



(21)申請案號：112135101 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl. : **B01D69/02 (2006.01)** **B01D69/10 (2006.01)**
B01D61/36 (2006.01) **B01D71/02 (2006.01)**
B01D71/68 (2006.01) **B01D71/34 (2006.01)**
B01D71/36 (2006.01) **B01D71/40 (2006.01)**
B01D71/48 (2006.01) **B01D71/70 (2006.01)**

(30)優先權：2022/09/26 日本 2022-153133

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：矢野威 YANO, HIKARU (JP)；仲野武史 NAKANO, TAKESHI (JP)；池永曉惠
IKENAGA, AKIE (JP)；鈴木達也 SUZUKI, TATSUYA (JP)；田中亜樹子 TANAKA,
AKIKO (JP)

(74)代理人：陳長文

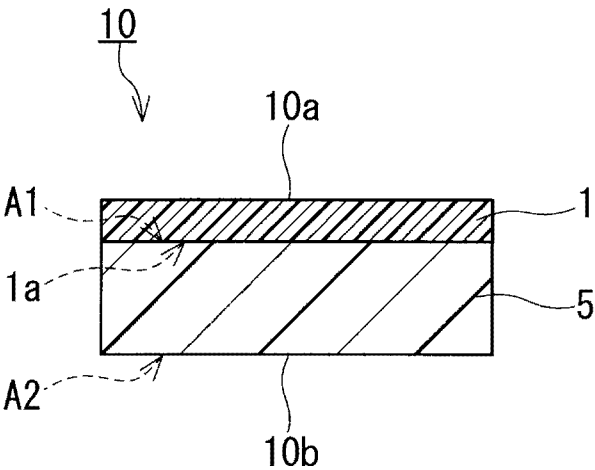
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 58 頁

(54)名稱
滲透氣化膜

(57)摘要

本發明提供一種適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之新的滲透氣化膜。本發明之滲透氣化膜 10 具備分離功能層 1、及支持分離功能層 1 之多孔性支持體 5。多孔性支持體 5 具有和分離功能層 1 相對向、並且包含複數個開口部 H1 之表面 A1，複數個開口部 H1 之平均直徑 L1 為 0.5 μm 以上。滲透氣化膜 10 中，藉由下述試驗測得之剝離強度為 0.15 N/20 mm 以上。試驗：將滲透氣化膜 10 切成寬 20 mm×長 150 mm，製作試片。使用試片，以剝離角度 180°、拉伸速度 300 mm/min 將分離功能層 1 自多孔性支持體 5 剝離。

指定代表圖：



【圖1A】

符號簡單說明：

- 1:分離功能層
- 1a:分離功能層之表面
- 5:多孔性支持體
- 10:滲透氣化膜
- 10a:滲透氣化膜之分離功能層側之主面
- 10b:滲透氣化膜之多孔性支持體側之主面
- A1,A2:開口部之表面



【發明摘要】

【中文發明名稱】

滲透氣化膜

【中文】

本發明提供一種適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之新的滲透氣化膜。本發明之滲透氣化膜10具備分離功能層1、及支持分離功能層1之多孔性支持體5。多孔性支持體5具有和分離功能層1相對向、並且包含複數個開口部H1之表面A1，複數個開口部H1之平均直徑L1為0.5 μm 以上。滲透氣化膜10中，藉由下述試驗測得之剝離強度為0.15 N/20 mm以上。

試驗：將滲透氣化膜10切成寬20 mm×長150 mm，製作試片。使用試片，以剝離角度180°、拉伸速度300 mm/min將分離功能層1自多孔性支持體5剝離。

【指定代表圖】

圖1A

【代表圖之符號簡單說明】

1:分離功能層

1a:分離功能層之表面

5:多孔性支持體

10:滲透氣化膜

10a:滲透氣化膜之分離功能層側之主面

10b:滲透氣化膜之多孔性支持體側之主面

A1, A2:開口部之表面

【發明說明書】

【中文發明名稱】

滲透氣化膜

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種滲透氣化膜。

【先前技術】

【0002】 作為獲得來自非石油之有價物之方法，已知有利用微生物醱酵之方法。例如開發有以下方法：藉由利用微生物使葡萄糖等碳源醱酵而製造醇等揮發性有機化合物(醱酵物)。碳源之醱酵例如於水溶液中進行。該方法中，若水溶液中之醱酵物之含有率上升，則存在微生物醱酵停止之情形。為了連續利用微生物製造醱酵物，需要自水溶液分離醱酵物。

【0003】 作為自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之方法之一例，可例舉使用滲透氣化膜之滲透氣化法(滲透蒸發法)。滲透氣化法適於自包含各種物質之水溶液分離揮發性有機化合物。與蒸餾法相比，滲透氣化法亦存在可抑制能源之消耗量、或二氧化碳之排出量之傾向。專利文獻1中揭示有用於滲透氣化法之滲透氣化膜之一例。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻1]日本專利特表2005-525224號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 業界尋求一種適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之新的滲透氣化膜。

[解決問題之技術手段]

【0006】 本發明提供一種滲透氣化膜，其具備：

分離功能層、及

支持上述分離功能層之多孔性支持體，且

上述多孔性支持體具有和上述分離功能層相對向、並且包含複數個開口部H1之表面A1，

複數個上述開口部H1之平均直徑L1為0.5 μm 以上，

藉由下述試驗測得之剝離強度為0.15 N/20 mm以上。

試驗：將上述滲透氣化膜切成寬20 mm×長150 mm，製作試片。使用上述試片，以剝離角度180°、拉伸速度300 mm/min將上述分離功能層自上述多孔性支持體剝離。

【0007】 進而，本發明提供一種滲透氣化膜，其具備：

分離功能層、及

與上述分離功能層直接相接且支持上述分離功能層之多孔性支持體，且

上述多孔性支持體為纖維構造體。

[發明之效果]

【0008】 根據本發明，可提供一種適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之新的滲透氣化膜。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖1A係模式性地表示本發明之一實施方式之滲透氣化膜之剖視圖。

圖1B係用以說明滲透氣化膜之製造方法之圖。

圖1C係用以說明滲透氣化膜之製造方法之圖。

圖2係具備滲透氣化膜之膜分離裝置之概略剖視圖。

圖3係模式性地表示膜分離裝置之變化例之立體圖。

圖4係表示膜分離系統之一例之概略構成圖。

【實施方式】

【0010】 本發明之第1態樣之滲透氣化膜具備：

分離功能層、及

支持上述分離功能層之多孔性支持體，且

上述多孔性支持體具有和上述分離功能層相對向、並且包含複數個開口部H1之表面A1，

複數個上述開口部H1之平均直徑L1為0.5 μm 以上，

藉由下述試驗測得之剝離強度為0.15 N/20 mm以上。

試驗：將上述滲透氣化膜切成寬20 mm×長150 mm，製作試片。使用上述試片，以剝離角度180°、拉伸速度300 mm/min將上述分離功能層自上述多孔性支持體剝離。

【0011】 本發明之第2態樣中，例如第1態樣之滲透氣化膜中，上述多孔性支持體具有和上述表面A1相對向、並且包含複數個開口部H2之表面A2，複數個上述開口部H2之平均直徑L2為0.5 μm 以上。

【0012】 本發明之第3態樣中，例如第1或第2態樣之滲透氣化膜中，上述多孔性支持體為纖維構造體。

【0013】 本發明之第4態樣之滲透氣化膜具備：

分離功能層、及

與上述分離功能層直接相接且支持上述分離功能層之多孔性支持

體，且

上述多孔性支持體為纖維構造體。

【0014】 本發明之第5態樣中，例如第3或第4態樣之滲透氣化膜中，上述纖維構造體為不織布、或包含原纖維之延伸多孔質膜。

【0015】 本發明之第6態樣中，例如第1～第5態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述多孔性支持體之厚度方向之透氣度係藉由依據JIS L1096：2010中規定之透氣性測定B法(哥雷式方法)所求出之空氣透過度表示，為50 s/100 mL以下。

【0016】 本發明之第7態樣中，例如第1～第6態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述分離功能層包含聚矽氧樹脂。

【0017】 本發明之第8態樣中，例如第7態樣之滲透氣化膜中，上述多孔性支持體具有和上述分離功能層相對向且經分子接合劑處理之表面A1，上述分子接合劑包含具有能夠與上述表面A1進行反應之反應性基F1、及能夠與上述分離功能層中所含之上述聚矽氧樹脂進行反應之反應性基F2之化合物。

【0018】 本發明之第9態樣中，例如第1～第6態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述分離功能層包含(甲基)丙烯酸系樹脂。

【0019】 本發明之第10態樣中，例如第1～第9態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述分離功能層包含填料。

【0020】 本發明之第11態樣中，例如第10態樣之滲透氣化膜中，上述填料包含選自由沸石及矽石所組成之群中之至少1種。

【0021】 本發明之第12態樣中，例如第1～第11態樣之任一態樣之滲透氣化膜係用於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離上述有機化合

物。

【0022】 本發明之第13態樣中，例如第12態樣之滲透氣化膜中，上述有機化合物為微生物所生成之醱酵物。

【0023】 以下，對本發明之詳細情況進行說明，但以下之說明並不在於將本發明限制於特定之實施方式。

【0024】 <滲透氣化膜之實施方式>

如圖1A所示，本實施方式之滲透氣化膜10具備分離功能層1、及支持分離功能層1之多孔性支持體5。分離功能層1例如具有與多孔性支持體5直接相接之表面1a、及露出於滲透氣化膜10之外部之表面。滲透氣化膜10例如僅由分離功能層1及多孔性支持體5構成。典型而言，滲透氣化膜10係使有機化合物C優先地自包含揮發性有機化合物C之水溶液S透過之膜(分離膜)。

【0025】 多孔性支持體5具有相互對向之表面A1及A2。表面A1和分離功能層1相對向、詳細而言，朝向分離功能層1側。表面A1例如與分離功能層1直接相接。表面A1包含複數個開口部H1。開口部H1例如與多孔性支持體5中所含之孔連接。於多孔性支持體5為纖維構造體之情形時，開口部H1典型而言為表面A1中之纖維與纖維之間之間隙。

【0026】 複數個開口部H1之平均直徑L1為0.5 μm 以上，較佳為亦可為1 μm 以上、2 μm 以上、5 μm 以上、8 μm 以上、10 μm 以上、13 μm 以上、進而15 μm 以上。平均直徑L1之上限並無特別限定，例如為10 mm以下，亦可為1 mm以下、100 μm 以下、進而50 μm 以下。

【0027】 平均直徑L1可藉由如下方法特定。首先，使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，觀察多孔性支持體5之表面A1。表面A1之觀察例如對自滲

透氣化膜10取出之多孔性支持體5進行。再者，表面A1之觀察亦可對用於滲透氣化膜10之製作前之多孔性支持體5進行。

【0028】觀察表面A1時之SEM之擴大倍率或觀察範圍可根據開口部H1之大小而適當調整。SEM之擴大倍率之例為50倍、5000倍、20000倍等。作為一例，於多孔性支持體5為不織布，且開口部H1較大之情形時，將SEM之擴大倍率調整為50倍程度，於所得之SEM圖像中，於大於縱2.0 mm×橫2.5 mm之範圍內特定開口部H1。假設多孔性支持體5具有微多孔層，且開口部H1較小之情形時，將SEM之擴大倍率調整為20000倍程度，於所得之SEM圖像中，於大於縱4.8 μm×橫6.0 μm之範圍內特定開口部H1。詳細而言，開口部H1之特定係藉由使用軟體(例如Image J)，將SEM圖像轉換成開口部H1與開口部H1以外之其他部分(未開口部)之二值化像而進行。關於所特定之各開口部H1，藉由圖像處理算出面積(開口面積h)。關於各開口部H1，將具有與所算出之面積相同之面積之圓之直徑視為開口部H1之直徑d。可基於所得之結果，藉由下述式特定出平均直徑L1。再者，如下述式所示，平均直徑L1係利用開口面積h加權後之直徑d之加權平均值。

$$\text{平均直徑 } L1(\mu\text{m}) = \Sigma\{\text{開口面積 } h(\mu\text{m}^2) \times \text{直徑 } d(\mu\text{m})\} / \Sigma \text{開口面積 } h(\mu\text{m}^2)$$

