

(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
2016 年 10 月 13 日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/163296 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/00 (2006.01) *B32B 5/22* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B01D 71/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060618
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016)
- (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 2015-078234 2015 年 4 月 7 日(07.04.2015) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青木 亜由美(AOKI, Ayumi); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学株式会社内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HYDROGEN SULFIDE SEPARATION MATERIAL AND HYDROGEN SULFIDE SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 硫化水素分離材および硫化水素分離膜

(57) Abstract: To provide a hydrogen sulfide separation material which is useful for the production of a hydrogen sulfide separation membrane that has excellent hydrogen sulfide permeation performance (permeance) and hydrogen sulfide separation performance (selectivity). A hydrogen sulfide separation material which contains a water absorbent polymer and an amine-based carrier. In addition, this hydrogen sulfide separation material satisfies the condition expressed by formula (1) $(X_1 - X_2) \times Y \times 100 / Z \leq 0.1$ (1) X_1 : the number of moles of an alkali metal contained in the water absorbent polymer X_2 : the number of equivalents of an ion exchange group contained in the water absorbent polymer Y : the average atomic weight of an alkali metal contained in the water absorbent polymer Z : the mass of the water absorbent polymer

(57) 要約: 硫化水素透過性能 (パーミアンス) および硫化水素分離性能 (選択率) に優れた硫化水素分離膜の製造に有用な硫化水素分離材を提供すること。 吸水性ポリマーおよびアミン系キャリアを含む硫化水素分離材。さらに、下記式 (1) で表される条件を満たす硫化水素分離材。 $(X_1 - X_2) \times Y \times 100 / Z \leq 0.1$ (1) X_1 : 前記吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属のモル数 X_2 : 前記吸水性ポリマーに含まれるイオン交換基の当量数 Y : 前記吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属の平均原子量 Z : 前記吸水性ポリマーの質量

WO 2016/163296 A1

明 細 書

発明の名称： 硫化水素分離材および硫化水素分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、硫化水素を含むガスから硫化水素を分離するための硫化水素分離材および該硫化水素分離材から得られる硫化水素分離膜に関する。

背景技術

[0002] 硫化水素を含む原料ガスから硫化水素を分離するための分離膜として、特許文献 1 には硬化ポリサルファイドポリマーの選択透過性薄膜を用いた硫化水素分離膜が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭59－102402号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献 1 に記載された硫化水素分離膜は、硫化水素透過性能（パーミアンス）および硫化水素分離性能（選択率）が必ずしも十分に満足できるものではなかった。そこで、本発明は、硫化水素透過性能（パーミアンス）および硫化水素分離性能（選択率）に優れた硫化水素分離膜の製造に有用な硫化水素分離材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

[0005] 本発明は、以下の〔1〕～〔7〕記載の発明を含む。

〔1〕 吸水性ポリマーおよびアミン系キャリアを含む硫化水素分離材。

〔2〕 下記式（1）で表される条件を満たす〔1〕記載の硫化水素分離材。

$$(X_1 - X_2) \times Y \times 100 / Z \leq 0.1 \quad (1)$$

X_1 ：前記吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属のモル数

X_2 ：前記吸水性ポリマーに含まれるイオン交換基の当量数

Y ：前記吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属の平均原子量

Z：前記吸水性ポリマーの質量

〔3〕前記アミン系キャリアがヘテロ環式アミン化合物である〔1〕または〔2〕記載の硫化水素分離材。

〔4〕前記ヘテロ環式アミンがピペラジンである〔3〕記載の硫化水素分離材。

〔5〕〔1〕から〔4〕のいずれか一項記載の硫化水素分離材と、多孔膜とを有する硫化水素分離膜。

〔6〕〔5〕記載の硫化水素分離膜を含む硫化水素分離装置。

〔7〕〔1〕から〔4〕のいずれか一項記載の硫化水素分離材または〔5〕に記載の硫化水素分離膜に、硫化水素を含む混合ガスを接触させて、硫化水素を分離する方法。

発明の効果

[0006] 本発明の硫化水素分離材を使用すれば、硫化水素透過性能（パーミアンス）および硫化水素分離性能（選択率）に優れた硫化水素分離膜を製造できる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0008] <吸水性ポリマー>

本発明の硫化水素分離材に含まれる吸水性ポリマーとは、親水基を有し、且つ、三次元網目構造を有するものであり、水を内包して膨潤体となるものを表す。吸水性ポリマーは、架橋構造を有する高分子、すなわち、架橋高分子であることが好ましい。該架橋高分子は、架橋剤を用いて化学反応により形成されたものでもよいし、物理的な相互作用によって形成されたものでもよい。

[0009] ここで言う親水基とは、水との相互作用を持つことができる極性基や解離基を含む原子団を表し、例えば、水酸基、カルボキシル基、ビニル基、アミノ基、シアノ基、オキシエチレン基、カルボニル基、スルホ基、ホスホノ基、スルホニルイミド基、フェノール性水酸基等があげられる。該親水基はイ

オン交換基であることが好ましく、イオン交換基としては、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基、スルホニルイミド基、フェノール性水酸基があげられる。これらのイオン交換基が有するプロトンは、部分的にまたは全てが金属イオンや4級アンモニウムイオン等で交換されて塩を形成されていてもよい。

