(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 2 月 5 日(05.02.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/015802 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 63/00 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 63/08 (2006.01) *B01D 71/32* (2006.01)
B01D 63/10 (2006.01) *B01D 71/36* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) *C01B 31/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/003989

(22) 国際出願日: 2014 年 7 月 30 日(30.07.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-157550 2013 年 7 月 30 日(30.07.2013) JP
特願 2014-151934 2014 年 7 月 25 日(25.07.2014) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 成田　岳史(**NARITA, Takeshi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 石塚　憲一(**ISHIZUKA, Kenichi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 大内　亮(**OUCHI, Ryo**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 澤田　真(**SAWADA, Makoto**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 柳田　征史, 外(**YANAGIDA, Masashi** et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜３－１８－３　新横浜ＫＳビル　７階　柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).

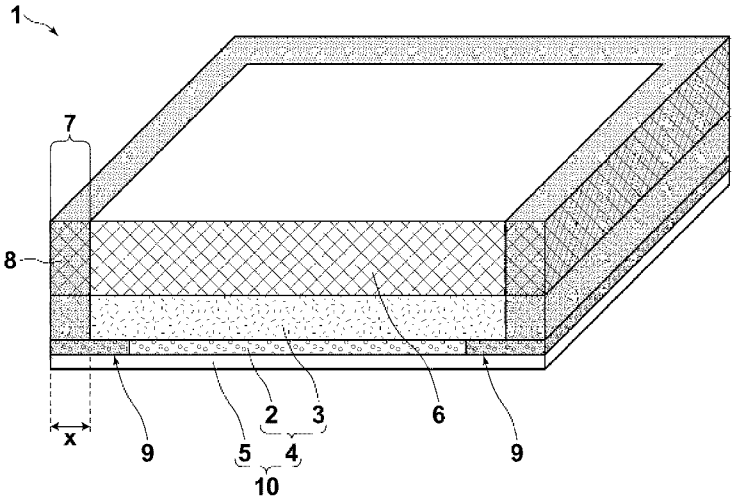
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: ACIDIC GAS SEPARATION LAMINATE AND ACIDIC GAS SEPARATION MODULE PROVIDED WITH LAMINATE

(54) 発明の名称 : 酸性ガス分離用積層体および該積層体を備えた酸性ガス分離用モジュール



(57) **Abstract**: [Problem] To provide an acidic gas separation laminate and acidic gas separation module which are capable of suppressing flaw occurrence. [Solution] An acidic gas separation laminate (1) is equipped with: a composite film (10) comprising a porous support body (4) obtained by layering a porous film (2) and an auxiliary support film (3), and an acidic gas separation facilitated transport membrane (5) positioned on the porous film (2) side of the porous support body (4); and a permeable gas channel member (6) which is layered so as to face the auxiliary support film (3) of the porous support body (4), and through which an acidic gas (22) which has passed through the acidic gas separation facilitated transport membrane (5) flows. The acidic gas separation laminate (1) is further provided with a film protection section (9) in which the porous film (2) is impregnated with an adhesive (8) at an impregnation rate of 10% or higher in the layering direction of the porous support body (4), and the adhesive (8) impregnation rate in the auxiliary support film (3) is lower than that in the porous film.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/015802 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, 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)）

【課題】欠陥発生を抑制することができる酸性ガス分離用積層体および酸性ガス分離用モジュールを提供する。 【解決手段】多孔質膜（２）と補助支持膜（３）とが積層されてなる多孔質支持体（４）と、多孔質支持体（４）の多孔質膜（２）側に配された酸性ガス分離促進輸送膜（５）とからなる複合体膜（１０）、および多孔質支持体（４）の補助支持膜（３）に面して積層された、酸性ガス分離促進輸送膜（５）を透過した酸性ガス（２２）が流れる透過ガス流路用部材（６）を備えた酸性ガス分離用積層体（１）に、多孔質支持体（４）の積層方向において、多孔質膜（２）中に１０％以上の染み込み率で接着剤（８）が染み込んでおり、補助支持膜（３）における接着剤（８）の染み込み率が多孔質膜中の染み込み率よりも小さい膜保護部（９）を備える。

明　細　書

発明の名称 ：

酸性ガス分離用積層体および該積層体を備えた酸性ガス分離用モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、酸性ガス分離機能を有する酸性ガス分離用積層体およびその積層体を備えた酸性ガス分離用モジュールに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、混合ガス中の酸性ガスを選択的に分離する技術の開発が進んでいる。例えば、酸性ガスを選択的に透過する酸性ガス分離膜によって、原料ガスから酸性ガスを分離する酸性ガス分離用モジュールの開発が進んでいる。

[0003] 分離膜は、分離膜中のキャリアによって酸性ガスが膜の反対側に輸送される、いわゆる促進輸送膜と、膜に対する酸性ガスと分離対象物質の溶解性、および膜中の拡散性の差を利用して分離を行ういわゆる溶解拡散膜に大別される。

[0004] そのような分離膜を備えた分離膜モジュールとしては、スパイラル型、平膜型、中空糸型など各種形式の膜モジュールが用いられている。例えば、特許文献１には、分離膜、供給側流路用部材および透過側流路用部材を中心管の回りに巻回したスパイラル型膜モジュール、特許文献２には、平膜型膜モジュールが開示されている。

[0005] スパイラル型膜モジュールは、一般的に分離膜を二つ折りにした間に供給側流路用部材を配置したリーフと、透過側流路用部材とを交互に積み重ね、供給側流体と透過側流体の混合を防ぐため、分離膜と透過側流路用部材との積層体周縁部のうちの三辺に接着剤を塗布して分離膜ユニットを作製し、このユニットの単数または複数を中心管（流体集合管）の周囲にスパイラル状に巻き付けて、得られた円筒状巻回体の両端部をトリミング（端面修正加工）して製造される。

平膜型モジュールは、透過側流路用部材の片面もしくは両面に分離膜を配

置し、やはり、その積層体周縁部のうちの三辺に、接着剤を塗布して分離膜ユニットを作製し、接着剤が塗布されていない１辺が流体集合管に接合されてなる。

いずれのモジュールにおいても、接着剤により形成される封止部は、供給側流体と透過側流体の混合を防ぎ、分離性能を上げる観点から極めて重要である。

[0006] この封止部による封止精度が十分でないと分離性能が低下することから、精度よい封止方法や、接着剤の充填率や接着幅についての検討もいくつかなされている（特許文献３、４等）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平１１－２２６３６６号公報

特許文献2：特開平１１－２１６３４１号公報

特許文献3：特開２００９－１８２３９号公報

特許文献4：特開平３－６８４２８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 分離対象物質が気体（ガス）の場合には、運転時において液体の場合よりもはるかに漏れやすい上に、促進輸送膜を備えた酸性ガス分離用モジュールでは、水蒸気を含有するような原料ガスから酸性ガスを分離するため、分離膜（促進輸送膜）の粘性が低下する。また、供給ガスは大気圧以上の圧力を有しており、供給ガス側と透過ガス側に差圧が生じ、その差圧が、粘性が低下した分離膜にかかることとなる。さらに、空孔内に接着剤が充填されている封止部と、それ以外の部分とでは、差圧がかかった時の力学的強度が異なるため、両者の境界に応力集中が起こりやすい。境界に大きな応力がかかることにより、分離膜に欠陥が生じてしまうことが散見される。

[0009] また、既述のように、スパイラル型モジュールの場合、二つ折に折りたた

んだ分離膜の間に供給流体用流路部材を挟んだリーフを用いるが、二つ折に折りたたんだ分離膜が、折部で損傷する（欠陥が生じる）場合がある。

[0010] 分離膜の欠陥は、供給流体と透過流体の混合を生じさせるものであり、分離性能を低下させる要因となる。

[0011] 本発明は、分離膜に欠陥が生じるのを抑制することができる、酸性ガス分離用モジュールに適用される酸性ガス分離用積層体およびその積層体を備えた酸性ガス分離用モジュールを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の酸性ガス分離用積層体は、多孔質膜と補助支持膜とが積層されてなる多孔質支持体と、多孔質支持体の多孔質膜側に配された、原料ガス中の酸性ガスと反応するキャリアおよびキャリアを担持する親水性化合物を含有する酸性ガス分離促進輸送膜とからなる複合体膜、および

多孔質支持体の補助支持膜に面して積層された、酸性ガス分離促進輸送膜を透過した酸性ガスが流れる透過ガス流路用部材を備えた酸性ガス分離用積層体であって、

多孔質支持体の積層方向において、多孔質膜中に１０％以上の染み込み率で接着剤が染み込んでおり、かつ、補助支持膜における接着剤の染み込み率が多孔質膜中の染み込み率よりも小さい膜保護部を備えていることを特徴とする。

[0013] 「接着剤の染み込み率」は、多孔質膜、補助支持膜およびガス流路用部材のそれぞれにおける空隙（孔）に対する接着剤の充填率を意味する。

接着剤の染み込み率は、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）、または、光学顕微鏡で、接着剤塗布後の積層体の膜保護部が形成されている断面を３視野（３断面切り出し、１断面につき１つの膜保護部を）観察し、接着剤塗布後の各膜、部材の穴の面積に対する、穴に充填されている接着剤の面積の割合を画像処理により求めて得るものとする。

[0014] 積層体の周縁に、多孔質膜に接着剤が染み込み率６０％以上で浸透し、補助支持膜および透過ガス流路用部材に接着剤がそれぞれ多孔質膜における染

み込み率以上で浸透して形成された封止部を備え、膜保護部が、封止部に隣接して形成されていることが好ましい。

ここでは、積層体の端部から０．０１ｍｍ幅毎に多孔質膜、補助支持膜および透過ガス流路用部材の各部における孔の面積に対する接着剤の充填面積から接着剤の染み込み率を求め、多孔質膜における接着剤染み込み率が６０％以上であり、かつ、補助支持膜における接着剤の染み込み率が多孔質膜中の染み込み率よりも大きい領域を封止部と特定する。

[0015] 封止部においては、補助支持膜およびガス流路用部材への接着剤の染み込み率が８０％以上であることが好ましい。

[0016] 封止部は周縁の全てに設けられている必要はなく、周縁のうち封止する必要のある部分に設けられていればよい。封止部の幅は積層体の面方向に不均一であってもよいが、どの場所においても５ｍｍ以上であることが望ましい。

[0017] 酸性ガス分離促進輸送膜を内側に、長さ方向に二つに折りたたまれた複合体膜の酸性ガス分離促進輸送膜間に配された供給ガス流路用部材を備え、

供給ガス流路用部材の端部が接触する酸性ガス分離促進輸送膜の部分と重なる部分に、すなわち二つに折りたたまれた複合体膜の折れ部に膜保護部が形成されていることが望ましい。

[0018] 多孔質膜がフッ素系樹脂材料からなるものであることが好ましい。

[0019] 多孔質膜はポリテトラフルオロエチレンからなるものであることが特に好ましい。

[0020] 接着剤はエポキシ系樹脂からなるものであることが好ましい。

[0021] 本発明の酸性ガス分離用積層体においては、多孔質膜と酸性ガス分離促進輸送膜との間に中間層を有することが好ましい。

[0022] 上記中間層がシリコーン樹脂であることが好ましい。

[0023] 本発明の酸性ガス分離用モジュールは、透過ガス集合管と、本発明の酸性ガス分離用積層体とを備え、酸性ガス分離用積層体の封止部が形成されていない透過ガス流路用部材が、透過ガス集合管に接続されてなるものである。

[0024] 本発明の酸性ガス分離用モジュールは、スパイラル型モジュールであってもよいし、平膜型モジュールであってもよい。

発明の効果

[0025] 本発明の酸性ガス分離用積層体は、促進輸送膜に接する多孔質膜に接着剤が浸透して形成される膜保護部を備えているので、酸性ガス分離用モジュールに組み込まれて使用に供される際に、応力集中が生じて促進輸送膜に欠陥が生じやすい部分を保護して欠陥の発生を抑制すると共に、欠陥が生じた場合には供給ガスの透過を抑制することができるため、モジュールの分離性能の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1A]本発明の酸性ガス分離用積層膜の一実施の形態を示す概略斜視図である。

[図1B]本発明の酸性ガス分離用積層膜の効果を説明するための図である。

[図1C]本発明の酸性ガス分離用積層膜の封止部の形状例を示す図である。

[図1D]本発明の酸性ガス分離用積層膜の封止部および応力緩衝部の形状例を示す図である。

[図1E]本発明の酸性ガス分離用積層膜の設計変更例を示す図である。

[図2A]酸性ガス分離用積層膜の製造工程を示す一部断面図である。

[図2B]図２Ａに続く酸性ガス分離用積層膜の製造工程を示す一部断面図である。

[図2C]図２Ｂに続く酸性ガス分離用積層膜の製造工程を示す一部断面図である。

[図2D]図２Ｃに続く酸性ガス分離用積層膜の製造工程を示す一部断面図である。

[図3A]スロットダイを用いた接着剤の塗布方法を示す図である。

[図3B]スロットダイを用いた接着剤の他の塗布方法を示す図である。

[図4A]スタンプを用いた接着剤の塗布方法を示す平面図である。

[図4B]スタンプを用いた接着剤の塗布方法を示す側面図である。

[図5]本発明の一実施形態のスパイラル型モジュールを示す一部切り欠き概略構成図である。

[図6]透過ガス集合管に積層体を巻き付ける前の状態を示す図である。

[図7]透過ガス集合管に積層体が巻回された円筒状巻回体の一部を示す断面図である。

[図8A]スパイラル型モジュール製造工程を示す図である。

[図8B]図８Ａに続くスパイラル型モジュール製造工程を示す図である。

[図8C]図８Ｂに続くスパイラル型モジュール製造工程を示す図である。

[図8D]図８Ｃに続くスパイラル型モジュール製造工程を示す図である。

[図8E]図８Ｄに続くスパイラル型モジュール製造工程を示す図である。

[図8F]図８Ｅに続くスパイラル型モジュール製造工程を示す図である。

[図8G]図８Ｆに続くスパイラル型モジュール製造工程を示す図である。

[図8H]図８Ｇに続くスパイラル型モジュール製造工程を示す図である。

[図8I]図８Ｈの８Ｉ－８Ｉ断面を示す図である。

[図9]図８Ｈに続くスパイラル型モジュール製造工程を示す図である。

[図10]スパイラル型モジュール製造工程の変形例を示す図である。

[図11]本発明の一実施形態の平面型モジュールを示す概略斜視図である。

[図12]図１１に示す平面型モジュールのＸII－ＸII線断面図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。なお、以下の図面において、同一又は対応する機能を有する部材（構成要素）には同じ符号を付して適宜説明を省略する。

[0028] [酸性ガス分離用積層体]

図１Ａは、本発明の実施形態にかかる酸性ガス分離用積層体１の積層構成を示す模式的斜視図であり、図１Ｂは積層体１の端部の拡大断面図である。

[0029] 図１Ａに示すように、本実施形態の酸性ガス分離用積層体１は、多孔質膜２と補助支持膜３とが積層されてなる多孔質支持体４と、多孔質支持体４の多孔質膜２側に配された、原料ガス（供給ガス）中の酸性ガスと直接または

間接的に反応するキャリアおよびキャリアを担持する親水性化合物を含有する酸性ガス分離促進輸送膜５とからなるガス分離複合膜（以下において、ガス分離膜）１０と、多孔質支持体４の補助支持膜３側に配された、分離促進輸送膜５および多孔質支持体４を透過した酸性ガスが流れる透過ガス流路用部材６とを備えている。

[0030] そして、矩形状の積層体１の周縁（四辺）のうち一辺を除く三辺の多孔質支持体４と透過ガス流路用部材６とに、ガスの流入を封止するための封止部７と封止部７に隣接して膜保護部９とが設けられている。膜保護部９は促進輸送膜５に欠陥が生じるのを予防すると共に、促進輸送膜５に欠陥が生じた場合に供給ガスが透過ガス流路用部材６側に漏れるのを抑制する機能を有する。

[0031] 封止部７は多孔質支持体４と流路用部材６に接着剤８が染み込んで構成される部分であり、積層方向において、多孔質支持体４の多孔質膜２においては６０％以上の染み込み率で接着剤８が染み込んでおり、補助支持膜３および流路用部材６においては、多孔質膜２における染み込み率以上の染み込み率で接着剤８が染み込んでいる部分である。封止部７の幅ｘ（以下において、封止幅ｘ）は、積層体１の端部から５ｍｍ以上であることが好ましい。

[0032] 積層体１の端部から５ｍｍ以上に亘って封止部７が形成されていれば、十分な封止機能を有する。一方、封止幅ｘが長くなり封止部領域が大きくなると、ガス分離のための有効領域が狭くなるため、封止幅ｘは５ｍｍ以上であれば長すぎない方が好ましい。封止幅ｘは５ｍｍ～７０ｍｍであることが好ましく、１０ｍｍ～５０ｍｍであることが特に好ましい。

[0033] また、接着剤は必ずしも均一な幅で拡がらないため、図１Ｃに模式図を示すように、封止部７の封止幅ｘは積層体１の面方向の各箇所において変化していてもよく、最も封止幅の小さい箇所が５ｍｍ以上であることが好ましい。また、既述の通り、積層体１の端部から多孔質膜２における接着剤の染み込み率６０％以上、補助支持膜３および流路用部材６においては、接着剤が多孔質膜２における染み込み率以上で染み込んでいる部分が封止部であるが

、図１Ｄに示すように、封止部から積層体内方へ接着剤が封止部の染み込み率よりも徐々に染み込み率が小さくなりつつ広がった部分（接着剤広がり部）があってもよい。但し、接着剤広がり部は、封止機能は不十分であり、透過ガス輸送を妨げるという弊害があるため小さい方が好ましい。

なお、膜保護部９の幅も封止部と同様に積層体の面方向の各箇所において変化していてもよい。膜保護部９の幅は２０ｍｍ以上あることが好ましく、４０ｍｍ以上がさらに好ましい。

[0034] 図１Ｂにおいて破線で囲む膜保護部９は、多孔質支持体４の多孔質膜２中に１０％以上の染み込み率で接着剤が染み込み、補助支持膜３への接着剤染み込み率が、多孔質膜２における接着剤染み込み率よりも小さい領域である。また、透過ガス流路用部材６の膜保護部９に積層している領域における接着剤の染み込み率も多孔質膜２における染み込み率よりも小さい。

膜保護部９において、多孔質膜２における接着剤の染み込み率が１０％以上であればよいが、４０％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましい。他方、補助支持膜３における接着剤の染み込み率は、多孔質膜２の接着剤の染み込み率よりも小さければよいが、染み込み率は低いほど好ましく、６０％未満、４０％未満、さらには１０％未満であることがより好ましい。透過ガス流路用部材６の膜保護部９に積層している領域における接着剤の染み込み率に関しても同様である。