【0029】表面A1之開口率R1並無特別限定，例如為70%以下，亦可為50%以下、進而30%以下。開口率R1亦可為1～30%。開口率R1可藉由如下方法測定。首先，藉由上述關於平均直徑L1所說明之方法，利用SEM觀察多孔性支持體5之表面5a，特定出開口部H1。可將開口部H1之合計面積於SEM圖像中所占之比率視為開口率R1。

【0030】與表面A1同樣地，多孔性支持體5之表面A2例如包含複數個開口部H2。開口部H2例如與多孔性支持體5中所含之孔連接。於多孔性支持體5為纖維構造體之情形時，開口部H2典型而言為表面A2中之纖維與纖維之間之隙。

【0031】複數個開口部H2之平均直徑L2為0.5 μm 以上，較佳為亦可為1 μm 以上、2 μm 以上、5 μm 以上、8 μm 以上、10 μm 以上、13 μm 以上、進而15 μm 以上。平均直徑L2之上限並無特別限定，例如為10 mm以下，亦可為1 mm以下、100 μm 以下、進而50 μm 以下。平均直徑L2可藉由上述關於平均直徑L1所說明之方法特定。

【0032】平均直徑L2可為與上述之平均直徑L1相同之程度，亦可為大於平均直徑L1之值。作為一例，平均直徑L2(μm)相對於平均直徑L1(μm)之比L2/L1例如為0.3～30。比L2/L1例如為30以下，亦可為25以下、20以下、15以下、10以下、5以下、進而3以下。比L2/L1例如為0.3以上，亦可為0.5以上、進而0.8以上。

【0033】表面A2之開口率R2並無特別限定，例如為70%以下，亦可為50%以下、進而30%以下。開口率R2亦可為1～30%。開口率R2可藉由上述關於開口率R1所說明之方法測定。表面A2之開口率R2可為與開口率R1相同之程度，亦可為高於開口率R1之值。作為一例，開口率R2(%)與開口率R1(%)之差之絕對值 $|R2 - R1|$ 例如為30%以下，亦可為20%以下、10%以下、進而5%以下。

【0034】本實施方式之滲透氣化膜10之藉由下述試驗測得之剝離強度為0.15 N/20 mm以上。

試驗：將滲透氣化膜10切成寬20 mm×長150 mm，製作試片。使用

試片，以剝離角度 180° 、拉伸速度 300 mm/min 將分離功能層1自多孔性支持體5剝離。

【0035】 詳細而言，上述之試驗係藉由如下方法進行。首先，將作為評價對象之滲透氣化膜10切成寬 20 mm ×長 150 mm ，製作試片。繼而，將試片所具備之多孔性支持體5之表面整體經由雙面膠帶(例如日東電工公司製造，No.5000NS)重疊於丙烯酸系樹脂製試驗板，使 2 kg 之輥往返1次，使該等壓接在一起。丙烯酸系樹脂製試驗板例如具有寬 150 mm ×長 150 mm 之尺寸。繼而，於自試片之一端部向另一端部之方向，用手將分離功能層1自多孔性支持體5僅剝離 90 mm 。使用市售之拉伸試驗機，以夾頭固持所剝離之分離功能層1與試片之一端部附近，以剝離角度 180° 、拉伸速度 300 mm/min 將剩餘之分離功能層1自多孔性支持體5剝離。將此時之剝離力之平均值特定為剝離強度。再者，拉伸試驗機中，初期之夾頭間距離為 150 mm 。試驗係於 25°C 之氛圍下進行。

【0036】 於上述之試驗中，分離功能層1柔軟，難以直接以夾頭固持之情形時，亦可進行利用評價用片材之以下之方法。首先，將作為評價對象之滲透氣化膜10切成寬 20 mm ×長 150 mm ，製作試片。將試片所具備之分離功能層1之表面整體重疊於評價用片材，使 2 kg 之輥往返1次，使該等壓接在一起。繼而，將試片所具備之多孔性支持體5之表面整體經由雙面膠帶(例如日東電工公司製造，No.5000NS)重疊於丙烯酸系樹脂製試驗板，使 2 kg 之輥往返1次，使該等壓接在一起。除了以夾頭固持評價用片材代替分離功能層1以外，藉由與上述方法相同之方法將分離功能層1自多孔性支持體5剝離。可將此時之剝離力之平均值特定為剝離強度。再者，評價用片材只要於試驗中不自分離功能層1剝離，則並無特別限定。作為

一例，於分離功能層1包含(甲基)丙烯酸系樹脂之情形時，可利用聚對苯二甲酸乙二酯(PET)製之膜作為評價用片材。

【0037】 上述之剝離強度較佳為0.2 N/20 mm以上，亦可為0.3 N/20 mm以上、0.4 N/20 mm以上、0.5 N/20 mm以上、0.6 N/20 mm以上、0.7 N/20 mm以上、0.8 N/20 mm以上、0.9 N/20 mm以上、進而1.0 N/20 mm以上。剝離強度之上限值並無特別限定，例如為20 N/20 mm，亦可為10 N/20 mm。

【0038】 再者，上述之試驗中存在以下情形：由於分離功能層1充分地固定於多孔性支持體5，故而用手無法將分離功能層1自多孔性支持體5剝離，若欲強行剝離，則分離功能層1發生破斷。推斷該現象起因於上述之剝離強度(N/20 mm)大於分離功能層1之破斷強度(N/20 mm)。因此，於該情形時，另外特定分離功能層1之破斷強度，可認為上述之剝離強度為破斷強度以上之值(即，剝離強度(N/20 mm) $\geq$ 破斷強度(N/20 mm))。

【0039】 分離功能層1之破斷強度可藉由如下方法而特定。首先，於剝離襯墊上製作與滲透氣化膜10所具備之分離功能層1相同組成及厚度之層，且去除該剝離襯墊，藉此製作分離功能層1之自支撐膜。繼而，將分離功能層1之自支撐膜切成寬20 mm×長60 mm，製作試片。將試片設置於市售之拉伸試驗機，於以下之測定條件下進行拉伸試驗。

・測定條件

溫度：25℃

拉伸方向：試片之長度方向

初期之夾頭間距離：20 mm

拉伸速度：300 mm/min

【0040】 拉伸試驗中，特定出試片發生破斷時之強度 $B(N/mm^2)$ 。可基於強度 $B(N/mm^2)$ 、分離功能層之厚度(mm)、及試片之寬度(20 mm)，藉由下述式算出破斷強度(N/20 mm)。

$$\text{破斷強度}(N/20\text{ mm}) = \text{強度}B(N/mm^2) \times \text{厚度}(mm) \times 20 \times (1/20)$$

【0041】 (分離功能層)

分離功能層1例如為可使有機化合物C優先地自上述之水溶液S透過之層，典型而言，分離功能層1為使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，以擴大倍率5000倍觀察時無法確認到孔之緻密層(無孔層)。

【0042】 於本發明之較佳之一形態中，分離功能層1包含聚矽氧樹脂。聚矽氧樹脂例如係由聚矽氧樹脂組合物形成。聚矽氧樹脂可由縮合型聚矽氧樹脂組合物形成，但較佳為由加成型聚矽氧樹脂組合物形成。聚矽氧樹脂亦可由UV硬化型聚矽氧樹脂組合物形成。加成型聚矽氧樹脂組合物可幾乎不使用可促進聚矽氧樹脂之水解之金屬種(尤其是錫)而硬化。因此，包含由加成型聚矽氧樹脂組合物形成之聚矽氧樹脂之分離功能層1幾乎不含可促進聚矽氧樹脂之水解之金屬種，存在對上述之水溶液S之耐久性較高之傾向。

【0043】 [加成型聚矽氧樹脂組合物]

加成型聚矽氧樹脂組合物係藉由加成反應而硬化之類型之聚矽氧樹脂組合物。加成型聚矽氧樹脂組合物例如包含具有烯基之聚有機矽氧烷P1、及具有氫矽烷基(SiH)之聚有機矽氧烷P2。加成型聚矽氧樹脂組合物較佳為進而包含硬化觸媒(矽氫化觸媒)。再者，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可為向市售之聚矽氧樹脂組合物中添加硬化觸媒而成者。其中，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可不含硬化觸媒。

【0044】 加成型聚矽氧樹脂組合物例如可藉由加熱處理進行聚有機矽氧烷P1之烯基與聚有機矽氧烷P2之氫矽烷基之反應(矽氫化反應)，而形成聚矽氧樹脂。該矽氫化反應中，聚有機矽氧烷P2係作為交聯劑而發揮功能。

【0045】 作為聚有機矽氧烷P1之烯基，可例舉乙烯基、己烯基等。聚有機矽氧烷P1中之烯基之個數例如為2以上。烯基例如位於聚有機矽氧烷P1之末端。

【0046】 聚有機矽氧烷P1例如為向以下之聚有機矽氧烷中導入烯基而成者：聚二甲基矽氧烷、聚二乙基矽氧烷、聚甲基乙基矽氧烷等聚烷基矽氧烷；聚烷基芳基矽氧烷；聚(二甲基矽氧烷-二乙基矽氧烷)等。

【0047】 聚有機矽氧烷P1之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。存在聚有機矽氧烷P1之重量平均分子量越大，則滲透氣化膜10之分離特性越提高之傾向。聚有機矽氧烷P1之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0048】 聚有機矽氧烷P2中之氫矽烷基之個數例如為2以上。氫矽烷基可位於聚有機矽氧烷P2之末端，亦可包含於聚有機矽氧烷P2之主鏈中。

【0049】 作為聚有機矽氧烷P2，例如可例舉：聚甲基氫矽氧烷、聚(二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷)、氫矽烷基末端聚二甲基矽氧烷等。

【0050】 聚有機矽氧烷P2之重量平均分子量例如為100以上，亦可為1萬以上。存在聚有機矽氧烷P2之重量平均分子量越大，則滲透氣化膜10之分離特性越上升之傾向。聚有機矽氧烷P2之重量平均分子量之上限

值並無特別限定，例如為100萬。

【0051】聚有機矽氧烷P2相對於聚有機矽氧烷P1之重量比率P2/P1例如為500 wt%以下，亦可為100 wt%以下、50 wt%以下、20 wt%以下、10 wt%以下、進而5 wt%以下。重量比率P2/P1之下限例如為0.01 wt%以上。

【0052】作為硬化觸媒，例如可例舉鉑系觸媒。換言之，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可包含具有鉑之硬化觸媒。鉑系觸媒之具體例為氯化鉑酸、鉑之烯烴錯合物、氯化鉑酸之烯烴錯合物等。如上所述，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可不含硬化觸媒。

【0053】加成型聚矽氧樹脂組合物亦可包含照射紫外線(UV)等活性能量線時產生催化加成反應之觸媒活性種之化合物。根據包含該化合物之加成型聚矽氧樹脂組合物，例如可藉由UV之照射進行加成反應。

【0054】加成型聚矽氧樹脂組合物亦可除了上述之成分以外進而包含有機溶劑。作為有機溶劑，可例舉：環己烷、正己烷、正庚烷等烴系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、丁醇等醇系溶劑等。有機溶劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上。加成型聚矽氧樹脂組合物亦可為實質上不包含有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0055】[縮合型聚矽氧樹脂組合物]

縮合型聚矽氧樹脂組合物係藉由縮合反應而硬化之類型之聚矽氧樹脂組合物。縮合型聚矽氧樹脂組合物例如包含具有矽烷醇(SiOH)基之聚有機矽氧烷P3、及具有烷氧基、烯氧基、醯氧基、胺基、酮肟基、醯胺基等官能基之矽烷化合物P4。縮合型聚矽氧樹脂組合物可進而包含硬化觸

媒，亦可不進而包含硬化觸媒。再者，縮合型聚矽氧樹脂組合物亦可為向市售之聚矽氧樹脂組合物中添加硬化觸媒而成者。

【0056】 縮合型聚矽氧樹脂組合物例如可藉由加熱處理進行聚有機矽氧烷P3之矽烷醇基與矽烷化合物P4之上述之官能基之反應(縮合反應)，而形成聚矽氧樹脂。該縮合反應中，矽烷化合物P4係作為交聯劑而發揮功能。

【0057】 聚有機矽氧烷P3中之矽烷醇基之個數例如為2以上。矽烷醇基例如位於聚有機矽氧烷P3之末端。聚有機矽氧烷P3亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0058】 聚有機矽氧烷P3例如為向上述關於聚有機矽氧烷P1所說明之聚有機矽氧烷中導入矽烷醇基而成者。