[0010] 吸水性ポリマーには、通常、アルカリ金属が含まれる。

[0011] 吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属の量は、下記式（１）で表される条件を満たすことが好ましい。

$$(X_1 - X_2) \times Y \times 100 / Z \leq 0.1 \quad (1)$$

X_1 : 前記吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属のモル数

X_2 : 前記吸水性ポリマーに含まれるイオン交換基の当量数

Y : 前記吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属の平均原子量

Z : 前記吸水性ポリマーの質量

[0012] ここで、 X_2 で表される吸水性ポリマーに含まれるイオン交換基の当量数とは、吸水性ポリマーに含まれるイオン交換基のモル数に、イオン交換基の価数の絶対値を乗じたものである。例えば、吸水性ポリマーに SO_4^{2-} が１モル含まれている場合、吸水性ポリマーに含まれるイオン交換基の当量数は２モルとなり、吸水性ポリマーに COO^- が１モル含まれている場合、吸水性ポリマーに含まれるイオン交換基の当量数は１モルとなる。

[0013] 上記式（１）の左辺は、吸水性ポリマーに含まれる、イオン交換基と結合可能なアルカリ金属を除いたアルカリ金属の質量割合（質量％）を表す。この値は、硫化水素分離性能を高く保つ観点から、０以下であることが好ましい。ここで、アルカリ金属とは、アルカリ金属化合物に含まれるアルカリ金属原子（アルカリ金属イオン）を含む。アルカリ金属イオンが結合したイオン交換基以外に、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属水酸化物等を含まないことが好ましい。

[0014] 本発明の硫化水素分離材に含まれる吸水性ポリマーは、天然高分子（多糖類系、微生物系、動物系）、半合成高分子（セルロース系、デンプン系、ア

ルギン酸系) および合成高分子 (ビニル系、アクリル系、その他) であり、以下に述べるポリビニルアルコールに代表される合成高分子や、植物由来のセルロース等を原料とする天然高分子または半合成高分子を適宜選択して使用することができる。

[0015] 吸水性ポリマーのうち、天然高分子および半合成高分子について詳しく説明する。

植物多糖類系の天然高分子としては、アラビアガム、 κ -カラギーナン、 ι -カラギーナン、 λ -カラギーナン、グアガム (Squalon製Supercolなど)、ローカストビーンガム、ペクチン、トラガント、トウモロコシデンプン (National Starch & Chemical Co.製Purity-21など)、リン酸化デンプン (National Starch & Chemical Co.製National 78-1898など) などがあげられる。微生物多糖類系の天然高分子としては、キサンタンガム (Kelco製Keltrol Tなど)、デキストリン (National Starch & Chemical Co.製Nadex360など) などがあげられる。動物系の天然高分子としては、ゼラチン (Croda製Crodoyne B419など)、カゼイン、コンドロイチン硫酸ナトリウム (Croda製Cromoi st CSなど) などがあげられる。

セルロース系の半合成高分子としては、エチルセルロース (I.C.I.製Cellofas WLDなど)、カルボキシメチルセルロース (ダイセル製CMCなど)、ヒドロキシエチルセルロース (ダイセル製HECなど)、ヒドロキシプロピルセルロース (Aqualon製Klucelなど)、メチルセルロース (Henkel製Viscontranなど)、ニトロセルロース (Hercules製Isopropyl Wetなど)、カチオン化セルロース (Croda製Crodacel QMなど) などがあげられる。デンプン系の半合成高分子としては、リン酸化デンプン (National Starch & Chemical製National 78-1898など) などがあげられる。アルギン酸系の半合成高分子としては、アルギン酸ナトリウム (Kelco製Keltoneなど)、アルギン酸プロピレングリコールなどがあげられる。

天然高分子または半合成高分子のその他の分類として、カチオン化グアガム (Alcolac製Hi-care1000など)、ヒアルロン酸ナトリウム (Lifecare Biom

edial製Hyalureなど）があげられる。

これらの吸水性ポリマーはいずれも、市販品を使用することができ、例えば、それぞれの化合物名に添えて（ ）内に記載されるメーカーより提供される商品を使用することができる。

[0016] 吸水性ポリマーのうち、合成高分子について詳しく説明する。

アクリル系の合成高分子としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミド共重合体、ポリジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート四級塩またはその共重合体などがあげられる。ビニル系の合成高分子としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン共重合体、ポリビニルアルコールなどがあげられる。その他の合成高分子としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ナフィオン、ポリスチレンスルホン酸またはその共重合体、ナフタレンスルホン酸縮合物塩、ポリビニルスルホン酸またはその共重合体、ポリアクリル酸またはその共重合体、アクリル酸またはその共重合体等、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸またはその共重合体、など）、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライドまたはその共重合体、ポリアミジンまたはその共重合体、ポリイミダゾリン、ジシアンシアミド系縮合物、エピクロルヒドリン・ジメチルアミン縮合物、ポリアクリルアミドのホフマン分解物、水溶性ポリエステルなどがあげられる。

合成高分子としては、市販品を使用してもよく、例えば、水溶性ポリエステル（互応化学(株)製プラスコートZ-221、Z-446、Z-561、Z-450、Z-565、Z-850、Z-3308、RZ-105、RZ-570、Z-730、RZ-142：いずれも商品名）などがあげられる。

