）を用いて剥離強度の経時データを測定し、得られた経時データの測定開始5秒後から15秒後の間の剥離強度の平均値及び標準偏差から求めた。具体的な剥離強度の経時データの測定方法は、以下の通りである。

- 1) 酸性ガス分離膜シート10から、サイズ25mm×100mmの測定用サンプルを切り出す、
- 2) 測定用サンプルを温度25℃かつ湿度50%RHの環境下に2時間静置する、
- 3) 測定用サンプルの酸性ガス分離膜シート10の第1多孔層11が露出した面に樹脂製の平板を両面テープで貼り付ける、
- 4) 酸性ガス分離膜シート10の端部の第2多孔層12を少し剥がして掴み代を作る、
- 5) 剥離試験機の試料固定用クリップに測定用サンプルを固定する、
- 6) 剥離試験機の先端クリップに測定用サンプルの掴み代を固定する、
- 7) 剥離角度180度かつ剥離速度300mm/minの条件下で剥離強度の経時データを測定する。

なお、剥離強度の測定時に親水性樹脂組成物層15が第1多孔層11側の表面に存在する場合には、第2剥離強度は第1剥離強度よりも小さいと判断した。

[0112] [気密試験]

（ガス分離膜エレメントの作製）

各実施例及び各比較例で得られた酸性ガス分離膜シートを用いて次のようにガス分離膜エレメントを作製した。ガス分離膜エレメントの作製に用いた材料は以下のとおりである。

[0113] 実施例1～4及び比較例1、2において、ガス分離膜エレメントの作製に

用いた部材の詳細は以下のとおりである。

・供給側流路部材：

PPS製ネット1層（50×50 mesh）（ダイオ化成（株）製；商品名：50-150 PPS）

・透過側流路部材：

PPS製ネット3層（50×50 mesh／60×40 mesh／50×50 mesh）（ダイオ化成（株）製；商品名：50-150 PPS及び60（40）-150 PPS）

・中心管：

外径1インチのステンレス製、直径3 mmの孔が中心管の外壁に合計20個形成されたもの。孔は、中心管の軸に平行な方向に2列形成されており、積層体が巻回される中心管の軸に平行な方向の範囲に亘って均一な間隔となるように25.4 mmのピッチで、1列あたり10個の孔が形成されている。2つの列は、中心管の軸を挟んで対向する位置に設けられている。

[0114] 各実施例及び各比較例で得られた酸性ガス分離膜シートを、後述のマーキング工程で付与されたマークに基づいて異常が検出された液層を含む領域を除いて四辺形状に切断し、第2多孔層側を内側にして二つ折りにして、上記の供給側流路部材を挟み込み、膜リーフを得た。中心管に1層目の透過側流路部材の一端を固定し、この透過側流路部材上に、上記にて得た膜リーフ（1層目の膜リーフ）を中心管から離間させて積層した。

[0115] 続いて、1層目の膜リーフ上に2層目の透過側流路部材を積層し、1層目の膜リーフの中心管の軸に平行な方向の両端部、及び、1層目の膜リーフの中心管の軸に対して直交する方向の両端に位置する端部のうち中心管から遠い側の端部に相当する2層目の透過側流路部材上の位置にエポキシ系接着剤（アテムコ・プロダクツ社製；商品名：2310）を塗布した。その後、上記と同様の手順で2層目の膜リーフを積層し、さらに3層目の透過側流路部材を積層して膜リーフ積層体を得た。2層目の膜リーフは、2層目の透過側流路部材よりも中心管から離間するように積層した。

[0116] 得られた膜リーフ積層体の最上段の3層目の透過側流路部材上に上記と同様の手順で接着剤を塗布した後、膜リーフ積層体を中心管に巻付けてスパイラル体とし、その外周に耐熱テープを巻付けてからスパイラル体の両端部を切断し、この切断面にテレスコープ防止板を取付け、さらに繊維強化樹脂でアウターラップ（補強層）を形成して、ガス分離膜エレメントを得た。

[0117] （気密試験）

図9に示すように、ガス分離膜エレメント1における供給側端部51側と中心管の排出口52側とがガス分離膜エレメント1の酸性ガス分離膜シート10で隔てられるように、ガス分離膜エレメント1を、試験装置Nにおけるステンレス製のハウジング55内に固定した。中心管の排出口52側はハウジング55の外部に導出し、他方側は閉栓した。ガス分離膜エレメント1における供給側端部51及び排出側端部53は、ハウジング55内に開放した。すなわち、ハウジング55に供給したガスを、ガス分離膜エレメント1における供給側の供給側端部51と排出側端部53とから、ガス分離膜エレメント1の内部に流入させた。