[0035] 本例では、積層体１は矩形状であり、その周縁のうち一辺を除く三辺に封止部７および膜保護部９が形成されているが、積層体１の形状、封止部７および膜保護部９が形成される領域は、積層体が適用されるモジュール構成に応じて適宜設定することができる。

[0036] 本積層体１は、酸性ガスを含む原料ガス（供給ガス）から酸性ガスを分離する分離膜モジュールに適用されるものであるが、特に供給ガスが水蒸気を含むものである場合に好適である。分離膜モジュールに適用された場合、促進輸送膜５は水分を吸収することにより粘性が低下する。このとき、供給ガスによる圧力（供給ガスと透過ガスとの差圧）Ｓにより促進輸送膜５は多孔

質膜２側に押し付けられ、積層体１の接着剤が染み込んでいる領域と接着剤が染み込んでいない領域とでは、力学的な強度（剛性）が異なるために、両領域の境界において応力集中が生じ、境界の促進輸送膜５に欠陥が生じる恐れがある。本発明の実施形態である積層体１は、図１Ｂに拡大図を示すように、封止部７に隣接して膜保護部９を備えており、この膜保護部９が応力集中を緩和する緩衝部として機能して促進輸送膜における欠陥の発生を抑制することができる。モジュールによるガス分離を実行する際には、供給ガスと透過ガスとの圧力差（差圧）により通常は供給ガス側から促進輸送膜５に所定の圧力Ｓがかかる。このとき、接着剤の染み込み率（染み込みの有無を含む）により、多孔質支持体４の剛性が異なるため、剛性が大きく異なる領域間の境界位置の促進輸送膜５の、例えば図１Ｂの矢印Ｐで示す部分に応力集中が生じる。膜保護部９が無い場合、封止部７と全く接着剤が浸透していない領域とが隣接するため、応力集中が大きくなり促進輸送膜５に欠陥が生じ易いが、膜保護部９を備えることにより、段階的に剛性を変化させることができるため、応力集中を緩和することが可能となる。

[0037] 尤も、膜保護部９を備えていても封止部８と膜保護部９との境界Ｐではある程度の応力集中が生じるために、促進輸送膜５に亀裂が生じる場合がある。しかしながら、膜保護部９においては多孔質膜２に接着剤が染み込んでいるので、促進輸送膜５の亀裂に侵入する供給ガスが透過ガス流路用部材６側に透過するのを抑制することができる。多孔質膜２への接着剤染み込み率（充填率）は１０％以上であれば供給ガスの透過ガス流路用部材側への透過を抑制する効果を得ることができるが、接着剤染み込み率が４０％以上であれば、より効果を高めることができ、接着剤染み込み率が６０％以上であれば、その効果は顕著なものとなる。なお、膜保護部９の補助支持膜３および透過ガス流路用部材６においては、接着剤染み込み率が低いほど好ましい。

[0038] なお、接着剤の染み込み率は、図１Ｄに示すように、切断面において、端部から０．０１ｍｍ幅の領域毎に、例えば、図１Ｄ中一点鎖線で挟まれた領域ｃ$_i$毎に、画像処理によって、各層（多孔質膜２、補助支持膜３および流路

用部材６）の孔の面積に対する接着剤が充填されている面積の比を求めて算出する。また、封止部の幅および膜保護部の幅は、接着剤の染み込み率から求める。端部から０．０１ｍｍ幅の領域（以下において、測定単位領域）毎に多孔質膜における接着剤染み込み率を求め、多孔質膜における接着剤染み込み率６０％以上、かつ補助支持膜およびガス流路用部材における接着剤の染み込み率が多孔質膜における接着剤染み込み率以上であるという条件を満たす測定単位領域のうち端部からもっとも遠い測定単位領域（図１Ｄにおいては、領域c_n）までを含む領域が封止部７であり、積層体の端部からその測定単位領域c_nの積層体端部から遠い側の端７ｂまでの距離が封止部７の幅である。そして、多孔質膜２における接着剤染み込み率が１０％以上で、かつ補助支持膜３における接着剤染み込み率が多孔質膜２における接着剤染み込み率よりも小さい領域が膜保護部９である。なお、図１Ｃに示したように、接着剤の染み込み領域は封止部や膜保護部が形成される面方向位置で毎に大きく異なる場合があるため、封止部の幅、膜保護部の幅は、複数箇所（例えば３箇所）の断面において得られた値の平均値とする。

[0039] ＜ガス分離膜＞

ガス分離膜１０は、酸性ガス分離促進輸送膜５と、促進輸送膜５を支持し、透過ガス流路用部材６側に設けられた多孔質支持体４とを有している。

[0040] （酸性ガス分離促進輸送膜）

酸性ガス分離促進輸送膜５は、原料ガス中の酸性ガスと直接もしくは間接的に反応するキャリアとキャリアを担持する親水性化合物を少なくとも含有し、原料ガスから酸性ガスを選択的に透過させる機能を有している。

促進輸送膜５は一般的に溶解拡散膜よりも耐熱性を有していることから、例えば１００℃～２００℃の温度条件下でも酸性ガスを選択的に透過させることができる。また、原料ガスに水蒸気が含まれていても、当該水蒸気を親水性化合物が吸湿して当該親水性化合物を含有する促進輸送膜が水分を保持することで、さらにキャリアが輸送し易くなるので、溶解拡散膜を用いる場合に比べて分離効率が高まる。

[0041] 促進輸送膜５の膜面積は、特に限定されないが、０．０１ｍ^{2}以上１０００ｍ^{2}以下であることが好ましく、０．０２ｍ^{2}以上７５０ｍ^{2}以下であることがより好ましく、０．０２５ｍ^{2}以上５００ｍ^{2}以下であることがさらにより好ましい。さらに、上記膜面積は、実用的な観点から、１ｍ^{2}以上１００ｍ^{2}以下であることが好ましい。

各下限値以上とすることで、膜面積に対して効率よく酸性ガスを分離することができる。また、各上限値以下とすることで、加工性がよいものとなる。

[0042] 促進輸送膜５の厚さは特に限定されないが、１～２００μｍであることが好ましく、２～１７５μｍであることがより好ましい。このような範囲の厚さにすることにより、十分なガス透過性と分離選択性とを実現することができ好ましい。

[0043] （親水性化合物）

親水性化合物としては、親水性ポリマーが挙げられる。親水性ポリマーはバインダーとして機能するものであり、水を保持して酸性ガスキャリアによる酸性ガスの分離機能を発揮させる。親水性化合物は、水に溶けて、もしくは、水に分散して塗布液を形成することができるとともに、促進輸送膜が高い親水性（保湿性）を有する観点から、親水性が高いものが好ましく、親水性化合物自体の質量に対して、５倍以上１０００倍以下の質量の水を吸収するものであるものが好ましい。

[0044] 親水性ポリマーとしては、親水性、製膜性、強度などの観点から、例えば、ポリビニルアルコール－ポリアクリル酸塩、およびポリビニルアルコール－ポリアクリル酸（ＰＶＡ－ＰＡＡ）共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルブチラール、ポリ－Ｎ－ビニルピロリドン、ポリ－Ｎ－ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミドが好適であり、特にＰＶＡ－ＰＡＡ共重合体が好ましい。ＰＶＡ－ＰＡＡ共重合体は、吸水能が高い上に、高吸水時のハイドロゲル状態での強度が大きい。ＰＶＡ－ＰＡＡ共重合体におけるポリアクリル酸塩の含有率は、例えば５モル

％以上９５モル％以下が好ましく、好ましくは３０モル％以上７０モル％以下がさらに好ましい。ポリアクリル酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩の他、アンモニウム塩や有機アンモニウム塩等が挙げられる。

市販されているＰＶＡ－ＰＡＡ共重合体として、例えば、クラストマーＡＰ２０（クラレ社製）が挙げられる。

[0045]（酸性ガスキャリア）

酸性ガスキャリアは、酸性ガス（例えば炭酸ガス）と親和性を有し、かつ、塩基性を示す各種の水溶性の化合物であり、間接的に酸性ガスと反応するもの、あるいは、そのもの自体が直接的に酸性ガスと反応するものである。間接的に酸性ガスと反応するとは、例えば、供給ガス中に含まれる他のガスと反応して、塩基性化合物を生成し、その塩基性化合物と酸性ガスが反応することなどが挙げられる。この種の酸性ガスキャリアとしては、具体的には、スチーム（水蒸気）と接触してOH^-を放出し、そのOH^-がCO_2と反応することで膜中に選択的にCO_2を取り込むことができるようなアルカリ金属、およびアルカリ金属化合物が挙げられる。

また、直接的に酸性ガスと反応する酸性ガスキャリアとしては、そのもの自体が塩基性であるような、例えば、窒素含有化合物や硫黄酸化物などが挙げられる。

[0046] アルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩およびアルカリ金属水酸化物からなる群から選択される少なくとも１種、これを含む水溶液にアルカリ金属イオンと錯体を形成する多座配位子を添加した水溶液が挙げられる。

なお、本明細書において、アルカリ金属、あるいはアルカリ金属化合物とは、その塩およびそのイオンを含む意味で用いる。

[0047] アルカリ金属炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、および炭酸セシウムなどが挙げられる。

アルカリ金属重炭酸塩としては、例えば、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナ

トリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、および炭酸水素セシウムなどが挙げられる。

アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、および水酸化セシウムなどが挙げられる。

これらの中でも、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、また、酸性ガスとの親和性がよいという観点から、水に対する溶解度の高いカリウム、ルビジウム、およびセシウムをアルカリ金属元素として含む化合物が好ましい。

[0048] 本実施形態では、吸湿性の促進輸送膜を用いているため、製造時に吸湿した水分で促進輸送膜がゲル状となり促進輸送膜が製造時に膜同士や他の部材にくっつくという現象（ブロッキング）が生じ易い。このブロッキングが起こると、促進輸送膜を剥がす際に促進輸送膜がそのくっつきにより欠陥を生じてしまい、結果としてガス漏れが生じ得る。したがって、本実施形態では、ブロッキング抑止を図る方が好ましい。

[0049] そこで、本実施形態では、キャリアは、アルカリ金属化合物を２種以上含むことが好ましい。２種以上のキャリアとすることで、膜中の同種のキャリアを距離的に離すことができ、ブロッキングの不均一さを生み出してブロッキング抑止を図ることができるからである。

さらに、キャリアは、潮解性を有する第１アルカリ金属化合物と、当該第１アルカリ金属化合物よりも潮解性が低く比重が小さい第２アルカリ金属化合物とを含むことがより好ましい。具体的に、第１アルカリ金属化合物として炭酸セシウムが挙げられ、第２アルカリ金属化合物として炭酸カリウムが挙げられる。

キャリアが第１アルカリ金属化合物と第２アルカリ金属化合物を含むことで、比重が小さい第２アルカリ金属化合物が促進輸送膜の膜面側に配置され（つまり促進輸送膜の表面側に偏在して配置され）、比重が大きい第１アルカリ金属化合物が促進輸送膜の膜内側に配置される（つまり促進輸送膜の多孔質支持体側に偏在して配置される）。そして、膜面側に配置される第２ア

ルカリ金属化合物は第１アルカリ金属化合物よりも潮解性が低いため、膜面側に第１アルカリ金属化合物が配置される場合に比べて、膜面がべたつかず、ブロッキングを抑止することができる。また、膜内側には潮解性の高い第１アルカリ金属化合物が配置されるので、単に第２アルカリ金属化合物が膜全体に配置される場合に比べて、ブロッキングを抑止するとともに、炭酸ガスの分離効率を高めることができる。

[0050] 具体的には、キャリアとして２種以上のアルカリ金属化合物（第１および第２アルカリ金属化合物）を適用した場合、促進輸送膜５は多孔質支持体４とは反対側の表面側の第２層とその下方で多孔質支持体４側の第１層とからなる。そして、促進輸送膜５は全体において親水性化合物（親水性ポリマー）で構成されているが、その中で、第２層には主に潮解性が低く比重が小さい第２アルカリ金属化合物が含有されている。第１層には主に潮解性を有する第１アルカリ金属化合物が存在する。なお、第２層の厚さは特に限定されないが、十分な潮解性の抑制機能を発揮させるために、０．０１～１５０μｍであることが好ましく、０．１～１００μｍであることがより好ましい。

[0051] 例えば、促進輸送膜５において、表面側に第２アルカリ金属化合物を含む第２層が偏在し、その下方に第１アルカリ金属化合物を含む第１層が広がる形態とすることができるが、これに限定されるものではない。例えば、両層の界面は明確でなくてもよく両者の濃度が傾斜的に変化する状態で区分されていてもよい。また、その界面は平面的でなく、緩やかな起伏を有する状態であってもよい。

[0052] 潮解性が低く比重が小さい第２アルカリ金属化合物を含有する第２層の作用により、膜の潮解性が抑制される。このように第２アルカリ金属化合物が偏在する理由について述べると、２種以上のアルカリ金属の比重の差によるものと解される。すなわち、２種以上のアルカリ金属のうち１種を低比重にすることで、その製膜時に塗布液中で比重の軽いものを上方（表面側）に局在させることが可能となる。そして、膜内部の第１層に含有する潮解性を有する第１アルカリ金属化合物のもつ二酸化炭素等の高い輸送力を維持しなが

ら、第２層の膜表面では第２アルカリ金属化合物のもつより結晶化しやすい性質等により結露等を防ぐことができる。これにより、ブロッキングを抑止するとともに、炭酸ガスの分離効率を高めることができる。

[0053] なお、第２アルカリ金属化合物はブロッキング抑止のため膜面側にのみあればよいので、第２アルカリ金属化合物は第１アルカリ金属化合物よりも少量含まれていることが好ましい。これにより、潮解性の高い第１アルカリ金属化合物は膜全体において相対的に量が多くなり、炭酸ガスの分離効率をより高めることができる。

[0054] 第２アルカリ金属化合物と第１アルカリ金属化合物との比率は特に限定されないが、第２アルカリ金属化合物１００質量部に対して、第１アルカリ金属化合物が５０質量部以上が好ましく、１００質量部以上がより好ましい。上限値としては、１０００００質量部以下が好ましく、８００００質量部以下がより好ましい。当該両者の比率をこの範囲で調整することにより、ブロッキング性とハンドリング性とを高いレベルで両立することができる。

[0055] ここで、２種以上のアルカリ金属化合物の種類数とは、アルカリ金属の種類によって定まるものとし、対イオンが異なっていても１種とは数えないこととする。つまり、炭酸カリウムと水酸化カリウムとが併用されていても１種と数えることとする。

[0056] ２種以上のアルカリ金属化合物の組合せとしては、下記表１に記載のものが好ましい。なお、表１においては、アルカリ金属の名称でアルカリ金属化合物を表示しているが、その塩やイオンであってもよい。

[表1]

組合せ	第2アルカリ金属化合物	第1アルカリ金属化合物
No. 1	カリウム	セシウム
No. 2	カリウム	ルビジウム
No. 3	カリウム	セシウム／ルビジウム

[0057] 促進輸送膜中における酸性ガスキャリア全体としての含有量は、親水性化合物の量との比率、酸性ガスキャリアの種類にもよるが、塗布前の塩析を防

ぐとともに、酸性ガスの分離機能を確実に発揮され、かつ使用環境下における安定性に優れるという点から０．３質量％～３０質量％であることが好ましく、さらに０．５～２５質量％であることがより好ましく、さらに１～２０質量％であることが特に好ましい。

[0058] キャリアとして、２種以上のアルカリ金属化合物を適用する場合、２種以上のアルカリ金属化合物の含有量を、膜の主成分である親水性化合物および２種以上のアルカリ金属化合物等の固形分の合計質量との関係で示すと、２種以上のアルカリ金属化合物の質量比率が２５質量％以上８５質量％以下であることが好ましく、３０質量％以上８０質量％以下であることがより好ましい。この量を上記の範囲とすることで、ガス分離機能を十分に発揮させることができる。

[0059] ２種以上のアルカリ金属化合物のうち、第１アルカリ金属化合物よりも潮解性が低く比重が小さい第２アルカリ金属化合物（促進輸送膜５の表面側に偏在したアルカリ金属化合物）ついては、親水性化合物および２種以上のアルカリ金属化合物等の固形分の合計質量（典型的には乾燥後の分離層の総質量）に対して、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０２質量％以上であることがより好ましい。上限は特にないが、１０質量％以下であることが好ましく、７．５質量％以下であることがより好ましい。この量が少なすぎるとブロッキングを防げないことがあり、多すぎるとハンドリングできないことがある。

[0060] 窒素含有化合物としては、アンモニア、アンモニウム塩、各種直鎖状、および環状のアミン、アミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。また、これらの水溶性誘導体も好ましく用いることができる。促進輸送膜中に長期間保持できるキャリアが有用であるから、アミノ酸やベタインなどの蒸発しづらいアミン含有化合物が特に好ましい。例えば、グリシン、アラニン、セリン、プロリン、ヒスチジン、タウリン、ジアミノプロピオン酸などのアミノ酸類、ピリジン、ヒスチジン、ピペラジン、イミダゾール、トリアジンなどのヘテロ化合物類、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、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミンなどのアルカノールアミン類や、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やポルフィリン、フタロシアニン、エチレンジアミン四酢酸などを用いることができる。

硫黄化合物としては、例えば、シスチン、システインなどのアミノ酸類、ポリチオフェン、ドデシルチオールなどを用いることができる。

[0061] （その他）

促進輸送膜は分離特性に悪影響を及ぼさない範囲で、親水性ポリマー、酸性ガスキャリアおよび水以外の、他の成分（添加剤）を含んでいてもよい。任意に用いうる成分としては、例えば、親水性ポリマーおよび酸性ガスキャリアを含む促進輸送膜形成用水溶液（塗布液）を多孔質支持体上に塗布し、乾燥する過程において、塗布液膜を冷却してゲル化させる、いわゆるセット性を制御するゲル化剤、上記塗布液を塗布装置で塗布する際の塗布時の粘度を調製する粘度調整剤、促進輸送膜の膜強度向上のための架橋剤、酸性ガス吸収促進剤、その他、界面活性剤、触媒、補助溶剤、膜強度調整剤、さらには、形成された促進輸送膜の欠陥の有無の検査を容易とするための検出剤などが挙げられる。