【0059】 聚有機矽氧烷P3之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。聚有機矽氧烷P3之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0060】 如上所述，矽烷化合物P4具有烷氧基、烯氧基、醯氧基、胺基、酮肟基、醯胺基等官能基。作為烷氧基，可例舉甲氧基、乙氧基等。作為烯氧基，可例舉異丙烯氧基等。作為醯氧基，可例舉乙醯氧基等。作為胺基，可例舉二甲基胺基、二乙基胺基、乙基甲基胺基等。作為酮肟基，可例舉丙酮肟基、甲基乙基酮肟基等。作為醯胺基，可例舉乙醯胺基、N-甲基乙醯胺基、N-乙基乙醯胺基等。矽烷化合物P4中之官能基之個數例如為2以上。詳細而言，矽烷化合物P4較佳為包含烷氧基矽烷基作為烷氧基。

【0061】 矽烷化合物P4可為分子量1000程度以下之低分子化合物，

亦可為具有聚矽氧烷骨架之高分子化合物。

【0062】 作為硬化觸媒，例如可例舉錫系觸媒。作為錫系觸媒，可例舉：二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫等有機錫觸媒。

【0063】 縮合型聚矽氧樹脂組合物亦可除了上述之成分以外進而包含有機溶劑。作為有機溶劑，可例舉關於加成型聚矽氧樹脂組合物而上述者。縮合型聚矽氧樹脂組合物亦可為不包含有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0064】 [UV硬化型聚矽氧樹脂組合物]

UV硬化型聚矽氧樹脂組合物係藉由紫外線(UV)照射而硬化之類型之聚矽氧樹脂組合物。UV硬化型聚矽氧樹脂組合物例如藉由自由基聚合、自由基加成、離子聚合等進行硬化反應。藉由自由基聚合進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物例如包含具有來自烯基或丙烯醯基等之雙鍵(詳細而言，為碳-碳雙鍵)之聚有機矽氧烷P5。藉由自由基加成進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物例如包含具有來自烯基或丙烯醯基等之雙鍵(詳細而言，為碳-碳雙鍵)之聚有機矽氧烷P5、及具有硫醇基等能夠進行自由基加成之官能基之化合物P6。藉由離子聚合進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物例如包含具有環氧基等能夠進行離子聚合之官能基之聚有機矽氧烷P7、及藉由UV照射產生催化離子聚合之觸媒活性種之化合物。

【0065】 根據藉由自由基聚合進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物，例如藉由UV照射，使聚有機矽氧烷P5之烯基或丙烯醯基等中所含之雙鍵彼此進行自由基聚合反應，藉此可形成聚矽氧樹脂。

【0066】 作為聚有機矽氧烷P5之烯基，可例舉乙烯基、己烯基等。

聚有機矽氧烷P5中之烯基之個數例如為2以上。烯基例如位於聚有機矽氧烷P5之末端。聚有機矽氧烷P5亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0067】聚有機矽氧烷P5例如為向上述關於聚有機矽氧烷P1所說明之聚有機矽氧烷中導入烯基或丙烯醯基等具有雙鍵之取代基而成者。

【0068】聚有機矽氧烷P5之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。聚有機矽氧烷P5之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0069】根據藉由自由基加成進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物，例如藉由UV照射，使化合物P6中所含之能夠進行自由基加成之官能基與聚有機矽氧烷P5之烯基或丙烯醯基等中所含之雙鍵進行自由基加成。藉此，可進行自由基加成反應而形成聚矽氧樹脂。

【0070】化合物P6中，能夠進行自由基加成之官能基例如為硫醇基、烷基硫醇基等。作為烷基硫醇基，可例舉巯基甲基、巯基乙基等。化合物P6中之能夠進行自由基加成之官能基之個數例如為2以上。

【0071】化合物P6亦可為包含能夠進行自由基加成之官能基之聚有機矽氧烷。上述之官能基例如位於聚有機矽氧烷之末端。聚有機矽氧烷亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0072】化合物P6例如為向上述關於聚有機矽氧烷P1所說明之聚有機矽氧烷中導入硫醇基等能夠進行自由基加成之官能基而成者。

【0073】化合物P6之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。化合物P6之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0074】 根據藉由離子聚合進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物，例如藉由UV照射，產生催化離子聚合之觸媒活性種，使聚有機矽氧烷P7中所含之能夠進行離子聚合之官能基彼此進行離子聚合反應。藉此，可形成聚矽氧樹脂。

【0075】 聚有機矽氧烷P7中，能夠進行離子聚合之官能基例如為環氧基。作為包含環氧基之取代基，可例舉環氧基本身、縮水甘油基、縮水甘油氧基丙基等。聚有機矽氧烷P7中之能夠進行離子聚合之官能基之個數例如為2以上。能夠進行離子聚合之官能基例如位於聚有機矽氧烷P7之末端。聚有機矽氧烷P7亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0076】 聚有機矽氧烷P7例如為向上述關於聚有機矽氧烷P1所說明之聚有機矽氧烷中導入環氧基等能夠進行離子聚合之官能基而成者。

【0077】 聚有機矽氧烷P7之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。聚有機矽氧烷P7之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0078】 UV硬化型聚矽氧樹脂組合物亦可除了上述之成分以外進而包含有機溶劑。作為有機溶劑，可例舉：環己烷、正己烷、正庚烷等烴系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、丁醇等醇系溶劑等。有機溶劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上。UV硬化型聚矽氧樹脂組合物亦可為實質上不包含有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0079】 分離功能層1可包含聚矽氧樹脂作為主成分，亦可實質上僅由聚矽氧樹脂構成。「主成分」意指以重量比計於分離功能層1中含有

最多之成分。

【0080】 本發明之另一較佳之一形態中，分離功能層1包含(甲基)丙烯酸系樹脂。(甲基)丙烯酸系樹脂例如由含有包含(甲基)丙烯酸系單體之單體群、及/或(甲基)丙烯酸系聚合物之(甲基)丙烯酸系樹脂組合物形成。(甲基)丙烯酸系樹脂組合物可為UV硬化型，亦可為熱硬化型。

【0081】 作為單體群中所含之(甲基)丙烯酸系單體，例如可例舉(甲基)丙烯酸烷基酯。本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」意指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯。

【0082】 (甲基)丙烯酸烷基酯中所含之烷基並無特別限定，例如為碳數2～14之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。

【0083】 作為(甲基)丙烯酸烷基酯，例如可例舉具有碳數2～14之烷基之丙烯酸烷基酯、較佳為具有碳數4～9之烷基之丙烯酸烷基酯。作為丙烯酸烷基酯，例如可例舉：丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸異壬酯等。

【0084】 (甲基)丙烯酸烷基酯例如亦可為具有碳數2～14之烷基之甲基丙烯酸烷基酯、較佳為具有碳數2～10之烷基之甲基丙烯酸烷基酯。作為甲基丙烯酸烷基酯，例如可例舉：甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苧酯、甲基丙烯酸異苧酯等。

【0085】 (甲基)丙烯酸烷基酯可將上述者單獨使用或組合2種以上使用。單體群中之(甲基)丙烯酸烷基酯之含有率並無特別限定，例如為70～

100 wt%，較佳為85～99 wt%，更佳為87～99 wt%。

【0086】單體群亦可進而包含能夠與(甲基)丙烯酸烷基酯進行共聚之共聚單體。作為共聚單體，例如可例舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、伊康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丁烯酸等含有羧基之單體；具有碳數1或15以上之烷基之(甲基)丙烯酸烷基酯；(甲基)丙烯酸苯酯等(甲基)丙烯酸芳基酯；乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯等乙烯酯；苯乙烯等苯乙烯系單體；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基縮水甘油酯等含有環氧基之單體；丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯等含有羥基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-丁基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基丙烷(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸醯基咪啉、(甲基)丙烯酸胺基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸第三丁基胺基乙酯等含有氮原子之單體；(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等含有烷氧基之單體；丙烯腈、甲基丙烯腈等含有氰基之單體；異氰酸2-甲基丙烯酸醯氧基乙酯等官能性單體；乙烯、丙烯、異戊二烯、丁二烯、異丁烯等烯烴系單體；乙烯醚等乙烯醚系單體；氯乙烯等含有鹵素原子之單體；N-乙基吡咯啉酮、N-(1-甲基乙基)吡咯啉酮、N-乙基吡啶、N-乙基哌啶酮、N-乙基嘧啶、N-乙基哌嗪、N-乙基吡嗪、N-乙基吡咯、N-乙基咪唑、N-乙基噁唑、N-乙基咪啉等含有乙基之雜環化合物；N-乙基羧醯胺；N-環己基順丁烯二醯亞胺、N-異丙基順丁烯二醯亞胺、N-月桂基順丁烯二醯亞胺、N-苯基順丁烯二醯亞胺等順丁烯二醯亞胺系單體；N-甲基伊康醯亞胺、N-乙基伊康醯亞胺、N-丁基伊康醯亞

胺、N-辛基伊康醯亞胺、N-2-乙基己基伊康醯亞胺、N-環己基伊康醯亞胺、N-月桂基伊康醯亞胺等伊康醯亞胺系單體；N-(甲基)丙烯酸氧基亞甲基丁二醯亞胺、N-(甲基)丙烯酸基-6-氧基六亞甲基丁二醯亞胺、N-(甲基)丙烯酸基-8-氧基八亞甲基丁二醯亞胺等丁二醯亞胺系單體；苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酸胺丙磺酸、(甲基)丙烯酸磺丙酯、(甲基)丙烯酸氧基萘磺酸等含有磺酸基之單體；含有磷酸基之單體；聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等二醇系丙烯酸酯單體；(甲基)丙烯酸四氫糠酯、氟(甲基)丙烯酸酯等含有雜環或鹵素原子之丙烯酸酯系單體；(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯等具有反應性之不飽和雙鍵之化合物。

【0087】(甲基)丙烯酸系聚合物亦可為上述之單體群之聚合物。(甲基)丙烯酸系聚合物較佳為具有來自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構單元作為主成分。作為(甲基)丙烯酸烷基酯，可例舉上述者。(甲基)丙烯酸系聚合物中之來自(甲基)丙烯酸烷基酯之結構單元之含有率並無特別限定，例如為70～100 wt%，較佳為85～99 wt%，更佳為87～99 wt%。

【0088】(甲基)丙烯酸系聚合物亦可進而包含來自能夠與(甲基)丙烯酸烷基酯進行共聚之共聚單體之結構單元。作為共聚單體，可例舉上述者。

【0089】(甲基)丙烯酸系樹脂組合物亦可除了單體群或(甲基)丙烯酸系聚合物以外，進而包含添加劑或有機溶劑。作為添加劑，可例舉聚合起始劑、交聯劑、下述之填料等。作為有機溶劑，可例舉關於聚矽氧樹脂組合物而上述者。再者，(甲基)丙烯酸系樹脂組合物亦可為實質上不包含

有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0090】 於(甲基)丙烯酸系樹脂組合物為UV硬化型之情形時，該樹脂組合物較佳為包含光聚合起始劑作為添加劑。

【0091】 光聚合起始劑之例為：安息香甲醚、安息香異丙醚、苯偶醹二甲基縮酮等安息香醚類；苯甲醚甲醚等取代安息香醚；2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等取代苯乙酮；1-羥基環己基-苯基酮等 α -羥基苯烷酮；2-甲基-2-羥基苯丙酮等取代 α -酮醇；2-萘磺醯氯等芳香族磺醯氯；1-苯基-1,1-丙二酮-2-(鄰乙氧基羰基)-脞等光活性脞；二苯甲酮、苯甲醯基苯甲酸、苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羥基二苯甲酮、丙烯基化二苯甲酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫醚、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧基羰基)二苯甲酮等二苯甲酮系化合物；9-氧硫吡啶、2-氯-9-氧硫吡啶、2-甲基-9-氧硫吡啶、異丙基-9-氧硫吡啶、2,4-二異丙基-9-氧硫吡啶、2,4-二乙基-9-氧硫吡啶等9-氧硫吡啶系化合物；2,4,6-三氯-對稱三吡、2-苯基-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡、2-(對甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡、2-(對甲苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡、2-向日葵基-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡、2,4-雙(三氯甲基)-6-苯乙炔基-對稱三吡、2-(萘-1-基)-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡、2-(4-甲氧基-萘-1-基)-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡、2,4-三氯甲基-(向日葵基)-6-三吡、2,4-三氯甲基-(4'-甲氧基苯乙炔基)-6-三吡等三吡系化合物；1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-,2-(O-苯甲醯基脞)]、O-(乙醯基)-N-(1-苯基-2-側氧基-2-(4'-甲氧基-萘基)亞乙基)羥基胺等脞酯系化合物；雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦等膦系化合物；9,10-菲醌、樟腦醌、乙基蒽醌等醌系化合物；硼酸酯系化合物；呋唑系化合物；咪唑系化

