

(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
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010336 A1

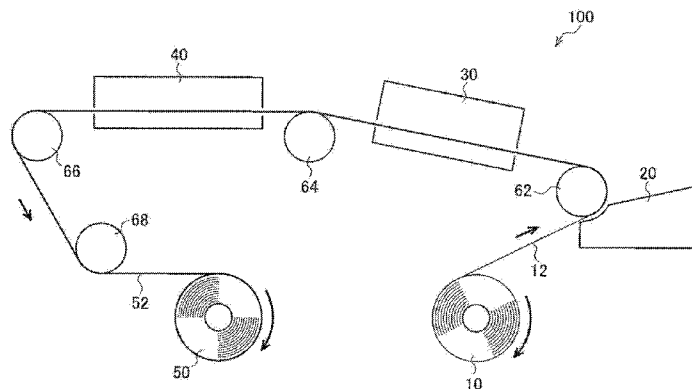
- (51) 国際特許分類:
B01D 69/00 (2006.01) *B01D 71/38* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 71/40* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *C01B 31/20* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065490
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 4 日(04.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-155924 2012 年 7 月 11 日(11.07.2012) 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 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 平木 大介(HIRAKI, Daisuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 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 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING COMPLEX FOR CARBON DIOXIDE SEPARATION, COMPLEX FOR CARBON DIOXIDE SEPARATION, AND MODULE FOR CARBON DIOXIDE SEPARATION

(54) 発明の名称: 二酸化炭素分離用複合体の製造方法、二酸化炭素分離用複合体及び二酸化炭素分離用モジュール

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a method for manufacturing a complex for carbon dioxide separation having a carbon dioxide separation layer on a support, the method including: an application step for applying to the support an application fluid for forming a carbon dioxide separation layer, the fluid containing a water-absorbing polymer, an alkali metal salt, and a filler having a density lower than the density of the alkali metal salt, a new Mohs' hardness of at least 2, and a volume-average particle diameter that is 30% or less of the thickness of the carbon dioxide separation layer; and a drying step for obtaining a carbon dioxide separation layer by drying the applied application fluid for forming a carbon dioxide separation layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/010336 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、支持体上に、吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度 2 以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの 30% 以下であるフィラーと、を含む二酸化炭素分離層形成用塗布液を付与する付与工程と、付与された前記二酸化炭素分離層形成用塗布液を乾燥して二酸化炭素分離層を得る乾燥工程と、を含む、支持体上に二酸化炭素分離層を有する二酸化炭素分離用複合体を製造する二酸化炭素分離用複合体の製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

二酸化炭素分離用複合体の製造方法、二酸化炭素分離用複合体及び二酸化炭素分離用モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素分離用複合体の製造方法、二酸化炭素分離用複合体及び二酸化炭素分離用モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、混合ガス中の二酸化炭素を選択的に分離する技術の開発が進んでいる。例えば、地球温暖化対策として排ガス中の二酸化炭素を回収して濃縮する技術や、水蒸気改質により炭化水素を水素と一酸化炭素（CO）に改質し、さらに一酸化炭素と水蒸気を反応させて二酸化炭素と水素を生成させ、二酸化炭素を選択的に透過する膜によって二酸化炭素を排除することで水素を主成分とする燃料電池用等のガスを得る技術が開発されている。

[0003] 一方、二酸化炭素の分離はアミン類による吸着および放散を繰り返すアミン吸収法が一般的で広く用いられてきている。しかしながらこの方法は広大な設備設置面積を必要とする上に吸着／放散時に昇圧／降圧、および降温／昇温を繰り返す必要があり、多大なエネルギーを必要とする欠点を有している。またシステムの能力は設計時に決定してしまい、一旦作られたシステムの能力の拡張は容易でない。これに対して、膜分離法は分離膜で区画された2つの領域の二酸化炭素分圧により自然に分離を行うものでエネルギー消費が少なく、かつ設置面積がコンパクトな利点を有する。またシステムの能力の拡張もフィルターユニットの増減で対応出来るためにスケーラビリティに優れたシステムが可能であり、近年注目を浴びている。

[0004] 二酸化炭素分離膜は大別すると、膜中に二酸化炭素キャリアを含有し、このキャリアによって二酸化炭素が膜の反対側に輸送される、いわゆる促進輸送膜と、膜に対する二酸化炭素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。

溶解拡散膜は、膜への二酸化炭素および分離対象物質の溶解度と拡散速度に基づいて分離を行う為、膜の材質および物性が決まればその分離度合いは一義的に決定され、また膜厚が薄いほど透過速度が大きくなるため、一般的に層分離法、界面重合法などを用いて $1\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜として製造される。

これに対して促進輸送膜は二酸化炭素キャリアを膜中に添加することで二酸化炭素の溶解度を飛躍的に増大し高濃度環境で輸送を行うため、一般的に溶解拡散膜に比べ分離対象物質との分離度が高く、また二酸化炭素の透過速度が速い特徴を有する。また膜中の二酸化炭素濃度が高濃度であることから、膜中の二酸化炭素の拡散が律速になることは希であり、むしろ分離対象物質との分離度合いを上げる意味からは $10\ \mu\text{m}$ 以上の厚膜とする方が好ましい。

[0005] 例えば、特開 2009-195900 号公報では、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体ゲル膜に炭酸セシウム若しくは重炭酸セシウム若しくは水酸化セシウムからなる添加剤を添加したゲル層を親水性の多孔膜に担持させて二酸化炭素促進輸送膜を形成し、所定の主成分ガスに少なくとも二酸化炭素と水蒸気が含まれる原料ガスを二酸化炭素促進輸送膜の原料側面に 100°C 以上の供給温度で供給して、二酸化炭素促進輸送膜を透過した二酸化炭素を透過側面から取り出す二酸化炭素分離装置が提案されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ゲル膜を備える二酸化炭素分離膜は、ゲル膜の強度が十分ではないために、生産性向上を目的とし、支持体上にゲル膜を塗布し、形成された積層体を巻き取って次工程に供するいわゆるロールトゥロール (R to R) の連続生産が困難であった。

[0007] 本発明者らの検討によれば、既述の特開 2009-195900 号公報に記載の二酸化炭素分離膜は、二酸化炭素キャリアである炭酸セシウムをゲル膜中に多量に含むため、膜強度が弱く、膜の巻き取り時等の製造工程におい

て欠陥を生じやすいことが明らかになった。

このような状況において、二酸化炭素の高いガス分離特性を示しつつ、膜強度が高く、且つ連続製造が可能な二酸化炭素分離用複合体の製造方法の開発が待ち望まれていた。

[0008] 本発明は、膜強度が高く、連続製造が可能な二酸化炭素分離用複合体を製造できる製造方法、膜強度の高い二酸化炭素分離用複合体、及び該二酸化炭素分離用複合体を備える二酸化炭素分離用モジュールを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記の課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 支持体上に、吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度2以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるフィラーと、を含む二酸化炭素分離層形成用塗布液を付与する付与工程と、

付与された二酸化炭素分離層形成用塗布液を乾燥して二酸化炭素分離層を得る乾燥工程と、

を含む、支持体上に二酸化炭素分離層を有する二酸化炭素分離用複合体を製造する二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

<2> 二酸化炭素分離層の膜厚方向に対して、支持体に接する面とは反対の面から深さ50%までの位置に、フィラーの全質量の60質量%以上が存在する<1>に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

<3> 二酸化炭素分離層の表面における、直径0.5mmのサファイア針による膜面傷つき開始荷重が、20g以上である<1>又は<2>に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

<4> フィラーが、無機フィラー及び有機フィラーからなる群より選ばれる少なくとも1種である<1>~<3>のいずれか1つに記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

<5> フィラーが、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化マグネ

シウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、窒化ホウ素、クレー、カオリン、及び雲母を含む無機フィラーと、アクリル樹脂粒子、及びポリスチレン粒子を含む有機フィラーとからなる群より選ばれる少なくとも１種である＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

＜６＞ 前記吸水性ポリマーが、ビニルアルコール由来の繰り返し単位を含むポリマー、エチレンイミン由来の繰り返し単位を含むポリマー、及びアクリル酸由来の繰り返し単位を含むポリマーから成る群から選ばれる少なくとも１種のポリマーである＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

＜７＞ 吸水性ポリマーが、ビニルアルコール由来の繰り返し単位を含むポリマーである＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

＜８＞ 吸水性ポリマーが、ビニルアルコール－アクリル酸共重合体である＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

＜９＞ 前記二酸化炭素分離層形成用塗布液が、含有量０．１質量％～８質量％の範囲の多糖類を更に含む、＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

＜１０＞ 前記多糖類が寒天である、＜９＞に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

＜１１＞ 前記二酸化炭素分離層形成用塗布液が、含有量０．００１質量％～１質量％の範囲の架橋剤を更に含む、＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

＜１２＞ 前記架橋剤がグルタルアルデヒドである、＜１１＞に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

＜１３＞ 付与工程が、支持体上に、二酸化炭素分離層形成用塗布液を、単層で塗布する工程であるか、又は、支持体上に、吸水性ポリマー及びアルカ

り金属塩を含む塗布液と、二酸化炭素分離層形成用塗布液とをこの順で重層塗布する工程である<1>~<12>のいずれか1つに記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

<14> 前記乾燥工程の前に、前記付与工程において支持体上に得られた前記二酸化炭素分離層形成用塗布液を1℃~35℃の範囲に冷却する、冷却工程を更に含む、<1>~<13>のいずれか1つに記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

<15> <1>~<14>のいずれか1つに記載の製造方法によって得られた二酸化炭素分離用複合体。

<16> 吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度2以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるフィラーと、を含む二酸化炭素分離用複合体。

<17> 二酸化炭素分離層の膜厚方向に対して、支持体に接する面とは反対の面から深さ50%までの位置に、前記フィラーの全質量の60質量%以上が存在する<16>に記載の二酸化炭素分離用複合体。

<18> 吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩より低く、硬度が新モース硬度2以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるフィラーと、を含む二酸化炭素分離用複合体を備えた二酸化炭素分離用モジュール。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、膜強度が高く、連続製造が可能な二酸化炭素分離用複合体を製造できる製造方法、膜強度の高い二酸化炭素分離用複合体、及び該二酸化炭素分離用複合体を備える二酸化炭素分離用モジュールを提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係る二酸化炭素分離用複合体の製造方法で用いる装置の構成例を示す概略図である。

[図2]本発明に係る二酸化炭素分離層を有する二酸化炭素分離用複合体の構成

例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

なお、本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても本工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において、組成物のそれぞれの成分の量は、前記それぞれの成分に該当する物質が組成物中に複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において、二酸化炭素分離層とは、後述する二酸化炭素分離層形成用塗布液を乾燥して得られたものを意味する。