[0062] ＜多孔質支持体膜＞

促進輸送膜５を支持する多孔質支持体４は多孔質膜２と補助支持膜３とが積層してなるものである。補助支持膜３を備えることにより、力学的強度を向上させることができ、塗布機などでハンドリングしてもしわがよらないなどの効果があり、生産性を向上させることができる。

[0063] （多孔質膜）

多孔質膜２は、被分離ガスである二酸化炭素等の酸性ガス透過性を有するものである。

多孔質膜２は、促進輸送膜形成時の促進輸送材料の浸み込みを抑制すると

いう観点から、その孔径は小さいことが好ましい。最大孔径が１μｍ以下であることが好ましい。孔径の下限値は特に限定されないが、０．００１μｍ程度である。

[0064] ここで、最大孔径はバブルポイント法により計測、算出した値を意味するものとする。例えば、測定装置として、ＰＭＩ社製パームポロメーターを用い、バブルポイント法（ＪＩＳ Ｋ ３８３２に準拠）により測定することができる。ここで、最大孔径とは多孔質膜の孔径分布において最も大きい孔径の値である。

多孔質膜２の厚みは、１μｍ以上１００μｍ以下が好ましい。

[0065] また、多孔質膜２の、少なくとも促進輸送膜５と接する側の表面は疎水性表面であることが好ましい。表面が親水性であると、使用環境下で水分を含有した促進輸送膜が多孔部分に浸み込み易くなり、膜厚分布や経時での性能劣化を引き起こす懸念がある。

ここで疎水性とは、室温（２５℃）における水の接触角が８０°程度以上であることを指す。

[0066] 本発明において、多孔質膜２は、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホンアミド、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルなどの樹脂材料からなる多孔質樹脂シートである。

[0067] 本発明にかかる酸性ガス分離用積層体が適用される酸性ガス分離用モジュールは、その適用用途に応じて使用温度が異なるものの、例えば、１３０℃程度の高温かつ蒸気を使用した加湿下で使用される場合が多い。そのため、多孔質膜は１３０℃においても孔構造の変化が少ない耐熱性を有し、また加水分解性の少ない素材からなることが好ましい。そのような観点からは、ポリプロピレンや、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などのフッ素含有樹脂からなる群より選択される樹脂を含んで形成されるものが好ましく、最も好ましいのは、ＰＴＦＥ多孔質膜である。

[0068] （補助支持膜）

補助支持膜３は、多孔質膜２の補強用に備えられるものであり、強度、耐延伸性および気体透過性が良好であれば、特に制限はなく、不織布、織布、編布、および、最大孔径が０．００１μｍ以上５００μｍであるメッシュなどを適宜選択して用いることができる。

補助支持膜３の厚みは５０μｍ以上３００μｍ以下が好ましい。

[0069] 補助支持膜３も、既述の多孔質膜２と同様に、耐熱性を有し、また加水分解性の少ない素材からなることが好ましい。不織布、織布、編布を構成する繊維としては、耐久性、耐熱性に優れる、ポリプロピレンや、アラミドなどの改質ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素含有樹脂などからなる繊維が好ましい。メッシュを構成する樹脂材料も同様の素材を用いることが好ましい。

これらの材料のうち、安価で力学的強度の強いポリプロピレン（ＰＰ）からなる不織布を用いることが特に好ましい。

[0070]（透過ガス流路用部材）

透過ガス流路用部材６は、キャリアと反応してガス分離膜１０を透過した酸性ガスが流れる部材である。透過ガス流路用部材６は、スペーサーとしての機能を有し、酸性ガスを透過ガス集合管側へ流す機能を有し、さらに後述する接着剤を浸透させる機能を有するように、透過ガス流路用部材６は、空隙のあいた、凹凸状の部材が好ましい。例えばトリコット編み、平織り形状などがあげられる。また、高温で水蒸気を含有する原料ガスを想定すると、透過ガス流路用部材は、ガス分離膜と同様に耐湿熱性を有することが好ましい。

[0071] 透過ガス流路用部材６に使用する具体的な素材としては、エポキシ含浸ポリエステルなどポリエステル系、ポリプロピレンなどポリオレフィン系、ポリテトラフルオロエチレンなどフッ素系、金網など金属系が好ましい。

[0072] 透過ガス流路用部材６の厚みは、特に限定されないが、１００μｍ以上１０００μｍ以下が好ましく、より好ましくは１５０μｍ以上９５０μｍ以下、さらに好ましくは２００μｍ以上９００μｍ以下である。

また、透過ガス流路用部材は、同一種を一枚で用いてもよいが、同一種あるいは、複数種を積層させてもよい。

[0073] ＜接着剤＞

本発明において封止部７および膜保護部９に用いられる接着剤８ａ，８ｂは、耐熱湿性を有するものである。

材質としては、耐熱湿性を有するものであれば特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、塩化ビニル共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル－アクリロニトリル共重合体、ブタジエン－アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、セルロース誘導体（ニトロセルロース等）、スチレン－ブタジエン共重合体、各種の合成ゴム系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコーン樹脂、尿素ホルムアミド樹脂等が挙げられる。

特に好ましいのはエポキシ樹脂である。

なお、接着剤の濡れ性を向上させるため、溶剤や、界面活性剤を含有していてもかまわない。

[0074] なお、膜保護部を形成するために最初に塗布される比較的粘度の低い接着剤、封止部を形成するために後に塗布される比較的粘度の高い接着剤のそれぞれの適性粘度は、多孔質膜および多孔質支持膜の材質、各膜の厚み、孔径および孔密度等により異なるので、使用する多孔質膜および補助支持膜、接着剤料等に応じて適宜溶剤等により粘度を調製して用いればよい。

[0075] 積層体１としては、多孔質膜２がＰＴＦＥ多孔質シートであり、補助支持膜３がＰＰ不織布である多孔質支持体４を用い、流路用部材６がＰＰ織物を用い、封止部７に用いられる接着剤８としてエポキシ樹脂を用いることが特に好ましい形態である。

[0076] なお、支持体４上に促進輸送膜５を有するガス分離膜１０は、支持体４上に、促進輸送膜５以外の他の層を有するものであってもよい。他の層としては、例えば、多孔質支持体４と促進輸送膜５との間に設けられる下塗り層、

中間層、促進輸送膜５上に設けられる保護層（例えば、キャリア溶出防止層）などが挙げられる。

[0077] 図１Ｅは、上記実施形態の設計変更例の酸性ガス分離用積層体１１の積層構成を示す模式的斜視図である。本例の積層体１１は、上述の積層体１において、酸性ガス分離膜１７は、多孔質支持体４と促進輸送膜５との間に中間層１５を備えている。

[0078] 既述の通り、促進輸送膜は、キャリアを十分に機能させるために、膜中に多量の水分を保持させる必要があるため、非常に吸水性および保水性が高い親水性化合物が用いられる。加えて、促進輸送膜は、金属炭酸塩などのキャリアの含有量が多い程、吸水量が増えて、酸性ガスの分離性能が向上する。そのため、促進輸送膜は、ゲル膜や低粘性の膜である場合が多い。従って、酸性ガス分離膜の多孔質膜は、促進輸送膜形成時の促進輸送材料の浸み込みを抑制するという観点から、少なくとも促進輸送膜と接する側の表面が疎水性を有していることが好ましい。しかしながら、疎水性の多孔質膜を備えていても、酸性ガスの分離時には、温度１００～１３０℃、湿度９０％程度の原料ガスを、１．５ＭＰａ程度の圧力で供給されることから、使用により、次第に、促進輸送膜が多孔質支持体に入り込み、経時と共に酸性ガスの分離能力が低下する傾向がある。

[0079] 従って、酸性ガス分離膜は、多孔質膜と促進輸送膜との間に、より効果的に促進輸送材料（膜）の多孔質膜への浸み込みを抑制する中間層１５を備えてなることが好ましい。

[0080] （中間層）

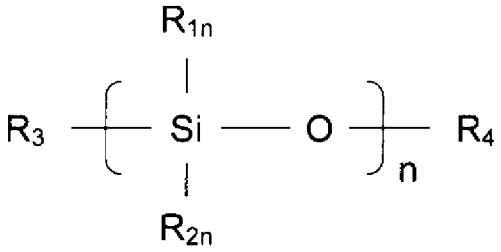
中間層１５は、ガス透過性を有する疎水性の層であれば特に制限されないが、通気性を有し、多孔質よりも密な層であることが好ましい。かかる中間層１５を備えることにより、均一性の高い促進輸送膜５の多孔質膜２中への入り込みを防止することができる。

[0081] 中間層１５は、多孔質膜２の上に形成されていればよいが、多孔質膜２中に浸み込んでいる浸み込み領域を有していてもよい。浸み込み領域は、多孔

質膜２と中間層１５との密着性が良好な範囲内で少ないほど好ましい。

[0082] 中間層１５としては、繰り返し単位内にシロキサン結合を有するポリマー層が好ましい。かかるポリマー層としては、オルガノポリシロキサン（シリコーン樹脂）やポリトリメチルシリルプロピンなどシリコーン含有ポリアセチレン等が挙げられる。オルガノポリシロキサンの具体例としては、下記の一般式で示されるものが例示される。

[化1]



なお、上記一般式中、ｎは１以上の整数を表す。ここで、入手容易性、揮発性、粘度等の観点から、ｎの平均値は１０～１，０００，０００の範囲が好ましく、１００～１００，０００の範囲がより好ましい。

また、R_{1n}、R_{2n}、R_3、および、R_4は、それぞれ、水素原子、アルキル基、ビニル基、アラルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、および、エポキシ基からなる群より選択されるいずれかを示す。なお、ｎ個存在するR_{1n}およびR_{2n}は、それぞれ、同じであっても異なっていてもよい。また、アルキル基、アラルキル基、アリール基は環構造を有していてもよい。さらに、これらのアルキル基、ビニル基、アラルキル基、アリール基は置換基を有していても良く、その置換基はアルキル基、ビニル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基またはフッ素原子から選ばれる。これらの置換基は、可能であればさらに置換基を有することもできる。

R_{1n}、R_{2n}、R_3、および、R_4に選択されるアルキル基、ビニル基、アラルキル基、および、アリール基は、入手容易性などの観点から、炭素数１～２０のアルキル基、ビニル基、炭素数７～２０のアラルキル基、炭素数６～２０

のアリール基がより好ましい。

特に、R_{1n}、R_{2n}、R_3、および、R_4は、メチル基またはエポキシ置換アルキル基が好ましく、例えば、エポキシ変性のポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）などが好適に利用できる。

[0083] シリコーン樹脂層は、塗布成膜により形成されることが好ましい。成膜に用いる塗布液（シリコーン塗布液）は、シリコーン樹脂層となる化合物のモノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー、プレポリマー、又は、これらの混合物を含み、更に、硬化剤、硬化促進剤、架橋剤、増粘剤、補強剤等を含んでいてもよい。

[0084] 中間層１５は、ガス透過性を有する膜であるが、厚すぎるとガス透過性を顕著に低下させる可能性がある。中間層１５は、多孔質膜２の表面を抜けなく全面的に覆っていれば、薄くても構わない。この点を考慮すると、中間層１５の膜厚は、０．０１μｍ以上３０μｍ以下が好ましく、０．１μｍ以上１５μｍ以下がより好ましい。

[0085] [酸性ガス分離用積層体の製造方法]

次に、本実施形態の積層体１の製造方法について図２Ａ～図２Ｄを参照して簡単に説明する。図２Ａ～図２Ｄは、それぞれ製造工程を示す一部拡大断面図である。

[0086] まず、多孔質膜２と補助支持膜３が積層されてなる多孔質支持体４を用意する。

また、酸性ガス分離促進輸送膜の形成のための塗布組成物を調製する。塗布液組成物の調製は、前述の親水性ポリマー、酸性ガスキャリア（例えば、二酸化炭素キャリア）、さらに必要に応じてゲル化剤、架橋剤などの他の添加剤を、それぞれ適量で水（常温水又は加温水）に添加して十分攪拌し、必要に応じて攪拌しながら加熱することで溶解を促進させることにより行う。なお、親水性ポリマー、酸性ガスキャリア、およびその他の成分を別々に水に添加してもよいし、予め混ぜ合わせたものを添加してもよい。

[0087] 図２Ａに示すように、この塗布液組成物を多孔質支持体４の多孔質膜２上

に塗布し、乾燥させることにより多孔質支持体４上に促進輸送膜５を形成する。多孔質支持体４と促進輸送膜５とのガス分離複合体膜がガス分離膜１０である。

[0088] まず、図２Ｂに示すように、補助支持膜３が上面となるようにして、補助支持膜３側から補助支持膜３の周縁のうちの三辺に、刷毛１１などを用いて接着剤８ａを塗布する。このとき、接着剤８ａの粘度を比較的低く調製しておくことにより、塗布時に接着剤８ａが補助支持膜３の網目に留まることなく通過して多孔質膜２の孔に浸透させる。接着剤は８ａ分離膜には浸透せず、多孔質膜２の孔に留まる。

[0089] 次に、図２Ｃに示すように、補助支持膜３上にその周縁の先に接着剤８ａを塗布した三辺に沿って、接着剤８ａの幅よりも狭い幅で、接着剤８ｂを塗布する（図４Ａ参照）。なお、接着剤８ｂの粘度は、先の接着剤塗布で用いた接着剤８ａよりも高く調製しておく。

[0090] 次に、図２Ｄに示すように、流路用部材６上にガス分離膜１０をそのガス分離膜１０の接着剤８ｂ塗布面が接触するように載せて（あるいは、ガス分離膜１０の接着剤８ｂ塗布面に流路用部材６を載せて）膜面方向にテンションをかけることにより、接着剤８ｂを補助支持膜３および流路用部材６の目（孔）に浸透させる。

[0091] その結果図２Ｄに示すように、多孔質膜２、補助支持膜３およびガス流路用部材６の積層方向に接着剤８が連続的に浸透して形成された封止部７が形成される。このとき、接着剤が塗布部を中心に広がるため、接着剤の広がり領域は積層方向に不均一なものとなることが多い。

なお、粘度の高い接着剤８ｂの浸透領域は、多孔質膜における接着剤８ａの浸透領域よりも狭い幅となるように塗布量は調整しておく。これにより、図１Ｂに示すような封止部７に隣接して膜保護部９が形成される。

[0092] 最後に、図２Ｄに示す端部を、例えばＣ－Ｃ線の位置で切断、所謂トリミング（端面修正加工）をして積層体１とする。

[0093] 粘度の比較的低い接着剤８ａを塗布する最初の接着剤塗布工程では、刷毛

１１を用いる方法が適している。

[0094] 他方、粘度の比較的高い接着剤８ｂを塗布する二度目の接着剤塗布工程は、図３Ａおよび図３Ｂに示すように、スロットダイ６０を用いることができる。図３Ａに示すように搬送ロール６５を用いて分離膜１０をＡ方向に搬送し、スロットダイ６０により接着剤８ｂを塗布してもよいし、図３Ｂに示すように、分離膜１０をスロットダイ６０に対して垂直な方向Ｂに搬送しつつ接着剤８ｂを塗布するようにしてもよい。

[0095] あるいは、図４Ａに平面図、図４Ｂに側面図を示すように、塗布域に対応した形状のスポンジ７２を備えたスタンプ７０を用い、スポンジ７２に接着剤８ｂを染み込ませたものを、分離膜１０表面（補助支持膜表面）に押し付けることにより接着剤８ｂを塗布する方法を用いてもよい。

これらの接着剤塗布方法を用いれば、製造工程の自動化が容易であり、塗布量および塗布幅を制御して均一な塗布を行うことができる。

[0096] 本発明の酸性ガス分離積層体は、酸性ガス分離用モジュールに組み込まれて使用される。本発明の酸性ガス分離用モジュールは、透過ガス集合管と、集合管に接続された、上記本発明の積層膜を備えてなる。酸性ガス分離用モジュールは、スパイラル型や平膜型などの種々のモジュール形態を取ることができる。

[0097] 上述の図１Ａに示した積層体は本発明の最小単位の構成であるが、本発明の積層体は、適用されるモジュール構成に応じてその構成を適宜変更して用いることができる。

[0098] なお、後述の図８Ｉにおいて示されているように、流路用部材６上に、酸性ガス分離促進輸送膜５を内側に、長さ方向に二つ折に折りたたまれた酸性ガス分離膜１０の酸性ガス分離促進輸送膜５間に配された供給ガス流路用部材３０を備えた積層体であって、供給ガス流路用部材３０の端部が接触する酸性ガス分離促進輸送膜５の部分と重なる部分に膜保護部１９が形成されている積層体も本発明の酸性ガス分離用積層体の一形態である。このとき、膜保護部１９は封止部に隣接して形成されたものではなく、独立して形成され

ていてよい。この場合も、膜保護部１９は多孔質膜２において接着剤の染み込み率が１０％以上であればよいが、４０％以上がより好ましく、６０％以上であることがさらに好ましく、補助支持膜３における接着剤の染み込み率が多孔質膜２における染み込み率よりも小さい。

[0099] このような膜保護部１９は、補助支持膜３側から接着剤を塗布して形成されるが、このとき接着剤として、補助支持膜３の孔を通過して補助支持膜２には殆ど留まらず、多孔質膜２の孔に染み込む程度の粘性の接着剤８ａを用いればよい。

[0100] [酸性ガス分離用モジュール]

以下、本発明の酸性ガス分離積層体を適用した具体的な酸性ガス分離用モジュールについて説明する。

[0101] ＜スパイラル型酸性ガス分離用モジュール＞

図５は、本発明の酸性ガス分離用モジュールの第１の実施形態であるスパイラル型の酸性ガス分離用モジュール１００（以下において、スパイラル型モジュール１００と称する。）を示す、一部切り欠きを設けてなる概略構成図である。

[0102] 図５に示すように、スパイラル型モジュール１００は、その基本構造として、透過ガス集合管１２の周りに、後述の積層体１４が単数あるいは複数巻き付けられた状態で最外周が被覆層１６で覆われ、これらユニットの両端にそれぞれテレスコープ防止板１８が取り付けられて構成される。このような構成のモジュール１００は、その一端部１００Ａ側から積層体１４に酸性ガスを含む原料ガス２０が供給されると、後述する積層体１４の構成により、原料ガス２０を酸性ガス２２と残余のガス２４に分離して他端部１００Ｂ側に別々に排出するものである。

[0103] 図６は、透過ガス集合管１２に積層体１４を巻き付ける前の状態を示す斜視図であり、図７は透過ガス集合管に積層体が巻回された円筒状巻回体の一部を示す断面図である。