合物；以及二茂鈦系化合物。(甲基)丙烯酸系樹脂組合物可包含1種或2種以上之光聚合起始劑。

【0092】 (甲基)丙烯酸系樹脂組合物中之光聚合起始劑之調配量相對於單體群100重量份，例如為0.02～10重量份，亦可為0.05～5重量份。

【0093】 於(甲基)丙烯酸系樹脂組合物為UV硬化型之情形時，該樹脂組合物較佳為包含交聯劑作為添加劑。交聯劑之例為於1分子中具有2個以上之聚合性官能基之多官能單體。

【0094】 多官能單體之例為：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等(單或聚)伸烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯；新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸與多元醇之酯化物；二乙烯基苯等多官能乙烯基化合物。

【0095】 (甲基)丙烯酸系樹脂組合物中之交聯劑之調配量相對於單體群100重量份，例如為5重量份以下，亦可為3重量份以下、2重量份以下、1重量份以下、進而0.5重量份以下。調配量之下限例如為0.01重量份以上，進而亦可為0.05重量份以上。

【0096】 分離功能層1可包含(甲基)丙烯酸系樹脂作為主成分，亦可實質上僅由(甲基)丙烯酸系樹脂構成。

【0097】 分離功能層1亦可具有包含樹脂(聚矽氧樹脂或(甲基)丙烯酸系樹脂)之基質、及分散於該基質中之填料。該形態中，分離功能層1中，填料之全部或一部分被嵌埋於基質內。基質內，可使全部之填料相互

隔開，亦可使其部分地凝聚。

【0098】 填料例如包含沸石、矽石、膨潤土等無機材料。填料例如包含選自由沸石及矽石所組成之群中之至少1種，較佳為包含矽石。與包含沸石之填料相比，包含矽石之填料存在耐水解性優異之傾向。進而，根據包含矽石之填料，存在基質中所含之樹脂(尤其是聚矽氧樹脂)之自由體積增加之傾向。若樹脂之自由體積增加，則存在滲透氣化膜10之分離特性、尤其是BuOH相對於水之分離係數 α 提高之傾向。根據填料，可適當地調節樹脂組合物(尤其是(甲基)丙烯酸系樹脂組合物)之黏度，藉此亦存在容易製備適於塗覆之樹脂組合物之傾向。

【0099】 矽石通常意指二氧化矽。填料亦可為包含二氧化矽作為主成分之矽石填料。矽石填料例如不具有結晶結構。矽石填料例如藉由使金屬矽與氧進行反應而製作。矽石填料亦可藉由溶膠凝膠法、沉澱法、水溶液濕式法等製作。填料亦可實質上僅由二氧化矽構成。

【0100】 其中，填料亦可包含沸石。作為填料中所含之沸石，例如可例舉矽石相對於氧化鋁之比率較高之高矽沸石、或不含氧化鋁之矽沸石。作為包含高矽沸石之填料，可使用東曹公司製造之HSZ(註冊商標)、Union Showa公司製造之HiSiv(註冊商標)、Union Showa公司製造之USKY及中村超硬公司製造之Zeol(註冊商標)等。

【0101】 填料、尤其是矽石填料不具有例如直徑2 nm以下之微孔。另一方面，填料亦可具有直徑2 nm至50 nm之中孔、或直徑50 nm以上之大孔。

【0102】 填料、尤其是矽石填料較佳為具有經包含烴基之修飾基修飾過之表面。換言之，填料較佳為實施有利用修飾基進行之表面修飾。經

表面修飾之填料於樹脂中之分散性較高，適於抑制分離功能層1之製作時等之龜裂之產生。

【0103】修飾基中所含之烴基之碳數並無特別限定，例如為1～25。烴基之碳數亦可為5以下。烴基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。作為烴基，例如可例舉甲基、乙基等烷基。

【0104】修飾基亦可進而包含矽原子，亦可於該矽原子上鍵結烴基。修飾基亦可包含選自由有機矽烷基、及聚有機矽氧烷基所組成之群中之至少1種。作為有機矽烷基，例如可例舉：三甲基矽烷基等三有機矽烷基；二甲基矽烷基等二有機矽烷基等。作為聚有機矽氧烷基，可例舉二甲基聚矽氧烷基等。

【0105】利用修飾基進行之表面修飾例如可藉由使存在於填料之表面之烴基與公知之矽烷偶合劑進行反應而進行。

【0106】作為經表面修飾之矽石填料之具體例，可例舉：Japan Aerosil公司製造之商品名「AEROSIL(註冊商標)RX系列」(RX50、RX200、RX300等)、「AEROSIL(註冊商標)RY系列」(RY50、RY200、RY200S等)、「AEROSIL(註冊商標)NY系列」(NY50、NY50L等)、「AEROSIL(註冊商標)NAX系列」(NAX50等)、「AEROSIL(註冊商標)R系列」(R972、R974、R976等)等。

【0107】就於樹脂中之分散性之觀點而言，填料較佳為藉由修飾基充分地進行表面修飾。換言之，較佳為存在於填料之表面之烴基之個數較少。填料是否藉由修飾基充分地進行表面修飾例如可根據填料之分散液之pH值、或填料之漢森(Hansen)溶解度參數(HSP值)進行判斷。再者，漢森溶解度參數係將由希爾布萊德(Hildebrand)導入之溶解度參數分割成分散

項 δD 、極性項 δP 、氫鍵項 δH 之3種成分而成者。漢森溶解度參數之詳細情況揭示於「Hansen Solubility Parameters; A Users Handbook (CRC Press, 2007)」等中。

【0108】本實施方式中，藉由下述試驗測得之填料之分散液之pH值例如為4.0~9.0，亦可為6.0~8.0。分散液之pH值較佳為中性(pH值7.0附近)。於分散液之pH值為中性之情形時，可謂填料藉由修飾基充分地進行表面修飾，存在於表面之羥基之個數較少。

試驗：混合水、甲醇及填料而製備分散液，測定該分散液之pH值。此處，分散液中，填料之含有率為4 wt%，水及甲醇之重量比為1：1，分散液之溫度為25℃。

【0109】填料之形狀例如為粒子狀。本說明書中，「粒子狀」包含球狀、橢圓體狀、鱗片狀及纖維狀。填料亦可為粉末狀。填料之平均粒徑並無特別限定，例如為50 μm 以下，亦可為20 μm 以下、10 μm 以下、1 μm 以下、500 nm以下、100 nm以下、50 nm以下、30 nm以下、進而20 nm以下。包含平均粒徑較小之填料之分離功能層1存在容易使施加於分離功能層1之應力分散，與多孔性支持體5之密接性較高之傾向。該傾向於包含聚矽氧樹脂之分離功能層1中尤為顯著。再者，包含(甲基)丙烯酸系樹脂之分離功能層1存在藉由填料之添加，分離功能層1與多孔性支持體5之密接性反而降低之情況。於該情形時，若使用例如平均粒徑為20 nm以下之填料，且將其添加量設定得較少，則存在可充分地確保分離功能層1與多孔性支持體5之密接性，且可適當地調整用以製作分離功能層1之(甲基)丙烯酸系樹脂組合物之黏度之傾向。填料之平均粒徑之下限值並無特別限定，例如為1 nm，亦可為5 nm。

【0110】 填料之平均粒徑例如可藉由如下方法特定。首先，利用穿透式電子顯微鏡觀察分離功能層1之剖面。於所得之電子顯微鏡像中，藉由圖像處理算出特定之填料之面積。將具有與所算出之面積相同之面積之圓之直徑視為該特定之填料之粒徑(粒子之直徑)。分別算出任意個數(至少50個)之填料之粒徑，將算出值之平均值視為填料之平均粒徑。

【0111】 分離功能層1中之填料之含有率例如為1 wt%以上，亦可為5 wt%以上、10 wt%以上、20 wt%以上、30 wt%以上、進而40 wt%以上。分離功能層1中之填料之含有率之上限並無特別限定，例如為70 wt%以下，亦可未達50 wt%。於填料之含有率未達50 wt%之情形時，存在可於分離功能層1之製作時充分地抑制龜裂等缺陷之產生之傾向。分離功能層1中之基質之含有率並無特別限定，例如為30 wt%～99 wt%，亦可為30 wt%～90 wt%。

【0112】 基質之每單位重量之填料之表面積D1並無特別限定，例如為5 m²/g以上，亦可為10 m²/g以上、20 m²/g以上、30 m²/g以上、40 m²/g以上、進而50 m²/g以上。表面積D1之上限並無特別限定，例如為100 m²/g以下。表面積D1可基於填料之藉由氮氣吸附獲得之BET比表面積D2(m²/g)、分離功能層1中所含之基質之重量W1(g)、及分離功能層1中所含之填料之重量W2(g)，藉由下述式而算出。

$$D1(m^2/g) = D2(m^2/g) \times W2(g) / W1(g)$$

【0113】 分離功能層1之厚度例如為200 μm以下，亦可為100 μm以下、進而80 μm以下。分離功能層1之厚度可為1.0 μm以上，亦可為10 μm以上、進而30 μm以上。

【0114】 (多孔性支持體)

本實施方式中，多孔性支持體5例如僅具有本體部，不具有微多孔層。多孔性支持體5較佳為纖維構造體。作為纖維構造體，可例舉：織布、不織布、包含原纖維之延伸多孔質膜等。纖維構造體典型而言為不織布或延伸多孔質膜。

【0115】於纖維構造體為織布或不織布之情形時，作為纖維構造體中所含之纖維，例如可例舉：木材紙漿、棉、麻(例如馬尼拉麻)等天然纖維；聚酯纖維、嫻縈、維尼綸、乙酸酯纖維、聚乙烯醇(PVA)纖維、聚醯胺纖維、聚烯烴纖維、聚胺基甲酸酯纖維等化學纖維(合成纖維)。多孔性支持體5例如為由聚酯纖維構成之不織布。

【0116】於纖維構造體為延伸多孔質膜之情形時，纖維構造體較佳為包含氟樹脂。作為氟樹脂，可例舉：聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、全氟烷氧基氟樹脂(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)等，較佳為PTFE。

【0117】作為一例，PTFE延伸多孔質膜係使包含PTFE粒子之糊劑擠出物或澆鑄膜延伸而形成。PTFE延伸多孔質膜亦存在以下情況：具有由PTFE之微細之原纖維構成，且與原纖維相比處於PTFE凝聚之狀態之節點。

【0118】本實施方式中，分離功能層1例如與纖維構造體(詳細而言，為不織布或延伸多孔質膜)直接相接。根據本發明之另一態樣，提供一種滲透氣化膜10，其具備：

分離功能層1、及

與分離功能層1直接相接且支持分離功能層1之多孔性支持體5，且多孔性支持體5為纖維構造體。

【0119】再者，於分離功能層1包含(甲基)丙烯酸系樹脂，且與作為纖維構造體之多孔性支持體5直接相接之情形時，存在以下情況：於具備滲透氣化膜10之膜分離裝置之運轉時，分離功能層1之一部分進入至多孔性支持體5之開口部H1，透過滲透氣化膜10之透過流體之流束降低。其中，根據本發明者等人之研究，即便於分離功能層1包含(甲基)丙烯酸系樹脂之情形時，若使用延伸多孔質膜作為多孔性支持體5，則亦存在分離功能層1難以進入至開口部H1，透過流體之流束之降低得到充分抑制之傾向。

【0120】多孔性支持體5(本體部)例如具有1 μm ~ 50 μm 之平均孔徑。多孔性支持體5之厚度並無特別限定，例如為10 μm 以上，亦可為50 μm 以上、進而100 μm 以上。多孔性支持體5之厚度例如為300 μm 以下，亦可為200 μm 以下。

【0121】本實施方式中，多孔性支持體5由於表面A1之開口部H1之平均直徑L1較大，故而存在單獨體之透氣性較高之傾向。作為一例，多孔性支持體5之厚度方向之透氣度係藉由依據JIS L1096：2010中規定之透氣性測定B法(哥雷式方法)所求出之空氣透過度(哥雷式透氣度)表示，例如為50 s/100 mL以下，亦可為30 s/100 mL以下、10 s/100 mL以下、進而5 s/100 mL以下。多孔性支持體5之哥雷式透氣度之下限值並無特別限定，例如為0.1 s/100 mL。