[0118] また、ハウジング55内に窒素（ N_2 ）ガスを供給するポンペを、バルブを介して取り付けるとともに、ハウジング55内の圧力を測定する圧力計56を取り付けた。そして、ハウジング55内に、室温（ $20^{\circ}C$ ）の N_2 ガスを供給して、ガス分離膜エレメント1の供給側端部51側に、 1500 kPa G （Gはゲージ圧を示す。）の圧力を加えた。当該圧力は圧力計56で確認した。一方、中心管の排出口52側の圧力は大気圧に調節した。

[0119] この状態を保ちながら、圧力計56でハウジング55内の圧力の時間変化を測定することにより、ガス分離膜エレメント1の気密試験を行い、ガス分離膜エレメント1の N_2 ガス透過性能評価を行った。具体的には、測定した圧力の時間変化に基づいて、 N_2 のパーミアンス（ $\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ ）を算出し、当該パーミアンスが $1 \times 10^{-9} \text{ mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 未満であるものを最良と判断し、 $1 \times 10^{-9} \text{ mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 以上 $5 \times 10^{-9} \text{ mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 未満であるものを良好と判断し、

$5 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 以上であるものを不良と判断した。

[0120] 〔実施例 1〕

（準備工程）

媒質としての水 161.38 質量部と、親水性樹脂としての架橋ポリアクリル酸（住友精化（株）製；商品名：アクベック「HV-501」）4 質量部及び非架橋ポリアクリル酸（住友精化（株）製；商品名：アクパーナ「AP-40F（40%Na 鹼化）」）0.8 質量部とを原料タンク 31 に仕込み、親水性樹脂を水に分散させた分散液を得た。この分散液に、50%水酸化セシウム水溶液 38.09 質量部を添加し混合した後、添加剤として 10%界面活性剤（AGC セイミケミカル（株）製；商品名：サーフロン「S-242」）水溶液 1.2 質量部を加えて混合して、親水性樹脂組成物液を得た。得られた親水性樹脂組成物液の粘度を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0121] （脱泡工程 - 1）

図 3 に示すように、準備工程で得られた親水性樹脂組成物液を原料タンク 31 から回転翼型の攪拌機を備えた攪拌タンク 32 に移送し、攪拌タンク 32 内で親水性樹脂組成物液を温度 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ となるように加温した（温調工程）。その後、攪拌タンク 32 内において、温度を $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に維持して 4 時間攪拌した（攪拌工程）。攪拌タンク 32 の詳細及び攪拌条件は以下のとおりである。

- ・ 攪拌タンクの容量：1 m³
- ・ 攪拌タンクの径：1.0 m
- ・ 回転翼の翼径：0.8 m
- ・ 回転翼の翼形状：アンカー翼
- ・ 翼回転数：20 rpm
- ・ せん断速度：8 s⁻¹

続いて、攪拌を停止した後、攪拌タンク 32 を 4.6 kPa A（A は絶対圧を示す。）に減圧し、温度を $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に維持して 18 時間静置した（静

置工程－１）。

[0122] （脱泡工程－２）

静置工程－１の後、温度を $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に維持しながら攪拌タンク３２を大気圧に復圧し、図３に示すように、攪拌タンク３２から親水性樹脂組成物液を送出してフィルター３３に通し（濾過工程）、脱泡タンク３４に導入した。フィルターの詳細及び濾過条件は以下のとおりである。

- ・フィルター：ＰＰ製デプスフィルター（目開き： $50\mu\text{m}$ ）（（株）ロキテクノ製；商品名：スロープピュア フィルターカートリッジ「ＳＨＰ－５００」）

- ・流量： $0.12\text{m}^3/\text{h}$

- ・濾過面積： 0.18m^2

- ・せん断速度： 30s^{-1}

続いて、親水性樹脂組成物液が導入された脱泡タンク３４を 4.6kPa （Ａは絶対圧を示す。）に減圧し、温度を $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に維持して２０時間静置した（静置工程－２）。

[0123] （塗布工程）

第１多孔層１１として疎水性ＰＴＦＥ多孔膜（住友電工ファインポリマー社製；商品名：ポアフロン「ＨＰ－０１０－５０」）を用い、第１多孔層巻回体１１ａから巻出された第１多孔層１１の一方の面上に、上記で得られた親水性樹脂組成物液を温度 $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$ で塗布して液層を形成した。