[0017] 硫化水素分離材に含まれる吸水性ポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポ

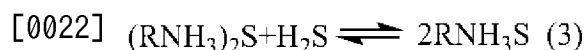
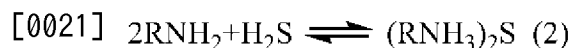
リビニルアルコール、ビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体のケン化物が好ましく、ポリビニルアルコール、ビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体のケン化物がより好ましい。

[0018] 本発明の硫化水素分離材に含まれる吸水性ポリマーの含有量は、本発明の硫化水素分離材に含まれる吸水性ポリマーおよびアミン系キャリアの種類にもよるが、吸水性ポリマーおよびアミン系キャリアの合計含有量に対して、5質量%～99質量%であることが好ましく、7.5質量%～90質量%であることがより好ましく、10質量%～85質量%であることがさらに好ましい。また、本発明の硫化水素分離材に含まれる吸水性ポリマーは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0019] ここで言う吸水性ポリマーの含有量とは、絶乾状態のポリマーの含有量を表す。ここで言う絶乾状態のポリマーとは、吸水性ポリマーを、水の沸点以上の温度に保持し、質量減少がほとんどなくなり質量の経時変化がほぼ一定値に収束したポリマーをいう。

[0020] <アミン系キャリア>

キャリアとは、硫化水素と可逆的に反応する物質であり、本発明の硫化水素分離材に含まれるアミン系キャリアとは、硫化水素と可逆的に反応するアミン化合物である。硫化水素と、アミン系キャリアとの可逆的な反応としては、例えば、下記反応式(2)で表される反応および下記式(3)で表される反応からなる群より選ばれる1種以上の反応があげられる。



(式中、Rはそれぞれ独立に、一価の基を表す。)

[0023] アミン化合物は、キャリア数あたりの硫化水素吸収量が多いため、硫化水素分離キャリアとして優れていると考えられる。また、酸素混在環境下では、硫化水素からチオ硫酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオンなどの硫黄酸化物イオンが生成し、キャリアと不可逆反応を起こすことによって、硫化水素

と可逆的に反応するキャリア数が低下する恐れがあるが、アミン化合物をキャリアとして用いた場合、酸素混在環境下においても、硫化水素から生成する硫黄酸化物イオン量は少ない。

[0024] アミン系キャリアとしては、例えば、グリシン、アラニン、セリン、プロリン、タウリン、ジアミノプロピオン酸、2-アミノプロピオン酸、2-アミノイソ酪酸、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニンなどのアミノ酸類；アミノ酸類の酸基をアルカリ金属の化合物などを用いてケン化したアミノ酸ケン化物；ピリジン、ヒスタミン、ヒスチジン、ピペラジン、イミダゾール、トリアジン、キサントシン、2メチルピペラジン、cis-2,6-ジメチルピペラジン、アセトアルデヒドアンモニアトリマーなどのヘテロ環式アミン化合物（ヘテロ化合物類ともいう。）；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジグリコールアミン、 β , β -ヒドロキシアミノエチルエーテル、3-アミノ-1-プロパノール、N-(3-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、ジプロパノールアミン、トリーソプロパノールアミン、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカノールアミン類；クリプタンド〔2. 1〕、クリプタンド〔2. 2〕などの環状ポリエーテルアミン類；クリプタンド〔2. 2. 1〕、クリプタンド〔2. 2. 2〕などの双環式ポリエーテルアミン類；ポルフィリン、フタロシアニン、エチレンジアミン四酢酸などがあげられる。

[0025] 好ましいアミン系キャリアとしては、グリシン、ヒスチジン、2-アミノイソ酪酸などの酸基を有するアミノ酸類；ヒスタミン、ヒスチジン、ピペラジン、キサントシンなどのヘテロ環式アミン化合物；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジグリコールアミン、 β , β -ヒドロキシアミノエチルエーテルなどのアルカノールアミン類があげられ、より好ましいアミン系キャリアとしては、ヘテロ環式アミン化合物があげられ、さらに好ましいアミン系キャリアとしては、ピペラジンがあげられる。

[0026] アミン系キャリアとしては、沸点が50℃以上であるアミン系キャリアが好ましく、沸点が80℃以上であるアミン系キャリアがより好ましい。このような沸点を有するアミン系キャリアであると、硫化水素分離材を使用して硫化水素分離膜を製造するとき、アミン系キャリアが揮発しにくくなる。

[0027] 本発明の硫化水素分離材に含まれるアミン系キャリアの含有量は、吸水性ポリマーおよびアミン系キャリアの種類にもよるが、吸水性ポリマーの含有量に対して、15質量%～750質量%の範囲である。アミン系キャリアの含有量が吸水性ポリマーの含有量に対して、15質量%以上であると硫化水素透過性（パーミアンス）の点で好ましく、750質量%以下であると、膜の取り扱い性の点で好ましい。また、本発明の硫化水素分離材に含まれるアミン系キャリアは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0028] 本発明の硫化水素分離材にはアミン系キャリアが含まれるが、アミン系キャリア以外のキャリアが更に含まれていてもよい。アミン系キャリア以外のキャリアとしては、公知のキャリアが挙げられるが、アルカリ金属化合物は、キャリア数あたりの硫化水素吸収数が少ないため、硫化水素分離キャリアとして優れていないと考えられる。また、酸素混在環境下では、硫化水素からチオ硫酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオンなどの硫黄酸化物イオンが生成し、アルカリ金属化合物と不可逆反応を起こすことによって、硫化水素と可逆的に反応するアルカリ金属化合物のキャリア数が低下する恐れがある。そのため、本発明の硫化水素分離材は、アミン系キャリア以外のキャリアとして、アルカリ金属化合物を含まないことが好ましい。なお、アルカリ金属化合物を構成するアルカリ金属は、吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属とは異なるものである。