本明細書において、二酸化炭素分離用複合体とは、支持体と二酸化炭素分離層とを有するものを意味する。

[0013] 本発明における二酸化炭素分離用複合体は、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度2以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるフィラー（以下、「特定フィラー」と略記する場合がある。）を含有する。

通常、フィラーを二酸化炭素分離用複合体に配合すると、二酸化炭素分離用複合体の密度が疎となるため、二酸化炭素分離用複合体は脆くなる。そのため、フィラーを配合した二酸化炭素分離用複合体は、巻き取り、巻きほぐし時などの製造工程において、ひび割れなどの欠陥を発生しやすくなる。

一方、本発明における二酸化炭素分離用複合体においては、特定フィラーを含有するため、特定フィラーが二酸化炭素分離層の表面に偏在し、二酸化炭素分離用複合体の膜強度を高めることができるものと推定される。

また、本発明における二酸化炭素分離用複合体においては、特定フィラーが二酸化炭素分離層の表面に偏在するため、下層部は緻密性が担保され、二

酸化炭素の高いガス分離特性も維持することができると推定される。

[0014] <二酸化炭素分離用複合体の製造方法>

本発明の二酸化炭素分離用複合体の製造方法（以下、適宜「本発明の製造方法」と称する。）は、支持体上に、吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度 2 以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの 30% 以下であるフィラーと、を含む二酸化炭素分離層形成用塗布液を付与する付与工程と、付与された二酸化炭素分離層形成用塗布液を乾燥して二酸化炭素分離層を得る乾燥工程と、を含む。

[0015] 以下、本発明の製造方法について、図面を適宜参照しながら具体的に説明する。

（製造装置例の全体構成）

[0016] 図 1 は、本発明の製造方法に用いる装置構成の一例を概略的に示している。この装置 100 は、帯状の支持体 12 を送り出す送り出しロール 10 と、支持体 12 上に二酸化炭素分離層形成用塗布液を塗布するコーター 20 と、塗布した二酸化炭素分離層形成用塗布液をゲル化させる冷却部 30 と、ゲル膜を乾燥させて二酸化炭素分離層を得る乾燥部 40、二酸化炭素分離層を積層された二酸化炭素分離用複合体 52 を巻き取る巻取りロール 50 と、を備えている。また、各部 20、30、40、50 に支持体 12 を搬送するための搬送ロール 62、64、66、68 が配置されている。

本明細書において「ゲル化」とは、高粘度化を意味しており、必ずしも流動性を全く失う状態を表現するものではない。

[0017] このような構成を有する装置 100 を用いることで、ロールトゥロール（Roll-to-Roll、「R to R」と略記する場合がある。）、すなわち、送り出しロール 10 から支持体 12 を送り出し、該支持体 12 を搬送しながら付与工程、冷却工程、乾燥工程、を順次行い、得られた二酸化炭素分離用複合体 52 を巻取りロール 50 に巻き取ることができ、さらに架橋工程を行うことで優れたガス分離特性を有する二酸化炭素分離用複合体 52 を

連続的に効率良く製造することができる。なお、架橋工程は、乾燥工程後に得られた膜を巻取りロール５０に巻き取る前に行ってもよいし、巻き取った後に行ってもよいし、付与工程前の二酸化炭素分離層形成用塗布液の調製時に行ってもよい。

[0018] 図２は、本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液を用いて製造される二酸化炭素分離層２００と支持体２０１とを備えた二酸化炭素分離用複合体２０２の構成の一例を概略的に示している。この二酸化炭素分離用複合体２０２では、二酸化炭素を透過する支持体２０１上に二酸化炭素分離層２００が形成されている。このような二酸化炭素分離用複合体２０２を備えた装置において、二酸化炭素を含む混合ガスを二酸化炭素分離用複合体２０２の二酸化炭素分離層側に供給するとともに、混合ガスを供給する側の圧力が透過側の圧力よりも小さくなるように圧力差を設けることで、混合ガス中の二酸化炭素が、二酸化炭素分離層２００と支持体２０１を通過してガス分離することができる。

[0019] 以下、二酸化炭素分離用複合体の製造工程について具体的に説明する。

[0020] [付与工程]

付与工程においては、支持体上に、吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度２以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの３０％以下であるフィラーと、を含む二酸化炭素分離層形成用塗布液（以下、適宜「塗布液」と称する。）を付与する。

[0021] 付与工程は、支持体上に、二酸化炭素分離層形成用塗布液を、単層で塗布する工程であるか、又は、支持体上に、吸水性ポリマー及びアルカリ金属塩を含む塗布液と、二酸化炭素分離層形成用塗布液とをこの順で重層塗布する工程であればよい。

また、付与工程は、仮支持体上に、二酸化炭素分離層形成用塗布液を塗布して、その後、二酸化炭素分離層形成用塗布液を支持体上に転写する工程であってもよい。

重層で塗布する工程においては、支持体上に、吸水性ポリマー及びアルカリ金属塩を含む塗布液を塗布した後に、二酸化炭素分離層形成用塗布液を塗布してもよく、吸水性ポリマー及びアルカリ金属塩を含む塗布液と、二酸化炭素分離層形成用塗布液とを同時に塗布してもよい。

[0022] 付与工程においては、後述する二酸化炭素分離層形成用塗布液を準備した後、送り出しロール10から帯状の支持体12を送り出して、塗布部20に搬送し、塗布液を支持体12上に付与する。

[0023] 付与工程に供されるまでの塗布液の温度が低すぎると、吸水性ポリマーが析出（塩析）して支持体への付与が困難となったり、塗布液に多糖類が含まれる場合には多糖類による凝固作用によって塗布液の粘度が上昇したりして、膜厚のバラツキが大きくなったりするおそれがある。

そのため、塗布液を調製した後、塗布液を支持体に付与するまでの間は塩析等が生じないように塗布液を保温することが好ましい。付与工程における塗布液の温度は、組成や濃度に応じて塩析等が生じないように決定すればよいが、温度が高すぎると塗布液から水が多量に蒸発して塗布液の組成濃度に変化することがある。また、局所的に塩析等が進行する恐れもある。そのため、塗布液は、40～95℃程度に保温することが好ましく、45～90℃に保温することがより好ましく、50～85℃に保温することがさらに好ましい。

[0024] 支持体12は、二酸化炭素分離用複合体を支持するものであり、二酸化炭素透過性を有し、本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液（塗布液）を塗布して二酸化炭素分離用複合体を形成することができ、さらにこの膜を支持することができるものであれば特に限定されないが、良好な二酸化炭素透過性を有する多孔質であるものが好ましい。多孔質支持体には、塗布液の塗布により二酸化炭素分離層を所望の形態で形成し得るものが好ましい。

[0025] 支持体12の材質としては、紙、上質紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙、さらに、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、ポリスルフォンアラミド、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。より具体的にはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリフェニルサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルサルフォン、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、ポリフッ化ビニリデンなどの樹脂材料が好適に使用できる。これらの中でもポリオレフィンおよびそのフッ化物が、経時安定性の観点から特に好ましく使用できる。

[0026] 支持体 1 2 の形態としては織布、不織布、多孔質膜等を採用することができる。一般的には自己支持性が高く、空隙率が高い支持体が好適に使用できる。ポリスルホン、セルロースのメンブレンフィルター膜、ポリアミド、ポリイミドの界面重合薄膜、ポリテトラフルオロエチレン、高分子量ポリエチレンの延伸多孔膜は空隙率が高く、二酸化炭素の拡散阻害が小さく、強度、製造適性などの観点から好ましい。この中でも特にポリテトラフルオロエチレン（P T F E）の延伸膜が好ましい。

これらの支持体を単独に用いる事も出来るが、補強用の支持体と一体化した複合膜も好適に使用できる。

[0027] 支持体としては、上述した有機系の材料以外にも、無機系の材料あるいは有機－無機ハイブリッド材料を用いてもよい。無機系の支持体としては、セラミックスを主成分とする多孔質基体が挙げられる。セラミックスを主成分とすることにより、耐熱性、耐食性等に優れ、機械的強度を高めることができる。セラミックスの種類としては特に限定されるものではなく、一般的に使用されるセラミックスのいずれも採用することができる。例えば、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ムライト、コージェライト、ジルコニア等が挙げられる。また、2種類以上のセラミックス、又はセラミックスと金属とを複合化する、あるいはセラミックスと有機化合物とを複合化することによって調整してもよい。

[0028] 支持体 1 2 は厚すぎるとガス透過性が低下し、薄すぎると強度に難がある。そこで支持体の厚さは $30\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ が好ましく、さらには $50\ \mu$

m～400 μmがより好ましく、さらには50 μm～350 μmが特に好ましい。Roll-to-Roll法での製造において、支持体の歪みや断裂が発生することのないよう、例えば多孔質支持体の引張強度は、10 N／10 mm以上（引張速度10 mm／min）であることが好ましい。

[0029] 支持体12の搬送速度は、支持体12の種類や二酸化炭素分離層形成用塗布液（塗布液）の粘度などにもよるが、支持体の搬送速度が高すぎると付与工程における塗布膜の膜厚均一性が低下するおそれがあり、遅過ぎると生産性が低下するほか、冷却工程の前に二酸化炭素分離層形成用塗布液の粘度が上昇して塗布膜の均一性が低下するおそれもある。支持体12の搬送速度は、上記の点も考慮して支持体12の種類や二酸化炭素分離層形成用塗布液の粘度などに応じて決めればよいが、1 m／分以上が好ましく、さらには2 m／分～200 m／分がより好ましく、さらには3 m／分～200 m／分が特に好ましい。

[0030] 二酸化炭素分離層形成用塗布液の塗布方法としては、従来公知の方法を採用することができる。例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーズロールコーター、バーコーター等が挙げられる。特に、膜厚均一性、塗布量などの観点から、エクストルージョンダイコーターが好ましい。

[0031] 二酸化炭素分離層形成用塗布液の塗布量は、塗布液の組成および濃度などにもよるが、単位面積あたりの塗布量が少な過ぎると後述の乾燥工程で膜が減容した場合に、膜に孔が形成されるおそれがある。膜に孔が形成されると二酸化炭素分離用複合体としては使用できず欠陥品となる。また、単位面積あたりの塗布量が少な過ぎると二酸化炭素分離用複合体としての強度が不十分となるおそれもある。一方、塗布量が多過ぎると、膜厚のバラツキが大きくなったり、得られる二酸化炭素分離層の膜厚が大きくなり過ぎて二酸化炭素の透過性が低下したりするおそれがある。