[0124] （検査工程）

撮像装置（長瀬産業（株）製；商品名：ラインセンサカメラ「ＸＣＭ６０４０ＳＡＴ２Ｖ１－Ｆ－Ｎ」、光源（林時計（株）製；商品名：幅狭ラインＬＥＤ照明（白）１２００ミリ長））を用いて、塗布工程で形成した液層を撮像した（撮像工程）。得られた画像を、画像解析装置（長瀬産業（株）製；商品名：ＳＣＡＮＴＥＣ「８０００」）を用いて２値化処理して解析し、液層表面及び液層内部の異常の検出を行い（異常検出工程）、検出した異常の位置の情報を取得した。

[0125] (乾燥工程)

検査工程に続いて、親水性樹脂組成物液が塗布された第1多孔層11を乾燥炉39に搬送し、温度約120℃で約20分間乾燥して塗布層を形成した。

[0126] (積層工程)

続いて、環境湿度が60%RH～65%RHの範囲に調節された部屋の中で、第2多孔層巻回体12aから巻き出された第2多孔層12を積層して積層体13を形成し、この積層体18をロール状に巻取った。第2多孔層12として、上記第1多孔層11に用いたものと同じ疎水性PTFE多孔膜を用いた。上記した方法を用いて、第2多孔層12における水の接触角を測定したところ、温度25℃において125度であった。

[0127] (追乾燥工程)

図5に示すように、ロール状に巻取った積層体18を巻出し、追乾燥炉49に搬送して、温度約120℃で約20分間乾燥した。続いて、異常検出工程で取得した情報に基づいて、異常が検出された液層を含む領域を認識できるように、第2多孔層12上にマークを付与し（マーキング工程）、積層体18をロール状に巻取った。

[0128] 得られた積層体18を用い、上記した作製手順にしたがってガス分離膜エレメントを作製し、気密試験を行った。ガス分離膜エレメントを作製する際、酸性ガス分離膜シートにおける剥離強度の測定用サンプルを採取し、その測定用サンプルにおける剥離強度の測定結果から第2剥離強度の平均値及び第2剥離強度の標準偏差と平均値の比（標準偏差／平均値）を算出した。その結果を表1に示す。

[0129] [実施例2]

積層工程の環境湿度を80%RH～85%RHの範囲とした以外は、実施例1と同様の手順で酸性ガス分離膜シートを得た。得られた酸性ガス分離膜シートについて剥離強度を測定し、第2剥離強度の平均値及び第2剥離強度の標準偏差と平均値の比（標準偏差／平均値）を算出した。また、得られた

酸性ガス分離膜シートを用いて気密試験を行った。その結果を表 1 に示す。

[0130] 〔実施例 3〕

積層工程の環境湿度を 40%RH～45%RH の範囲とし、検査工程（異常検出工程及びマーキング工程）を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様の手順で酸性ガス分離膜シートを得た。得られた酸性ガス分離膜シートについて剥離強度を測定し、第 2 剥離強度の平均値及び第 2 剥離強度の標準偏差と平均値の比（標準偏差／平均値）を算出した。また、得られた酸性ガス分離膜シートを用いて気密試験を行った。その結果を表 1 に示す。

[0131] 〔比較例 1〕

脱泡工程－1、脱泡工程－2 及び検査工程（異常検出工程及びマーキング工程）を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様の手順で酸性ガス分離膜シートを得た。得られた酸性ガス分離膜シートについて剥離強度を測定し、第 2 剥離強度の平均値及び第 2 剥離強度の標準偏差と平均値の比（標準偏差／平均値）を算出した。また、得られた酸性ガス分離膜シートを用いて気密試験を行った。その結果を表 1 に示す。

[0132] 〔比較例 2〕

積層工程の環境湿度を 30%RH～35%RH の範囲とした以外は、実施例 1 と同様の手順で酸性ガス分離膜シートを得た。得られた酸性ガス分離膜シートについて剥離強度を測定し、第 2 剥離強度の平均値及び第 2 剥離強度の標準偏差と平均値の比（標準偏差／平均値）を算出した。また、得られた酸性ガス分離膜シートを用いて気密試験を行った。その結果を表 1 に示す。

[0133] なお、実施例 1～3 及び比較例 1～2 のすべてにおいて、剥離強度の測定時に親水性樹脂組成物層 15 が第 1 多孔層 11 側の表面に存在したため、第 2 剥離強度は第 1 剥離強度よりも小さいと判断した。

[0134]