【0122】多孔性支持體5之表面A1亦可藉由分子接合劑進行處理。分子接合劑包含分子接合化合物(以下，稱為「化合物C1」)、及視需要之有機溶劑或水等溶劑。化合物C1具有能夠與多孔性支持體5之表面A1進行反應之反應性基F1、及能夠與分離功能層1中所含之樹脂(尤其是聚矽氧樹

脂)進行反應之反應性基F2。反應性基F2不僅能夠與聚矽氧樹脂進行反應，亦能夠與多孔性支持體5之表面A1進行反應。

【0123】 反應性基F1例如為選自由胺基、疊氮基、巰基、異氰酸基、脲基及環氧基所組成之群中之至少1種，典型而言，為疊氮基。反應性基F2例如為選自由矽烷醇基、及藉由水解反應生成矽烷醇基之基G所組成之群中之至少1種。基G之具體例為烷氧基矽烷基。

【0124】 化合物C1例如由下述式(1)表示。



【0125】 式(1)中， R^A 表示反應性基F1或具有1個以上之反應性基F1之1價之取代基， R^B 表示反應性基F2，Z表示2價之有機基。

【0126】 式(1)中，作為Z，可例舉：可具有取代基之碳數1~20之伸烷基、可具有取代基之碳數2~20之伸烯基、可具有取代基之碳數2~20之伸炔基、可具有取代基之碳數6~20之伸芳基等。

【0127】 作為碳數1~20之伸烷基，可例舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等，較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基，更佳為伸丙基。作為碳數2~20之伸烯基，可例舉：伸乙烯基、伸丙烯基、伸丁烯基、伸戊烯基等。作為碳數2~20之伸炔基，可例舉伸乙炔基、伸丙炔基等。作為碳數6~20之伸芳基，可例舉：鄰伸苯基、間伸苯基、對伸苯基、2,6-伸萘基、1,5-伸萘基等。

【0128】 作為上述之伸烷基、伸烯基、及伸炔基可具有之取代基，例如可例舉：氟原子、氯原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基等烷氧基；甲硫基、乙硫基等烷硫基；甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基。

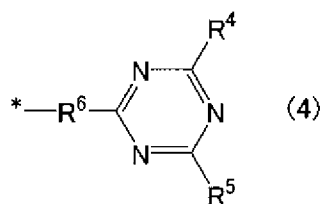
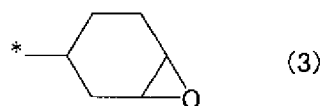
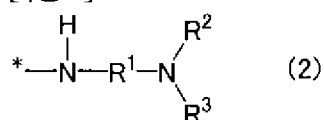
【0129】 作為上述之伸芳基可具有之取代基，例如可例舉：氰基；

硝基；氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子；甲基、乙基等烷基；甲氧基、乙氧基等烷氧基；甲硫基、乙硫基等烷硫基。

【0130】 上述之取代基只要鍵結於伸烷基、伸烯基、伸炔基及伸芳基等基中之任意之位置即可，亦可於同一元素或互不相同之元素上鍵結複數個取代基。

【0131】 作為 R^A ，例如可例舉下述式(2)~(4)所表示之基。

[化1]



【0132】 式(2)~(4)中，*表示與式(1)中之Z之鍵結鍵。 R^1 表示碳數1~10之2價之烴基。 R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子、或碳數1~20之烴基。 R^4 及 R^5 分別獨立地表示反應性基F1或上述式(2)所表示之基。再者，於 R^4 及 R^5 為式(2)所表示之基之情形時，式(2)中，*表示與式(4)中之構成三吡啶環之碳原子之鍵結鍵。 R^6 表示單鍵、或 $-\text{N}(\text{R}^7)-$ 所表示之2價之基。 R^7 表示氫原子、或碳數1~20之烴基。

【0133】 式(2)中，作為 R^1 ，較佳為碳數2~6之2價之烴基。作為 R^1 ，例如可例舉碳數1~10之伸烷基、或伸芳基，具體而言，可例舉：伸乙基、三亞甲基等伸烷基；鄰伸苯基、間伸苯基、對伸苯基等伸芳基。

【0134】 式(2)中， R^2 及 R^3 分別獨立地較佳為氫原子、或碳數1~10

之烴基。作為 R^2 及 R^3 ，例如可例舉碳數1~20之烷基、炔基、或芳基，具體而言，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等烷基；乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、異丙烯基、3-丁烯基、4-戊烯基、5-己烯基等烯基；乙炔基、炔丙基、丁炔基等炔基；苯基、1-萘基、2-萘基等芳基。

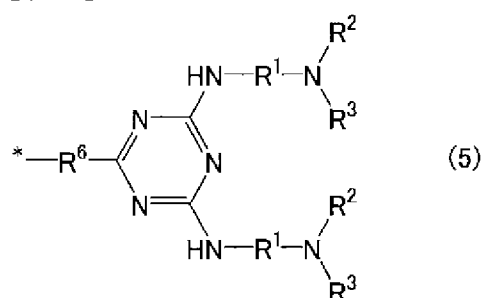
【0135】 式(4)中， R^4 及 R^5 較佳為相互相同之反應性基F1。

【0136】 式(4)中， R^6 表示單鍵、或 $-N(R^7)-$ 所表示之2價之基。作為 R^7 之烴基，可例舉與作為上述 R^2 及 R^3 之烴基而上述者同樣者。 R^6 較佳為表示 $-NH-$ 。

【0137】 R^A 較佳為上述式(2)~(4)所表示之基中之式(4)所表示之基，更佳為式(4)所表示之基且 R^4 或 R^5 為疊氮基、或上述式(2)所表示之基。

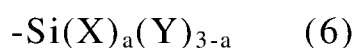
【0138】 作為 R^A ，例如可例舉下述式(5)所表示之基。

[化2]



【0139】 式(5)中， $*$ 表示與式(1)中之 Z 之鍵結鍵。 $R^1 \sim R^3$ 及 R^6 分別與關於式(2)及(4)而上述者相同。 $R^1 \sim R^3$ 分別可相同，亦可不同。

【0140】 式(1)中， R^B 亦可為下述式(6)所表示之基。



【0141】 式(6)中， X 表示烴基、或碳數1~10之烷氧基， Y 表示碳數

1~20之烴基。a表示1~3之整數。

【0142】 式(6)中，作為X，例如可例舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基等，較佳為乙氧基。作為Y，可例舉作為式(2)之 R^2 及 R^3 之烴基而上述者。

【0143】 R^B 較佳為X表示烴基、或碳數1~10之烷氧基且a為3者，更佳為X表示烴基、或乙氧基且a為3者。

【0144】 作為 R^A 為胺基之化合物C1，可例舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-胺基丙基二乙氧基甲基矽烷、[3-(N,N-二甲基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(苯基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、氯化三甲基[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]鉍、氯化三甲基[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]鉍等。

【0145】 作為 R^A 為疊氮基之化合物C1，可例舉：(11-疊氮基十一烷基)三甲氧基矽烷、(11-疊氮基十一烷基)三乙氧基矽烷等。

【0146】 作為 R^A 為巰基之化合物C1，可例舉：3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷等。

【0147】 作為 R^A 為異氰酸基之化合物C1，可例舉異氰酸3-(三甲氧基矽烷基)丙酯、異氰酸3-(三乙氧基矽烷基)丙酯等。

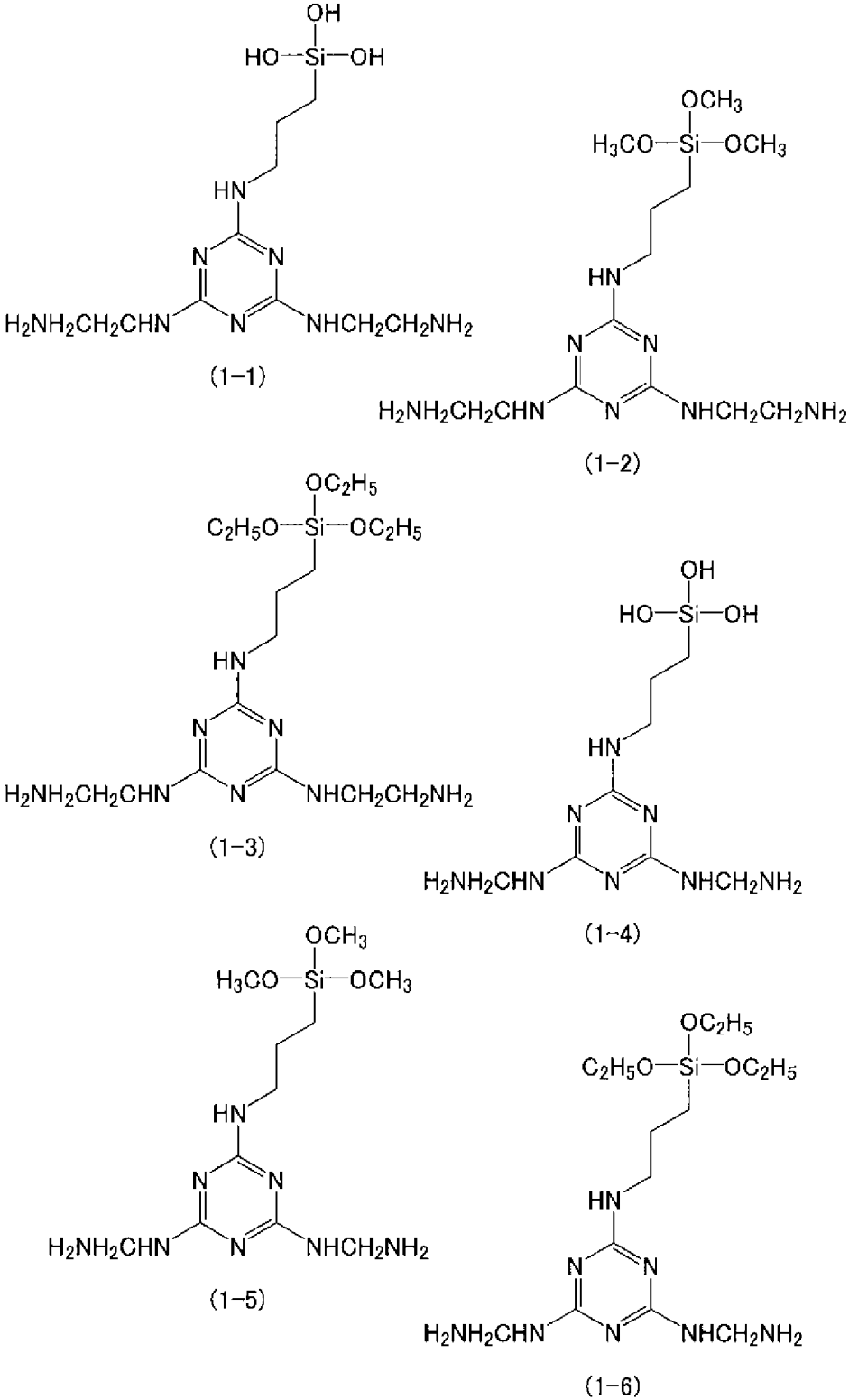
【0148】 作為 R^A 為脲基之化合物C1，可例舉3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷等。

【0149】 作為 R^A 為環氧基之化合物C1，可例舉：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷等。

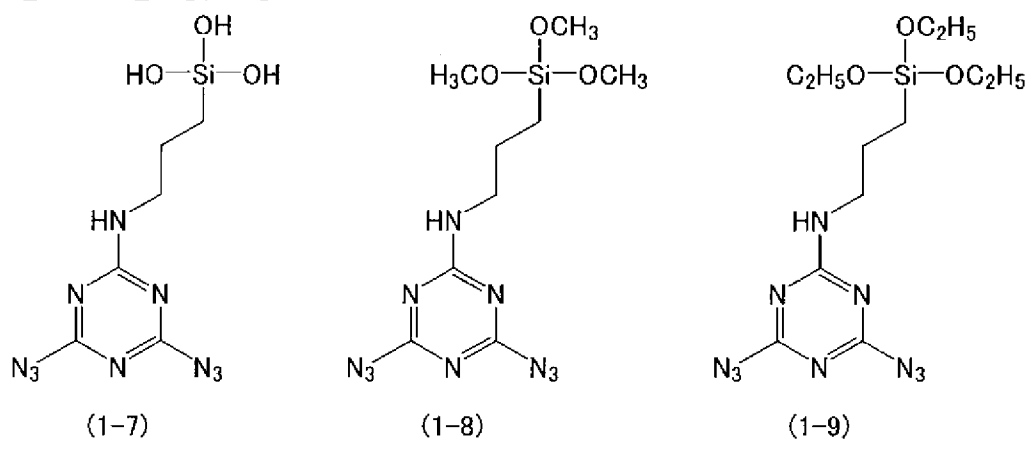
【0150】 作為 R^A 為具有1個以上之反應性基F1之1價之取代基之化合物C1，例如可例舉：3-(2-胺基乙基胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙

基胺基)丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基胺基)丙基二甲氧基甲基矽烷、
2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、下述式(1-1)~(1-9)所表示之化合物等。

[化3]



【0151】 [化4]



【0152】 (1-1)：N,N'-雙(2-胺基乙基)-6-(3-三羥基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡-2,4-二胺

(1-2)：N,N'-雙(2-胺基乙基)-6-(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡-2,4-二胺

(1-3)：N,N'-雙(2-胺基乙基)-6-(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡-2,4-二胺

(1-4)：N,N'-雙(2-胺基甲基)-6-(3-三羥基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡-2,4-二胺

(1-5)：N,N'-雙(2-胺基甲基)-6-(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡-2,4-二胺

(1-6)：N,N'-雙(2-胺基甲基)-6-(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡-2,4-二胺

(1-7)：6-(3-三羥基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡-2,4-二疊氮

(1-8)：6-(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡-2,4-二疊氮

(1-9)：6-(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡-2,4-二疊氮

【0153】 化合物C1較佳為上述之式(1-1)～(1-9)所表示之化合物，更佳為式(1-1)所表示之化合物或式(1-9)所表示之化合物。

【0154】 (滲透氣化膜之製造方法)

滲透氣化膜10例如可藉由如下方法製作。首先，如圖1B所示，於剝離襯墊12上製作分離功能層1。分離功能層1可藉由將包含分離功能層1之材料之塗佈液塗佈於剝離襯墊12上，且使所得之塗佈膜硬化而製作。塗佈液例如為聚矽氧樹脂組合物或(甲基)丙烯酸系樹脂組合物。塗佈膜之硬化可於常溫或加熱環境下進行。塗佈膜之硬化亦可藉由UV等活性能量線之照射而進行。再者，塗佈膜之硬化亦可於將塗佈膜夾於2個剝離襯墊12間之狀態下進行。

【0155】 於藉由加熱使塗佈膜硬化之情形時，塗佈膜之加熱條件並無特別限定。例如，塗佈膜之加熱溫度可為80℃以上，亦可為90℃以上、100℃以上、進而120℃以上。塗佈膜之加熱溫度越高，則樹脂組合物中之成分之硬化反應越充分地進行。塗佈膜之加熱溫度之上限值並無特別限定，例如為200℃。塗佈膜之加熱時間可根據所使用之樹脂組合物之組成而適當調整。

【0156】 關於分離功能層1之表面1a，亦可進行表面改質處理。作為表面改質處理，可例舉：電暈處理、電漿處理、準分子處理、火焰處理等，較佳為電暈處理。表面改質處理例如藉由對分離功能層1之表面1a照射活性能量線而進行。活性能量線之具體例為電子束、離子束、電漿線、紫外線等。

【0157】 作為剝離襯墊12，例如可例舉：包含樹脂之膜；紙；包含鋁或不鏽鋼等金屬材料之片材等。包含金屬材料之片材存在耐熱性較高之傾向。就表面平滑性優異之方面而言，剝離襯墊12較佳為包含樹脂之膜。剝離襯墊12中，作為樹脂中所含之聚合物，可例舉：聚乙烯、聚丙烯、聚

丁烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯等聚烯烴；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯；聚氯乙烯、氯乙烯共聚物；聚胺基甲酸酯；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等，較佳為聚酯、尤其是聚對苯二甲酸乙二酯。

【0158】亦可對剝離襯墊12之表面實施剝離處理。剝離處理例如可藉由對剝離襯墊12之表面賦予剝離處理劑而進行。作為剝離處理劑，可例舉：聚矽氧系剝離處理劑、長鏈烷基系剝離處理劑、氟剝離處理劑、硫化鋁系剝離處理劑等。剝離處理劑可單獨使用或組合2種以上使用。剝離襯墊12較佳為實施有剝離處理之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)製之膜。

【0159】剝離襯墊12之厚度並無特別限定，例如為5～100 μm ，較佳為10～50 μm 。

【0160】繼而，製備包含上述之化合物C1之分子接合劑(塗佈液)。於多孔性支持體5之表面A1上塗佈分子接合劑。藉此，使化合物C1之反應性基F1或反應性基F2與多孔性支持體5之表面A1(詳細而言，為存在於表面A1之羥基)進行反應。藉由使化合物C1與表面A1進行反應，化合物C1與表面A1進行鍵結。於該狀態下，於表面A1存在反應性基F2。即，藉由利用分子接合劑進行處理，可向多孔性支持體5之表面A1導入反應性基F2。

【0161】繼而，以塗佈有分子接合劑之多孔性支持體5之表面A1與分離功能層1相接之方式，將多孔性支持體5配置於分離功能層1上(圖1C)並進行加熱乾燥。藉此，進行存在於表面A1之反應性基F2與分離功能層1中所含之樹脂(尤其是聚矽氧樹脂)之反應。

【0162】分子接合劑之乾燥溫度例如為40～150℃，亦可為60℃以

上、進而70℃以上。分子接合劑之乾燥溫度可為150℃以下，亦可為90℃以下。

【0163】再者，分子接合劑之加熱乾燥亦可於在多孔性支持體5之表面A1上塗佈分子接合劑之階段進行。於該情形時，塗佈分子接合劑並進行乾燥之步驟可反覆進行複數次。藉此，可提高表面A1之反應性基F2之密度。於反覆進行複數次上述之步驟之情形時，亦可針對各步驟使用不同種類之分子接合劑。

【0164】又，作為其他例，於反應性基F1為疊氮基之情形時，藉由對表面A1照射紫外線，存在容易進行反應性基F1與多孔性支持體5之表面A1之反應之傾向。

【0165】使反應性基F2與樹脂進行反應後去除剝離襯墊12，藉此獲得滲透氣化膜10。

【0166】再者，根據分離功能層1之組成，存在即便不利用分子接合劑對多孔性支持體5之表面A1進行處理，分離功能層1與多孔性支持體5之密接力亦充分大之情況。例如，於分離功能層1包含(甲基)丙烯酸系樹脂之情形時，即便不使用分子接合劑，亦存在容易將分離功能層1與多孔性支持體5之剝離強度調整為0.15 N/20 mm以上之傾向。

【0167】(滲透氣化膜之用途)

本實施方式之滲透氣化膜10例如適於自包含揮發性有機化合物C之水溶液S分離有機化合物C之用途。有機化合物C只要具有揮發性，則並無特別限定。本說明書中，所謂「具有揮發性有機化合物」，意指例如大氣壓下(101.325 kPa)之沸點為20℃～260℃之有機化合物。再者，例如於水溶液中之濃度較高之情形時，有機化合物C產生包含水作為主成分之水相、

及有機化合物C之含有率高於該水相之有機相。其中，有機化合物C亦可不產生水相與有機相。

【0168】 有機化合物C之碳數並無特別限定，例如為10以下，亦可為8以下、6以下、進而4以下。有機化合物C之碳數之下限值可為1，亦可為2。有機化合物C例如具有羥基、羰基、醚基、酯基等包含氧原子之官能基。有機化合物C中，包含氧原子之官能基之個數典型而言為1。

【0169】 作為有機化合物C，例如可例舉醇、酮、酯等，典型而言，為醇。醇可為僅由烷基及羥基構成之烷基醇，亦可為包含芳基及羥基之芳基醇。烷基醇可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。作為烷基醇，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、正戊醇等。作為芳基醇，例如可例舉苯酚等。

【0170】 酮可為僅由烷基及羰基構成之二烷基酮。作為二烷基酮，可例舉甲基乙基酮(MEK)、丙酮等。

【0171】 酯可為僅由烷基及酯基構成之脂肪酸烷基酯。作為脂肪酸烷基酯，可例舉乙酸乙酯等。

【0172】 再者，有機化合物C不限定於上述者。有機化合物C亦可為苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴。

【0173】 水溶液S可包含1種有機化合物C，亦可包含2種以上之有機化合物C。水溶液S中之有機化合物C之含有率例如為0.5 wt%以上，亦可為1 wt%以上、2 wt%以上、進而5 wt%以上。有機化合物C之含有率之上限值並無特別限定，例如為50 wt%。

【0174】 有機化合物C可為微生物使碳源醱酵而生成之醱酵物，亦可為微生物所生成之醇(生物醇)。即，水溶液S可為包含作為醱酵物之有

機化合物C之醱酵液。其中，水溶液S不限定於醱酵液，亦可為自化學工廠等排出之廢液或廢水。

【0175】 水溶液S亦可除了水及有機化合物C以外，進而包含生成醱酵物之微生物、碳源、氮源、無機離子等其他成分。生成醱酵物之微生物典型而言為菌。作為碳源，可例舉澱粉等多糖類、或葡萄糖等單糖類。

【0176】 (滲透氣化膜之特性)

滲透氣化膜10中，有機化合物C相對於水之分離係數並無特別限定。作為一例，滲透氣化膜10之正丁醇(BuOH)相對於水之分離係數 α 例如為10以上，亦可為15以上、20以上、25以上、30以上、進而40以上。分離係數 α 之上限值例如為100。

【0177】 分離係數 α 可藉由如下方法測定。於使包含BuOH及水之混合液體與滲透氣化膜10之一面(例如滲透氣化膜10之分離功能層側之主面10a)接觸之狀態下，對與滲透氣化膜10之另一面(例如滲透氣化膜10之多孔性支持體側之主面10b)鄰接之空間進行減壓。藉此，獲得透過滲透氣化膜10之透過流體。測定透過流體中之水之重量比率及BuOH之重量比率。上述之操作中，混合液體中之BuOH之含有率為1.0 wt%。與滲透氣化膜10接觸之混合液體之溫度為30℃。與滲透氣化膜10之另一面鄰接之空間被減壓至15 hPa。分離係數 α 可根據以下之式算出。其中，下述式中， X_A 及 X_B 分別為混合液體中之BuOH之重量比率及水之重量比率。 Y_A 及 Y_B 分別為透過滲透氣化膜10之透過流體中之BuOH之重量比率及水之重量比率。

$$\text{分離係數}\alpha = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$$

【0178】 上述之分離係數 α 之測定條件中，透過滲透氣化膜10之

BuOH 之流束並無特別限定，例如為 $0.01(\text{g}/\text{min}/\text{m}^2) \sim 10.0(\text{g}/\text{min}/\text{m}^2)$ (即， $0.0006(\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}) \sim 0.6(\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr})$)。

【0179】 先前，滲透氣化膜係藉由在多孔性支持體上塗佈包含分離功能層之材料之塗佈液並對所得之塗佈膜進行乾燥而製作。此時，為了防止塗佈液滲入至多孔性支持體之內部，和分離功能層相對向之多孔性支持體之表面所存在之開口部之平均直徑存在被調整為較低值之傾向。作為一例，使用於纖維構造體等本體部上配置有開口部之平均直徑小於本體部之微多孔層之積層體作為多孔性支持體，製作滲透氣化膜(例如專利文獻1)。

【0180】 另一方面，本實施方式之滲透氣化膜10中，多孔性支持體5之表面A1之開口部H1之平均直徑L1被調整為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上。滲透氣化膜10因開口部H1之平均直徑L1較大而存在分離性能(尤其是透過滲透氣化膜之透過流體之流束)良好之傾向。

【0181】 <膜分離裝置之實施方式>

如圖2所示，本實施方式之膜分離裝置20具備滲透氣化膜10及槽22。槽22具有第1室23及第2室24。第1室23係作為將供給流體(詳細而言，為上述之水溶液S)進行供給之供給空間而發揮功能。第2室24係作為將透過流體S1進行供給之透過空間而發揮功能。透過流體S1可藉由使水溶液S透過滲透氣化膜10而獲得。