[0029] <硫化水素分離材およびその製造方法>

本発明の硫化水素分離材は、例えば、下記工程Aを含む製造方法により得られる。

A：アミン系キャリアと、吸水性ポリマーと、溶媒とを混合する工程

[0030] 溶媒としては、水や有機溶媒を用いることが可能であり、特に水を用いる

ことが好ましい。溶媒の使用量は、得られる硫化水素分離材が後述する工程 B に供する際に均一溶液として存在し得る量であることが好ましい。工程 A における混合順序は特に限定されず、混合温度は 5℃～90℃の範囲が好ましい。得られた硫化水素分離剤は、工程 A の後に乾燥させてもよい。

[0031] <硫化水素分離膜およびその製造方法>

本発明の硫化水素分離膜は、本発明の硫化水素分離材と、多孔膜とを有する。本発明の硫化水素分離膜は、通常、本発明の硫化水素分離材が多孔膜に担持されている。

[0032] 多孔膜としては、フッ素樹脂製の多孔膜、ポリオレフィン製の多孔膜、ポリアミド系樹脂製の多孔膜、ポリスルホン系樹脂製の多孔膜、セラミックス製の多孔膜、金属製の多孔膜等があげられ、フッ素樹脂製の多孔膜が好ましい。フッ素樹脂製の多孔膜のなかでも、四フッ化エチレン共重合体（PTFE）多孔膜がより好ましい。

[0033] 多孔膜は、100℃以上の耐熱性、機械的強度、および、本発明の硫化水素分離材との密着性を有することが好ましい。また、空隙率が50%以上であり、細孔径が0.01μm以上10μm以下の範囲である多孔膜が好ましく、空隙率が55%以上であり、細孔径が0.1μm以上1μm以下の範囲である多孔膜がより好ましい。

[0034] 多孔膜としては、親水性の多孔膜、疎水性の多孔膜のうちいずれも用いることができる。また、親水性の多孔膜と疎水性の多孔膜との積層体を用いることもできる。

[0035] 本発明の硫化水素分離膜は、例えば、下記工程 A および B を含む製造方法により得られる。

A：アミン系キャリアと、吸水性ポリマーと、溶媒とを混合して硫化水素分離材を得る工程

B：硫化水素分離材を多孔膜に塗布する工程

[0036] 工程 A は、上述したとおりである。工程 B における塗布は、多孔膜の少なくとも一方の面に、本発明の硫化水素分離材を含む層（すなわち、アミン系

キャリアと、吸水性ポリマーとを含む層）を形成するように行うことが好ましい。

[0037] 工程Bにおける塗布を容易にするために、工程Aにおいて、溶媒として、水を混合することが好ましい。即ち、工程Bに供給される硫化水素分離材は、溶媒として、水を含むことが好ましく、水溶液であることがより好ましい。

[0038] 工程Bにおける塗布は、コーター（ドクターブレードともいう）による塗布、刷け塗りによる塗布等の工業的に通常行われる方法により行うことができる。硫化水素分離材層（硫化水素分離材を含む層）の厚さは、アミン系キャリアと吸水性ポリマーとの量および量比を調節することによって制御することができる。硫化水素分離材層の厚さは $25\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲であると、硫化水素分離膜の硫化水素透過性能と、硫化水素分離膜の機械耐久性とのバランスが優れるため、好ましい。ここでいう硫化水素分離材層の厚さとは、後述する工程Dにおいて硫化水素分離膜に熱処理を施した後、作成された硫化水素分離膜を室温まで冷まし、測定した該硫化水素分離膜の厚さと、前述の工程Bで多孔膜に硫化水素分離材を塗布する前に測定した該多孔膜の厚さとの差を表す。

[0039] 多孔膜の少なくとも一方の面に、硫化水素分離材層（すなわち、アミン系キャリアと吸水性ポリマーとを含む層）を形成するために、本発明の硫化水素分離膜の製造方法は、さらに工程CおよびDを含むことが好ましい。

C：塗布後の硫化水素分離材を乾燥させて硫化水素分離材層を形成する工程

D：硫化水素分離材層を熱処理する工程

[0040] 工程Cにおける乾燥とは、塗布後の硫化水素分離材に含まれる溶媒を除去することを表す。ここで言う乾燥は、例えば、常温常圧下での自然乾燥手段、恒温槽やホットプレート等の加熱手段または減圧装置等の減圧手段により、或いは、これらの手段の組み合わせにより、該硫化水素分離材層から溶媒を蒸発させることにより行われる。加熱手段や減圧手段の条件は、多孔膜の

透気度を低下させない範囲で適宜選択でき、例えば恒温槽やホットプレートを用いる場合、それらの温度設定を多孔膜の融点以下の範囲にすることが好ましい。また、減圧手段では、適当な減圧装置の中に、塗布物を封入した後、該減圧装置の内部圧力を $1 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度にすればよい。