[表1]

table 1	親水性 樹脂組 成物液	酸性ガス分離膜シート							ガス分離膜 エレメント		
		粘度	第 2 多孔層			第 2 剥離強度		脱泡 工程		検査 工程	気密試験
			材質	接触角	積層工程 の湿度	平均値	標準偏差 ／平均値				
	[Pa・s]	—	[°]	[%RH]	[N/m]	—	—	—	—		
実施例 1	160	PTFE	125	60-65	27	0.08	有	有	最良		
実施例 2	160	PTFE	125	80-85	98	0.03	有	有	最良		
実施例 3	160	PTFE	125	40-45	9.4	0.66	有	無	良好		
比較例 1	160	PTFE	125	60-65	2.8	0.53	無	無	不良		
比較例 2	160	PTFE	125	30-35	1.8	0.09	有	有	不良		

符号の説明

- [0135] 1 ガス分離膜エレメント、3 供給側流路部材、4 透過側流路部材、
 5 中心管、10 酸性ガス分離膜シート、11 第1多孔層、11a 第
 1多孔層巻回体、12 第2多孔層、12a 第2多孔層巻回体、15 親

水性樹脂組成物層、１８ 積層体、 １８ a 積層体巻回体、３１ 原料タンク、３２ 攪拌タンク、３３ フィルター、３４ 脱泡タンク、３５ 配管、３６ 弁、３７ 塗布液タンク、３８ スロットダイ、３９ 乾燥炉、４１ 液撮像装置、４２ 撮像装置、４３ マーキング用ヘッド、４７ 光源、４９ 追乾燥炉、９０ 酸性ガス分離膜シート、５０ 孔、５１ 供給側端部、５２ 排出口、５３ 排出側端部、５５ ハウジング、５６ 圧力計、９１ 第１多孔層、９２ 第２多孔層、９５ 親水性樹脂組成物層。

請求の範囲

- [請求項1] 酸性ガスを選択的に透過する酸性ガス分離膜シートであって、
第1多孔層と、親水性樹脂組成物層と、第2多孔層とをこの順に含み、
前記第2多孔層と前記親水性樹脂組成物層との間の第2剥離強度は、前記第1多孔層と前記親水性樹脂組成物層との間の第1剥離強度よりも小さく、
前記第2剥離強度の平均値は、 5 N/m 以上 500 N/m 以下の範囲である、酸性ガス分離膜シート。
- [請求項2] さらに、前記第2剥離強度の標準偏差と、前記第2剥離強度の前記平均値との比（標準偏差／平均値）は、0.5未満である、請求項1に記載の酸性ガス分離膜シート。
- [請求項3] 前記第2多孔層における水の接触角は、温度 25°C において 90° 度以上である、請求項1又は2に記載の酸性ガス分離膜シート。
- [請求項4] 前記第2多孔層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、フッ素含有樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド及びポリエーテルエーテルケトンからなる群より選ばれる1種以上の樹脂を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の酸性ガス分離膜シート。
- [請求項5] 前記親水性樹脂組成物層は、親水性樹脂と、酸性ガスと可逆的に反応する物質と、媒質とを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の酸性ガス分離膜シート。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の酸性ガス分離膜シートを含む酸性ガス分離膜エレメント。
- [請求項7] 有孔の中心管と、
前記酸性ガス分離膜シートを含むエレメント用積層体とを含み、
前記エレメント用積層体は、前記中心管に巻回される、請求項6に

記載の酸性ガス分離膜エレメント。

- [請求項8] 請求項 6 又は 7 に記載の酸性ガス分離膜エレメントを少なくとも 1 基と、
 前記酸性ガス分離膜シートに原料ガスを供給するための原料ガス供給口と、
 前記酸性ガス分離膜シートを透過しない原料ガスを排出するための非透過ガス排出口と、
 前記酸性ガス分離膜シートを透過した酸性ガスを排出するための透過ガス排出口と、を備える、ガス分離膜モジュール。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法であって、
 前記親水性樹脂組成物層を形成するための親水性樹脂組成物液を準備する工程と、
 前記第 1 多孔層上に前記親水性樹脂組成物液を塗布して液層を形成する工程と、
 前記液層を乾燥して、前記第 1 多孔層上に塗布層を形成する工程と、
 、
 前記塗布層上に前記第 2 多孔層を積層して積層体を形成する工程と、
 、を含み、
 前記親水性樹脂組成物液は、親水性樹脂と媒質とを含む、酸性ガス分離膜シートの製造方法。

- [請求項10] 前記親水性樹脂組成物液は、さらに、酸性ガスと可逆的に反応する物質を含む、請求項 9 に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

- [請求項11] さらに、前記積層体を形成する工程に続いて、前記積層体中の前記塗布層を乾燥する工程を含む、請求項 9 又は 10 に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

- [請求項12] 前記積層体を形成する工程における環境湿度は、40%RH以上85%RH以下の範囲である、請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の

酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[請求項13] さらに、前記液層を形成する工程と前記塗布層を形成する工程との間に、前記液層の異常を確認する工程を含む、請求項9～12のいずれか1項に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[請求項14] 前記異常を確認する工程は、
前記液層を撮像する工程と、
前記撮像する工程で得られた画像を用いて、前記液層表面及び前記液層内部の少なくとも一方に含まれる異常を検出する工程と、を含む、請求項13に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

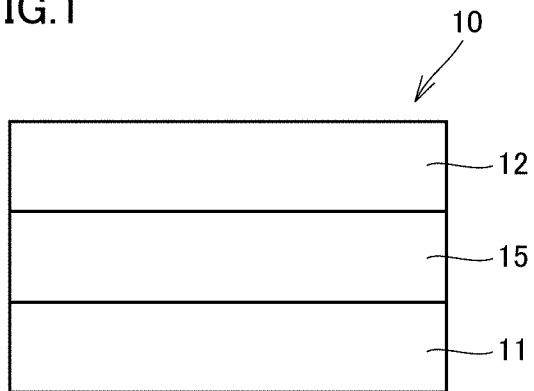
[請求項15] さらに、前記第1多孔層及び第2多孔層の少なくとも一方に、前記異常が検出された前記液層を含む領域を認識可能とするためのマークを付与する工程を含む、請求項14に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[請求項16] さらに、前記マークを付与する工程で付与された前記マークに基づいて、前記領域を除去する工程を含む、請求項15に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法。

[請求項17] 酸性ガス分離膜シートを含む酸性ガス分離膜エレメントの製造方法であって、
前記酸性ガス分離膜シートは、請求項16に記載の酸性ガス分離膜シートの製造方法で製造された酸性ガス分離膜シートである、酸性ガス分離膜エレメントの製造方法。

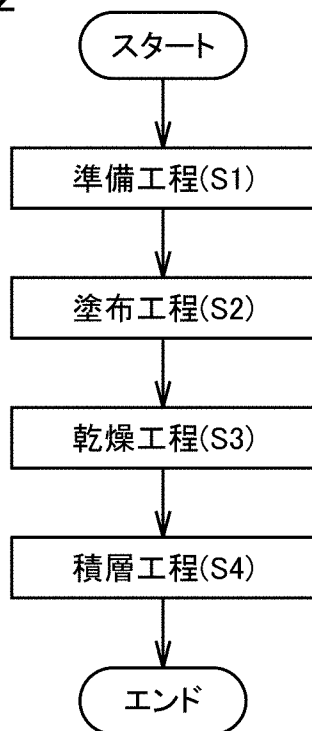
[図1]

FIG.1



[図2]

FIG.2



[図3]

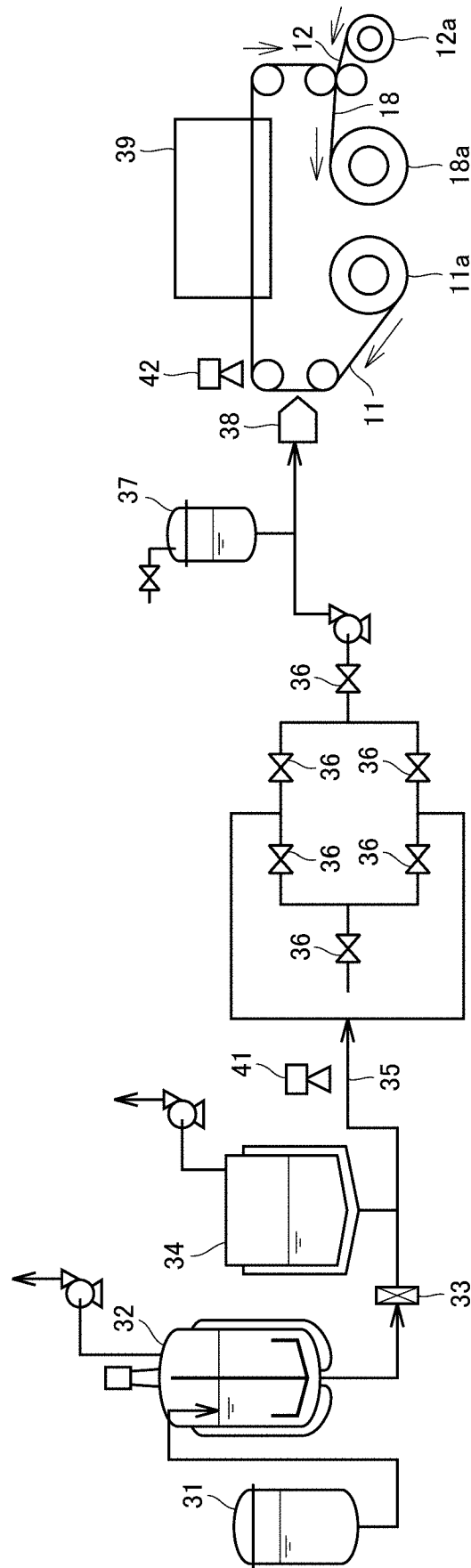
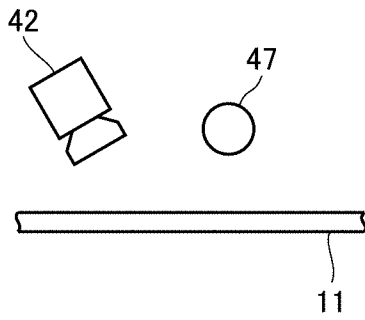