[0104] 透過ガス集合管１２は、その管壁に複数の貫通孔１２Ａが形成された円筒

状の管である。透過ガス集合管１２の管一端部側（一端部１００Ａ側）は閉じられており、管他端部側（他端部１００Ｂ側）は開口し積層体を透過して貫通孔１２Ａから集合した炭酸ガス等の酸性ガス２２が排出される排出口２６となっている。

[0105] 貫通孔１２Ａの形状は特に限定されないが、０．５～２０ｍｍφの円形の穴が開いていることが好ましい。また、貫通孔１２Ａは、透過ガス集合管１２表面に対して均一に配置されることが好ましい。

[0106] 被覆層１６は、酸性ガス分離用モジュール１００内を通過する原料ガス２０を遮断しうる遮断材料で形成されている。この遮断材料はさらに耐熱湿性を有していることが好ましい。ここで、耐熱湿性のうちの「耐熱性」とは、８０℃以上の耐熱性を有していることを意味する。具体的に、８０℃以上の耐熱性とは、８０℃以上の温度条件下に２時間保存した後も保存前の形態が維持され、熱収縮あるいは熱溶融による目視で確認しうるカールが生じないことを意味する。また、耐熱湿性のうちの「耐湿性」とは、４０℃８０％ＲＨの条件下に２時間保存した後も保存前の形態が維持され、熱収縮あるいは熱溶融による目視で確認しうるカールが生じないことを意味する。

テレスコープ防止板１８は、外周環状部１８Ａと内周環状部１８Ｂと放射状スポーク部１８Ｃとを有しており、それぞれ耐熱湿性の材料で形成されていることが好ましい。

[0107] 積層体１４は、促進輸送膜５を内側に二つ折りした酸性ガス分離膜１０の内側に供給ガス流路用部材３０が挟み込まれてなるリーフ５０に、透過ガス流路用部材６が積層されて構成される。酸性ガス分離膜１０は、多孔質膜２と補助支持膜３とが積層されてなる多孔質支持体４、多孔質支持体４の多孔質膜２側に配された、少なくとも親水性化合物および原料ガス中の酸性ガスと反応する酸性ガスキャリアを含む酸性ガス分離促進輸送膜５とを備えている。そして、酸性ガス分離膜１０と透過ガス流路用部材６は、積層体１４の周縁のうちの三辺に封止部７および膜保護部９を備えている。また、二つ折りした酸性ガス分離膜１０の折れ部にも膜保護部９が備えられている。なお

、酸性ガス分離膜１０に代えて、多孔質支持体４と促進輸送膜５との間に中間層１５を備えた酸性ガス分離膜１７を用いてもよい。

[0108] この積層体１４は、本発明の酸性ガス分離用積層体の一形態である。すなわち、封止部７は、多孔質膜２への接着剤の染み込み率が６０％以上であり、補助支持膜３および透過ガス流路用部材６への接着剤の染み込み率が多孔質膜２における染み込み率以上である。封止部７は、積層体端部から幅５ｍｍ以上に形成されており、その封止部７に隣接して膜保護部９が形成されている。封止部７、膜保護部９の詳細は、上述の積層体１の場合と同様である。

[0109] 透過ガス集合管１２に巻き付ける積層体１４の枚数は、特に限定されず、単数でも複数でもよいが、枚数（積層数）を増やすことで、促進輸送膜５の膜面積を向上させることができる。これにより、１本のモジュールで酸性ガス２２を分離できる量を向上させることができる。また、膜面積を向上させるには、積層体１４の長さをより長くしてもよい。

[0110] また、積層体１４の枚数が複数の場合、５０枚以下が好ましく、４５枚以下がより好ましく、４０枚以下がさらにより好ましい。これらの枚数以下であると、積層体１４を巻き付けることが容易であり、加工適性が向上する。

[0111] 積層体１４の幅は、特に限定されないが、５０ｍｍ以上１００００ｍｍ以下であることが好ましく、より好ましくは６０ｍｍ以上９０００ｍｍ以下、さらには７０ｍｍ以上８０００ｍｍ以下であることが好ましい。さらに、積層体１４の幅は、実用的な観点から、２００ｍｍ以上２０００ｍｍ以下であることが好ましい。各下限値以上とすることで、樹脂の塗布（封止）があっても、有効な酸性ガス分離膜１０の膜面積を確保することができる。また、各上限値以下とすることで、巻き芯の水平性を保ち、巻きずれの発生を抑制することができる。

[0112] スパイラル型モジュールにおいては、図６に示すように、積層体１４が透過ガス集合管１２に矢印Ｃ方向に巻回されて、図７に示すように断面において透過ガス集合管１２に巻き付けられた透過ガス流路用部材６上に積層体１

４が積み重なった構成を備えている。積層体１４同士は両端において封止部７を介して接着されている。この構成において、酸性ガス２２を含む原料ガス２０は、供給ガス流路用部材３０の端部から供給され、酸性ガス分離膜１０を透過して分離された酸性ガス２２が、透過ガス流路用部材６および貫通孔１２Ａを介して透過ガス集合管１２に集積され、この透過ガス集合管１２に接続された排出口２６より回収される。また、供給ガス流路用部材３０の空隙等を通過した、酸性ガス２２が分離された残余ガス２４は、酸性ガス分離用モジュール１００において、排出口２６が設けられた側の供給ガス流路用部材３０の端部より排出される。

[0113] 図６に示すように、透過ガス集合管１２を図中矢印Ｃ方向に回転させることにより透過ガス流路用部材６で貫通孔１２Ａを覆い、積層体１４を透過ガス集合管に多重に巻き付ける際に、供給ガス流路用部材３０を挟んで二つ折されたガス分離膜１０の表裏面に塗布された接着剤８ｂにより、酸性ガス分離膜１０と透過ガス流路用部材６とが接着されて封止部７が形成される。

[0114] 巻き始めの酸性ガス分離膜１０と透過ガス流路用部材６の間の透過ガス集合管１２に沿った集合管１２側の端部には封止部７を設けず、封止部７で囲まれた領域には、酸性ガス分離膜１０を透過した酸性ガス２２が貫通孔１２Ａまで流れる流路Ｐ１、Ｐ２が形成される。

[0115] 酸性ガス分離用モジュールに適用されている積層体１４の各要素は上述の酸性ガス分離用積層体１において同一符号で示している構成要素と同様である。本酸性ガス分離用モジュールの積層体１４は、供給ガス流路用部材３０をさらに備えている。

[0116] （供給ガス流路用部材）

供給ガス流路用部材３０は、酸性ガス分離モジュールの一端部から酸性ガスを含む原料ガスが供給される部材であり、スペーサーとしての機能を有し、且つ、原料ガスに乱流を生じさせることが好ましいことから、ネット状の部材が好ましく用いられる。ネットの形状によりガスの流路が変わることから、ネットの単位格子の形状は、目的に応じて、例えば、菱形、平行四辺形

などの形状から選択して用いられる。また、高温で水蒸気を含有する原料ガスを供給することを想定すると、供給ガス流路用部材３０はガス分離膜１０と同様に耐湿熱性を有することが好ましい。

[0117] 供給ガス流路用部材３０の材質は、何ら限定されるものではないが、紙、上質紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙、セルロース、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、アラミド、ポリカーボネートなどの樹脂材料、金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料等が挙げられる。樹脂材料としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、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）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトンおよびポリフッ化ビニリデン等が好適なものとして挙げられる。

[0118] また、耐湿熱性の観点から好ましい材質としては、セラミックス、ガラス、金属などの無機材料、１００℃以上の耐熱性を有した有機樹脂材料などが挙げられ、高分子量ポリエステル、ポリオレフィン、耐熱性ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、アラミド、ポリカーボネート、金属、ガラス、セラミックスなどが好適に使用できる。より具体的には、セラミックス、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリプロピレン、ポリエーテルイミド、および、ポリエーテルエーテルケトンからなる群より選ばれた少なくとも１種の材料を含んで構成されることが好ましい。

[0119] 供給ガス流路用部材３０の厚みは、特に限定されないが、１００μｍ以上１０００μｍ以下が好ましく、より好ましくは１５０μｍ以上９５０μｍ以下、さらに好ましくは２００μｍ以上９００μｍ以下である。

[0120] ＜スパイラル型モジュールの製造方法＞

次に、上述した構成の酸性ガス分離用モジュールの製造方法を説明する。図８Ａ～図８Ｈは酸性ガス分離用モジュールの製造工程図である。

[0121] まず、図８Ａに示すように、長尺状の透過ガス流路用部材６の先端部を透過ガス集合管１２の管壁の、軸方向に沿って設けられているスリット（不図示）に入れ込む。この構成によれば、透過ガス流路用部材６を含んだ積層体１４を透過ガス集合管１２に巻き付けるときに、テンションをかけながら巻き付けるようにしても、透過ガス集合管１２の内周面と透過ガス流路用部材６との摩擦で、透過ガス流路用部材６がスリットから抜けない、すなわち、透過ガス流路用部材６の固定が維持される。なお、透過ガス集合管１２がスリットを備えていない場合には、透過ガス流路用部材の先端部をカプトンテープまたは接着剤等の固定部材で、透過ガス集合管１２の管壁（外周面）に固定すればよい。

[0122] 次に、多孔質膜２と補助支持膜３が積層されてなる多孔質支持体４上に促進輸送膜５を塗布して形成したガス分離膜１０を用意し、図８Ｂに示すように、ガス分離膜１０の促進輸送膜５表面の半分の領域に供給ガス流路用部材３０を載置し、促進輸送膜５で供給ガス流路用部材３０を挟むように、ガス分離膜１０を矢印Ｄの方向に折り畳み、図８Ｃに示すように二つ折にする。なお、ガス分離膜１０を二つ折りする際は、図８Ｃに示すように酸性ガス分離膜１０を二分割してもよいが、ずらして折ってもよい。

[0123] 図８Ｃに示すように、促進輸送膜５を内側に二つ折りした長尺状の酸性ガス分離膜１０に長尺状の供給ガス流路用部材３０が挟まれたリーフ５０を形成した後、リーフの一面５０ａの図中ハッチングで示す四辺に、刷毛１１などを用いて接着剤８ａを塗布する。このとき、接着剤８ａの粘度を比較的低く調製しておくことにより、塗布時に接着剤８ａが補助支持膜３の網目に留まることなく通過して多孔質膜２の孔に浸透させる。接着剤８ａは促進輸送膜５には浸透せず、多孔質膜２の孔に留まる。（図８Ｄ参照）。

[0124] 図８Ｄに示すように、リーフ５０の一面５０ｂ側の多孔質膜２中に接着剤８ａを浸透させた後、図８Ｅに示すように、リーフ５０の一方の面５０ａ（多孔質支持体４の補助支持膜３の表面）の折れ部５１を除く三辺に接着剤８ｂを塗布する。接着剤８ｂの粘度は、先の接着剤塗布で用いた接着剤８ａよ

りも高く調製しておく。接着剤８ｂは、第１の実施形態で説明した方法を適宜用いて塗布すればよい。なお、接着剤８ｂの塗布幅は接着剤８ａの塗布幅よりも小さくする。

[0125] 次に、図８Ｆに示すように、透過ガス集合管１２に固定した透過ガス流路用部材６の表面に、接着剤８ｂを塗布した面５０ａが接触するようにリーフ５０を載置する。このとき、接着剤８ｂが塗布されていないリーフ５０の折れ部５１がガス集合管１２側となるようにする。

[0126] 次に、図８Ｇに示すように、透過ガス流路用部材６に貼り付けたリーフ５０の他方の面５０ｂに、先ほどと同様に、図中ハッチングで示す四辺に、刷毛１１などを用いて接着剤８ａを塗布する。この場合も図８Ｈに示すように、接着剤８ａが補助支持膜３の網目に留まることなく通過して多孔質膜２の孔に浸透し、かつ促進輸送膜５には浸透せず、多孔質膜２の孔に留まる。

[0127] 図８Ｉは図８Ｈ中の８Ｉ－８Ｉの断面を拡大した図である。リーフ５０の一面５０ａおよび他面５０ｂから折れ部５１に接着剤８ａが塗布されたことにより、ガス分離膜１０の折れ部５１の多孔質膜２には接着剤８ａが染み込み率１０％以上で染み込み、補助支持膜３への接着剤染み込み率は多孔質膜２の接着剤染み込み率よりも小さくなっている膜保護部１９が形成されている。既述の通り、この膜保護部１９は、封止部に隣接して設けられるものではない。この膜保護部１９は、折れ部における促進輸送膜５での損傷の発生を抑制する、また、損傷が生じた場合のガス漏れを防ぐものである。

[0128] 図８Ｉに示すようにガス分離膜１０の折れ部中心、および供給ガス流路用部材３０の角が当接する部分の促進輸送膜５には傷や欠陥５ａが生じやすい。促進輸送膜５に傷や欠陥があると、そこから供給ガスが透過ガス流路用部材側に混入してしまう恐れがある。しかし、本実施形態のように、この折れ部の多孔質膜２には接着剤８ａが染み込んだ膜保護部１９を備えているので、供給ガスが分離膜１０を透過して透過ガス流路用部材側に漏れるのを抑制することができる。

[0129] その後、透過ガス流路用部材６に貼り付けたリーフ５０の他方の面５０ｂ

の周縁の三辺に、先ほどと同様に接着剤８ｂを塗布する。

[0130] 次いで、図９に模式的に示すように、透過ガス集合管１２を矢印Ｃ方向に回転させることにより、透過ガス流路用部材６で貫通孔１２Ａを覆うように、透過ガス集合管１２に巻き付け、その透過ガス流路用部材６にさらにリーフ５０を巻き付けていく。この時、膜面方向にテンションをかけることにより、リーフ５０の一方の面５０ａに塗布された接着剤８ｂが流路用部材６および多孔質支持体４に浸透して封止部７が形成され、また、リーフ５０の他方の面５０ｂに塗布された接着剤８ｂが透過ガス流路用部材６および多孔質支持体４に浸透して封止部７が形成される。これにより、図７に示す、集合管１２の長さ方向両端となる部分に接着剤８ｂが浸透して形成された封止部７と、接着剤８ａが浸透して形成された、封止部７に隣接して設けられた膜保護部９とを備えたスパイラルモジュールを得ることができる。

[0131] なお、酸性ガス分離膜１０を二つ折にして供給ガス流路用部材３０を挟み込んだリーフ５０と透過ガス流路用部材６とを交互に複数積層し、結果として図１０に示すように積層体１４を複数重ねて、透過ガス集合管に多重に巻き付けてもよい。なお、積層体を複数重ねる場合には、集合管に巻きつけた後の段差が大きくならないように、図１０に示すように、少しずつずらして重ねることが好ましい。

[0132] 以上の工程を経ることにより円筒状巻回体が得られ、得られた円筒状巻回体の両端部をトリミング（端面修正加工）した後に、円筒状巻回体の最外周を被覆層１６で覆って、両端にテレスコープ防止板１８を取り付けることで図５に示す酸性ガス分離用モジュール１００が得られる。

[0133] 上記スパイラルモジュールの実施形態においては、リーフ５０の折れ部５１に膜保護部１９を形成するものとしたが、折れ部５１にはカプトンテープを貼るなどにより保護すれば、必ずしも膜保護部１９は備えていなくてもよい。折れ部５１に膜保護部１９を備えない場合には、上記製造方法において、リーフ５０の四辺に塗布した接着剤８ａを折れ部５１を除く三辺に塗布するようにすればよい。しかしながら、膜保護部１９を備えることにより、よ

り分離精度を高めることができ好ましい（後記実施例参照）。

[0134] ＜平膜型酸性ガス分離用モジュール＞

図１１は、本発明の酸性ガス分離用モジュールの第２の実施形態である平膜型の酸性ガス分離用モジュール１１０（以下において平膜型モジュール１１０と称する。）を示す模式的斜視図であり、図１２は、図１１のＸII-ＸII線断面図である。

図１１および図１２に示すように、平膜型モジュール１１０は、透過ガス集合管１１２と、透過ガス用流路部材６の両面に分離膜１０、１０Ａを備えた積層体１１４とを備えている。

積層体１１４は、本発明の酸性ガス分離積層体の一実施形態であり、多孔質膜２と補助支持膜３とが積層されてなる多孔質支持体４と、多孔質支持体４の多孔質膜２側に配された、少なくとも親水性ポリマーおよび原料ガス中の酸性ガスと反応する酸性ガスキャリアを含む酸性ガス分離促進輸送膜５とからなる酸性ガス分離膜１０、および多孔質支持体４の補助支持膜３側に配された、酸性ガスキャリアと反応して酸性ガス分離促進輸送膜５を透過した酸性ガスが流れる透過ガス流路用部材６を備えている。なお、本実施形態では、透過ガス流路用部材６を挟み酸性ガス分離膜１０と対向するもう１つの酸性ガス分離膜１０Ａを備えている。ここでも、酸性ガス分離膜１０、１０Ａに代えて、多孔質支持体４と促進輸送膜５との間に中間層１５を備えた酸性ガス分離膜１７を用いてもよい。

[0135] そして、積層体１１４の周縁に５ｍｍ以上の幅で多孔質膜２、補助支持膜３および透過ガス流路用部材６の積層方向に接着剤８が浸透して形成された封止部７と、封止部７に隣接して形成されている膜保護部９とを備えている。封止部７および膜保護部９は、積層体１１４の周縁のうち三辺に設けられ、封止部７および膜保護部９が設けられていない一辺が透過ガス集合管１１２に接続されている。酸性ガス分離膜１０、１０Ａを透過した透過ガスは、透過ガス流路用部材６の封止部７で囲まれた内側領域を通って、透過ガス集合管１１２まで流れる。

[0136] 平膜型モジュール１１０は原料ガスが供給される容器内に配置され、原料ガス２０中の酸性ガス２２が促進輸送膜５のキャリアと反応して積層体１１４内に取り込まれ促進輸送膜５および多孔質支持体４を透過し透過ガス流路用部材６を通って透過ガス集合管１１２に集積され、この透過ガス集合管１１２に接続された図示しないガス排出口より回収される。

[0137] 本実施形態の平膜型モジュールにおいても、積層体１１４は、封止部７に隣接して膜保護部９を備えているので、封止部７と封止部以外の部分との境界に生じる応力集中により促進輸送膜５に損傷が生じるのを抑制し、さらに、損傷が生じた場合であっても、促進輸送膜５の損傷箇所から原料ガスが透過ガス流路用部材側６へ透過するのを抑制することができる。

実施例

[0138] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の実施例に示される材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0139] 〔実施例１〕

多孔質膜と補助支持膜の積層膜からなる多孔質支持体として、ＰＴＦＥ/ＰＰ不織布（ＧＥ社製）を用いた。ＰＴＦＥの厚み約３０μｍ、ＰＰ不織布の厚み約２００μｍであった。