[0041] 加熱手段における温度が、後述する工程Dの熱処理温度の範囲である場合には、工程Cと工程Dとを連続して行うことができる。例えば、工程Cで塗布後の硫化水素分離材を乾燥させ、そのままの条件で引き続き工程Dの熱処理を行うことができる。

[0042] 工程Dにおける熱処理は、通常、恒温槽やホットプレート等の加熱手段により行われる。熱処理温度は、 $80^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。熱処理時間は、熱処理温度にもよるが、10分間～4時間の範囲が好ましい。

[0043] <硫化水素分離膜モジュールおよび硫化水素分離装置>

本発明の硫化水素分離膜は硫化水素分離膜モジュールとすることができる。また、本発明の硫化水素分離装置は、硫化水素分離膜または硫化水素分離膜モジュールを含み、硫化水素を分離させるための手段を有する。

[0044] 本発明の硫化水素分離膜はモジュール化することでより好適に使用することができる。モジュールの型式の例としては、スパイラル型、中空糸型、ブリーツ型、管状型、プレート&フレーム型などがあげられる。また本発明の硫化水素分離膜は、例えば、特開2007-297605号に記載の吸収液等と併用した膜・吸収ハイブリッド法としての気体分離回収装置に使用してもよい。

[0045] <硫化水素を分離する方法>

本発明の硫化水素分離膜または本発明の硫化水素分離材に、硫化水素を含む混合ガスを接触させることにより、混合ガスから硫化水素を選択的に分離することができる。混合ガスに、その他酸性ガスおよび水が含まれる場合、その他酸性ガスおよび水も、硫化水素とともに選択的に分離される。ここで、その他酸性ガスとしては、例えば、硫化水素、二酸化炭素、硫化カルボニル、一酸化炭素、シアン化水素、二硫化炭素、二酸化硫黄等があげられる。

- [0046] 硫化水素を含む混合ガスには、水が含まれることが好ましい。混合ガスの相対湿度は、30%RH～100%RHであることが好ましく、50%RH～100%RHであることがより好ましく、70%RH～100%RHであることが更に好ましい。混合ガスが乾燥状態である場合、本発明の硫化水素分離材または本発明の硫化水素分離膜には、水が含まれていることが好ましい。
- [0047] 硫化水素を含む混合ガスには、硫化水素が5ppm～50%含まれることが好ましく、5ppm～20%含まれることがより好ましく、5ppm～1%含まれることがさらに好ましい。本発明の硫化水素を分離する方法は、硫化水素を低濃度で含む混合ガスからでも、硫化水素を選択的に分離することができる。
- [0048] 本発明の硫化水素分離材または本発明の硫化水素分離膜に、硫化水素を含む混合ガスを接触させることにより、混合ガスから硫化水素を選択的に分離した後、既存の脱硫プロセスや化学吸収法などの酸性ガス分離プロセスと併用して硫化水素をさらに分離および／または除去してもよい。既存の脱硫プロセスや酸性ガス分離プロセスと併用することで、既存プロセスの負荷を減らすことができる。
- [0049] 本発明の適用分野は特に制限されないが、例えば、嫌気性処理法で発生したバイオガスからの硫化水素を含む酸性ガスの分離；石油精製；石炭ガス化発電；各種化学プラントにおける乾式脱硫法、湿式脱硫法、生物脱硫法およびアミン吸収法；などの前処理用途や代替用途が想定される。
- [0050] 有機成分濃度の高い排水に対しては、通常、嫌気性微生物を用いた嫌気性処理法が利用されている。嫌気性微生物を用いた嫌気性処理法により、有機成分は分解され、メタンを主成分としたバイオガスが生成する。バイオガス中のメタンはエネルギー利用が可能であり、ガスエンジンの燃料ガスとしての利用が実用化されている。今後は、バイオガス中のメタンを固体酸化物型燃料電池の燃料ガスとして利用することが期待されている。
- [0051] 嫌気性微生物は、種類によって活性化しやすい温度が異なり、低温菌では

40℃前後に多くのバイオガスを生成し、高温菌では55℃前後に多くバイオガスを生成する。バイオガスの組成は、排水条件によって異なるが、主成分としてメタンが65体積%～85体積%、二酸化炭素が15体積%～35体積%、硫化水素が1000ppm～6000ppm（体積百万分率）程度含まれる。

[0052] ガスエンジンや固体酸化物型燃料電池の燃料ガスとしてバイオガスを利用する場合、バイオガス中に含まれる硫化水素を分離・回収する必要がある。硫化水素の分離・回収手法は、処理排水に応じて、生物脱硫法、乾式脱硫法、これらの併用が使い分けられている。生物脱硫法は、ランニングコストは安い、広大な面積を要することが難点である。乾式脱硫法は、高純度で脱硫することが可能であるが、定期的に脱硫剤の交換費が生じるため維持費が高いことが難点である。このような背景から、硫化水素の安価な分離・回収法が求められており、本発明の硫化水素分離材または硫化水素分離膜を用いた硫化水素の分離方法は有用である。

[0053] 本発明の硫化水素分離材または硫化水素分離膜を用いた硫化水素の分離方法により、分離されたメタンガスは、硫化水素を含む酸性ガスを分離する前のバイオガスと比較して二酸化炭素および水分の含有量が小さくなるため、燃料ガスとして利用する際の効率向上が見込まれる。

