

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 4 月 30 日 (30.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/054460 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 69/10 (2006.01) *B01D 71/32* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 71/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/069246

(22) 国際出願日:

2008 年 10 月 23 日 (23.10.2008)

(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 2007-279430

2007 年 10 月 26 日 (26.10.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 敦 (SHIMIZU, Atsushi) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP). 近藤 真佐雄 (KONDO, Masao) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP). 山元

淳一 (YAMAMOTO, Junichi) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 気体分離膜

(57) Abstract: Disclosed is a gas separation membrane which has an excellent balance among properties as a gas separation membrane (namely, an excellent balance between gas permeability and gas separation performance). Specifically disclosed is a gas separation membrane comprising a porous supporting body and a gas separating resin layer formed on the porous supporting body. The mode diameter of the porous supporting body determined by a mercury porosimeter is 0.005-0.3 μ m, and the pore size distribution index determined by a mercury porosimeter is 1-15.

(57) 要約: 【課題】気体分離膜としての性能バランス (気体透過性能と気体分離性とのバランス) に優れる気体分離膜を提供すること。【解決手段】多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成される気体分離性樹脂層とを有する気体分離膜であって、前記多孔性支持体の水銀ポロシメーターによるモード径が 0.005 μ m ~ 0.3 μ m であり、水銀ポロシメーターによる孔径分布指数が 1 ~ 15 である気体分離膜。

WO 2009/054460 A1

明 細 書

気体分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、優れた気体分離性能を有する気体分離膜に関する。

背景技術

[0002] 膜による気体分離法は、他の気体分離法に比べてエネルギー効率が高く、また装置の構造が簡単であるなどの特徴を有するため、各種気体の分離に応用されている。

気体分離膜の最も一般的な形態は、多孔性支持体の表面上に気体分離性樹脂の薄膜を形成したものである。この形態は、気体分離膜にある程度の強度を付与しつつ、気体の透過量を多く持たせることができるため有効である。

[0003] 近年、気体分離膜の中でも酸素と窒素の透過性の違いを利用した気体分離膜を、内燃機関システムに利用することが試みられている（例えば、特許文献1を参照）。この利用法によると、内燃機関システムにおける排出ガスの浄化や燃料消費率の向上に有効で、最近の排気ガスや炭酸ガスによる環境問題を比較的容易に解決することができると考えられており注目されている。

[0004] 特許文献2には、限外ろ過膜の構造を有する多孔質支持体を備える気体透過膜が開示されている。

また、特許文献3には、ポリテトラフルオロエチレン樹脂又はポリオレフィン樹脂よりなる多孔質支持膜の片面にアモルファスフッ素樹脂が被覆された気体分離膜が開示されている。

さらに、特許文献4には、パーフルオロジオキソール二元共重合体を製膜し、さらに熔融圧縮成形して得られる、酸素窒素分離係数が1.4以上である単層の気体分離膜が記載されている。

[0005] 特許文献1:特開2002-122049号公報

特許文献2:特公平6-96107号公報

特許文献3:国際公開第90/15662号パンフレット

特許文献4:特開平10-99665号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献2の気体透過膜では、多孔質支持体上に設けられた高分子薄膜がポリオルガノシロキサン系樹脂を使用しているため、気体透過速度が十分なものではない。

また、特許文献3には、気体分離膜の能力を最大限に発揮させる方法について具体的な開示がないため、気体透過性能を十分に得ることはできない。

さらに、特許文献4に開示された気体分離膜の機械的強度を高める目的で膜厚を大きくすると気体分離性能が低くなるため、実用的な分離膜モジュールを構成するには難点がある。

[0007] またさらに、従来からある気体分離膜を内燃機関システムに用いる場合、内燃機関システムでは他の使用法に比べて、1)膜に加わる圧力が高い、2)膜の使用環境温度が高い、という厳しい条件が加えられるため、膜が破れたり変形したりすることにより、気体分離膜の性能を十分に発揮することできない。例えば、特許文献2に開示されている気体透過膜は室温程度で使用することを想定しているため、多孔質支持体の強度が不十分であり、高分子薄膜の劣化が顕著である。

[0008] かかる事情に鑑み、本発明の目的は、気体分離膜としての性能バランス(気体透過性能と気体分離性とのバランス)に優れる気体分離膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、水銀ポロシメーターにより測定したモード径と孔径分布指数が特定の範囲にある多孔性支持体と、当該多孔性支持体上に形成される気体分離性樹脂層とを有する気体分離膜が、気体透過性能と気体分離性とのバランスに優れることを見出した。

[0010] すなわち本発明は、以下の気体分離膜などを提供する。

多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成される気体分離性樹脂層とを有する気体分離膜であって、

前記多孔性支持体の水銀ポロシメーターによるモード径が $0.005\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$