これらの観点から、後述の乾燥工程で得られる二酸化炭素分離層の厚さが

1 μm ~ 1000 μm 、より好ましくは2 μm ~ 1000 μm 、特に好ましくは3 μm ~ 1000 μm

mになるように塗布量を調整することが好ましい。

[0032] 以下、二酸化炭素分離層形成用塗布液に含有される各成分について説明する。

(吸水性ポリマー)

本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液に含まれる吸水性ポリマーはバインダーとして機能するものであり、二酸化炭素分離用複合体として使用するときには水分を保持してアルカリ金属塩による二酸化炭素の分離機能を発揮させるとともに、二酸化炭素以外のガスの透過を妨げるために、膜の緻密性を担保する。したがって、本願では吸水性ポリマーとしては、水に均一に溶解、あるいは分散し、かつ塗布・乾燥後は緻密な膜を形成できるものを好適に使用することができる。

また、吸水性ポリマーは、二酸化炭素分離用複合体が高い吸水性（保湿性）を有する観点から、吸水性が高いものが好ましく、生理食塩液の吸水量が0.5 g/g以上の吸水性を有することが好ましく、さらには1 g/g以上の吸水性を有することがより好ましく、さらには5 g/g以上の吸水性を有することが好ましく、さらには10 g/g以上の吸水性を有することが特に好ましく、さらには20 g/g以上の吸水性を有することが最も好ましい。

[0033] 本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液に含まれる吸水性ポリマーとしては、従来公知の親水性高分子を用いることができるが、吸水性、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類、ポリアクリル酸類、ポリエチレンオキサイド類、水溶性セルロース類、デンプン類、アルギン酸類、キチン類、ポリスルホン酸類、ポリヒドロキシメタクリレート類、ポリビニルピロリドン類、ポリNビニルアセトアミド類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレンイミン類、ポリアリルアミン類、ポリビニルアミン類などが好ましく、またこれらの共重合体も好ましく用いることができる。

吸水性ポリマーとしては、ビニルアルコール由来の繰り返し単位を含むポ

リマー、エチレンイミン由来の繰り返し単位を含むポリマー、アクリル酸由来の繰り返し単位を含むポリマーが好ましく、膜強度の観点から、ビニルアルコール由来の繰り返し単位を含むポリマーがより好ましい。

[0034] 特に吸水性ポリマーとしては、ビニルアルコールーアクリル酸塩共重合体が好ましい。ビニルアルコールーアクリル酸塩共重合体は、吸水能が高い上に、高吸水時においても吸水して水分を保持したゲル膜の強度が大きい。ビニルアルコールーアクリル酸塩共重合体におけるポリアクリル酸塩の含有率は、例えば1モル%～95モル%、好ましくは2モル%～70モル%、より好ましくは3モル%～60モル%、特に好ましくは5モル%～50モル%である。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。

市販されているビニルアルコールーアクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩）として、例えば、クラストマーAP20（クラレ社製）が挙げられる。

本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液において、吸水性ポリマーは、いずれかを1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0035] 二酸化炭素分離層形成用塗布液中の吸水性ポリマーの含有量としては、その種類にもよるが、バインダーとして膜を形成し、二酸化炭素分離用複合体が水分を十分保持できるようにする観点から、二酸化炭素分離層形成用塗布液の全質量中、0.5質量%～50質量%であることが好ましく、1質量%～30質量%であることがより好ましく、2質量%～15質量%であることが特に好ましい。

[0036] （アルカリ金属塩）

本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液に含まれるアルカリ金属塩は、二酸化炭素と親和性を有し、かつ水溶性を示すものであればよく、公知のものを用いることができる。

アルカリ金属塩としては、例えば、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及び／又はアルカリ金属重炭酸塩及び／又はアルカリ金属水酸化物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等が挙げられる。

[0037] 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、炭酸セシウムを挙げられる。

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、炭酸水素セシウムを挙げられる。

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、水酸化セシウム、水酸化ルビジ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、溶解度の高いセシウム、ルビジウム、カリウムを含む化合物が好ましい。

[0038] アルカリ金属イオンと錯体を形成する多座配位子としては、従来公知のもの、例えば：1,2-クラウン-4、1,5-クラウン-5、1,8-クラウン-6、ベンゾ-1,2-クラウン-4、ベンゾ-1,5-クラウン-5、ベンゾ-1,8-クラウン-6、ジベンゾ-1,2-クラウン-4、ジベンゾ-1,5-クラウン-5、ジベンゾ-1,8-クラウン-6、ジシクロヘキシル-1,2-クラウン-4、ジシクロヘキシル-1,5-クラウン-5、ジシクロヘキシル-1,8-クラウン-6、*n*-オクチル-1,2-クラウン-4、*n*-オクチル-1,5-クラウン-5、*n*-オクチル-1,8-クラウン-6等の環状ポリエーテル；クリプタンド〔2, 1〕、クリプタンド〔2, 2〕等の環状ポリエーテルアミン；クリプタンド〔2, 2, 1〕、クリプタンド〔2, 2, 2〕、等の双環式ポリエーテルアミンの他、ポルフィリン、フタロシアニン、ポリエチレングリコール、エチレンジアミン四酢酸等を用いることができる。

[0039] 本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液において、アルカリ金属塩は、いずれかを1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0040] 二酸化炭素分離層形成用塗布液中のアルカリ金属塩の含有量としては、その種類にもよるが、塗布前の塩析を防ぐとともに、二酸化炭素の分離機能を確実に発揮させるため、二酸化炭素分離層形成用塗布液の全質量中、0.3

質量%～30質量%であることが好ましく、0.5質量%～25質量%であることがより好ましく、1質量%～20質量%であることが特に好ましい。

[0041] (特定フィラー)

本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液は、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度2以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるフィラー（以下、「特定フィラー」とも称する。）を含有する。

二酸化炭素分離層形成用塗布液に含まれる特定フィラーは、アルカリ金属塩の密度に比べて、密度が低いため、二酸化炭素分離層の形成時に表面に偏在すると推定される。また、特定フィラーは、硬度が高いため、十分な膜強度を達成することができ、二酸化炭素分離用複合体の耐傷性を向上させることができる」と推定される。さらに、体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるため、二酸化炭素分離層の下層では、緻密性を維持することができ、二酸化炭素の高いガス分離特性も維持することができると推定される。

[0042] 特定フィラーの密度は、アルカリ金属塩の密度より低ければよい。具体的には、二酸化炭素分離層の表面への偏在化の観点から、4℃の水を基準とした場合、特定フィラーの比重が4.1以下のものが好ましく、3.8以下のものがより好ましく、3.5以下のものがさらに好ましい。

[0043] 特定フィラーの硬度は、新モース硬度2以上である。フィラーの新モース硬度が2より小さい場合には、フィラーを配合したとしても、二酸化炭素分離用複合体は、十分な強度を得ることができない。

また、膜強度の観点から、特定フィラーの硬度は、新モース硬度2.5以上が好ましく、3.0以上がより好ましい。

[0044] 特定フィラーの体積平均粒子径は、二酸化炭素分離層の厚さの30%以下である。フィラーの体積平均粒子径が、30%より大きい場合には、フィラーは二酸化炭素分離層の表面へは偏在し難く、また二酸化炭素分離層とフィラー粒子との間に起因する空隙が形成されやすくなり、二酸化炭素分離層に

気体の通過を可能とするような欠陥が生じやすくなるため好ましくない。特定フィラーの体積平均粒子径は、二酸化炭素分離層の厚さの20%以下であることが好ましく、10%以下であることが好ましい。

二酸化炭素分離層の膜厚は、ミットヨ社製マイクロメーターを用いて、二酸化炭素複合体全体の厚さおよび支持体の厚さを計測し、その差を二酸化炭素分離層の膜厚として算出する。

また、特定フィラーの体積平均粒子径は、二酸化炭素分離層の厚さによっても異なるが、二酸化炭素分離層の緻密性保持の観点から、体積平均粒子径D50の値が、 $0.005\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.005\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.005\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

本発明において、特定フィラーの体積平均粒子径は、水溶媒にフィラーを添加後、十分に超音波攪拌し、濃度約100ppmに均一分散させた測定用のサンプルを作成し、それをレーザー散乱回折法粒度分布測定装置（ベックマンコールター社製）により測定する。

[0045] 特定フィラーとしては、密度、硬度及び体積平均粒子径が、上述の範囲内であればよく、無機フィラー及び有機フィラーのいずれを用いてもよい。また、無機フィラーと、有機フィラーとを混合して用いてもよい。

[0046] 無機フィラーとしては、公知のものを使用することができる。具体的には、金属と、金属化合物（酸化物、複合酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、窒化物、炭化物及びこれらの少なくとも2種以上の複合化合物）とが挙げられる。

また、無機フィラーとしては、シリカ、クレー、カオリン、雲母、スメクタイト、酸化亜鉛、アルミナ、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素及びこれらの少なくとも2種以上の複合化合物を用いることができる。

密度及び硬度の観点より、中でも、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、窒化ホウ素、クレー、カオリン、雲母が好ましく、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム等がより好ましい。なお、本発明における二酸化炭素分離用複合体において使用しうる代表的な無機フィラーの新モース硬度及び粒子比重を下記表1に記した。

[0047] [表1]

	新モース硬度	粒子比重
シリカ	7	2.4
アルミナ	12	3.8
水酸化アルミニウム	3	2.7
酸化マグネシウム	6	3.6
水酸化マグネシウム	2.5	2.4
炭酸カルシウム	3	2.7
窒化ホウ素	2	2.3
クレー	2	2.5
カオリン	2.8	2.6
雲母	3	2.8

[0048] なお、無機フィラーは二酸化炭素分離層に含まれる吸水性ポリマーとの親和性を改善する目的で、フィラー表面を、有機セグメントを含む表面修飾剤で処理した無機フィラーを使用することもできる。

有機セグメントを含む表面修飾剤としては、公知のものをを用いることができる。例えば、テトラエチルオルトシリケートなどのアルコキシシラン類などが挙げられる。

[0049] 有機フィラーとしては、合成高分子樹脂、天然高分子樹脂等公知のものを使用することができる。

具体的には、有機フィラーとして、アクリル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリセルロースアセテート、ポリカーボネート、カルボキシルメチルセルロース、キチン、キトサン等からなる粒子が挙げられる。