【0182】 滲透氣化膜10配置於槽22之內部。於槽22之內部，滲透氣化膜10將第1室23與第2室24隔開。滲透氣化膜10自槽22之一對壁面之一者向另一者延伸。

【0183】 第1室23具有入口23a及出口23b。第2室24具有出口24a。

入口23a係用以向供給空間(第1室23)供給水溶液S之開口。出口24a係用以自透過空間(第2室24)排出透過流體S1之開口。出口23b係用以自供給空間(第1室23)排出未透過滲透氣化膜10之水溶液S(非透過流體S2)之開口。入口23a、出口23b及出口24a之各者例如形成於槽22之壁面。

【0184】 膜分離裝置20適於流通式(連續式)之膜分離方法。其中，膜分離裝置20亦可用於批次式之膜分離方法。

【0185】 (膜分離裝置之運轉方法)

膜分離裝置20之運轉方法例如以如下方式實施。首先，通過入口23a，將水溶液S供給至膜分離裝置20之第1室23。藉此，可使水溶液S與滲透氣化膜10之一面(例如主面10a)接觸。

【0186】 繼而，於使水溶液S與滲透氣化膜10之一面接觸之狀態下，對鄰接於滲透氣化膜10之另一面(例如主面10b)之空間進行減壓。詳細而言，通過出口24a，對第2室24內進行減壓。第2室24內之減壓例如可藉由真空泵等減壓裝置進行。第2室24之壓力例如為50 kPa以下，亦可為20 kPa以下、10 kPa以下、5 kPa以下、3 kPa以下、進而2 kPa以下。再者，本說明書中，只要未特別言及，則「壓力」意指絕對壓力。

【0187】 藉由對第2室24內進行減壓，可於滲透氣化膜10之另一面側獲得有機化合物C之含有率較高之透過流體S1。換言之，將透過流體S1供給至第2室24。於第2室24內，透過流體S1典型而言為氣體。透過流體S1通過出口24a向膜分離裝置20之外部排出。

【0188】 另一方面，水溶液S中之有機化合物C之含有率自第1室23之入口23a向出口23b緩緩降低。於第1室23中處理過之水溶液S(非透過流體S2)通過出口23b向膜分離裝置20之外部排出。非透過流體S2典型而言

為液體。

【0189】 如上所述，滲透氣化膜10可使水溶液S中所含之有機化合物C優先地透過。因此，與供給至膜分離裝置20之水溶液S相比，藉由膜分離裝置20之運轉所得之透過流體S1中之有機化合物C之含有率較高。

【0190】 <膜分離裝置之變化例>

膜分離裝置20亦可為螺旋型之膜元件、中空纖維膜元件、積層複數個滲透氣化膜而成之碟管型之膜元件、板框型之膜元件等。圖3表示螺旋型之膜元件。圖3之膜分離裝置25具備中心管26及積層體27。積層體27包含滲透氣化膜10。

【0191】 中心管26具有圓筒形狀。於中心管26之表面形成有用以使透過流體S1向中心管26之內部流入之複數個孔或狹縫。作為中心管26之材料，例如可例舉：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂(ABS樹脂)、聚苯醚樹脂(PPE樹脂)、聚砜樹脂(PSF樹脂)等樹脂；不鏽鋼、鈦等金屬。中心管26之內徑例如處於20～100 mm之範圍。

【0192】 積層體27除了滲透氣化膜10以外，進而包含供給側流路材28及透過側流路材29。積層體27捲繞於中心管26之周圍。膜分離裝置25亦可進而具備外裝材(未圖示)。

【0193】 作為供給側流路材28及透過側流路材29，例如可使用包含聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚苯硫醚(PPS)或乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)之樹脂製之網狀物、梭織物或針織物。

【0194】 膜分離裝置25例如可利用如下方法運轉。首先，向所捲繞之積層體27之一端供給水溶液S。對中心管26之內部之空間進行減壓。藉此，使透過積層體27之滲透氣化膜10之透過流體S1向中心管26之內部移

動。透過流體S1通過中心管26向外部排出。經膜分離裝置25處理過之水溶液S(非透過流體S2)自所捲繞之積層體27之另一端向外部排出。

【0195】 <膜分離系統之實施方式>

如圖4所示，本實施方式之膜分離系統100具備上述之膜分離裝置20。再者，膜分離系統100亦可具備圖3中說明之膜分離裝置25代替膜分離裝置20。

【0196】 膜分離系統100除了膜分離裝置20以外，進而具備槽30。槽30儲藏應供給至膜分離裝置20之水溶液S。槽30亦可為用以藉由碳源之微生物醱酵生成有機化合物C之醱酵槽。

【0197】 膜分離系統100進而具備水溶液供給路徑70、非透過流體排出路徑71、及透過流體排出路徑72。水溶液供給路徑70係運轉時用以自槽30向膜分離裝置20供給水溶液S之路徑，連接於槽30之出口31、及膜分離裝置20之入口23a。水溶液供給路徑70中，例如配置有控制水溶液S之流量之泵50。

【0198】 非透過流體排出路徑71係運轉時用以自膜分離裝置20排出非透過流體S2之路徑，連接於膜分離裝置20之出口23b。非透過流體排出路徑71中，例如配置有控制非透過流體S2之流量之泵51。再者，非透過流體排出路徑71中亦可不配置泵51。亦可以非透過流體排出路徑71連接於槽30之入口32，運轉時將非透過流體S2送至槽30之方式構成。即，亦可為運轉時將非透過流體S2於槽30中混合於水溶液S中而循環水溶液供給路徑70及非透過流體排出路徑71之構成。於將非透過流體S2送至槽30之情形時，於槽30內混合水溶液S及非透過流體S2，水溶液S中之有機化合物C之含有率降低。於槽30為醱酵槽之情形時，藉由使水溶液S中之有機

化合物C之含有率降低，可抑制微生物醱酵停止，藉此可連續地進行醱酵物之製造。

【0199】 透過流體排出路徑72係運轉時用以自膜分離裝置20排出透過流體S1之路徑，連接於膜分離裝置20之出口24a。透過流體排出路徑72中，例如配置有減壓裝置52。減壓裝置52可對膜分離裝置20之透過空間內進行減壓。減壓裝置52較佳為真空泵等真空裝置。真空泵典型而言為氣體輸送式之真空泵，可例舉往復運動式之真空泵或旋轉式之真空泵等。作為往復運動式之真空泵，可例舉隔膜型或搖動活塞型之真空泵。作為旋轉式之真空泵，可例舉：液封泵；油旋轉泵(旋轉泵)；機械增壓泵；羅茨型、爪型、螺桿型、渦輪型、渦旋型等各種乾泵等。作為減壓裝置52之泵亦可具備用以改變轉速等之可變速機構。可變速機構之例為驅動泵之馬達之變流器(inverter)。藉由以可變速機構控制泵之轉速等，可適當地調整膜分離裝置20之透過空間之壓力。

【0200】 透過流體排出路徑72中亦可進而配置用以冷卻透過流體S1之熱交換器。根據熱交換器，可使氣體之透過流體S1凝結。熱交換器例如為於防凍液等冷卻介質與氣體之透過流體S1之間產生熱交換之氣-液熱交換器。熱交換器可位於膜分離裝置20與減壓裝置52之間(較減壓裝置52更上游側)，亦可位於減壓裝置52與下述之回收部40之間(較減壓裝置52更下游側)。

【0201】 膜分離系統100進而具備回收部40。回收部40可回收自膜分離裝置20輸送之透過流體S1，例如儲藏透過流體S1。回收部40例如為儲藏透過流體S1之槽。於回收部40之入口41連接有透過流體排出路徑72。

【0202】 膜分離系統100亦可進而具備控制膜分離系統100之各構件之控制器60。控制器60例如為包含A/D轉換電路、輸入輸出電路、運算電路、記憶裝置等之DSP(Digital Signal Processor，數位信號處理器)。控制器60中儲存有用以適當地運轉膜分離系統100之程式。

【0203】 膜分離系統100之各路徑只要未特別言及，則例如由金屬製或樹脂製之配管構成。

[實施例]

【0204】 以下，藉由實施例及比較例進一步詳細地說明本發明，但本發明並不限定於此。

【0205】 (例1)

首先，向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T，甲苯溶液，固形物成分30 wt%)100 g中添加作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)54 g、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)1 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)。繼而，藉由將塗佈液塗佈於剝離襯墊(三菱化學公司製造，DIAFOIL MRE38)上而獲得塗佈膜(厚度500 μm)。繼而，將塗佈膜於90℃下加熱20分鐘使其硬化，藉此製作厚度50 μm 之分離功能層。對所製作之分離功能層之表面進行電暈處理。電暈處理係於輸出0.16 kW、台移動速度3 m/min、放電量200 W·min/m²之條件下實施。

【0206】 繼而，準備PET不織布作為多孔性支持體。於多孔性支持體之表面塗佈以0.5 wt%之含有率包含分子接合化合物(Sulfur Chemical Laboratory製造，N,N'-雙(2-胺基乙基)-6-(3-三羥基矽烷基丙基)胺基-1,3,5-三吡啶-2,4-二胺)之水溶液，以經該水溶液處理過之表面與分離功能層

相接之方式將多孔性支持體配置於分離功能層上，於90℃下加熱10分鐘。藉此，經由分子接合化合物，使多孔性支持體之表面與分離功能層中所含之聚矽氧樹脂進行鍵結。藉由去除剝離襯墊，獲得例1之滲透氣化膜。

【0207】 (例2)

首先，準備聚矽製之微多孔層與PET製之不織布之積層體作為多孔性支持體。繼而，向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KE-1935A)50 g中添加聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KE-1935B)50 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)。該塗佈液為不含溶劑之無溶劑型。繼而，藉由將塗佈液塗佈於多孔性支持體之微多孔層上而獲得塗佈膜(厚度70 μm)。

【0208】 繼而，將塗佈膜於150℃下加熱10分鐘使其硬化，藉此製作厚度50 μm 之分離功能層。藉此，獲得例2之滲透氣化膜。

【0209】 (例3)

首先，準備日東電工公司製造之RS-50(PVDF微多孔層與PET不織布之積層體)作為多孔性支持體。繼而，向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T，甲苯溶液，固形物成分30 wt%)100 g中添加作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)54 g、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)1 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)。藉由將該塗佈液塗佈於多孔性支持體之微多孔層上而獲得塗佈膜(厚度500 μm)。

【0210】 繼而，將塗佈膜於90℃下加熱20分鐘使其硬化，藉此製作厚度50 μm 之分離功能層。藉此，獲得例3之滲透氣化膜。

【0211】 (例4)

首先，向丙烯酸2-乙基己酯(2EHA，東亞合成公司製造)18.2 g中添加矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL RX200)1.8 g，利用Thinky公司製造之脫泡練太郎進行攪拌(2000 rpm，3分鐘)、及脫泡(2200 rpm，1分鐘)。繼而，添加1,6-己二醇二丙烯酸酯(大阪有機化學工業製造)0.017 g作為交聯劑，進行攪拌(2000 rpm，1分鐘)、及脫泡(2200 rpm，1分鐘)。進而，添加1-羥基環己基-苯基酮(Omnirad184，IGM Resins B. V. 公司製造)0.017 g作為光聚合起始劑，進行攪拌(2000 rpm，3分鐘)、及脫泡(2200 rpm，1分鐘)，藉此製作塗佈液(丙烯酸系樹脂組合物)。

【0212】 繼而，於2個剝離襯墊(三菱化學公司製造，DIAFOIL MRE38、MRF38)之間塗佈塗佈液，製作夾於2個剝離襯墊間之塗佈膜。塗佈液之塗佈係藉由敷料器塗覆，以塗佈膜之厚度成為20 μm 程度之方式進行。繼而，自一剝離襯墊(MRF38)側照射UV，使塗佈膜硬化，藉此製作分離功能層。UV之照射係使用黑光燈，於照度2.5 mW/cm^2 、放電量2400 mJ/cm^2 、照射時間16分鐘之條件下進行。黑光燈與塗佈膜之表面之距離調整為30 mm。

【0213】 製作分離功能層後，剝離一剝離襯墊(MRE38)，使分離功能層之表面露出。將分離功能層之露出面重疊於多孔性支持體，使2 kg之輥往返1次，使該等壓接在一起。作為多孔性支持體，使用PTFE延伸多孔質膜(日東電工公司製造，NTF1122)。繼而，藉由去除另一剝離襯墊(MRF38)，獲得例4之滲透氣化膜。

【0214】 (例5)

使用日東電工公司製造之RS-50(PVDF微多孔層與PET不織布之積層體)作為多孔性支持體，將PVDF微多孔層側之多孔性支持體之表面與分離功能層重疊，除此以外，藉由與例4相同之方法獲得例5之滲透氣化膜。