であり、

前記多孔性支持体の水銀ポロシメーターによる孔径分布指数が1～15である気体分離膜。

発明の効果

[0011] 本発明の気体分離膜は、気体透過性能と気体分離性能とのバランスが良好である。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施の形態という。)について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0013] 本実施の形態の気体分離膜は、多孔性支持体と該多孔性支持体上に形成される気体分離性樹脂層とを有する。

そして、前記多孔性支持体は、水銀ポロシメーターによるモード径が $0.005\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ であり、水銀ポロシメーターによる孔径分布指数が1～15である。

[0014] [多孔性支持体]

本実施の形態における多孔性支持体とは、多孔性支持体の表裏を貫通した細孔を有していればよく、その形状及び成分は特に制限されるものではない。その形状は、例えば、中空糸状多孔性支持体、フィルム状多孔性支持体、不織布状多孔性支持体などがあげられ、フィルム状多孔性支持体が好ましい。また、柔軟、かつ軽量であること、さらには大面積化が可能である多孔性支持体が好ましい。多孔性支持体の成分としては、アセテート、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維、ポリオレフィン、ポリエーテルスルホン、セルロースなどがあげられる。

[0015] 本実施の形態における多孔性支持体の水銀ポロシメーターによるモード径は、 $0.005\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ である。

水銀ポロシメーターによるモード径は、水銀圧入法により測定したlog微分細孔容積－細孔直径曲線の最大値に対応する細孔直径である。

水銀圧入法(水銀ポロシメーター)とは、細孔を有する多孔性物体の細孔分布を測定する分析方法である。水銀ポロシメーターで得られる細孔分布データにおいて、最

も基本となるのは水銀に付加する圧力と圧入量である。圧入量とは、測定過程で付加する圧力を変化させた場合に細孔内に進入する水銀の量であり、試料単位重量当たりの圧入量として表現される。水銀に付加する圧力 P とそれに呼応する細孔の大きさ(細孔直径 D)との間には以下の関係式が成立する。

$$D = -4 \times \text{表面張力} \times \cos(\text{接触角}) / P$$

ここで、表面張力と接触角は定数とみなすことができるので、圧力 P のデータ列から細孔直径のデータ列を求めることができる。なお、細孔の形状は通常円柱を仮定する。

そして、 $\log$ 微分細孔容積－細孔直径曲線とは、 $\log$ 微分細孔容積($dV/d(\log D)$)を細孔直径の対数に対してプロットした曲線であり、 dV 、 $d(\log D)$ 及び細孔直径とは、それぞれ、以下のとおりである。

I. dV (差分細孔容積)

測定ポイント n における積算細孔容積を $V(n)$ とした場合に、隣接する測定ポイント n 、 $n+1$ における積算細孔容積 $V(n)$ 、 $V(n+1)$ の差($V(n) - V(n+1)$)

II. $d(\log D)$

測定ポイント n において付加される圧力により水銀が侵入できる細孔の直径(細孔直径)を $D(n)$ とした場合に、隣接する測定ポイント n 、 $n+1$ における細孔直径 $D(n)$ 、 $D(n+1)$ の対数の差($\log(n) - \log(n+1)$)

III. 細孔直径

$D(n)$ 、 $D(n+1)$ の平均

[0016] 多孔性支持体が $0.3 \mu\text{m}$ 以下のモード径を有することにより、気体透過速度が速くなる。この理由は明らかではないが、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下のモード径を有する多孔性支持体に気体分離性樹脂層を形成することにより、気体分離性樹脂層が薄膜として形成され易くなるため気体透過速度が高くなると推察される。水銀ポロシメーターによる多孔性支持体のモード径は、好ましくは $0.005 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ であり、 $0.005 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0017] 本実施の形態における多孔性支持体の水銀ポロシメーターによる孔径分布指数は、 $1 \sim 15$ である。

水銀ポロシメーターによる孔径分布指数 DI_{Hg} は、モード径に対応するlog微分細孔容積の1/2の値を与える細孔直径 D_a 、 D_b ($D_b > D_a$)を測定し(log微分細孔容積—細孔直径曲線の図上から求め)、 $DI_{Hg} = D_b / D_a$ とする。多孔性支持体の水銀ポロシメーターによる孔径分布指数が1に近いと、気体分離膜の気体透過速度と気体選択率のバランスが良好になる。この理由は明らかではないが、多孔性支持体の孔径分布指数が前記の範囲であると、気体分離性樹脂層を基材膜上に形成する際、気体分離性樹脂層がピンホール欠陥が無い均一な構造となり、気体分離性樹脂層にピンホール(欠陥)が形成されにくくなるためであると推察される。

さらに、多孔性支持体の水銀ポロシメーターによる孔径分布指数を4以下とすると、気体分離係数を維持して気体分離性樹脂層をより薄膜化できるので、気体分離膜の気体分離性樹脂を優先的に透過する気体の気体透過速度が急激に増加する。

したがって、水銀ポロシメーターによる孔径分布指数は1.0～10.0であることが好ましく、1.0～9.0であることがより好ましく、1.0～5.5であることがさらに好ましく、1.0～4.0であることが最も好ましい。