[0054] 本発明の硫化水素分離材または硫化水素分離膜を用いた硫化水素の分離方法により、バイオガスから分離された硫化水素は、公知の硫化水素の処理方法によって処理することができる。

[0055] 本発明の硫化水素分離材または硫化水素分離膜を用いた硫化水素の分離方法により、バイオガスから分離された硫化水素を処理する手法の1つとして、好気性排水処理プロセスを活用する手法があげられる。分離された硫化水素を好気性排水処理槽に注入することで、活性汚泥中の硫黄酸化細菌の働きにより硫化水素は硫酸に変換される。

[0056] 本発明の硫化水素分離材または硫化水素分離膜を用いた硫化水素の分離方法は、分離する混合ガスの温度が、比較的低温、具体的には、10℃～80

℃の範囲、好ましくは20℃～70℃の範囲、より好ましくは35℃～60℃の範囲でも使用可能なため、エネルギーの観点で工業的にも好ましい。

実施例

[0057] 以下に、実施例をあげて本発明を説明する。

[0058] <硫化水素透過係数>

硫化水素分離膜をセルに挟み、供給側には窒素／硫化水素混合ガス（窒素ガスおよび硫化水素ガスを含む混合ガス）を流し、透過側には窒素ガスを流した。供給側の硫化水素ガス濃度は条件によって所定の濃度に設定した。セルの温度は条件によって所定の温度に設定した。供給・透過側のそれぞれのガスは、条件によって所定の温度に加熱したバブラーを通して加湿した。硫化水素混合ガス、窒素ガスの流量はそれぞれ50cc/minに設定した。背圧は供給側、透過側共に0kPaとした。硫化水素透過係数 $[\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}/\text{kPa}]$ は透過側出口ガス中の硫化水素濃度を検知管（ガステック製検知管、硫化水素測定用、使用検知管名4H、測定範囲10ppm～4000ppm）を用いて測定することにより得た。

[0059] <窒素透過係数>

ガス透過測定装置（GTRテック（株）製、型式：GTR-30XAF3SC）を用いて、等圧法にて窒素透過係数 $[\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}/\text{kPa}]$ を測定した。硫化水素分離膜を挟むセルの温度は条件によって所定の温度に設定した。供給側には窒素ガスを流し、透過側にはアルゴンガスを流した。供給・透過側のそれぞれのガスは、条件によって所定の温度に加熱したバブラーを通して加湿した。窒素ガス、アルゴンガスの流量はそれぞれ50cc/minに設定した。背圧は供給側、透過側共に0kPaとした。

[0060] <選択率>

該硫化水素透過係数と、該窒素透過係数とを用いて、下記式より選択率を得た。

$$(\text{選択率} [-]) = (\text{硫化水素透過係数} [\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}/\text{kPa}]) / (\text{窒素透過係数} [\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}/\text{kPa}])$$

[0061] <硫化水素曝露手法>

φ 320 mm × 300 mm のアクリル水槽に硫化水素ガスを 60 ml / min で 720 秒通気することで作成した 3.0 体積%硫化水素ガス、97 体積%空気の環境下に各硫化水素キャリア水溶液を 24 時間曝露した。

[0062] <硫化水素吸収量定量>

溶液中の吸収硫黄成分は系内の硫黄成分を過剰量の過酸化水素を加えることで完全に酸化させ、 SO_4^{2-} とした後、ICP 発光分析法 (ICP-AES) (SII 製 SPS3000) を用いて定量した。検量線には SO_4^{2-} 検量線を用いた。

[0063] <生成硫黄酸化物イオン量定量>

生成硫黄酸化物イオン量はイオンクロマトグラフ (Dionex 製 IXS-2000) を用いて定量した。カラムは日本ダイオネクス株式会社製 IonPac AS17 を使用した。溶離液は水酸化カリウム 1 mmol / l (0-1.5 min)、1-20 mmol / l (1.5-5 min)、20-40 mmol / l (5-7 min) を用い、流量 1.0 ml / min で測定した。検出器はサプレッサー付電気伝導度検出器を用いた。恒温槽温度は 30℃とした。

[0064] (合成例 1) 酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体の合成

攪拌機、温度計、 N_2 ガス導入管、還流冷却機および滴下ロートを備えた容量 2 L の反応槽に、水 768 g および無水硫酸ナトリウム 12 g を加え、 N_2 ガスで系内を置換した。その後、そこへ、部分鹼化ポリビニルアルコール (鹼化度 88%) 1 g およびラウリルパーオキシド 1 g を加え、内温 60℃まで昇温した。その後、そこへ、アクリル酸メチル 104 g (1.209 mol) および酢酸ビニル 155 g (1.802 mol) を滴下ロートにより、それぞれ同時に 4 時間かけて滴下した。滴下中は、攪拌回転数 600 rpm にて内温を 60℃に保持した。滴下終了後、内温 65℃で 2 時間攪拌し、得られた混合物を遠心分離により脱水することにより、酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体 288 g (10.4 質量%含水) を得た。

[0065] (合成例2) ビニルアルコール-アクリル酸共重合体のセシウムケン化物の合成

攪拌機、温度計、 N_2 ガス導入管、還流冷却機および滴下ロートを備えた容量2 Lの反応槽に、メタノール500 g、水410 g、水酸化セシウム-水和物554.2 g (3.3 mol) および合成例1で得られた酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体288 g (10.4質量%含水)を加え、400 rpmの攪拌下で、30℃で3時間鹼化反応を行った。鹼化反応終了後、得られた反応混合物を600 gのメタノールで3回洗浄し、濾過した後、70℃で6時間乾燥させることにより、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体のセシウムケン化物308 gを得た。