これらの有機フィラーのうち、密度および硬度の観点から、アクリル樹脂、ポリスチレン（PS）が特に好ましい。

また、有機フィラーとしては、硬度および耐久性の観点から、内部架橋体であることが好ましい。なお、本発明における二酸化炭素分離用複合体において使用しうる代表的な有機フィラーの新モース硬度及び粒子比重を下記表2に記した。

[0050] [表2]

	新モース硬度	粒子比重
アクリル樹脂	4	1.2
PS	3	1.1

[0051] 本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液において、特定フィラーは、いずれかを1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0052] 二酸化炭素分離層形成用塗布液中の特定フィラーの含有量は、その種類にもよるが、膜強度の観点から、二酸化炭素分離層形成用塗布液の全質量中、0.1質量%～10質量%であることが好ましく、0.3質量%～8質量%であることがより好ましく、0.5質量%～5質量%であることが特に好ましい。

また、特定フィラーの含有量は、前述の吸水性ポリマーの固形分に対して

質量基準で、1質量%～350質量%であることが好ましく、5質量%～200質量%であることがより好ましく、10質量%～100質量%であることが特に好ましい。

[0053] (その他の成分)

本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液は、二酸化炭素分離層の膜強度等に影響を与えない範囲で、吸水性ポリマー、アルカリ金属塩及び特定フィラー以外の、1以上のその他の成分を含むことができる。

その他の成分としては、多糖類、架橋剤、アルカリ金属塩以外の二酸化炭素キャリア等の他にも、界面活性剤、触媒、保湿（吸水）剤、補助溶剤、膜強度調整剤、欠陥検出剤が挙げられる。

[0054] (多糖類)

本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液は、さらに多糖類を含んでもよい。

多糖類としては、二酸化炭素分離層形成用塗布液を支持体上に塗布して形成した塗布膜を冷却することにより、膜厚均一性が高いゲル膜（セット膜）を形成することができるものであれば、制限なく用いることができる。

多糖類としては、例えば、デンプン類、セルロース類、アガロース、キサンタンガム、グアーガム、グルコマンナン、カードラン、カラギーナン、キサンタンガム、ジェランガム、デキストラン、ローカストビーンガム、アルギン酸類、ヒアルロン酸類などを用いることができるが、製膜性、入手容易性、コスト、膜強度などの点から寒天が好ましい。

市販品としては、伊那寒天UP-37、UM-11S、SY-8、ZY-4、ZY-6（以上、伊那食品工業社製）、Agarose H、Agarose S（以上、ニッポンジーン社製）などが挙げられる。

本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液において、多糖類は単独で用いても複数を混合して用いても良い。これらの多糖類の中には混合することでゲル化能の上がるものが知られており、ゲル化剤として、ゲル化速度やゲル化能力、ゲル化温度の調整のために混合して用いることが出来る。

また本発明で用いることができる多糖類は、吸水性ポリマーを兼ねることも出来る。この場合の使用量は吸水性ポリマーの使用量や含率に準ずる。

多糖類は、いずれかを1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0055] 二酸化炭素分離層形成用塗布液中の多糖類の含有量としては、その種類にもよるが、多糖類の含有量が多過ぎると塗布液が短時間で高粘度となって塗布し難くなる場合があり、塗布欠陥が発生する可能性がある。また、膜厚均一性の低下を抑制する観点から、多糖類の含有量は、二酸化炭素分離層形成用塗布液の全質量中、10質量%以下が好ましく、0.1質量%～8質量%であることがより好ましく、0.3質量%～5質量%であることがより好ましい。

[0056] (架橋剤)

吸水性ポリマーの架橋は熱架橋、紫外線架橋、電子線架橋、放射線架橋など従来公知の手法が実施することができる。本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液は、架橋剤を含むことが好ましい。特に、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体と反応し熱架橋し得る官能基を2以上有する架橋剤を含むことが好ましい。好ましい架橋剤としては、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、多価アミン等が挙げられる。

ここで、上記多価グリシジルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

また、上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、

ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピル、オキシエチエンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソビトール等が挙げられる。

また、上記多価イソシアネートとしては、例えば、2, 4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。また、上記多価アジリジンとしては、例えば、2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールートリス〔3-(1-アシリジニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン-ビス-4, 4'-N, N'-ジエチレンウレア等が挙げられる。

また、上記ハロエポキシ化合物としては、例えば、エピクロルヒドリン、 α -メチルクロルヒドリン等が挙げられる。

また、上記多価アルデヒドとしては、例えば、グルタルアルデヒド、グリオキサール等が挙げられる。

また、上記多価アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン等が挙げられる。

上記架橋剤のうち、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体の熱架橋剤としてはグルタルアルデヒドが特に好ましい。

[0057] 架橋剤は、いずれかを1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0058] 架橋剤の含有量としては、その種類にもよるが、二酸化炭素分離層の膜強度、耐久性、分離性能の観点から、二酸化炭素分離層形成用塗布液の全質量中、0.0001質量%~5質量%であることが好ましく、0.001質量%~1質量%であることがより好ましく、0.002質量%~0.5質量%であることがさらに好ましい。

[0059] (他の二酸化炭素キャリア)

本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液は、前述したアルカリ金属

塩の他にも、公知の二酸化炭素キャリアを含有していてもよい。

他の二酸化炭素キャリアとしては、前述のアルカリ金属塩以外の成分であり、二酸化炭素との親和性を有し、且つ塩基性を示す各種の水溶性の無機及び有機物質であればよい。

他の二酸化炭素キャリアとしては、アンモニア、アンモニウム塩、直鎖状アミン、環状アミン、アミン塩、アルカノールアミン、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出来る。

また、二酸化炭素分離用複合体中に長期間保持できるという観点から、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。

[0060] アルカノールアミンとしては、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等の水溶性を有する各種のものを挙げることができる。

[0061] アミノ酸としてはグリシン、アラニン、セリン、プロリン、ヒスチジン、システイン、タウリン、ジアミノプロピオン酸、ホスホセリン、サルコシン、ジメチルグリシン、 β アラニン、2-アミノイソ酪酸など天然、非天然に限らず用いることができ、またいくつかのアミノ酸が連なったペプチドでもよい。なお、疎水性のアミノ酸の場合、親水性のゲル膜と相分離を起こして二酸化炭素以外のガスの透過度も上昇するが、親水性のアミノ酸は溶解度が高く、吸水性ポリマー及び多糖類との親和性も高いので特に好ましい。具体的には、アミノ酸の親疎水性を示す指標である $\text{Log } P$ 値（ P ：オクタノール-水系への分配係数）が、 -1.5 以下であることが好ましく、 -2.0 以下がより好ましく、 -2.5 以下が特に好ましい。 $\text{Log } P$ 値が -2.5 以下のアミノ酸としては、アルギニン、リシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グルタミン、ヒスチジン、プロリン、セリン、トレオニン、グリシン、アラニン、ジアミノプロピオン酸、タウリン等が挙げられる。

なお、アミノ酸の $\text{Log } P$ 値は、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もられる。計算方法としては、Crippen's fragment

ation法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987).)、Viswanadhan's fragmentation法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989).)、Broto's fragmentation法 (Eur. J. Med. Chem. - Chim. Theor., 19, 71 (1984).) などがあるが、ある化合物の $\log P$ の値が測定方法あるいは計算方法により異なる場合には、本発明では、Crippen's fragmentation法により判断する。

[0062] 具体的に好ましいアミノ酸は、アルギニン、リシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グルタミン、ヒスチジン、プロリン、セリン、トレオニン、グリシン、アラニン、ジアミノプロピオン酸、タウリンであり、より好ましくはグリシン、セリン、アラニン、ジアミノプロピオン酸、タウリンであり、特に好ましくはグリシン、セリンである。

[0063] アルカリ金属塩のうち、アルカリ金属炭酸塩及びアミノ酸を併用した態様は、二酸化炭素透過速度、分離係数の向上の点から好ましい。特に炭酸セシウム、炭酸ルビジウム、及び炭酸カリウムの1種以上に、親水性のアミノ酸を添加することが好ましい。中でもグリシン及び／又はセリンを用いることが好ましい。アルカリ金属炭酸塩のほかにアミノ酸が添加されることで、アミノ酸による二酸化炭素の吸収、放散の経路も形成され、二酸化炭素の透過が促進されと考えられる。

[0064] ベタインとしては、カルニチン、トリメチルグリシンが挙げられ、特にトリメチルグリシンが好ましい。

[0065] 他の二酸化炭素キャリアはいずれかを1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0066] 二酸化炭素分離層形成用塗布液中の他の二酸化炭素キャリアの含有量としては、その種類にもよるが、塗布前の塩析を防ぐとともに、二酸化炭素の分離機能を確実に発揮させるため、二酸化炭素分離層形成用塗布液の全質量中、0.001質量%～10質量%であることが好ましく、0.01質量%～

8質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが特に好ましい。

[0067] (二酸化炭素分離層形成用塗布液の調製方法)

二酸化炭素分離層形成用塗布液は、上述の吸水性ポリマー、アルカリ金属塩、及び特定フィラー、さらに必要に応じてその他の成分を、それぞれ適量で水（常温水、加温水及び85℃以上の熱水溶液）に添加して十分攪拌して行い、必要に応じて攪拌しながら加熱することで分散を促進させることで調製することが好ましい。

なお、吸水性ポリマー、アルカリ金属塩、及び特定フィラー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。

例えば、吸水性ポリマー及びアルカリ金属塩を水に加えて分散させた後、これに特定フィラーを徐々に加えて攪拌することで、吸水性ポリマーの析出を効果的に防ぐことができる。

また、他の成分として多糖類を添加する場合には、多糖類の析出を防ぐ観点から、85℃以上の熱水を使用することが好ましい。

[0068] [乾燥工程]

乾燥工程においては、支持体上に付与した二酸化炭素分離層形成用塗布液を乾燥して二酸化炭素分離層を得る。

加熱部40に搬送された支持体12上のゲル膜に温風を当てて乾燥させる。

風速は、ゲル膜を迅速に乾燥させることができるとともにゲル膜が崩れない速度、例えば1m/分～80m/分が好ましく、さらには2m/分～70m/分がより好ましく、さらには3m/分～60m/分が特に好ましい。

風の温度は、支持体の変形などが生じず、かつ、二酸化炭素分離層形成用塗布液を迅速に乾燥させることができるように膜面温度1℃～80℃が好ましく、さらには2℃～70℃がより好ましく、さらには3℃～60℃が特に好ましい。

[0069] [その他の工程]

本発明における二酸化炭素分離用複合体の製造方法は、付与工程及び乾燥工程の他に、必要に応じて他の工程を含んでもよい。

(冷却工程)