FIG.3

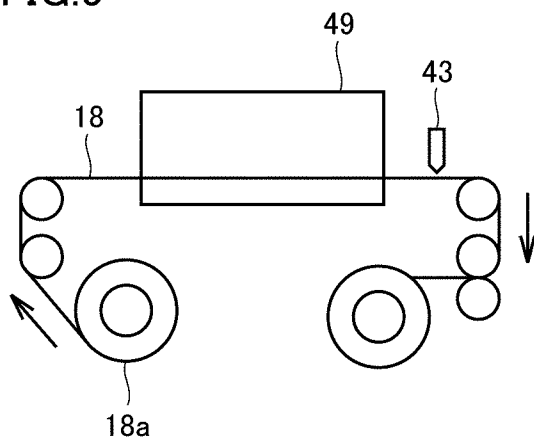
[図4]

FIG.4



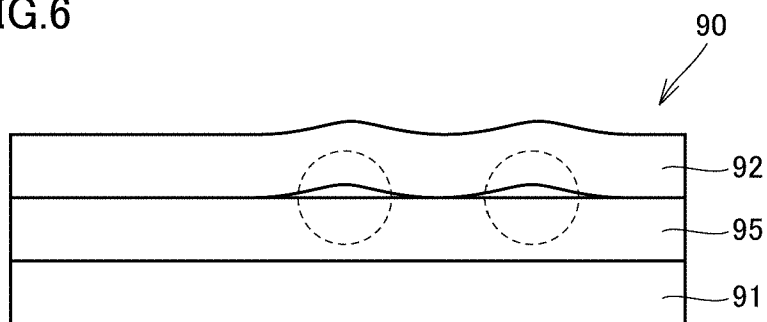
[図5]

FIG.5



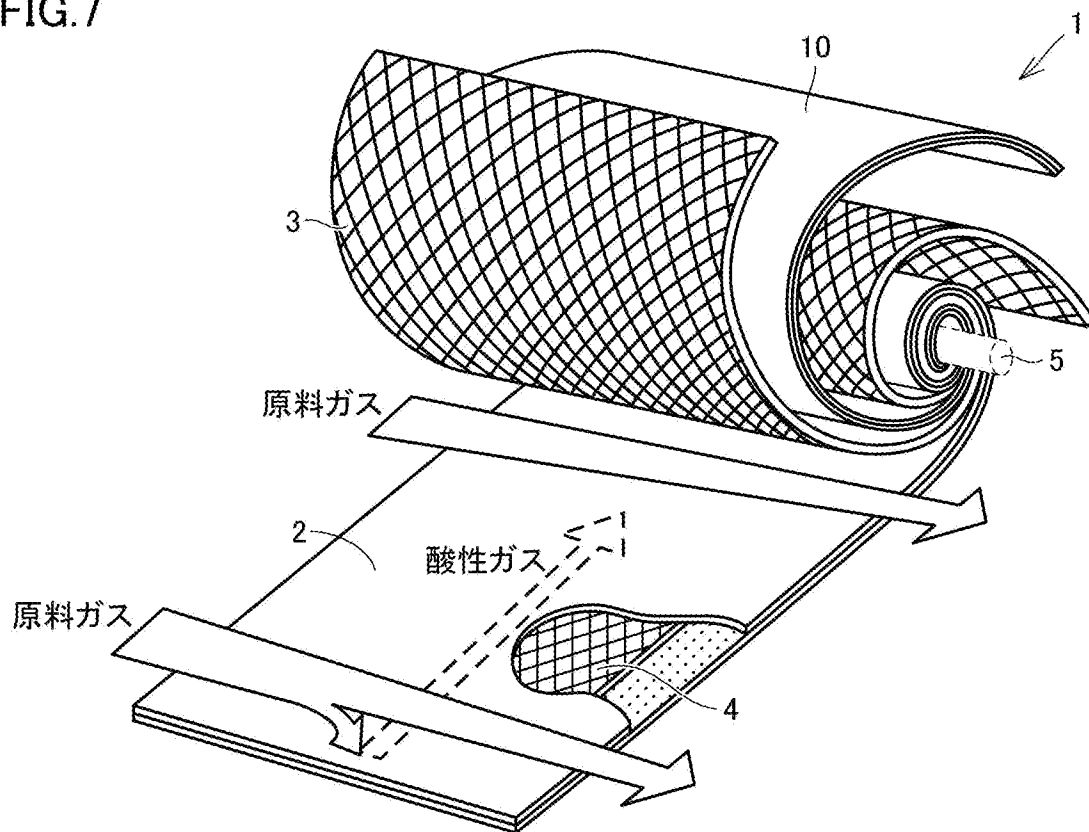
[図6]