該ビニルアルコール-アクリル酸共重合体のセシウムケン化物308 gを、ジェットミル(日本ニューマチック工業社製LJ)により粉碎し、微粉末状のビニルアルコール-アクリル酸共重合体のセシウムケン化物280 gを得た。

[0066] (実施例1) 硫化水素分離材の製造

合成例2で得られたビニルアルコール-アクリル酸共重合体のセシウムケン化物(ビニルアルコールに由来する構造単位:アクリル酸のセシウムケン化物に由来する構造単位=60mol%:40mol%)14.01 gに水250.02 gを加えて室温で攪拌した。その後、そこへ、ピペラジン7.81 gおよびイソプロピルアルコール6.41 gを加えて室温で一昼夜攪拌して硫化水素分離材を得た。

[0067] (実施例2) 硫化水素分離膜の製造

実施例1で得られた硫化水素分離材を、疎水性PTFE多孔膜(住友電工ファインポリマー製、HP-010-50、膜厚50 μ m、細孔径0.1 μ m)の面上に、塗布した。次に、硫化水素分離材塗布後の親水性PTFE多孔膜を90℃で1時間乾燥させ、さらに120℃で2時間程度熱架橋させることにより、硫化水素分離膜を得た。乾燥後の硫化水素分離膜の厚みは26 μ mであった。

[0068] (実施例 3)

実施例 2 で示した硫化水素分離膜の硫化水素透過係数 $[\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}/\text{kPa}]$ および選択率 $[-]$ を表 1 に表す。表中のセル温度は、硫化水素分離膜を挟むセルの温度の設定値を示す。相対湿度は、供給側、透過側ガスの相対湿度の設定値を示す。供給側硫化水素濃度は、供給側ガス中の硫化水素の実測濃度を示す。

[0069] [表1]

	セル温度 (°C)	相対湿度 (%RH)	供給側 硫化水素濃度 (ppm)	硫化水素透過係数 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}/\text{kPa}$)	選択率 (-)
条件 1	40	80	1400	4.18×10^{-5}	3238
条件 2	55	80	8000	7.36×10^{-5}	4129

[0070] (合成例 3) ビニルアルコールーアクリル酸共重合体のナトリウムケン化物の合成

上記の合成例 2 において、水酸化セシウムー水和物に替えて、水酸化ナトリウムを用いる以外は合成例 2 と同様にして、ビニルアルコールーアクリル酸共重合体のナトリウムケン化物を得た。

[0071] (実施例 4) 硫化水素分離材の製造

合成例 3 で得られたビニルアルコールーアクリル酸共重合体のナトリウムケン化物（ビニルアルコールに由来する構造単位：アクリル酸のナトリウムケン化物に由来する構造単位＝60mol%：40mol%）8.30g に水 250.02g を加えて室温で攪拌した。その後、そこへ、ピペラジン 7.81g およびイソプロピルアルコール 6.41g を加えて室温で一昼夜攪拌して硫化水素分離材を得た。

[0072] (実施例 5) 硫化水素分離膜の製造

実施例 4 で得られた硫化水素分離材を、疎水性 PTFE 多孔膜（住友電工ファインポリマー製、HP-010-50、膜厚 50 μm 、細孔径 0.1 μm ）の面上に、塗布した。次に、硫化水素分離材塗布後の親水性 PTFE 多孔膜を 90°C で 1 時間乾燥させ、さらに 120°C で 2 時間程度熱架橋させる

ことにより、硫化水素分離膜を得た。乾燥後の硫化水素分離膜の厚みは 29 μm であった。

[0073] (実施例 6)

実施例 5 で示した硫化水素分離膜の硫化水素透過係数 [$\text{mol} / \text{m}^2 / \text{sec} / \text{kPa}$] および選択率 [—] を表 2 に表す。表中のセル温度は、硫化水素分離膜を挟むセルの温度の設定値を示す。相対湿度は、供給側、透過側ガスの相対湿度の設定値を示す。供給側硫化水素濃度は、供給側ガス中の硫化水素の実測濃度を示す。

[0074] [表 2]

	セル温度 (°C)	相対湿度 (%RH)	供給側 硫化水素濃度 (ppm)	硫化水素透過係数 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}/\text{kPa}$)	選択率 (—)
条件 1	40	80	1200	8.43×10^{-5}	5568
条件 2	55	80	6500	9.90×10^{-5}	5854

[0075] (実施例 7) 硫化水素分離材の製造

合成例 3 で得られたビニルアルコール—アクリル酸共重合体のナトリウムケン化物（ビニルアルコールに由来する構造単位：アクリル酸のナトリウムケン化物に由来する構造単位＝60 mol%：40 mol%）8.31 g に水 250.02 g を加えて室温で攪拌した。その後、そこへ、ピペラジン 7.03 g、L-ヒスチジン 1.41 g およびイソプロピルアルコール 6.41 g を加えて室温で一昼夜攪拌して硫化水素分離材を得た。