[0140] （二酸化炭素分離促進輸送膜塗布液組成物の調製）

ポリビニルアルコール－ポリアクリル酸共重合体クラストマーＡＰ２０（クラレ社製）：３．３質量%、２５％グルタルアルデヒド水溶液（Ｗａｋｏ社製）：０．０１６質量％を含む水溶液に、１Ｍ塩酸を添加し、架橋後、キャリアとしての４０％炭酸セシウム（稀産金属社製）水溶液を炭酸セシウム濃度が６．０質量%になるように添加した。さらに、１％ラピゾールＡ－９０（日油社製）が０．００４質量%になるように添加し、昇温後、撹拌し脱泡して、塗布組成物とした。

[0141] この塗布組成物を、ＰＴＦＥ／ＰＰ不織布のＰＴＦＥ膜上に塗布し、乾燥

させて分離膜を形成した。

[0142] 供給ガス流路用部材として、厚み０．４４ｍｍのポリプロピレン製ネットを、二酸化炭素分離膜面を内側に二つ折りした分離膜に挟み込む。二つ折部にカプトンテープで補強する。折り目は膜面が傷つかないようにしっかり折り、カールがないようにし、リーフを形成した。

仕切り付きの集合管に固定した厚み０．５ｍｍのポリプロピレン製織物からなる透過ガス流路用部材の所定位置に、一面の周縁のうち三辺に比較的粘度の低い接着剤を刷毛にて塗布した後、比較的粘度の高い接着剤を塗布したリーフを、その一面が透過ガス流路用部材に接触するように載せ、流路用部材上に載置されたリーフの他面に同様にしてコの字状に接着剤を塗布し、その上に新たな透過ガス流路用部材を載せ、さらに接着剤を塗布した新たなリーフを載せる工程を繰返し行い、１つのリーフと１枚の透過ガス流路用部材との組合せからなるユニットの積層数を３とし、集合管の周りに巻回した。なお、ここでは、接着剤として粘度調製を行ったエポキシ系樹脂を用い、最初に塗布する比較的粘度の低い接着剤の粘度を１０ｍＰａ・ｓ、後に塗布する比較的粘度の高い接着剤の粘度を９４０Ｐａ・ｓとした。この比較的粘度の高い接着剤としてエポキシ系樹脂からなる接着剤(Ｅ１２０ＨＰ：ヘンケルジャパン社製)を用い、比較的粘度の低い接着剤として、エポキシ系樹脂からなる接着剤(Ｅ１２０ＨＰ：ヘンケルジャパン社製)５０質量部にアセトン５０質量部を混合させたものを用いた。

[0143] サイドカットして両端を揃え、ＰＰＳ（４０％ガラス入り）製のテレスコープ防止板を付けた後、ＦＲＰ (Fiber Reinforced Plastics)で周囲を補強し、スパイラル型分離膜モジュールとした。本実施例１のスパイラル型分離膜モジュールの設計膜面積は１．２ｍ^{2}とした。そして、後述の方法により測定した封止部の封止幅は１０ｍｍ、膜保護部は端部から５０ｍｍであり、膜保護部における接着剤の染み込み率は、多孔質膜；２８％、補助支持膜；１０％、透過ガス流路用部材；０％であった。

[0144] ユニットの積層数、膜面積（設計）、封止幅、膜保護部の幅、膜保護部形

成位置、膜保護部の接着剤染み込み率を下記表２のようにした以外は、実施例１と同様にして、実施例２～６、比較例１、２のモジュールをそれぞれ作製した。なお、表２において、膜保護部形成位置が３辺とは、リーフの折れ部に膜保護部がない場合であり、４辺とはリーフの折れ部に膜保護部がある場合を意味している。比較例１は膜保護部を設けなかった。

[0145] ［実施例７］

実施例１において、多孔質膜と促進輸送膜との間に中間層を備えた積層体を実施例７として作製した。

中間層を形成するための中間層塗布液として、シリコーン樹脂であるエポキシ変性ポリジメチルシロキサン（信越化学社製　ＫＦ－１０２）に、硬化剤として、東京化成工業社製の４－イソプロピル－４’－メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートを添加して調製した。このとき、シリコーン樹脂１００に対して硬化剤を０．５重量％添加した。この中間層塗布液をロールトゥロール方式にて多孔質支持体表面に塗布し、硬化装置によって紫外線を照射して中間層塗布液を硬化して、支持体にシリコーン樹脂からなる中間層を形成した。この中間層をもつ支持体上に二酸化炭素分離促進輸送膜塗布液組成物を塗布し、実施例７の酸性ガス分離用積層体とした。

[0146] [表2]

	ユニットの積層数	膜面積（設計）	封止幅	膜保護部の幅	膜保護部形成位置	中間層	膜保護部の接着剤染み込み率
実施例1	3	1.2	10	50	3辺	—	28
実施例2	3	1.2	10	50	3辺	—	13
実施例3	3	1.2	10	50	3辺	—	61
実施例4	3	1.2	10	50	4辺	—	26
実施例5	3	1.2	10	50	4辺	—	88
実施例6	20	30	10	50	4辺	—	86
実施例7	3	1.2	10	50	3辺	有り	53
比較例1	3	1.2	10	—	—	—	0
比較例2	3	1.2	10	50	3辺	—	6

[0147] 比較例２は、封止部に隣接して多孔質膜における接着剤が１０％未満でしみ込んだ領域を備えているが、これは膜保護部に相当せず、比較例２も比較例１と同様に膜保護部を有していない例である。但し、この比較例２につい

ては、その多孔質膜に接着剤が１０％未満でしみ込んだ領域の幅および接着剤染み込み率を、表２の膜保護部幅および接着剤染み込み率の欄に便宜上記載している。

[0148] 「二酸化炭素分離用スパイラルモジュールの評価」

得られた実施例、比較例の二酸化炭素分離用スパイラルモジュールについて以下の評価を行い、結果を表２、表３に示した。

[0149] ＜封止幅、膜保護部の幅、および接着剤の染み込み率＞

モジュールファクター評価後、モジュールを解体し、封止されている部分を凍結割断し断面出しを行い、その断面をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）で観察し、封止部の幅および膜保護部の幅の測定を行った。具体的には、各積層体において３辺もしくは４辺のうちのリーフの折れ部以外の特定の１辺について異なる３箇所の断面出しをし、各断面について画像処理を用い、積層体の端部から０．０１ｍｍ幅毎に多孔質膜、補助支持膜および透過ガス流路用部材の各部における孔の面積に対する接着剤の充填面積から接着剤の染み込み率を求め、多孔質膜における接着剤染み込み率が６０％以上、かつ補助支持膜および透過ガス流路用部材における接着剤染み込み率がいずれも多孔質膜における染み込み率以上である部位を封止部とし、多孔質膜２における接着剤染み込み率が１０％以上、かつ補助支持膜および透過ガス流路用部材の接着剤染み込み率が多孔質膜２の接着剤染み込み率よりも小さくなっている部位を膜保護部として、封止部の幅、および膜保護部の幅を求めた。３断面についての封止部の幅、膜保護部の幅および膜保護部における接着剤の染み込み率の平均値をモジュールの封止部の幅、膜保護部の幅、膜保護部における接着剤の染み込み率として表２に示している。

表２において、膜保護部における接着剤の染み込み率は、膜保護部の多孔質膜における接着剤の染み込み率である。

[0150] ＜モジュールファクター＞

作製した各実施例および比較例に係る二酸化炭素分離用モジュールのモジュールファクターを、酸性ガス分離モジュール、モジュールに用いた多孔質

支持体上酸性ガス分離促進輸送膜とそれぞれで以下のような条件で評価し、算出した。

[0151] （酸性ガス分離モジュールの分離係数測定）

条件１；供給ガスとしてH_2：CO_2：H_2O＝４５：５：５０の原料ガス（流量２．２Ｌ／ｍｉｎ）を温度１３０℃、全圧３０１．３ｋＰａで、各二酸化炭素分離用モジュールに供給し、透過側にＡｒガス（流量０．９Ｌ／ｍｉｎ）をフローさせた。透過してきたガスをガスクロマトグラフで分析し、CO_2／H_2分離係数（α）を算出した。

条件２；供給ガスとしてN_2：CO_2：H_2O＝６６：２１：１３の原料ガス（流量１．７２Ｌ／ｍｉｎ）を温度１３０℃、全圧２００１．３ｋＰａで、各二酸化炭素分離用モジュールに供給した。透過してきたガスをガスクロマトグラフで分析し、CO_2／N_2分離係数（α）を算出した。

[0152] （多孔質支持体上酸性ガス分離促進輸送膜自体の分離係数測定）

条件１；供給ガスとしてH_2：CO_2：H_2O＝４５：５：５０の原料ガス（流量０．３２Ｌ／ｍｉｎ）を温度１３０℃、全圧３０１．３ｋＰａで、各二酸化炭素分離膜に供給し、透過側にＡｒガス（流量０．０４Ｌ／ｍｉｎ）をフローさせた。透過してきたガスをガスクロマトグラフで分析し、CO_2／H_2分離係数（α）を算出した。

条件２；供給ガスとしてN_2：CO_2：H_2O＝６６：２１：１３の原料ガス（流量０．３２Ｌ／ｍｉｎ）を温度１３０℃、全圧２００１．３ｋＰａで、各二酸化炭素分離用膜に供給した。透過してきたガスをガスクロマトグラフで分析し、CO_2／N_2分離係数（α）を算出した。

[0153] モジュールファクターは、条件１、２についてそれぞれ下記式に基づいて求めた。

モジュールファクター＝酸性ガス分離モジュールのα／多孔質支持体上酸性ガス分離促進輸送膜のα

[0154]

[表3]

	モジュールファクター	
	条件1	条件2
実施例1	0.56	0.39
実施例2	0.43	0.31
実施例3	0.87	0.61
実施例4	0.62	0.49
実施例5	0.93	0.73
実施例6	0.79	0.55
実施例7	0.73	0.69
比較例1	0.11	0.04
比較例2	0.23	0.09

[0155] 表２、３から、膜保護部が形成されていれば、形成されていない比較例１と比べて高いモジュールファクターを示すことが確認できた。膜保護部における接着剤染み込み率は高いほど、モジュールファクターが向上し、分離性能が高いことが明らかである。実施例２のように膜保護部の接着剤染み込み率が１３％であっても条件１の下ではモジュールファクター０．４３が得られた一方、比較例２のように膜保護部の接着剤染み込み率が６％になると、モジュールファクター０．２３と低かった。実施例１～３および比較例２の条件１の結果から、染み込み率が１０％程度あれば、条件１の下でモジュールファクター０．３程度が得られると推定できる。また、条件１でモジュールファクター０．５以上を得るには、膜保護部における接着剤染み込み率は２５％以上が好ましく、さらには、６０％以上、８０％以上であることがより好ましいことが明らかである。また、実施例１と実施例４とは膜保護部の接着剤染み込み率はほぼ同等であるが、実施例４のように４辺に膜保護部を形成する、すなわちリーフの折れ部にも膜保護部を備えることで、より高いモジュールファクターを得ることができた。これは供給ガス流路部材端部もしくは分折れ部における分離膜の欠陥を防ぐことができた、あるいは欠陥からのガス流入を防ぐことができたためであると推定できる。また、本発明の実施例では、条件２のような膜への応力が大きくかかる場合でも高いモジュールファクター（０．３以上）を実現できた。

[0156] 実施例５のように膜保護部の染込み率が高い場合も十分に膜保護部として

働き、高いモジュールファクター（０．３以上）を実現できた。これは接着剤が多量に染み込んだ場合でも応力集中による欠陥発生を抑制できたためであると推定できる。さらに実施例６のようにリーフ数を増やしたモジュールにおいても問題なく膜保護部としての効果を発揮することができた。これはリーフ数が増え、モジュールが大きくなり、巻き締める力が強い場合でも十分な膜保護能を発揮できていると推定される。実施例７のように酸性ガス分離用積層体に中間層を設けた場合にも膜保護部は効果的に機能し、高いモジュールファクターを示した。これは平膜性能を向上させるための中間層を導入した場合であっても、膜保護部を導入することで欠陥を発生させること無くガス分離性能を発揮したと推定できる。

[0157] 一方、条件１、条件２において、比較例１のように膜保護部を備えない場合モジュールファクターが非常に低くなることが確認できた。

請求の範囲

[請求項1] 多孔質膜と補助支持膜とが積層されてなる多孔質支持体と、該多孔質支持体の前記多孔質膜側に配された、原料ガス中の酸性ガスと反応するキャリアおよび該キャリアを担持する親水性化合物を含有する酸性ガス分離促進輸送膜とからなる複合体膜、および

前記多孔質支持体の前記補助支持膜に面して積層された、前記複合体膜を透過した酸性ガスが流れる透過ガス流路用部材を備えた酸性ガス分離用積層体であって、

前記多孔質支持体の積層方向において、前記多孔質膜中に１０％以上の染み込み率で接着剤が染み込んでおり、かつ、前記補助支持膜における前記接着剤の染み込み率が前記多孔質膜中の染み込み率よりも小さい膜保護部を備えていることを特徴とする酸性ガス分離用積層体。

[請求項2] 前記積層体の周縁に、前記多孔質膜に接着剤が染み込み率６０％以上で浸透し、前記補助支持膜および前記ガス流路用部材に接着剤がそれぞれ前記多孔質膜における染み込み率以上で浸透して形成された封止部を備え、

前記膜保護部が、前記封止部に隣接して形成されている請求項１記載の酸性ガス分離用積層体。

[請求項3] 前記酸性ガス分離促進輸送膜を内側に、長さ方向に二つ折に折りたたまれた前記複合体膜の前記酸性ガス分離促進輸送膜間に配された供給ガス流路用部材を備え、

前記供給ガス流路用部材の端部が接触する前記酸性ガス分離促進輸送膜の部分と重なる部分に前記膜保護部が形成されていることを特徴とする請求項１または２記載の酸性ガス分離用積層体。

[請求項4] 前記多孔質膜がフッ素系樹脂材料から請求項１から３いずれか１項記載の酸性ガス分離用積層体。

[請求項5] 前記多孔質膜がポリテトラフルオロエチレンからなるものである請

求項４記載の酸性ガス分離用積層体。

[請求項6] 前記接着剤がエポキシ系樹脂からなるものである請求項１から５いずれか１項記載の酸性ガス分離用積層体。

[請求項7] 前記多孔質膜と前記酸性ガス分離促進輸送膜との間に中間層を有する請求項１から６いずれか１項記載の酸性ガス分離用積層体。

[請求項8] 前記中間層が、シリコーン樹脂層である請求項７記載の酸性ガス分離用積層体。

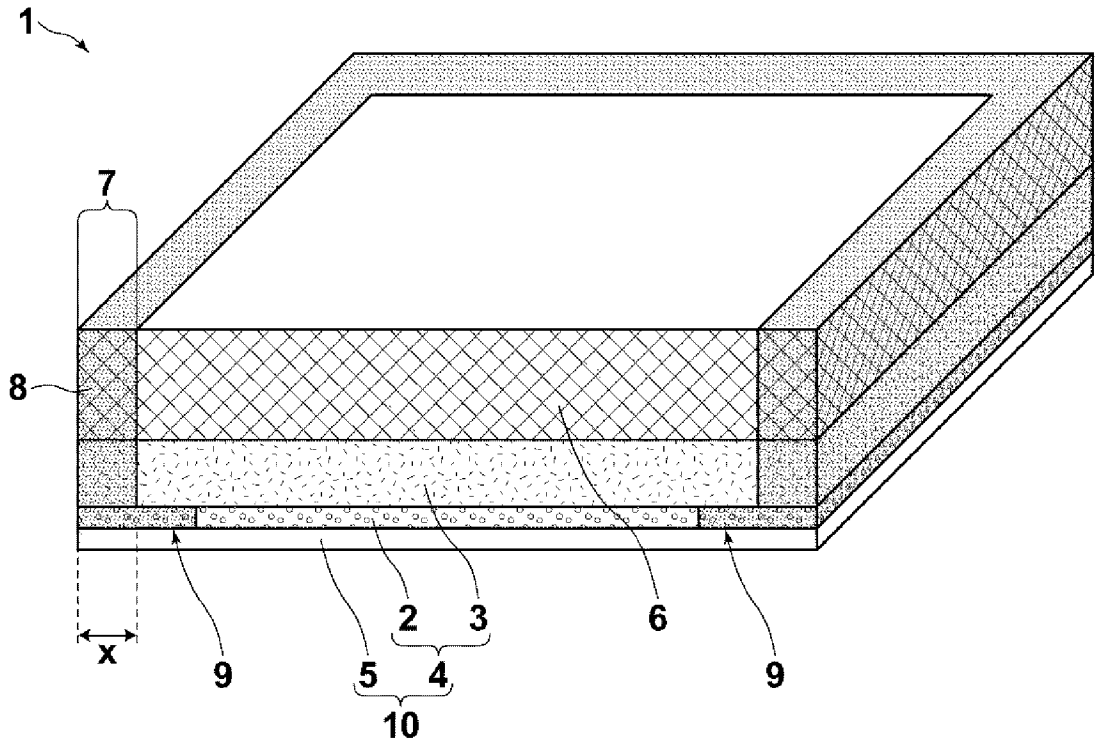
[請求項9] 透過ガス集合管と、

請求項１から８いずれか１項記載の酸性ガス分離用積層体とを備えてなる酸性ガス分離用モジュール。

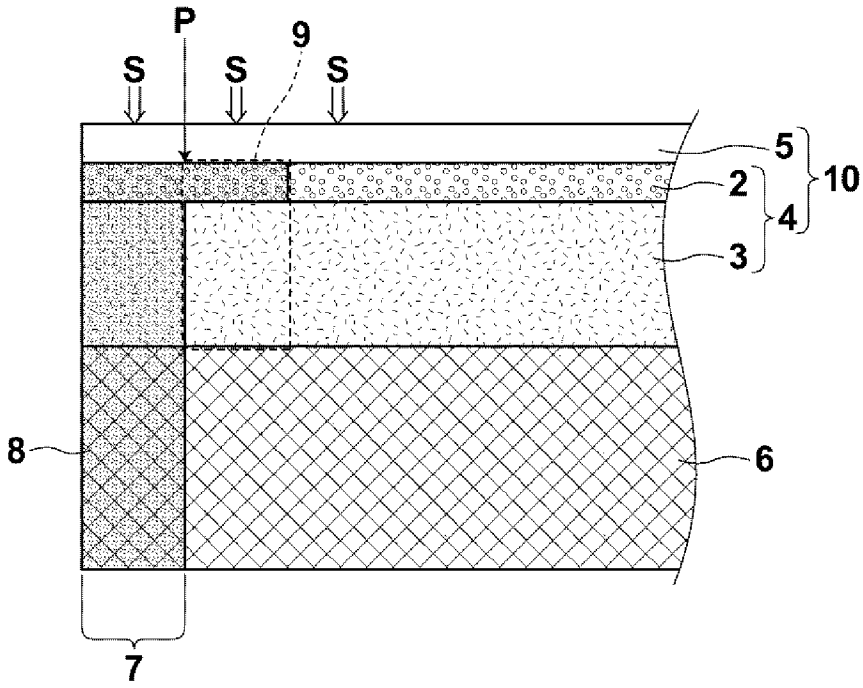
[請求項10] スパイラル型モジュールである請求項９記載の酸性ガス分離用モジュール