FIG.6



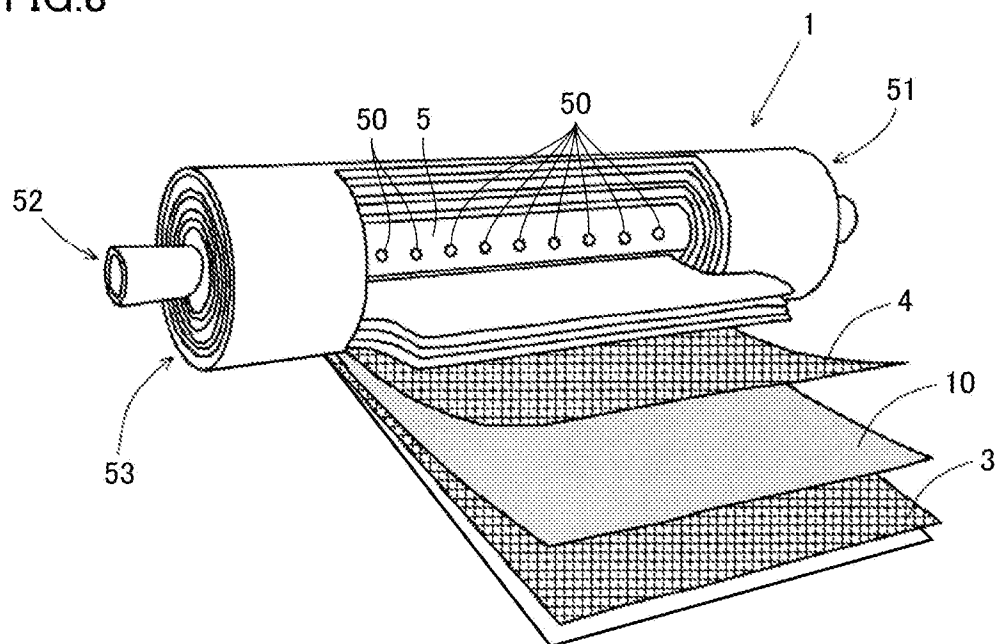
[図7]

FIG.7



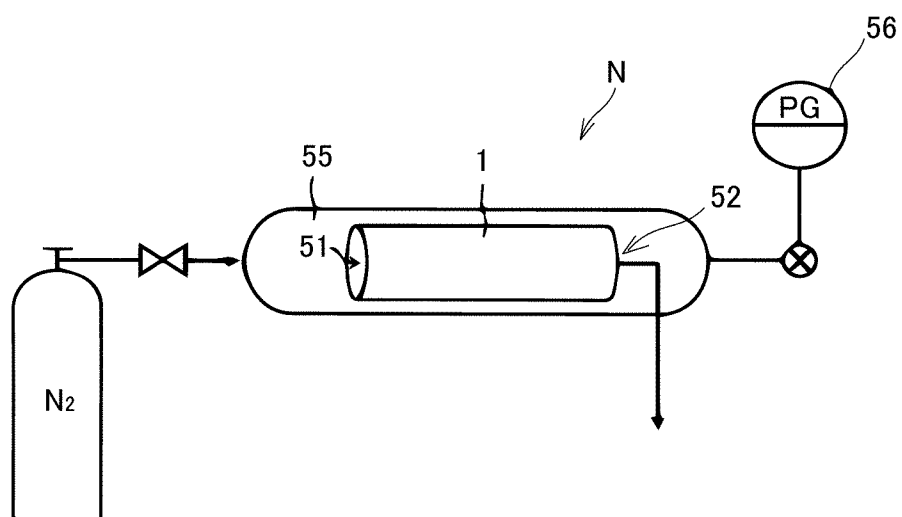
[図8]