[0076] (実施例 8) 硫化水素分離膜の製造

実施例 7 で得られた硫化水素分離材を、疎水性 PTFE 多孔膜（住友電工ファインポリマー製、HP-010-50、膜厚 50 μm 、細孔径 0.1 μm ）の面上に、塗布した。次に、硫化水素分離材塗布後の親水性 PTFE 多孔膜を 90°C で 1 時間乾燥させた後、さらに 120°C で 2 時間程度熱架橋させて硫化水素分離膜を得た。乾燥後の硫化水素分離材の厚みは 33 μm であった。

[0077] (実施例 9)

実施例 8 で示した硫化水素分離膜の硫化水素透過係数 $[\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}/\text{kPa}]$ および選択率 $[-]$ を表 3 に表す。表中のセル温度は、硫化水素分離膜を挟むセルの温度の設定値を示す。相対湿度は、供給側、透過側ガスの相対湿度の設定値を示す。供給側硫化水素濃度は、供給側ガス中の硫化水素の実測濃度を示す。

[0078] [表3]

	セル温度 (°C)	相対湿度 (%RH)	供給側 硫化水素濃度 (ppm)	硫化水素透過係数 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}/\text{kPa}$)	選択率 (-)
条件 1	40	80	3500	9.64×10^{-5}	6364
条件 2	55	80	7000	3.91×10^{-5}	2310

[0079] (参考例 1) ピペラジン水溶液の硫化水素吸収量測定

ピペラジンを水に溶かし 1.0 mol/l とした水溶液を前記硫化水素曝露手法を用いて硫化水素ガス／空気の混合条件下（すなわち、酸素ガスも含まれる混合条件下）に曝露した。得られたサンプル中の硫黄成分量を前記硫化水素吸収量定量手法を用いて定量した。ピペラジン水溶液の硫化水素吸収量を表 4 に表す。

[0080] [表4]

	全硫黄成分濃度 (mol/l)
参考例 1	2.13

[0081] (参考例 2) ピペラジン水溶液中の生成硫黄酸化物濃度測定

ピペラジンを水に溶かし 0.002 mol/l とした水溶液を前記硫化水素曝露手法を用いて硫化水素ガス／空気の混合条件下（すなわち、酸素ガスも含まれる混合条件下）に曝露した。得られたサンプル中の硫黄酸化物イオン量を前記生成硫黄酸化物量定量手法を用いて定量した。ピペラジン水溶液の生成硫黄酸化物量を表 5 に表す。

[0082]

[表5]

	硫酸イオン濃度 (mol/l)	チオ硫酸イオン濃度 (mol/l)	亜硫酸濃度イオン (mol/l)
参考例2	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	2.2×10^{-5}

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の硫化水素分離材を使用すれば、硫化水素透過性能（パーミアンス）および硫化水素分離性能（選択率）に優れた硫化水素分離膜を製造できる。

請求の範囲

[請求項1] 吸水性ポリマーおよびアミン系キャリアを含む硫化水素分離材。

[請求項2] 下記式（１）で表される条件を満たす請求項１記載の硫化水素分離材。

$$(X_1 - X_2) \times Y \times 100 / Z \leq 0.1 \quad (1)$$

X_1 : 前記吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属のモル数

X_2 : 前記吸水性ポリマーに含まれるイオン交換基の当量数

Y : 前記吸水性ポリマーに含まれるアルカリ金属の平均原子量

Z : 前記吸水性ポリマーの質量

[請求項3] 前記アミン系キャリアがヘテロ環式アミンである請求項１または２記載の硫化水素分離材。

[請求項4] 前記ヘテロ環式アミンがピペラジンである請求項３記載の硫化水素分離材。

[請求項5] 請求項１から４のいずれか一項記載の硫化水素分離材と、多孔膜とを有する硫化水素分離膜。

[請求項6] 請求項５記載の硫化水素分離膜を含む硫化水素分離装置。

[請求項7] 請求項１から４のいずれか一項記載の硫化水素分離材または請求項５に記載の硫化水素分離膜に、硫化水素を含む混合ガスを接触させて、硫化水素を分離する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/44(2006.01)i, B32B5/22(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/44, B32B5/22, B32B27/00, C08J5/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-183379 A (Fujifilm Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; paragraphs [0022] to [0026], [0031], [0034] to [0039], [0155] to [0157], [0160] to [0161] & US 2012/0297976 A1 paragraphs [0054] to [0068], [0077] to [0080], [0086] to [0091], [0241] to [0248], [0251] to [0254] & WO 2011/099587 A1	1-2, 5-7 3-4
Y	JP 2001-293340 A (Tosoh Corp.), 23 October 2001 (23.10.2001), claims; paragraphs [0003], [0005] to [0010], [0018], [0023] to [0026] (Family: none)	3-4

☐ 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
20 April 2016 (20.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/44(2006.01)i, B32B5/22(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/44, B32B5/22, B32B27/00, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利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	JP 2011-183379 A (富士フイルム株式会社) 2011.09.22, [特許請求の範囲], [0022]-[0026], [0031], [0034]-[0039], [0155]-[0157], [0160]-[0161] & US 2012/0297976 A1, [0054]-[0068], [0077]-[0080], [0086]-[0091], [0241]-[0248], [0251]-[0254] & WO 2011/099587 A1	1-2, 5-7 3-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

河野 隆一郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

3 7 0 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-293340 A (東ソー株式会社) 2001.10.23, [特許請求の範囲], [0003], [0005]－[0010], [0018], [0023]－[0026] (ファミリーなし)	3-4