塗布液に多糖類が含まれる場合等には、塗布液の粘度をより好適な範囲に調整するといった観点から、乾燥工程の前に、冷却工程を含むことが好ましい。また、冷却工程後の膜はゲル状に固定化されているため、乾燥用の風が当たっても崩れずに乾燥する点からも、冷却工程の後に、乾燥工程を行うことが好ましい。なお、付与に適する粘度を有する塗布液を用いる場合には、冷却工程は必ずしも必要ではない。

[0070] 冷却工程は、付与工程において支持体 1 2 上に得られた二酸化炭素分離層形成用塗布液を冷却してゲル膜を得る。

塗布液が付与された支持体が冷却部 3 0 に搬送されて直ちに冷却されることで、塗布液中に含まれる多糖類の凝固作用によって塗布液がゲル化（固定化）し、安定したゲル膜（セット膜）が得られる。

[0071] 冷却工程における冷却温度は、高過ぎると固定化に時間がかかって膜厚均一性が低下するおそれがあり、低すぎるとゲル膜が凍結し膜質が変化してしまうおそれがある。付与した塗布液の厚みをほぼ保ったゲル膜が得られるように、塗布液成分、濃度（特に多糖類の種類及び濃度）に応じて決めればよいが、冷却工程における冷却温度は、支持体 1 2 上の塗布液を迅速にゲル化してゲル膜を形成する観点から湿球温度で 3 5℃以下、特に 1℃～3 5℃が好ましく、さらには 2℃～2 0℃がより好ましく、さらには 5℃～1 5℃が特に好ましい。

また冷却工程における通過時間は生産性の向上などの観点から、1 秒～2 0 0 秒が好ましく、さらには 2 0 秒～1 5 0 秒がより好ましく、さらには 3 0 秒～1 0 0 秒が特に好ましい。

[0072] このように、本発明における二酸化炭素分離層形成用塗布液を支持体に付与した後、迅速にゲル化してゲル膜とすることができるため、二酸化炭素分離層の膜厚を精度良く制御することができる。従って、膜厚が大きく、厚さ

が均一な二酸化炭素分離用複合体を形成することができ、高いガス分離特性を有する二酸化炭素分離用複合体を高い生産性で製造することができる。

[0073] (架橋工程)

架橋工程は乾燥工程と同時に行ってもよいし、別々に行ってもよく、あるいは付与工程前の二酸化炭素分離層形成用塗布液の調製時に行ってもよい。また、架橋手法は公知の架橋手法を用いることができる。例えば、ゲル膜に温風を当てて乾燥させた後、赤外線ヒータなどの加熱手段によって架橋させてもよいし、温風によって乾燥とともに架橋させてもよい。熱架橋は例えば100～150℃程度に加熱することによって行うことができる。塗布後ゲル膜にUVあるいは電子線架橋を施し、その後乾燥させてもかまわない。なお、乾燥工程により得られた乾燥膜を巻取りロール50に巻き取った後、架橋させて二酸化炭素分離用複合体を得てもよい。

[0074] (二酸化炭素分離用複合体)

上記工程を経て本発明に係る二酸化炭素分離用複合体が得られる。二酸化炭素分離用複合体における二酸化炭素分離層は、吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、特定フィラーとを含む。

[0075] 二酸化炭素分離用複合体は、膜強度の観点から、二酸化炭素分離層の膜厚方向に対して、支持体に接する面とは反対の面から深さ50%までの位置に、特定フィラーの全質量の60質量%以上が存在することが好ましい。また、特定フィラーの全質量の65質量%以上が存在することがより好ましく、70質量%以上が存在することがさらに好ましい。

本発明における二酸化炭素分離層では、既述のように、二酸化炭素分離層形成用塗布液の付与、乾燥時に、アルカリ金属塩と、特定フィラーとの比重の関係で、特定フィラーが表面近傍に偏在する。

より確実に特定フィラーを表面近傍に偏在させる方法として、特定フィラーを含まない、吸水ポリマー及びアルカリ金属塩を含む塗布液を、支持体上に塗布し、その後、二酸化炭素分離層形成用塗布液を重層塗布する方法が挙げられる。吸水ポリマー及びアルカリ金属塩を含む塗布液と、二酸化炭素分

離層形成用塗布液とを塗布する際には、逐次でも同時でもよい。このように重層塗布することにより、比重の軽い特定フィラーは、下層に沈降することがないため、吸水ポリマー及びアルカリ金属塩を含む塗布液と、二酸化炭素分離層形成用塗布液との両者の塗布量や、二酸化炭素分離層形成用塗布液に配合する特定フィラーの含有量により、特定フィラーの二酸化炭素分離層表面近傍への偏在の程度を容易に制御することができる。

[0076] 本発明において、二酸化炭素分離層中における特定フィラーの局在化は、調製した二酸化炭素分離層塗布液を、P T F E 製多孔質支持体（G E エナジー社製 Q L 2 1 7 E X P G、1 0 0 μ m 厚）上に塗布膜厚 1 m m になるようにアプリケーションを用いて塗布し、乾燥させ測定用のサンプルを作成し、塗布面に対して垂直に断面を切り出し、断面を日本電子株式会社製の走査型電子顕微鏡（S E M－E D X）で観察することにより確認する。具体的には、断面の S E M 像からエネルギー分散型 X 線分析（E D X のマッピング）を行い、二酸化炭素分離層のうち、支持体に接する面とは反対の面から深さ 5 0 % までの範囲でフィラーが占有する断面積を算出し、その割合から確認する。

[0077] 本発明の二酸化炭素分離層の表面における、直径 0. 5 m m のサファイア針による膜面傷つき開始荷重は、2 0 g 以上であることが好ましい。また、膜面傷つき開始荷重は、2 5 g 以上であることがより好ましく、3 0 g 以上であることがさらに好ましい。

本発明において、膜面傷つき開始荷重は、調製した二酸化炭素分離層塗布液を、P T F E 製多孔質支持体（G E エナジー社製 Q L 2 1 7 E X P G、1 0 0 μ m 厚）上に塗布膜厚 1 m m になるようにアプリケーションを用いて塗布し、乾燥させ測定用のサンプルを作成し、J I S K 5 6 0 0－5－5 に準じた方法により測定する。具体的には、H E I D O N 社製連続荷重式引掻強度試験機にて、直径 0. 5 m m のサファイア針を用いて 1 0 m m / s e c. の速度で引掻き、重りを変えたときの膜表面の傷つきの有無を目視により観察する。

[0078] 二酸化炭素分離層における各成分の組成比は、塗布液の配合比が反映され

る。

乾燥状態での二酸化炭素分離用複合体中の各成分の含有量は以下の範囲であることが好ましい。吸水性ポリマーは、5質量%～90質量%が好ましく、10質量%～85質量%がより好ましく、15質量%～80質量%がさらに好ましい。

アルカリ金属塩は、5質量%～90質量%が好ましく、10質量%～85質量%がより好ましく、20質量%～80質量%がさらに好ましい。

特定フィラーは、1質量%～50質量%が好ましく、3質量%～45質量%がより好ましく、5質量%～35質量%がさらに好ましい。

[0079] 例えばアルカリ金属塩としてセシウムを含む化合物を用いる場合は、二酸化炭素の分離特性を向上させる観点から、乾燥状態での二酸化炭素分離用複合体中のセシウムを含む化合物の含有量は30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが特に好ましい。

また、アルカリ金属塩として、例えばカリウムを含む化合物を用いる場合は、乾燥状態での二酸化炭素分離用複合体中のカリウムを含む化合物の含有量は2質量%以上であることが好ましく、3質量%以上で用いることがより好ましく、5質量%以上であることが特に好ましい。

また、アルカリ金属塩として、例えばセシウム又はカリウムを含む化合物とアミノ酸とを用いる場合は、アミノ酸は、乾燥状態での二酸化炭素分離層に対して2質量%以上であることが好ましく、3質量%以上で用いることがより好ましく、5質量%以上であることが特に好ましい。

[0080] なお、二酸化炭素分離用複合体を形成した後、必要に応じて、アルカリ金属塩や他の二酸化炭素キャリアの溶出を防ぐために二酸化炭素分離用複体上にキャリア溶出防止層を設けてもよい。キャリア溶出防止層は二酸化炭素、水蒸気などの気体は透過するが水などは透過しない性質を持つことが好ましく、疎水性の多孔質膜であることが好ましい。このような性質の膜を膜面上に塗布しても良いし、別に作成した膜をラミネートしても良い。

[0081] <二酸化炭素分離用複合体>

本発明の二酸化炭素分離用複合体は、吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度2以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるフィラーと、を含む。

吸水性ポリマー及びアルカリ金属塩及び特定フィラーについては、前述の事項が適用できる。

[0082] <二酸化炭素分離用モジュール>

本発明の二酸化炭素分離用モジュールは、二酸化炭素分離用複合体を備えるモジュールである。二酸化炭素分離用複合体については、前述の<二酸化炭素分離用複合体>の項で述べた事項をそのまま適用する。

本発明の二酸化炭素分離用モジュールは、二酸化炭素分離用複合体を平膜として設置してもよいし、逆浸透膜モジュールとして知られるスパイラル型やプリーツ型などに加工して利用することもできる。

実施例

[0083] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0084] (実施例1)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日産化学社製、ST-30）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0085] (実施例2)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日産化学社製、ST-30）を2.0質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0086] (実施例3)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日産化学社製、ST-ZL）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0087] (実施例4)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日産化学社製、MP-4540M）を1.25質量%

添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0088]（実施例5）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日本触媒社製、KEP100）を0.75質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0089]（実施例6）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日本触媒社製、KEP100）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0090]（実施例7）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日本触媒社製、KE-S250）を0.75質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0091]（実施例8）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにアルミナ（日本軽金属社製、LS-242C）を0.5質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0092]（実施例9）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにアルミナ（日本軽金属社製、LS-242C）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roller-to-Roller方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0093]（実施例10）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにアルミナ（日本軽金属社製、LS-242C）を2質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roller-to-Roller方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0094]（実施例11）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらに水酸化アルミニウム（日本軽金属社製、BF-103）を0.5質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roller-to-Roller方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0095]（実施例12）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルア

ルコールーアクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらに水酸化アルミニウム（日本軽金属社製、BF-103）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0096]（実施例13）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコールーアクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらに水酸化アルミニウム（日本軽金属社製、B-703）を2.0質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0097]（実施例14）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコールーアクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらに酸化マグネシウム（堺化学工業社製、SMO）を0.75質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー

社製QL217EXPG、100 μ m厚)に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0098] (実施例15)