[請求項11] 平膜型モジュールである請求項９記載の酸性ガス分離用モジュール。

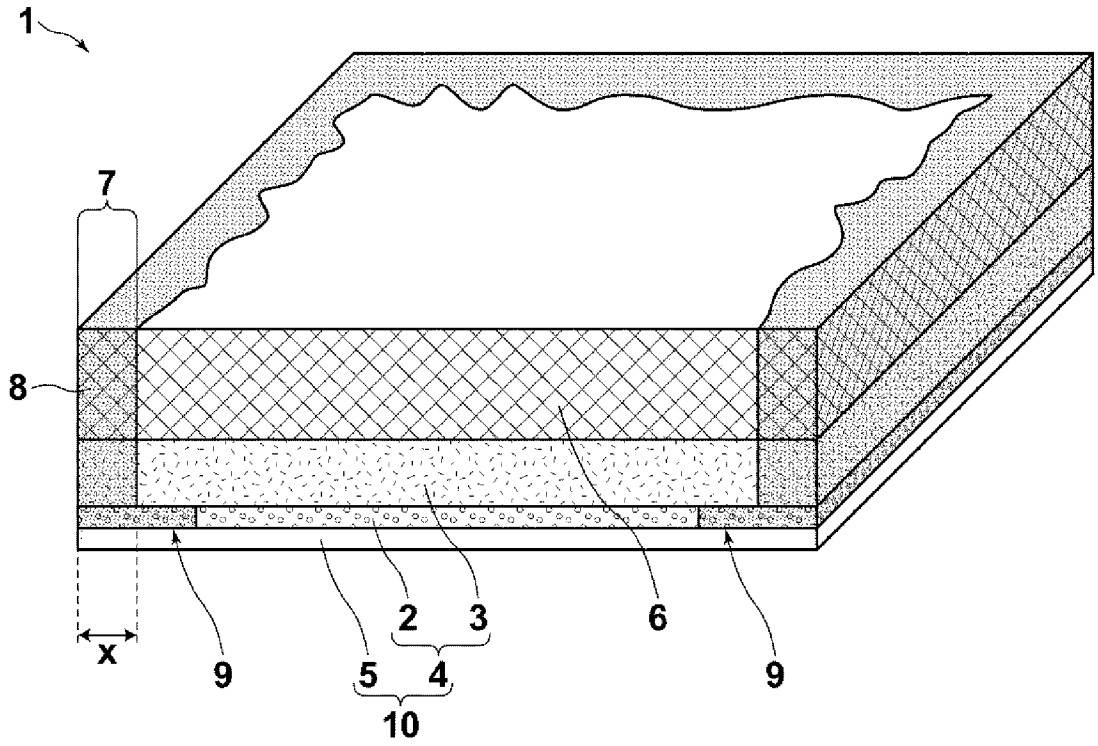
[図1A]



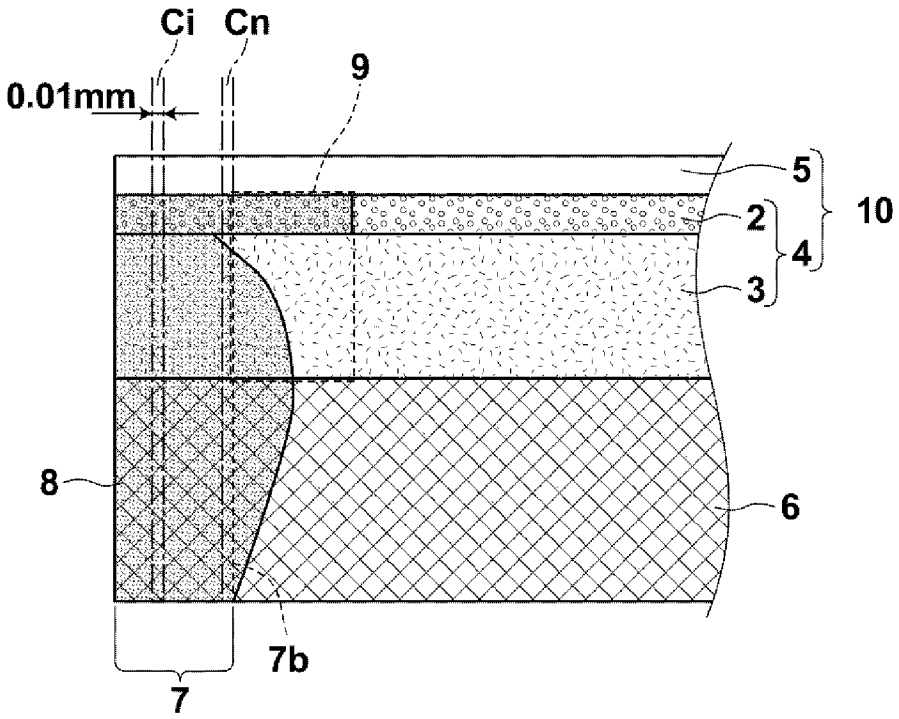
[図1B]



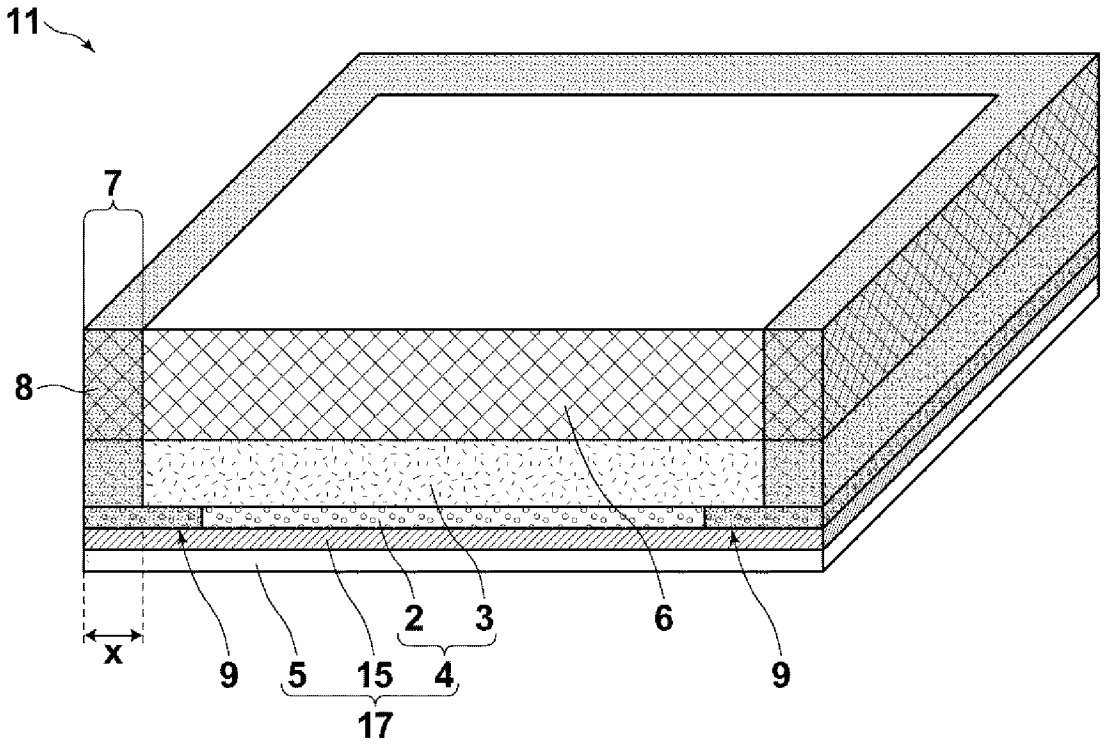
[図1C]



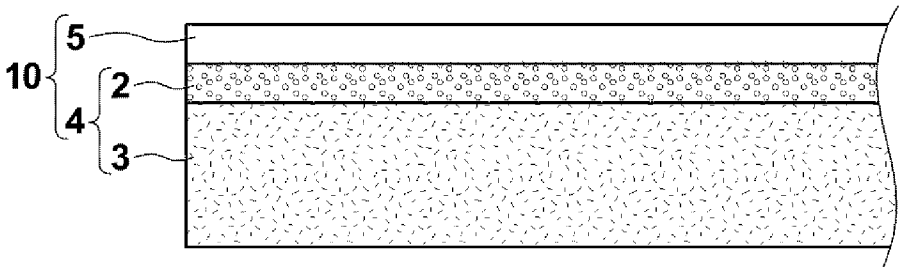
[図1D]



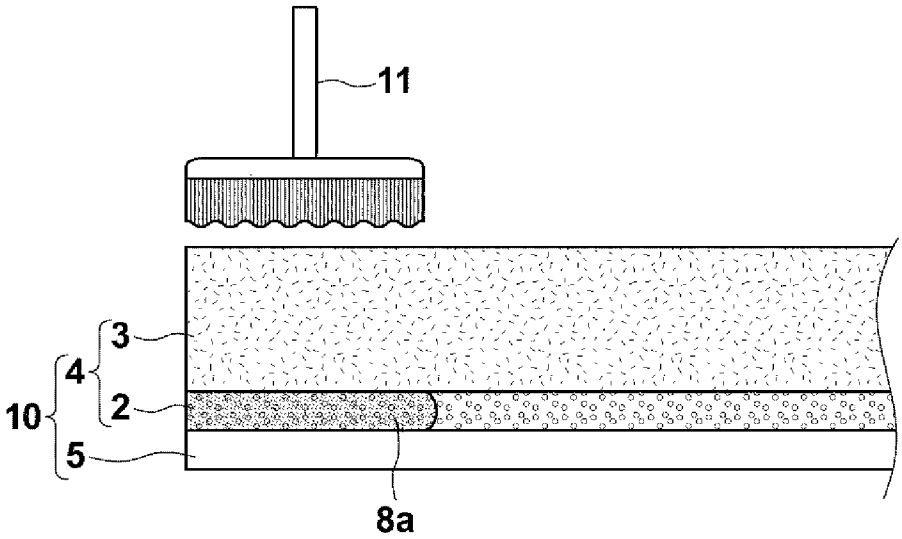
[図1E]



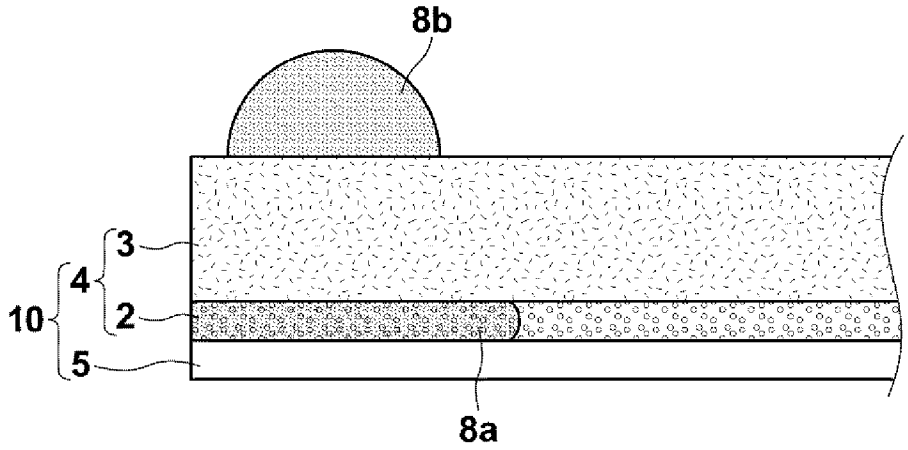
[図2A]



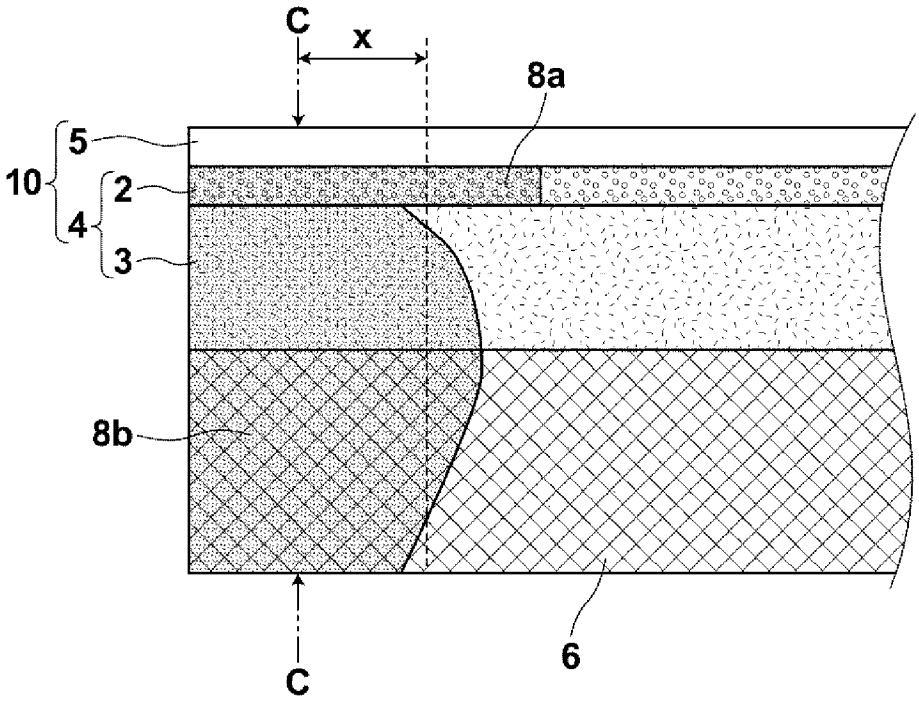
[図2B]



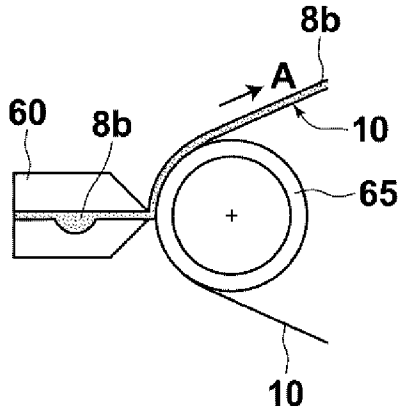
[図2C]



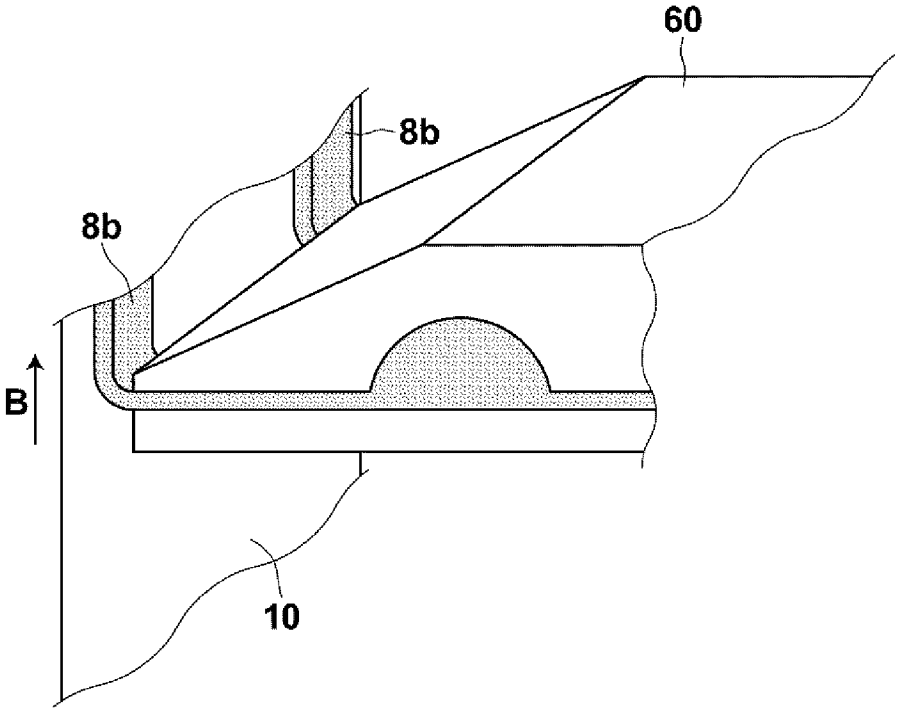
[図2D]



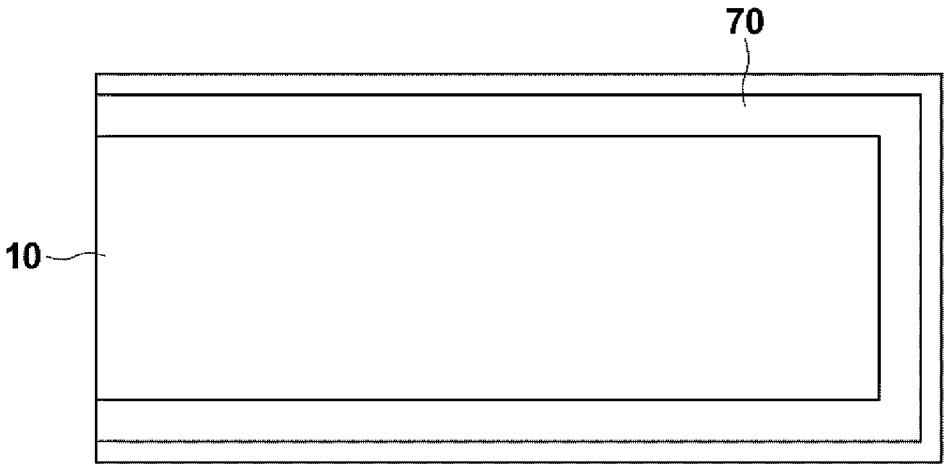
[図3A]