FIG.8



[図9]

FIG.9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/040089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. see extra sheet

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)

Int.Cl. B01053/22, B01D63/10, B01D69/00, B01D69/02, B01D69/12,
B01D71/26, B01D71/28, B01D71/32, B01D71/52, B01D71/64,
B01D71/66, B01D71/68, B01D71/72, C08L101/12

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-112502 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 22	1-6, 8
Y	June 2015, claims 1, 3-4, 7-8, 10-12, paragraphs	13-14
A	[0023], [0030]-[0031], [0039]-[0050], [0061]-[0062], fig. 2 (Family: none)	7, 15-17
X	WO 2014/157069 A1 (RENAISSANCE ENERGY RESEARCH	1-12
Y	CORPORATION) 02 October 2014, claims 1, 9-10,	13-14
A	paragraphs [0060], [0064], [0067]-[0070], [0115]-[0119], fig. 8 & US 2016/0051938 A1, fig. 8, paragraphs [0062], [0066], [0069], [0070]-[0072], [0116]-[0120], claims 1, 9-10 & EP 2985072 A1 & KR 10-2015-0134315 A	15-17



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
21 January 2019 (21.01.2019)

Date of mailing of the international search report
29 January 2019 (29.01.2019)

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/JP2018/040089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-027644 A (FUJIFILM CORP.) 12 February 2015, paragraphs [0020]-[0023], [0061]-[0062] (Family: none)	13-14
A	JP 2014-065025 A (FUJIFILM CORP.) 17 April 2014, entire text & US 2015/0151244 A1 & WO 2013/191147 A1 & EP 2865438 A1 & CN 104379235 A & KR 10-2015-0008495 A	1-17
A	JP 2009-195900 A (RENAISSANCE ENERGY RESEARCH CORPORATION) 03 September 2009, entire text (Family: none)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/040089

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/22 (2006.01) i,	B01D63/10 (2006.01) i,	B01D69/00 (2006.01) i,
B01D69/02 (2006.01) i,	B01D69/12 (2006.01) i,	B01D71/26 (2006.01) i,
B01D71/28 (2006.01) i,	B01D71/32 (2006.01) i,	B01D71/52 (2006.01) i,
B01D71/64 (2006.01) i,	B01D71/66 (2006.01) i,	B01D71/68 (2006.01) i,
B01D71/72 (2006.01) i,	C08L101/12 (2006.01) i	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D53/22, B01D63/10, B01D69/00, B01D69/02, B01D69/12, B01D71/26, B01D71/28, B01D71/32, B01D71/52, B01D71/64, B01D71/66, B01D71/68, B01D71/72, C08L101/12

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2015-112502 A（住友化学株式会社） 2015.06.22, [請求項1]、[請求項3]－[請求項4]、 [請求項7]－[請求項8]、[請求項10]－[請求項12]、[0023]、 [0030]－[0031]、[0039]－[0050]、[0061]－[0062]、[図2] （ファミリーなし）	1-6, 8 13-14 7, 15-17
X Y A	W0 2014/157069 A1（株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ） 2014.10.02, [請求項1]、[請求項9]－[請求項10]、[0060]、[0064]、 [0067]－[0070]、[0115]－[0119]、[図8]	1-12 13-14 15-17

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	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

21.01.2019

国際調査報告の発送日

29.01.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡田 三恵

4D

3768

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& US 2016/0051938 A1, 図 8, [0062], [0066], [0069], [0070]-[0072], [0116]-[0120], 請求項 1, 9-10 & EP 2985072 A1 & KR 10-2015-0134315 A	
Y	JP 2015-027644 A (富士フイルム株式会社) 2015.02.12, [0020] - [0023], [0061] - [0062] (ファミリーなし)	13-14
A	JP 2014-065025 A (富士フイルム株式会社) 2014.04.17, 全文 & US 2015/0151244 A1 & WO 2013/191147 A1 & EP 2865438 A1 & CN 104379235 A & KR 10-2015-0008495 A	1-17
A	JP 2009-195900 A (株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ) 2009.09.03, 全文 (ファミリーなし)	1-17

発明の属する分野の分類

B01D53/22(2006.01)i, B01D63/10(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i,
B01D69/12(2006.01)i, B01D71/26(2006.01)i, B01D71/28(2006.01)i, B01D71/32(2006.01)i,
B01D71/52(2006.01)i, B01D71/64(2006.01)i, B01D71/66(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i,
B01D71/72(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i