寒天(伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37)0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体(ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20)2.5質量%、炭酸セシウム(稀産金属社製)6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液(温度:85℃以上)を調製し、さらに酸化マグネシウム(堺化学工業社製、SMO)を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体(GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚)に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0099] (実施例16)

寒天(伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37)0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体(ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20)2.5質量%、炭酸セシウム(稀産金属社製)6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液(温度:85℃以上)を調製し、さらに酸化マグネシウム(堺化学工業社製、SMO)を0.75質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体(GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚)に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0100] (実施例17)

寒天(伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37)0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体(ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマー

ーA P 2 0) 2. 5 質量%、炭酸セシウム (稀産金属社製) 6. 0 質量%、グルタルアルデヒド 0. 2 質量%を含む熱水溶液 (温度: 8 5 °C 以上) を調製し、さらに水酸化マグネシウム (タテホ化学工業社製、P Z - 1) を 0. 5 質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、P T F E 製多孔質支持体 (G E エナジー社製 Q L 2 1 7 E X P G、1 0 0 μ m 厚) に、R o l l - t o - R o l l 方式で塗布し、膜面温度 3 5 °C 以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0101] (実施例 1 8)

寒天 (伊那食品工業社製、伊那寒天 U P - 3 7) 0. 5 質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体 (ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマー A P 2 0) 2. 5 質量%、炭酸セシウム (稀産金属社製) 6. 0 質量%、グルタルアルデヒド 0. 2 質量%を含む熱水溶液 (温度: 8 5 °C 以上) を調製し、さらに水酸化マグネシウム (タテホ化学工業社製、P Z - 1) を 1. 2 5 質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、P T F E 製多孔質支持体 (G E エナジー社製 Q L 2 1 7 E X P G、1 0 0 μ m 厚) に、R o l l - t o - R o l l 方式で塗布し、膜面温度 3 5 °C 以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0102] (実施例 1 9)

寒天 (伊那食品工業社製、伊那寒天 U P - 3 7) 0. 5 質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体 (ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマー A P 2 0) 2. 5 質量%、炭酸セシウム (稀産金属社製) 6. 0 質量%、グルタルアルデヒド 0. 2 質量%を含む熱水溶液 (温度: 8 5 °C 以上) を調製し、さらに炭酸カルシウム (白石カルシウム社製、V i s c o e x c e l - 3 0) を 1. 2 5 質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、P T F E 製多孔質支持体 (G E エナジー社製 Q L 2 1 7 E X P G、1 0 0 μ m 厚) に、R o l l - t o - R o l l 方

式で塗布し、膜面温度 35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0103] (実施例 20)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらに炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、Viscoexcel-30）を2.0質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度 35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0104] (実施例 21)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらに炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、Vigot 10）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度 35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0105] (実施例 22)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、

グルタルアルデヒド 0.2 質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらに窒化ホウ素（昭和電工社製、UHP-1）を 0.5 質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE 製多孔質支持体（GE エナジー社製 QL217EXPG、100 μm 厚）に、Roller-to-Roller 方式で塗布し、膜面温度 35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0106]（実施例 23）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天 UP-37）0.5 質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマー AP20）2.5 質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0 質量%、グルタルアルデヒド 0.2 質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにクレー（白石カルシウム社製、ST-301）を 0.75 質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE 製多孔質支持体（GE エナジー社製 QL217EXPG、100 μm 厚）に、Roller-to-Roller 方式で塗布し、膜面温度 35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0107]（実施例 24）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天 UP-37）0.5 質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマー AP20）2.5 質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0 質量%、グルタルアルデヒド 0.2 質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにクレー（白石カルシウム社製、ST-301）を 1.25 質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE 製多孔質支持体（GE エナジー社製 QL217EXPG、100 μm 厚）に、Roller-to-Roller 方式で塗布し、膜面温度 35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。こ

れを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0108] (実施例 2 5)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにクレー（白石カルシウム社製、ST-100）を0.5質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0109] (実施例 2 6)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらに雲母（コープケミカル社製、MK-100）を0.5質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0110] (実施例 2 7)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調

製し、さらに雲母（コープケミカル社製、MK-100）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0111]（実施例28）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにアクリル樹脂（PMMA、綜研化学社製、MP-2200）を0.75質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0112]（実施例29）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにアクリル樹脂（PMMA、綜研化学社製、MP-2200）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0113] (実施例 30)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにアクリル樹脂（PMMA、綜研化学社製、MP-2200）を2.0質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roller-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0114] (実施例 31)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにポリスチレン（PS、綜研化学社製、SX350H）を0.5質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roller-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0115] (実施例 32)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにポリスチレン（PS、綜研化学社製、SX350H）を1.2

5質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roller-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0116]（実施例33）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA-117）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日産化学社製、ST-30）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roller-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0117]（実施例34）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA-117）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日産化学社製、ST-30）を2.0質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚）に、Roller-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0118]（実施例35）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA-117）2.5質量%、炭酸セシウム

(稀産金属社製) 6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液(温度: 85℃以上)を調製し、さらにシリカ(日産化学社製、ST-ZL)を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体(GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚)に、Roller-to-Roller方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0119] (実施例36)

寒天(伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37)0.5質量%、ポリビニルアルコール(クラレ社製、PVA-117)2.5質量%、炭酸セシウム(稀産金属社製)6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液(温度: 85℃以上)を調製し、さらに酸化マグネシウム(堺化学工業社製、SMO)を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体(GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚)に、Roller-to-Roller方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0120] (実施例37)

寒天(伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37)0.5質量%、ポリビニルアルコール(クラレ社製、PVA-117)2.5質量%、炭酸セシウム(稀産金属社製)6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液(温度: 85℃以上)を調製し、さらに炭酸カルシウム(白石カルシウム社製、Viscoexcel-30)を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体(GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚)に、Roller-to-Roller方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。こ

れを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0121] (実施例 38)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA-117）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにアクリル樹脂（PMMA、綜研化学社製、MP-2200）を0.75質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roller-to-Roller方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0122] (実施例 39)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ポリエチレンイミン（日本触媒社製、エポミンP-1000）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日産化学社製、ST-30）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roller-to-Roller方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0123] (実施例 40)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ポリエチレンイミン（日本触媒社製、エポミンP-1000）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにシリカ（日産化学社製

、S T - 3 0) を 2. 0 質量% 添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、P T F E 製多孔質支持体 (G E エナジー社製 Q L 2 1 7 E X P G、1 0 0 μ m 厚) に、R o l l - t o - R o l l 方式で塗布し、膜面温度 3 5 ° C 以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0124] (実施例 4 1)

寒天 (伊那食品工業社製、伊那寒天 U P - 3 7) 0. 5 質量%、ポリエチレンイミン (日本触媒社製、エポミン P - 1 0 0 0) 2. 5 質量%、炭酸セシウム (稀産金属社製) 6. 0 質量%、グルタルアルデヒド 0. 2 質量% を含む熱水溶液 (温度: 8 5 ° C 以上) を調製し、さらにシリカ (日産化学社製、S T - Z L) を 1. 2 5 質量% 添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、P T F E 製多孔質支持体 (G E エナジー社製 Q L 2 1 7 E X P G、1 0 0 μ m 厚) に、R o l l - t o - R o l l 方式で塗布し、膜面温度 3 5 ° C 以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0125] (実施例 4 2)

寒天 (伊那食品工業社製、伊那寒天 U P - 3 7) 0. 5 質量%、ポリエチレンイミン (日本触媒社製、エポミン P - 1 0 0 0) 2. 5 質量%、炭酸セシウム (稀産金属社製) 6. 0 質量%、グルタルアルデヒド 0. 2 質量% を含む熱水溶液 (温度: 8 5 ° C 以上) を調製し、さらに酸化マグネシウム (堺化学工業社製、S M O) を 1. 2 5 質量% 添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、P T F E 製多孔質支持体 (G E エナジー社製 Q L 2 1 7 E X P G、1 0 0 μ m 厚) に、R o l l - t o - R o l l 方式で塗布し、膜面温度 3 5 ° C 以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0126] (実施例 4 3)

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ポリエチレンイミン（日本触媒社製、エポミンP-1000）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらに炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、Viscoexcel-30）を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0127]（実施例44）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ポリエチレンイミン（日本触媒社製、エポミンP-1000）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製し、さらにアクリル樹脂（PMM A、綜研化学社製、MP-2200）を0.75質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー社製QL217EXPG、100μm厚）に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0128]（比較例1）

寒天（伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37）0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体（ナトリウム塩、クラレ社製、商品名：クラストマーAP20）2.5質量%、炭酸セシウム（稀産金属社製）6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液（温度：85℃以上）を調製して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体（GEエナジー

社製QL217EXPG、100 μ m厚)に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0129] (比較例2)

寒天(伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37)0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体(ナトリウム塩、クラレ社製、商品名:クラストマーAP20)2.5質量%、炭酸セシウム(稀産金属社製)6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液(温度:85℃以上)を調製し、さらに酸化ジルコニウム(和光純薬製)を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体(GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚)に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0130] (比較例3)

寒天(伊那食品工業社製、伊那寒天UP-37)0.5質量%、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体(ナトリウム塩、クラレ社製、商品名:クラストマーAP20)2.5質量%、炭酸セシウム(稀産金属社製)6.0質量%、グルタルアルデヒド0.2質量%を含む熱水溶液(温度:85℃以上)を調製し、さらにタルク(日本タルク社製、K-1)を1.25質量%添加して、分離層形成用塗布液を調製した。

調製した分離層形成用塗布液を、PTFE製多孔質支持体(GEエナジー社製QL217EXPG、100 μ m厚)に、Roll-to-Roll方式で塗布し、膜面温度35℃以下に冷却し、その後乾燥させて製膜した。これを巻取り、二酸化炭素分離用複合体を得た。

[0131] 以上により作製された実施例1~44及び比較例1~3にかかる二酸化炭素分離用複合体における各成分の性状等を下記表3及び表4にまとめて示す。

表3及び表4中、添加量（w t %）は、吸水性ポリマーの固形分に対する特定フィラーの添加量を示す。

表3及び表4中、表層含有率（%）は、二酸化炭素分離層の膜厚方向に対して、支持体に接する面とは反対の面から深さ50%までの位置に存在する特定フィラーの割合を示す。

[0132] [膜厚測定方法]

実施例1～44及び比較例1～3で製膜した二酸化炭素分離層の膜厚は、ミットヨ社製マイクロメーターを用いて、二酸化炭素複合体全体の厚さおよび支持体の厚さを計測し、その差を二酸化炭素分離層の膜厚として算出した。

[0133] [評価]