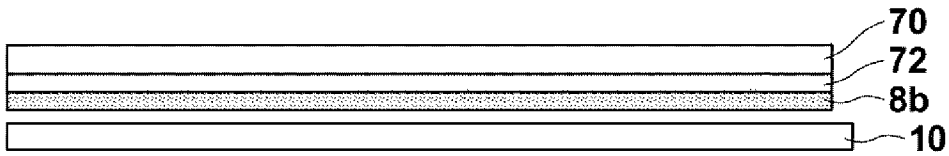
[図3B]



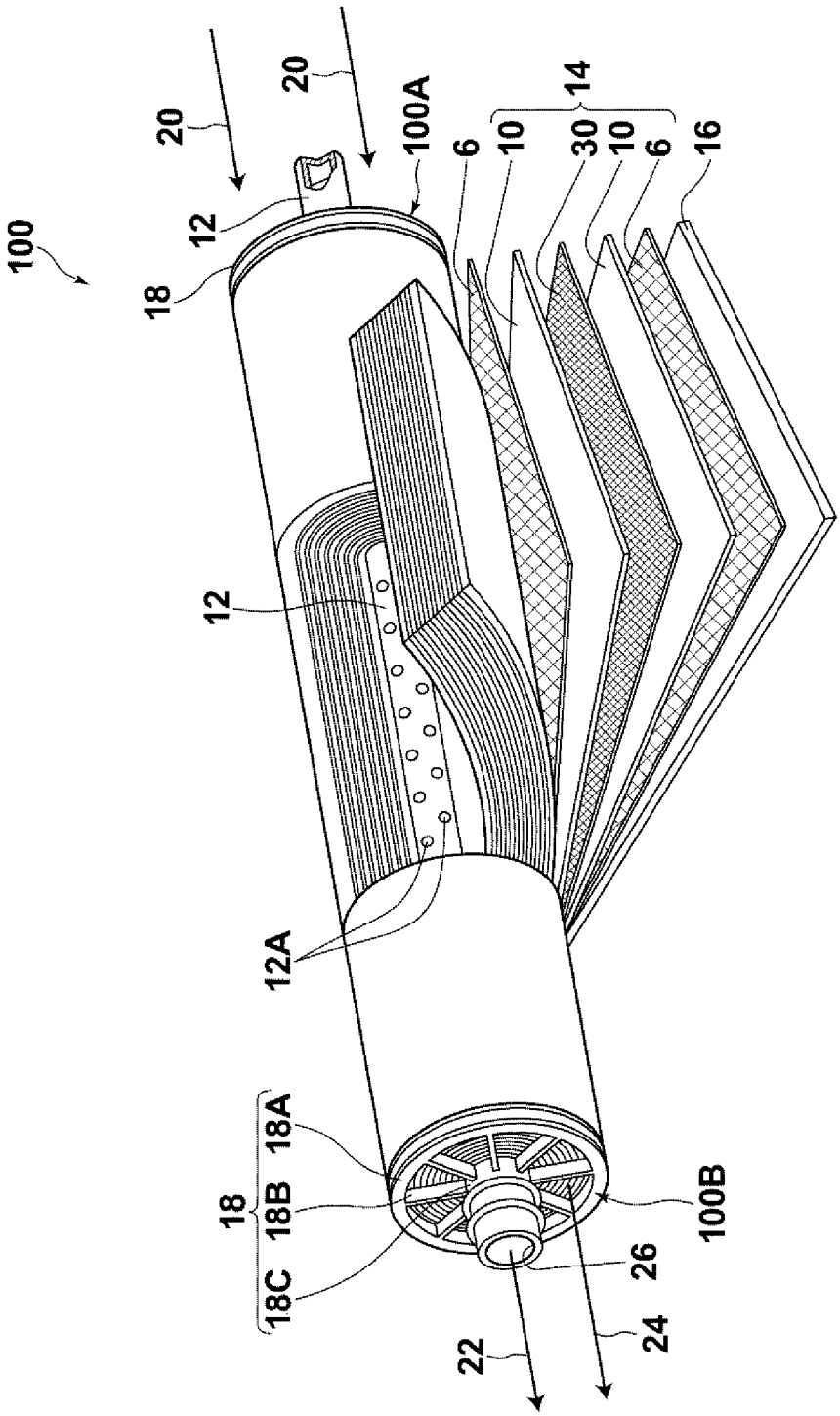
[図4A]



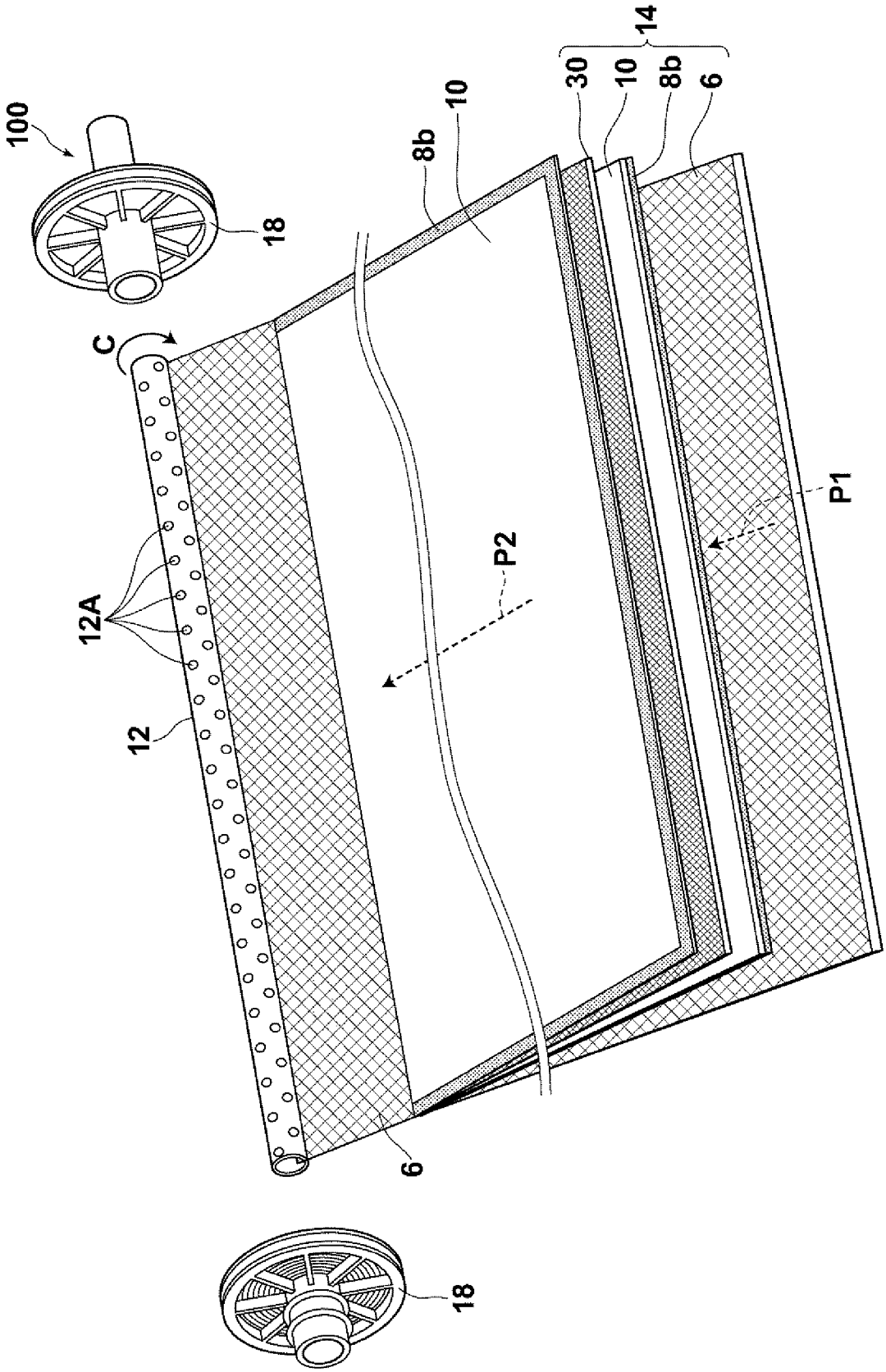
[図4B]



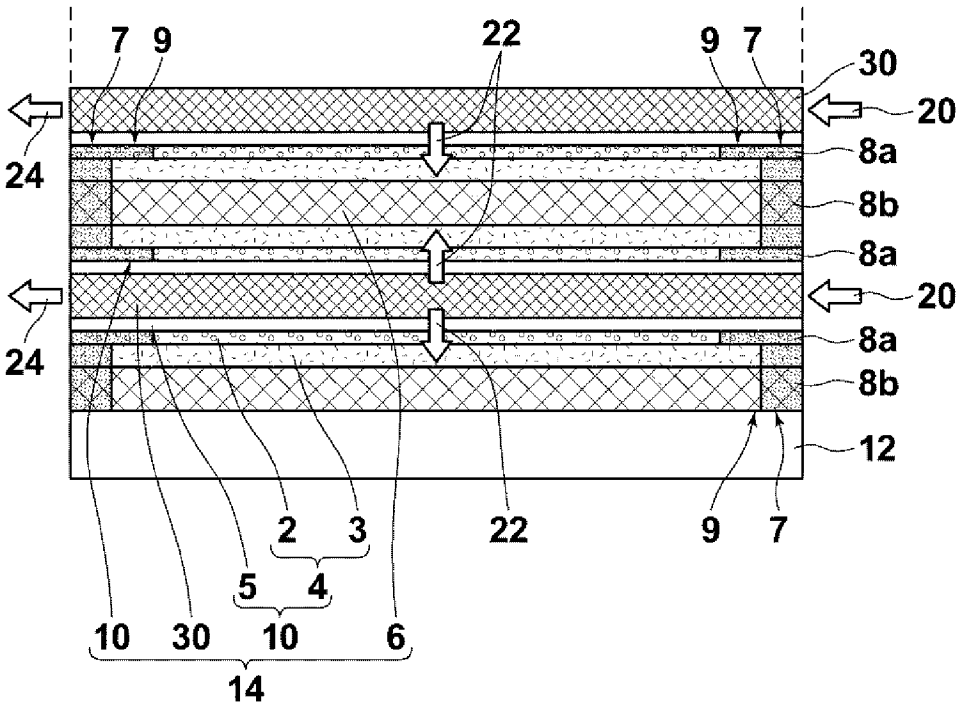
[図5]


20
20
100A
14
6
10
30
10
6
16
100
12
18
12
12A
18A
18
18B
18C
100B
26
22
24

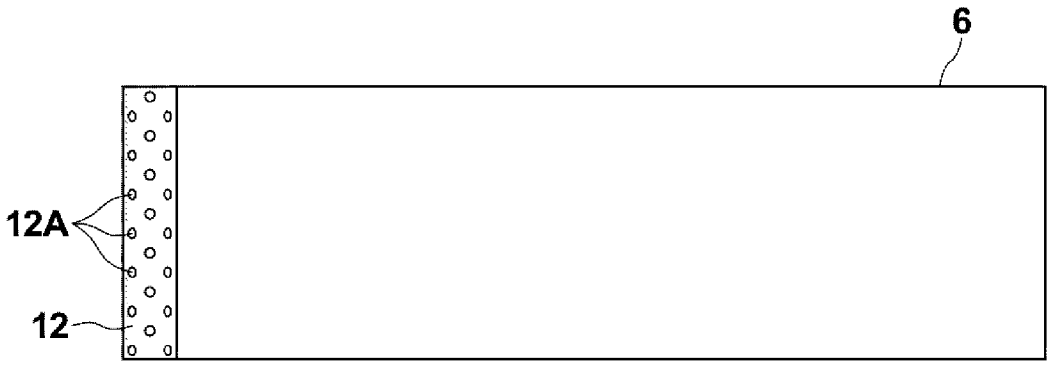
[図6]



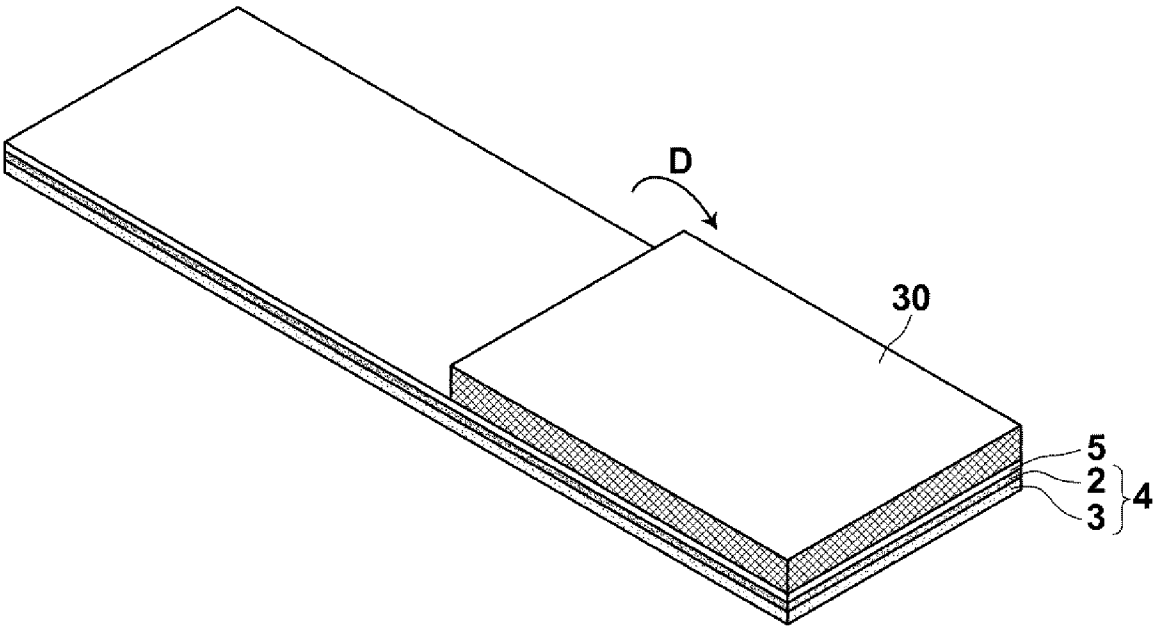
[図7]


7
9
22
9
7
30
20
24
8a
8b
8a
20
24
8a
8b
12
2
3
22
9
7
5
4
10
30
10
6
14

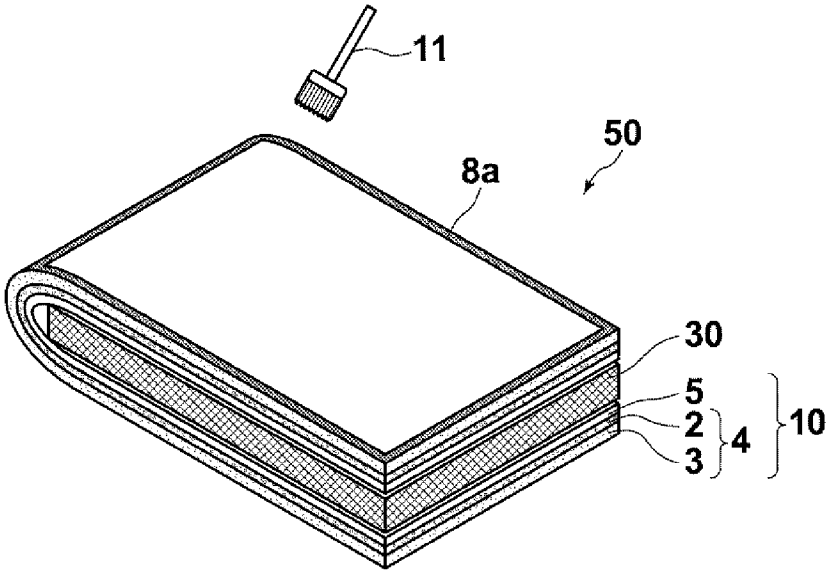
[図8A]


6
12A
12

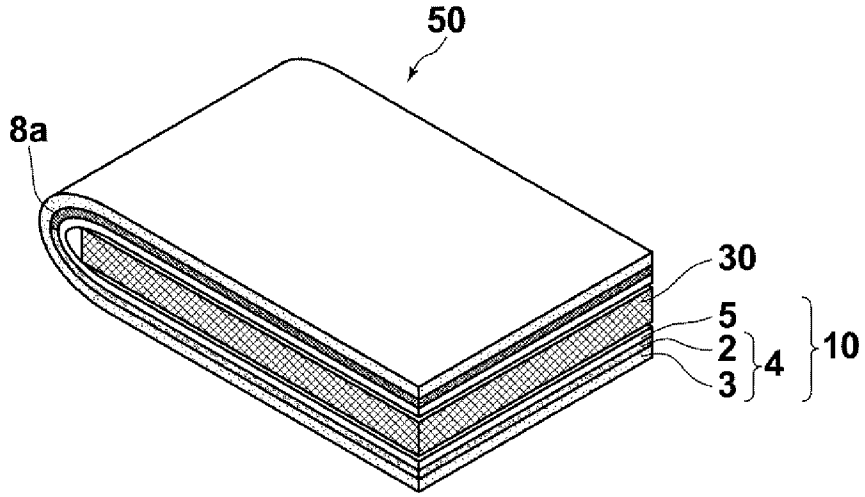
[図8B]



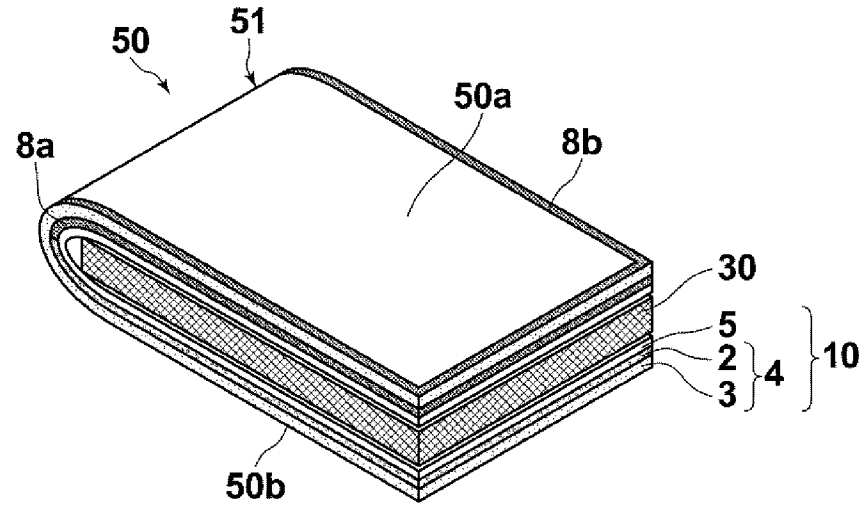
[図8C]