【0215】 [哥雷式透氣度]

關於滲透氣化膜之製作中使用之多孔性支持體，藉由依據JIS L1096：2010中規定之透氣性測定B法(哥雷式方法)之方法測定哥雷式透氣度。

【0216】 [開口率]

關於滲透氣化膜之製作中使用之多孔性支持體，藉由上述之方法測定與分離功能層對向之表面A1之開口率R1、及和表面A1對向之表面A2之開口率R2。

【0217】 [平均直徑]

關於滲透氣化膜之製作中使用之多孔性支持體，藉由上述之方法特定出與分離功能層對向之表面A1之開口部之平均直徑L1、及和表面A1對向之表面A2之開口部之平均直徑L2。

【0218】 [剝離強度]

對所製作之滲透氣化膜進行上述之試驗，測定剝離強度。作為拉伸試驗機，使用島津製作所製造之Autograph AGS-50NX。再者，關於例1，分離功能層被充分地固定於多孔性支持體，用手無法將分離功能層自多孔性支持體剝離，若欲強行剝離，則分離功能層發生破斷。因此，關於例1，藉由上述之方法測定分離功能層之破斷強度。如上所述，剝離強度可視為破斷強度以上之值。

【0219】 例4及5之滲透氣化膜中，分離功能層柔軟，難以直接以夾

頭固持。因此，關於該等，利用評價用片材(PET膜)，藉由上述之方法測定剝離強度。

【0220】 [PV性能]

關於所製作之滲透氣化膜，藉由以下之方法，測定正丁醇(BuOH)相對於水之分離係數 α 。首先，將滲透氣化膜切成直徑74 mm之尺寸，製作平膜狀之試片。將該試片設置於批次式之膜分離裝置(單元)。向該單元之供給空間供給包含正丁醇(BuOH)及水之混合液體。混合液體中之BuOH之含有率為1.0 wt%。

【0221】 繼而，將單元浸漬於水浴中，將混合液體之溫度調節至30℃。繼而，使用配置於單元內之攪拌器，一面攪拌混合液體，一面將透過空間內之壓力減壓至15 hPa。藉此，使混合液體透過滲透氣化膜，獲得氣體之透過流體。藉由利用液體氮之冷凍阱將氣體之透過流體冷卻，使透過流體凝結。使用氣相層析法，分析液體之透過流體之組成，基於所得之結果，算出分離係數 α 、及透過滲透氣化膜之BuOH之流束(kg/m²/hr)。

【0222】 [表1]

	分離功能層		多孔性支持體						剝離強度 [N/20 mm]	PV性能	
	聚矽氧樹脂組合物	硬化反應	基材	哥雷式透氣 度[s/100 mL]	開口率[%]		開口部之平均直徑 [μm]			分離係數α	BuOH流束 [kg/m²/hr]
					表面A1	表面A2	表面A1	表面A2			
例1	KS847T	加成型	PET不織布	2	6	11	15.6	17.2	1(*1)	23.2	0.0084
例2	KE1935	加成型	聚砒微多孔層 PET不織布	118	25	9	0.11	22.4	0.74	20.3	0.0049
例3	KS847T	加成型	PVDF微多孔層 PET不織布	334	7	8	0.07	17.4	0.1	20.2	0.0063

(*1)分離功能層之破斷強度

【0223】 [表2]

	分離功能層		多孔性支持體						剝離強度 [N/20 mm]	PV性能	
	丙烯酸系樹脂組合物	硬化反應	基材	哥雷式透氣 度[s/100 mL]	開口率[%]		開口部之平均直徑[μm]			分離係數α	BuOH流束 [kg/m ² /hr]
					表面A1	表面A2	表面A1	表面A2			
例4	丙烯酸系單體＋矽石填料(RX200)	UV硬化型	PTFE延伸多孔質膜	30	49.4	49.4	1.070	1.070	1.1	25.9	0.0055
例5	丙烯酸系單體＋矽石填料(RX200)	UV硬化型	PVDF微多孔層 PET不織布	334	7	8	0.070	17.4	11.3	18.6	0.0047

【0224】 表1及2中之簡稱如下所述。

KS847T：聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T)

KE1935：聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KE-1935)

RX200：矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL RX200，表面修飾基：三甲基矽烷基(TMS))

【0225】 由表1可知，例1中，和分離功能層相對向之多孔性支持體之表面A1之開口部之平均直徑L1為0.5 μm 以上。進而，分離功能層與多孔性支持體之剝離強度為0.15 N/20 mm以上。與例2及3相比，例1之滲透氣化膜之PV性能良好。

【0226】 進而，由表2可知，例4中，和分離功能層相對向之多孔性支持體之表面A1之開口部之平均直徑L1為0.5 μm 以上。進而，分離功能層與多孔性支持體之剝離強度為0.15 N/20 mm以上。與例5相比，例4之滲透氣化膜之PV性能良好。

[產業上之可利用性]

【0227】 本實施方式之滲透氣化膜適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物。

【符號說明】

【0228】

1:分離功能層

1a:分離功能層之表面

5:多孔性支持體

10:滲透氣化膜

10a:滲透氣化膜之分離功能層側之主面

10b:滲透氣化膜之多孔性支持體側之主面

12:剝離襯墊

20, 25:膜分離裝置

22, 30:槽

23:第1室

23a, 32, 41:入口

23b, 24a, 31:出口

24:第2室

26:中心管

27:積層體

28:供給側流路材

29:透過側流路材

40:回收部

50, 51:泵

52:減壓裝置

60:控制器

70:水溶液供給路徑

71:非透過流體排出路徑

72:透過流體排出路徑

100:膜分離系統

S:水溶液

S1:透過流體

S2:非透過流體

A1, A2:開口部之表面

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種滲透氣化膜，其具備：

分離功能層、及

支持上述分離功能層之多孔性支持體，且

上述多孔性支持體具有和上述分離功能層相對向、並且包含複數個開口部H1之表面A1，

複數個上述開口部H1之平均直徑L1為0.5 μm 以上，

藉由下述試驗測得之剝離強度為0.15 N/20 mm以上，

試驗：將上述滲透氣化膜切成寬20 mm×長150 mm，製作試片，使用上述試片，以剝離角度180°、拉伸速度300 mm/min將上述分離功能層自上述多孔性支持體剝離。

【請求項2】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述多孔性支持體具有和上述表面A1相對向、並且包含複數個開口部H2之表面A2，

複數個上述開口部H2之平均直徑L2為0.5 μm 以上。

【請求項3】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述多孔性支持體為纖維構造體。

【請求項4】

一種滲透氣化膜，其具備：

分離功能層、及

與上述分離功能層直接相接且支持上述分離功能層之多孔性支持體，且

上述多孔性支持體為纖維構造體。

【請求項5】

如請求項3或4之滲透氣化膜，其中上述纖維構造體為不織布、或包含原纖維之延伸多孔質膜。

【請求項6】

如請求項1或4之滲透氣化膜，其中上述多孔性支持體之厚度方向之透氣度係藉由依據JIS L1096：2010中規定之透氣性測定B法(哥雷式方法)所求出之空氣透過度表示，為50 s/100 mL以下。

【請求項7】

如請求項1或4之滲透氣化膜，其中上述分離功能層包含聚矽氧樹脂。

【請求項8】

如請求項7之滲透氣化膜，其中上述多孔性支持體具有和上述分離功能層相對向且經分子接合劑處理之表面A1，

上述分子接合劑包含具有能夠與上述表面A1進行反應之反應性基F1、及能夠與上述分離功能層中所含之上述聚矽氧樹脂進行反應之反應性基F2之化合物。

【請求項9】

如請求項1或4之滲透氣化膜，其中上述分離功能層包含(甲基)丙烯酸系樹脂。

【請求項10】

如請求項1或4之滲透氣化膜，其中上述分離功能層包含填料。

【請求項11】

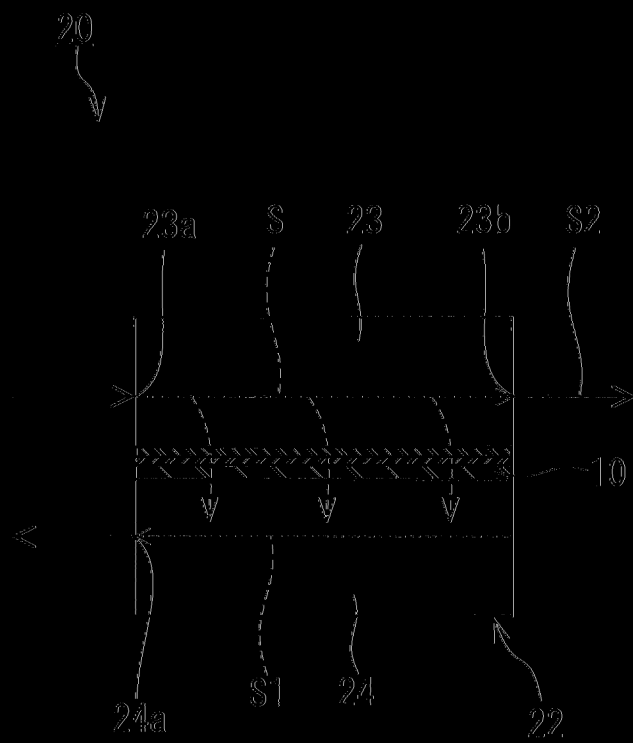
如請求項10之滲透氣化膜，其中上述填料包含選自由沸石及矽石所組成之群中之至少1種。

【請求項12】

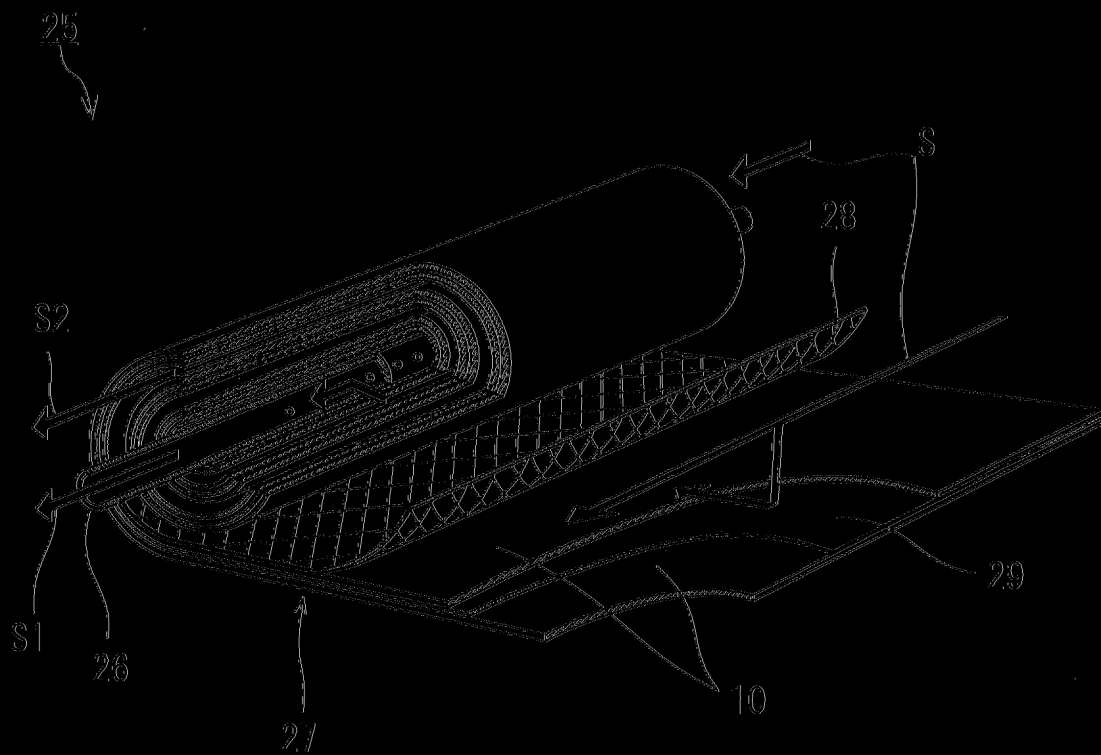
如請求項1或4之滲透氣化膜，其係用於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離上述有機化合物。

【請求項13】

如請求項12之滲透氣化膜，其中上述有機化合物為微生物所生成之醱酵物。



[(圖2)]



[(圖3)]