ーガス分離評価ー

実施例1～44、比較例1～3で製膜した二酸化炭素分離用複合体を用いて、各複合体における二酸化炭素ガスの分離性能について、以下のように評価した。結果を表3及び表4に示す。

[0134] 支持体ごと直径47mmに切り取り、PTFEメンブレンフィルターで挟んで透過試験サンプルを作製した。

テストガスとして CO_2/H_2 : 10/90（容積比）の混合ガスを相対湿度70%、流量500ml/分、温度130℃、全圧301.3kPaで、前記の各サンプル（有効面積2.40cm²）に供給し、透過側にArガス（流量90ml/分）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 透過速度（ $Q(\text{CO}_2)$ ）と選択性 α を算出して、以下の基準に従い評価した。

CO_2 透過速度（ $Q(\text{CO}_2)$ ）は、 $1\text{GPU} = 1 \times 10^{-5} \text{mol} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{kPa}$ に基づき算出した。

選択性 α は、選択性 $\alpha = Q(\text{CO}_2) / Q(\text{H}_2)$ に基づき算出した。

[0135] ～ CO_2 透過速度（ $Q(\text{CO}_2)$ ）の評価基準～

A: $Q(\text{CO}_2)$ が130GPU以上

B : $Q(CO_2)$ が 60 GPU 以上 130 GPU 未満

C : $Q(CO_2)$ が 60 GPU 未満

～選択性 α の評価基準～

A : 300 以上

B : 300 未満

[0136] ー膜強度評価ー

実施例 1 ～ 44、比較例 1 ～ 3 で製膜した二酸化炭素分離用複合体を用いて、各複合体における膜強度（ひっかき強度）について、以下のように評価した。結果を表 3 及び表 4 に示す。

[0137] 二酸化炭素分離用複合体の表面における、直径 0.5 mm のサファイア針による引っかき試験を行い、目視観察を行った。

具体的には、HEIDON 社製連続荷重式引掻強度試験機にて、直径 0.5 mm のサファイア針を用いて 10 mm/sec. の速度で引掻き、重りを変えたときの膜表面の傷つきの有無を目視により観察した。

[0138] ～評価基準～

A : 膜面傷つき開始荷重が、50 g 以上

B : 膜面傷つき開始荷重が、20 g 以上 50 g 未満

C : 膜面傷つき開始荷重が、20 g 未満

[0139]

[表3]

二酸化炭素分離層組成														二酸化炭素分離層		膜性能評価		
吸水性 ポリマー	アルカリ金属塩		フイラー			種類	製品名	種類	平均 粒径 (μm)	新モース 硬度	比重	添加量 (wt%)	表面 含有率 (%)	二酸化炭素分離層 膜厚 (μm)	分離性能		膜強度 引っかかり 強度	
	種類	比重			O ₂ (CO ₂) (GFL)										選択性 α			
実施例1	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	ST-30	シリカ	0.01	7	2.4	50	91	35	A	A	A	A	A		
実施例2	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	ST-30	シリカ	0.01	7	2.4	80	84	35	B	A	A	A	A		
実施例3	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	ST-ZL	シリカ	0.1	7	2.4	50	82	36	A	A	A	A	A		
実施例4	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	MP-4540M	シリカ	0.5	7	2.4	50	76	37	A	A	A	A	A		
実施例5	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	KE-P100	シリカ	1.1	7	2.4	30	78	37	A	A	A	A	A		
実施例6	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	KE-P100	シリカ	1.1	7	2.4	50	74	39	A	A	A	A	A		
実施例7	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	KE-S250	シリカ	2.2	7	2.4	30	73	42	A	A	A	B	B		
実施例8	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	LS-242C	アルミナ	2	12	3.8	20	78	42	A	A	A	A	A		
実施例9	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	LS-242C	アルミナ	2	12	3.8	50	72	44	A	A	A	B	B		
実施例10	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	LS-242C	アルミナ	2	12	3.8	80	65	42	B	A	A	B	B		
実施例11	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	BF-103	水酸化アルミニウム	12	3	2.7	20	91	37	A	A	A	B	B		
実施例12	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	BF-103	水酸化アルミニウム	12	3	2.7	50	86	39	A	A	A	A	A		
実施例13	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	BF-703	水酸化アルミニウム	3.8	3	2.7	20	82	38	A	A	A	B	B		
実施例14	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	SMO	酸化マグネシウム	0.1	6	3.6	30	81	35	A	A	A	B	B		
実施例15	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	SMO	酸化マグネシウム	0.1	6	3.6	50	74	36	A	A	A	A	A		
実施例16	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	SMO	酸化マグネシウム	1	6	3.6	30	71	37	A	A	A	B	B		
実施例17	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	PZ-1	水酸化マグネシウム	12	2.5	2.4	20	89	37	A	A	A	B	B		
実施例18	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	PZ-1	水酸化マグネシウム	12	2.5	2.4	50	74	39	A	A	A	A	A		
実施例19	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	ViscoCel-30	炭酸カルシウム	0.03	3	2.7	50	89	36	A	A	A	A	A		
実施例20	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	ViscoCel-30	炭酸カルシウム	0.03	3	2.7	80	79	35	B	A	A	A	A		
実施例21	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	Vigot 10	炭酸カルシウム	0.1	3	2.7	50	81	36	A	A	A	A	A		
実施例22	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	UF-P-1	窒化ホウ素	8	2	2.3	20	75	48	A	A	A	B	B		
実施例23	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	ST-301	クレー	0.7	2	2.5	30	87	37	A	A	A	B	B		
実施例24	PVA-PAA	炭酸セシウム	4.1	ST-301	クレー	0.7	2	2.5	50	78	38	A	A	A	B	B		

[0140] [表4]

二酸化炭素分離層組成															膜性能評価		
	吸水性 ポリマー	アルカリ金属塩		フィラー				新モース 硬度	比重	添加量 (wt%)	表面 含有率 (%)	二酸化炭素 分離層 膜厚 (μm)	分離性能		引っかき 強度		
		種類	比量	製品名	種類	平均 粒径 (μm)	Q(CO ₂) (GFCU)						選択性 α				
実施例25	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	ST-100		クレー	3.5	2	2.5	20	83	43	A	A	B		
実施例26	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	MP-100		雲母	4	3	2.8	20	85	44	A	A	B		
実施例27	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	MP-100		雲母	4	3	2.8	30	79	46	A	A	A		
実施例28	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	MP-2200		アクリル樹脂(PMMA)	0.3	4	1.2	30	95	38	A	A	A		
実施例29	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	MP-2200		アクリル樹脂(PMMA)	0.3	4	1.2	50	91	39	B	A	A		
実施例30	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	MP-2200		アクリル樹脂(PMMA)	0.3	4	1.2	80	83	41	B	A	A		
実施例31	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	SK350H		PS	3.5	3	1.1	20	89	47	A	A	B		
実施例32	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	SK350H		PS	3.5	3	1.1	50	81	52	B	A	A		
実施例33	PVA	炭酸ゼラチン	41	ST-30		シリカ	0.01	7	2.4	50	92	35	B	A	A		
実施例34	PVA	炭酸ゼラチン	41	ST-30		シリカ	0.01	7	2.4	60	82	36	C	B	A		
実施例35	PVA	炭酸ゼラチン	41	ST-ZL		シリカ	0.1	7	2.4	50	80	36	B	A	A		
実施例36	PVA	炭酸ゼラチン	41	SMD		酸化マグネシウム	0.1	6	3.6	50	71	36	B	A	A		
実施例37	PVA	炭酸ゼラチン	41	Viscoacel-30		炭酸カルシウム	0.03	3	2.7	50	90	35	B	A	A		
実施例38	PVA	炭酸ゼラチン	41	MP-2200		アクリル樹脂(PMMA)	0.3	4	1.2	30	89	38	B	A	A		
実施例39	PEI	炭酸ゼラチン	41	ST-30		シリカ	0.01	7	2.4	50	89	35	B	A	A		
実施例40	PEI	炭酸ゼラチン	41	ST-30		シリカ	0.01	7	2.4	80	81	35	C	B	A		
実施例41	PEI	炭酸ゼラチン	41	ST-ZL		シリカ	0.1	7	2.4	50	77	36	B	A	A		
実施例42	PEI	炭酸ゼラチン	41	SMD		酸化マグネシウム	0.1	6	3.6	50	72	36	B	A	A		
実施例43	PEI	炭酸ゼラチン	41	Viscoacel-30		炭酸カルシウム	0.03	3	2.7	50	88	35	B	A	A		
実施例44	PEI	炭酸ゼラチン	41	MP-2200		アクリル樹脂(PMMA)	0.3	4	1.2	30	88	38	B	A	A		
比較例1	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	-		-	-	-	-	-	-	35	A	A	C		
比較例2	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	酸化ポリエチレン		酸化ポリエチレン	0.5	9	5.5	50	32	38	A	A	C		
比較例3	PVA-PAA	炭酸ゼラチン	41	K-1		タルク	8	1	2.8	30	94	47	A	A	C		

[0141] 表3及び表4の結果より、実施例の各二酸化炭素分離用複合体は、膜強度に優れることが明らかになった。

[0142] (実施例45)

[モジュール化]

実施例1で作製した二酸化炭素分離用複合体を用いて、特開平5-168869号公報を参考に、スパイラル型モジュールを作製した。作製した二酸化炭素分離用モジュールが、搭載する二酸化炭素分離複合体の性能のとおり、二酸化炭素の分離性能に優れていることを確認した。

[0143] 本発明の具体的態様の前記記述は、記述と説明の目的で提供するものである。開示された、まさにその形態に本発明を限定することを企図するものでもなく、或いは網羅的なものを企図するものでもない。該態様は、本発明の概念やその実際の応用を最もよく説明するために選定されたものであって、それによって、当業者の他者が企図する特定の用途に適合させるべく種々の態様や種々の変形をなすことができるように、当業者の他者に本発明を理解せしめるためのものである。

[0144] 2012年7月11日出願の日本特許出願第2012-155924号公報は、その開示全体がここに参照文献として組み込まれるものである。

本明細書に記述された全ての刊行物や特許出願、並びに技術標準は、それら個々の刊行物や特許出願、並びに技術標準が引用文献として特別に、そして個々に組み込むことが指定されている場合には、該引用文献と同じ限定範囲においてここに組み込まれるものである。上記本発明の好ましい実施態様の詳細は、当業者がその適用を企図する態様により様々な応用形態に自在に変更できることは言うまでも無いことである。本発明の範囲は下記特許請求の範囲及びその等価物に拠って決定されることを企図するものである。