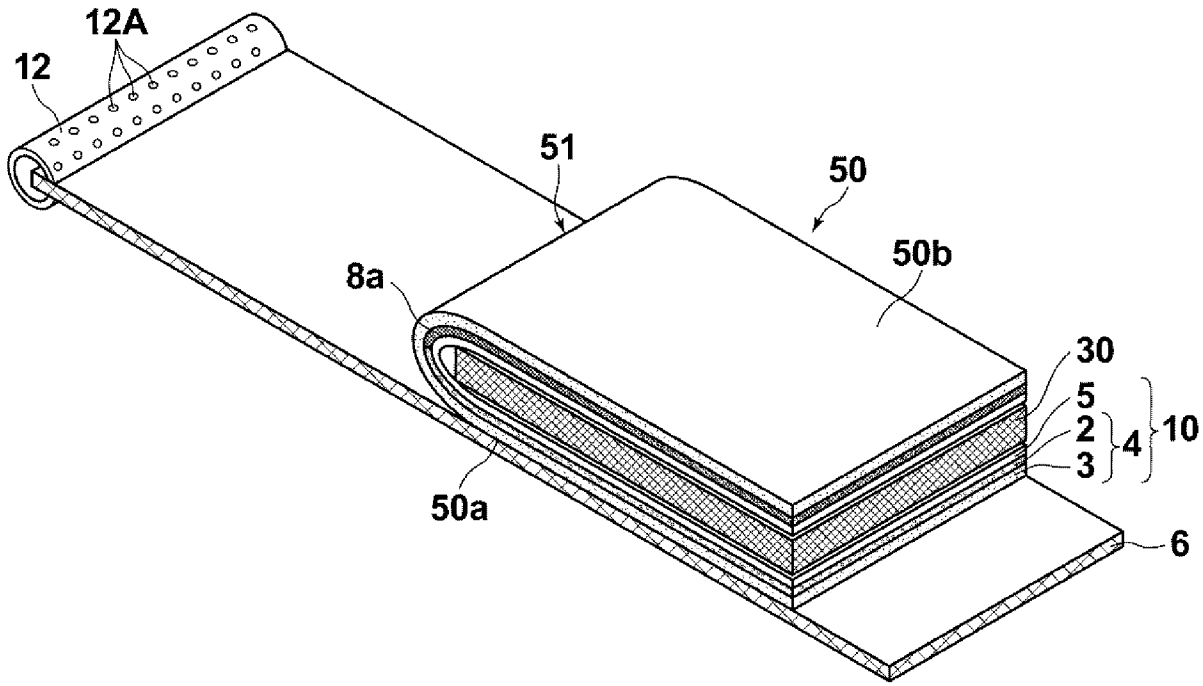
[図8D]



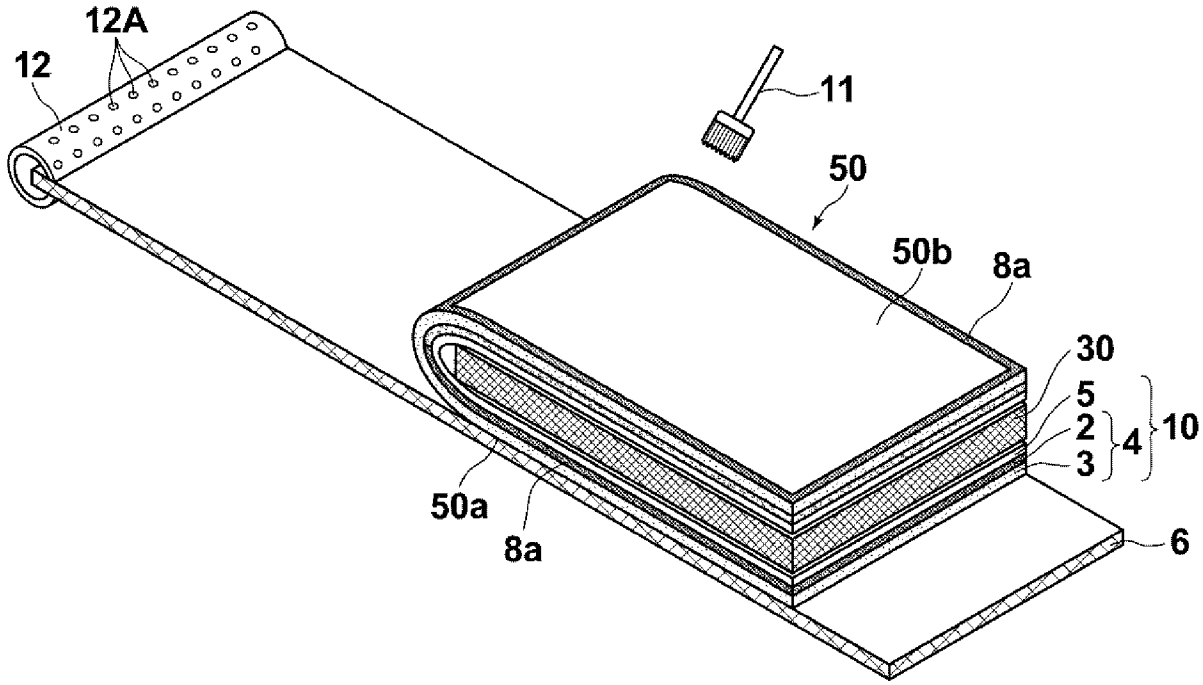
[図8E]



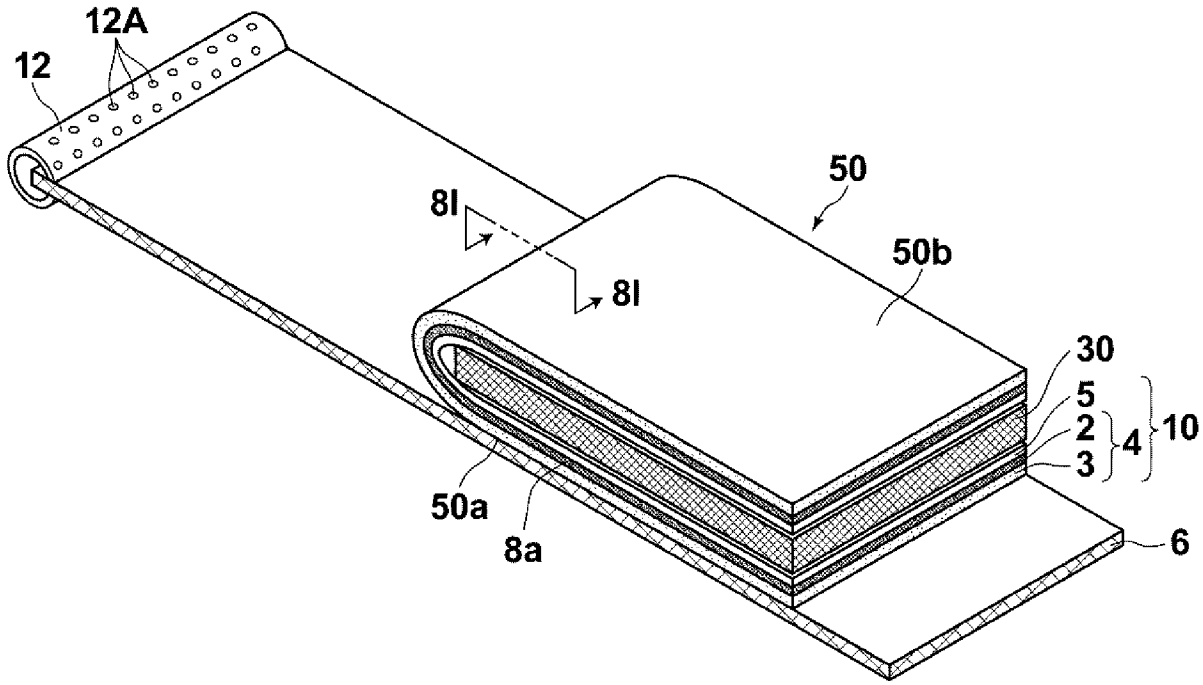
[図8F]


12A
12
51
50
50b
8a
30
5
2
4
3
10
50a
6

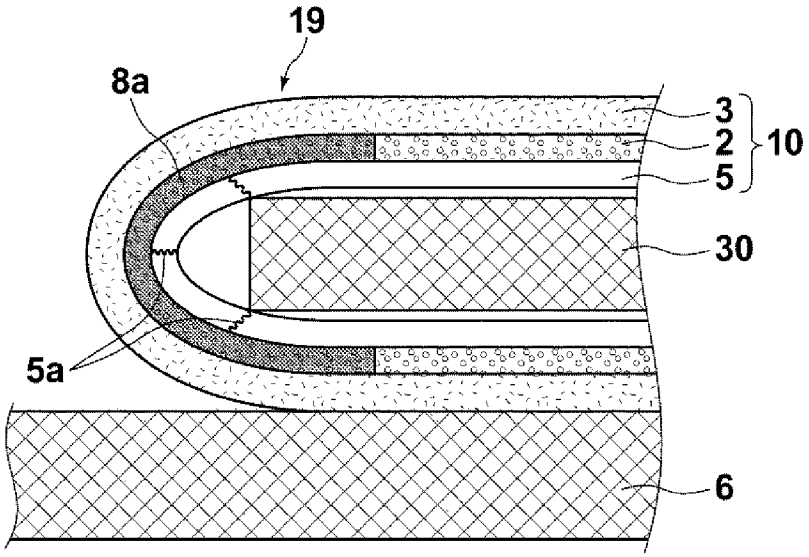
[図8G]


12A
12
11
50
50b
8a
30
5
2
4
3
10
50a
8a
6

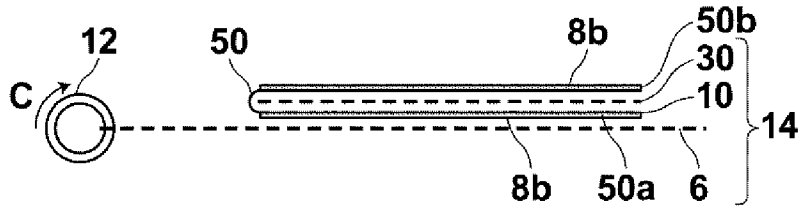
[図8H]


12A
12
50
8I
8I
50b
30
5
2
3
4
10
50a
8a
6

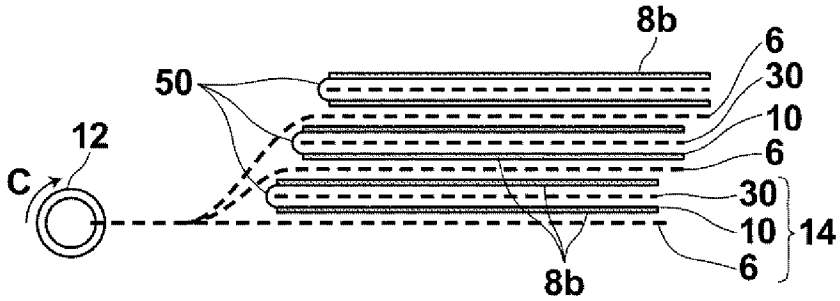
[図8I]


19
8a
3
2
5
10
30
5a
6

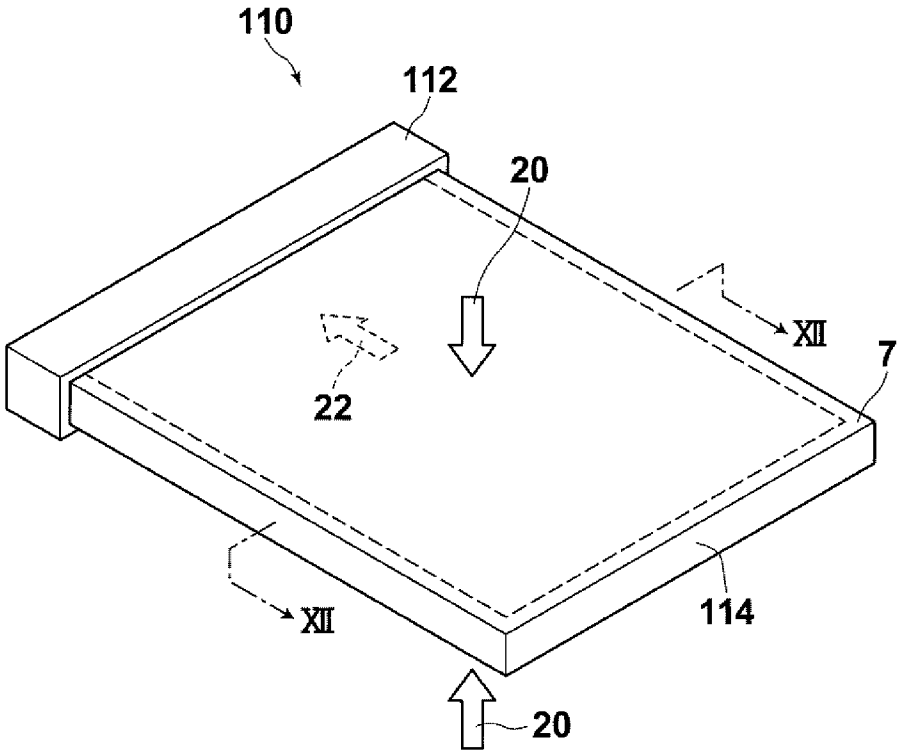
[図9]


12
50
8b
50b
30
10
C
14
8b
50a
6

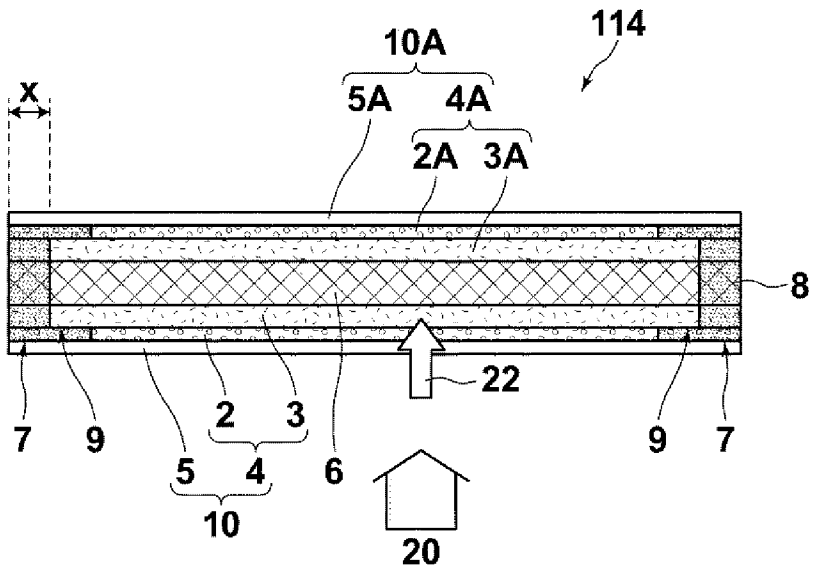
[図10]


8b
6
30
10
6
30
10
6
14
50
12
C
8b

[図11]


110
112
20
22
XII
7
XII
114
20

[図12]


114
10A
5A
4A
2A
3A
x
8
22
7
9
2
3
5
4
10
6
20
9
7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/003989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D53/22(2006.01)i, *B01D63/00*(2006.01)i, *B01D63/08*(2006.01)i, *B01D63/10*(2006.01)i, *B01D69/00*(2006.01)i, *B01D69/10*(2006.01)i, *B01D69/12*(2006.01)i, *B01D71/32*(2006.01)i, *B01D71/36*(2006.01)i, *C01B31/20*(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)
B01D53/22, B01D63/00, B01D63/08, B01D63/10, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/32, B01D71/36, C01B31/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/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	WO 2013/018538 A1 (Fujifilm Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims 1 to 15; fig. 1, 2 & US 2014/0137740 A & CN 103702747 A	1-11
A	WO 2013/018659 A1 (Renaissance Energy Research Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims 1 to 8 & KR 10-2014-0042922 A	1-11
A	WO 2013/077418 A1 (Fujifilm Corp.), 30 May 2013 (30.05.2013), claims 1 to 15; fig. 1, 2 (Family: none)	1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
21 October, 2014 (21.10.14)	28 October, 2014 (28.10.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/003989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2013/191147 A1 (Fujifilm Corp.), 27 December 2013 (27.12.2013), example 1; fig. 1 to 9 (Family: none)	1-11
E,A	WO 2014/129098 A1 (Fujifilm Corp.), 28 August 2014 (28.08.2014), claims 1 to 6; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-11

Claim 1 includes the statement "being equipped with a film-protecting part wherein an adhesive has been infiltrated in the superposition direction of the porous substrate into the porous film at an infiltration degree of 10% or higher and wherein the adhesive infiltration degree of the auxiliary substrate film is less than the infiltration degree of the porous film". However, since the difference between the film-protecting part in the porous film and auxiliary substrate film and the sealing part is unclear, it is unclear as to what part the film-protecting part in the porous film and auxiliary substrate film means.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／００３９８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D53/22(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D63/08(2006.01)i, B01D63/10(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/32(2006.01)i, B01D71/36(2006.01)i, C01B31/20(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D53/22, B01D63/00, B01D63/08, B01D63/10, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/32, B01D71/36, C01B31/20

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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/JMEDPlus/JST7580(JDreamⅢ)

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	WO 2013/018538 A1（富士フイルム株式会社）2013.02.07, 請求項１－１５、図１，２ & US 2014/0137740 A & CN 103702747 A	１－１１
A	WO 2013/018659 A1（株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ）2013.02.07, 請求項１－８ & KR 10-2014-0042922 A	１－１１
A	WO 2013/077418 A1（富士フイルム株式会社）2013.05.30, 請求項１－１５、図１，２（ファミリーなし）	１－１１

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２１．１０．２０１４	２８．１０．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｄ　８６１６
富永　正史
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
Ｐ，Ａ	WO 2013/191147 A1（富士フイルム株式会社）2013.12.27，実施例１、図１－９（ファミリーなし）	１－１１
Ｅ，Ａ	WO 2014/129098 A1（富士フイルム株式会社）2014.08.28，請求項１－６、図１－５（ファミリーなし）	１－１１

請求項１には、「多孔質支持体の積層方向において、前記多孔質膜中に１０％以上の染み込み率で接着剤が染み込んでおり、かつ、前記補助支持膜における前記接着剤の染み込み率が前記多孔質膜中の染み込み率よりも小さい膜保護部を備えている」と記載されているが、多孔質膜と補助支持膜における膜保護部と封止部の相違が明確でないため、多孔質膜と補助支持膜における膜保護部がどこの部分についてを指すのか不明である。