請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に、吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度2以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるフィラーと、を含む二酸化炭素分離層形成用塗布液を付与する付与工程と、
付与された前記二酸化炭素分離層形成用塗布液を乾燥して二酸化炭素分離層を得る乾燥工程と、
を含む、支持体上に二酸化炭素分離層を有する二酸化炭素分離用複合体を製造する二酸化炭素分離用複合体の製造方法。
- [請求項2] 前記二酸化炭素分離層の膜厚方向に対して、支持体に接する面とは反対の面から深さ50%までの位置に、前記フィラーの全質量の60質量%以上が存在する請求項1に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。
- [請求項3] 前記二酸化炭素分離層の表面における、直径0.5mmのサファイア針による膜面傷つき開始荷重が、20g以上である請求項1又は請求項2に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。
- [請求項4] 前記フィラーが、無機フィラー及び有機フィラーからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。
- [請求項5] 前記フィラーが、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、窒化ホウ素、クレー、カオリン、及び雲母を含む無機フィラーと、アクリル樹脂粒子、及びポリスチレン粒子を含む有機フィラーとからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。
- [請求項6] 前記吸水性ポリマーが、ビニルアルコール由来の繰り返し単位を含むポリマー、エチレンイミン由来の繰り返し単位を含むポリマー、及びアクリル酸由来の繰り返し単位を含むポリマーから成る群から選ば

れる少なくとも１種のポリマーである請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項７] 前記吸水性ポリマーが、ビニルアルコール由来の繰り返し単位を含むポリマーである請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項８] 前記吸水性ポリマーが、ビニルアルコール－アクリル酸共重合体である請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項９] 前記二酸化炭素分離層形成用塗布液が、含有量０．１質量％～８質量％の範囲の多糖類を更に含む、請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項１０] 前記多糖類が寒天である、請求項９に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項１１] 前記二酸化炭素分離層形成用塗布液が、含有量０．００１質量％～１質量％の範囲の架橋剤を更に含む、請求項１～請求項１０のいずれか１項に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項１２] 前記架橋剤がグルタルアルデヒドである、請求項１１に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項１３] 前記付与工程が、前記支持体上に、前記二酸化炭素分離層形成用塗布液を、単層で塗布する工程であるか、又は、前記支持体上に、吸水性ポリマー及びアルカリ金属塩を含む塗布液と、前記二酸化炭素分離層形成用塗布液とをこの順で重層塗布する工程である請求項１～請求項１２のいずれか１項に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項１４] 前記乾燥工程の前に、前記付与工程において支持体上に得られた前記二酸化炭素分離層形成用塗布液を１℃～３５℃の範囲に冷却する、冷却工程を更に含む、請求項１～請求項１３のいずれか１項に記載の二酸化炭素分離用複合体の製造方法。

[請求項１５] 請求項１～請求項１４のいずれか１項に記載の製造方法によって得

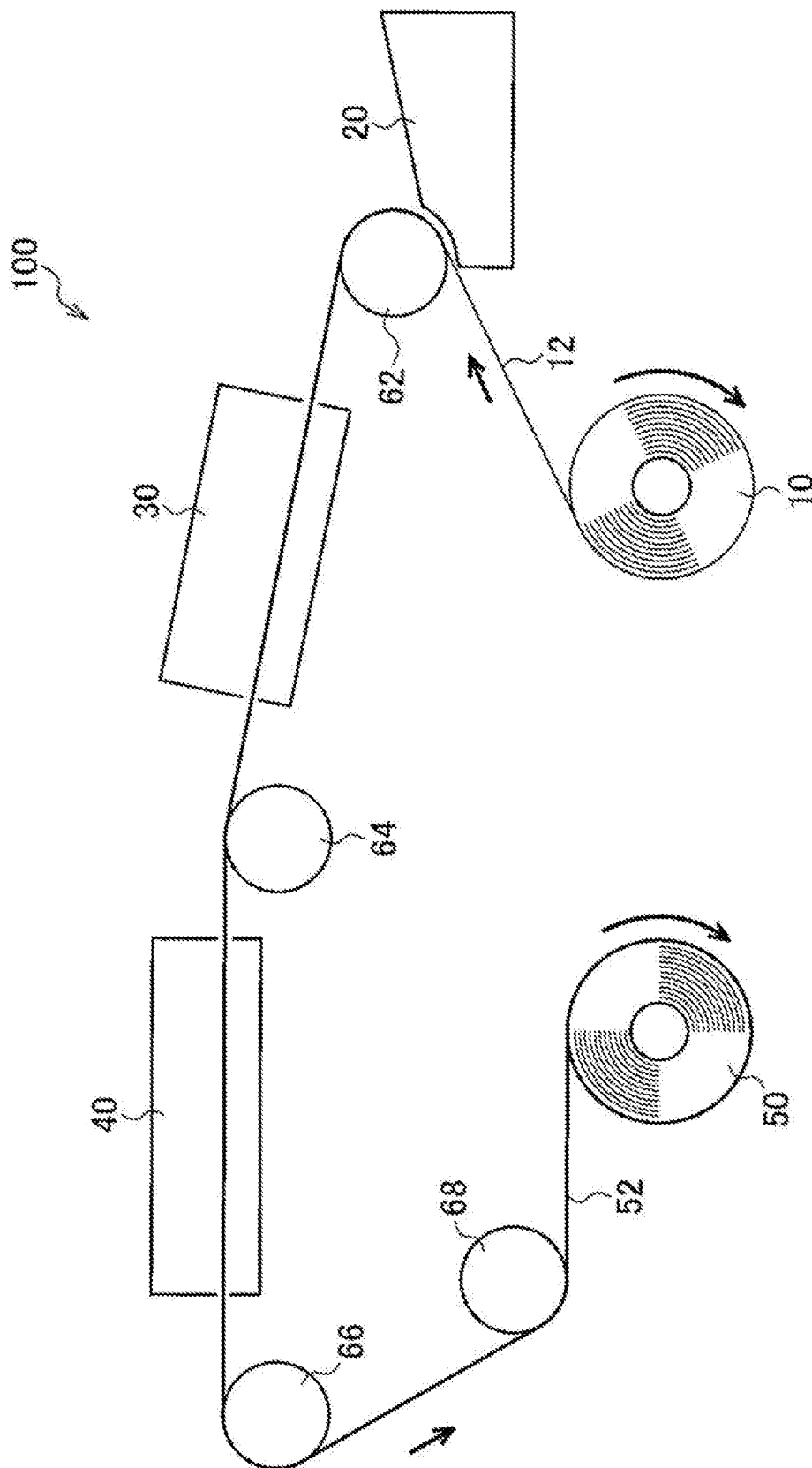
られた二酸化炭素分離用複合体。

[請求項16] 吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩の密度より低く、硬度が新モース硬度2以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるフィラーと、を含む二酸化炭素分離用複合体。

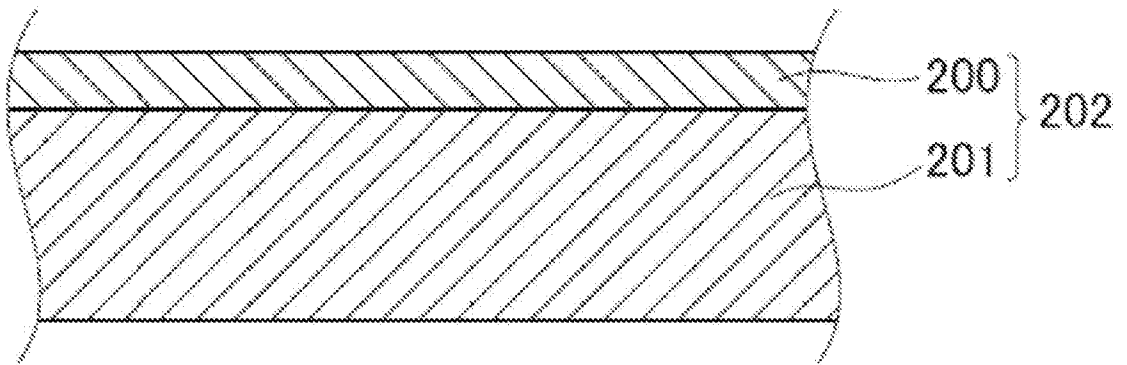
[請求項17] 前記二酸化炭素分離層の膜厚方向に対して、支持体に接する面とは反対の面から深さ50%までの位置に、前記フィラーの全質量の60質量%以上が存在する請求項16に記載の二酸化炭素分離用複合体。

[請求項18] 吸水性ポリマーと、アルカリ金属塩と、密度がアルカリ金属塩より低く、硬度が新モース硬度2以上であり、且つ体積平均粒子径が二酸化炭素分離層の厚さの30%以下であるフィラーと、を含む二酸化炭素分離用複合体を備えた二酸化炭素分離用モジュール。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01D71/38(2006.01)i, B01D71/40(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)

B01D61/00-71/82

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AHN, J. et al., Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation, Journal of MEMBRANE SCIENCE, 2008.04.30, Vol.314, No.1+2, Pages 123-133	1-18
A	US 2005/0043167 A1 (CHEVRON U.S.A. INC.), 24 February 2005 (24.02.2005), paragraphs [0011], [0063], [0078]; examples 1, 3 (Family: none)	1-18
A	JP 2009-195900 A (Renaissance Energy Research Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), claim 1; examples 1 to 3 (Family: none)	1-18

☒ 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
19 July, 2013 (19.07.13)

Date of mailing of the international search report
30 July, 2013 (30.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065490

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-20231 A (Unitika Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraph [0028] (Family: none)	1-18
A	JP 2011-12114 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd., Denso Corp., Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), paragraphs [0076] to [0078] & US 2010/0326121 A1	1-18

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, B01D71/02(2006.01)i,
B01D71/38(2006.01)i, B01D71/40(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 (I P C))

Int.Cl. B01D61/00-71/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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), Thomson Innovation

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	AHN, J. et al., Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation, Journal of MEMBRANE SCIENCE, 2008.04.30, Vol.314, No.1+2, Pages 123-133	1-18
A	US 2005/0043167 A1 (CHEVRON U.S.A. INC.) 2005.02.24, 段落【0011】、【0063】、【0078】、例1、3 (ファミリーなし)	1-18

☒ 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

1 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 7 . 2 0 1 3

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)

吉岡 沙織

4 D

3 6 4 6

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

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
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, 請求項1、実施例1～3 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2012-20231 A (ユニチカ株式会社) 2012.02.02, 段落【0028】 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2011-12114 A (信越ポリマー株式会社、株式会社デンソー、信越 化学工業株式会社) 2011.01.20, 段落【0076】～【0078】 & US 2010/0326121 A1	1-18