- [0018] 気体分離性樹脂層を塗工により形成する場合の標準的な塗工条件では、多孔性支持体上には塗工直後におよそ5—50 μ m程度の気体分離性樹脂が溶解した塗工液の液膜が形成され、乾燥過程で溶剤が揮発するとこの液膜がおよそ1/10—1/500程度に薄くなりおよそ10—1000nmの気体分離性樹脂層が形成される。このとき、多孔性支持体の孔径が大きい孔が存在するところでは、液膜が薄くなる過程で表面張力により膜切れを起こすために欠陥が生じると考えられる。この欠陥部の気流をクヌーセン流れと仮定すると、気体mと気体nの分離係数 $\alpha_{m/n}$ は、 $\alpha_{m/n} = (M_n / M_m)^{1/2}$ (M_i は気体iの分子量)で表せるが、酸素と窒素のように分子量が近いもの同士では、分離係数は1に近い。従って、実質的に、欠陥部分(クヌーセン部分)では気体が分離されない。また、欠陥部分は気体分離性樹脂層が存在する部分よりも気体の透過速度が一桁以上大きいために、少量の欠陥で、気体分離膜全体の気体分離能力を低下させると考えられる。孔径分布指数大であるということは、孔径の大きな孔の存在割合が多いことということであり、従って孔径分布指数が大きくなると気体分離膜の気体透過速度が急激に上がり、気体分離性能が急激に低下するもの

と考えられる。

[0019] 本実施の形態における多孔性支持体の水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数は、後述する実施例に記載された水銀圧入法により求めることができる。

[0020] このように、多孔性支持体の水銀ポロシメーターによるモード径と孔径分布指数を前記の範囲に設定することにより、気体分離膜の気体透過性能と気体分離性などの気体分離性能をより満足な範囲に設定することが可能となる。水銀ポロシメーターのモード径は、存在割合が一番多い細孔直径であるためその多孔性支持体の細孔の孔径を代表する値である。また、孔径分布指数は、孔径の広がりを示す値であり、多孔性支持体の孔径のばらつきを表している。これらの値は、膜に孔を導入する方法の種類とその条件により左右される。例えば、多孔性支持体が湿式膜である場合には、パラフィン系添加剤やフィラーの量、開口時の温度、樹脂との親和性、開口後の遠心率、樹脂の結晶化度などの多くの因子に支配される。また、多孔性支持体が乾式膜である場合には、結晶化度、遠心率・速度・温度、樹脂の分子量、樹脂組成などの多くの因子に支配される。

[0021] 本実施の形態における多孔性支持体は、前記構造及び物性を達成するものであれば特に限定されないが、気体分離性樹脂層を形成する際の作業性の点からポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンの主成分とすることが好ましく、ポリエチレンを主成分とすることがより好ましい。また、重量平均分子量が10万～50万のポリオレフィンを用いることが好ましい。本実施の形態において「主成分」とは、構成成分の60質量%以上を占める成分をいう。ポリオレフィンの割合は、構成成分に対し、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。100質量%であっても差し支えない。

[0022] 本実施の形態において用いる重量平均分子量が10万～50万のポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどを挙げることができ、これらは1種のみで使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用することもできる。また、ホモポリマーのみならず、エチレンと、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン及びオクテンなどの α オレフィンとの共重合体などのコポリマー又はグラフトポリマー

なども使用することができる。また、これらの混合物であつてもよい。

[0023] 本実施の形態における多孔性支持体は、その成分として前記ポリオレフィン成分に加え、耐熱性付与の目的で超高分子量ポリエチレンを加えることもできる。耐熱性や強度を付与することにより、高温環境下で気体分離膜を使用した場合にも寸法や形状の安定性が向上する。本実施の形態における超高分子量ポリエチレンとは、粘度平均分子量が30万～400万であるポリエチレンである。ポリエチレンのホモポリマーのみならず、エチレン単位に対してプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン及びオクテン等の α -オレフィンの単位を4モル%以下の割合で含む共重合体(線状共重合ポリエチレン)であつてもよい。

超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量は、加工しやすさなどの観点から400万以下であることが好ましい。より好ましくは50万～250万である。数種類の超高分子量ポリエチレンを選択して前記ポリオレフィン成分とブレンドしてもかまわない。中でも、粘度平均分子量150万～400万、50万～150万、30万～50万のポリエチレンの中から二種類又は三種類を選択して混合すると、混合するポリエチレン同士の親和性が増し、耐熱性などの性能を十分に引き出すことができるので好ましい。粘度平均分子量は、多段重合や樹脂のブレンドなどによって調整することができる。

本実施の形態における多孔性支持体の成分としては、重量平均分子量50万以下の高密度ポリエチレンと重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンのブレンド物であることが好ましい。

[0024] 前記超高分子量ポリエチレンの含有量は、加工のしやすさから、多孔性支持体を構成する樹脂の全質量に対して、5質量%～100質量%であることが好ましく、より好ましくは10質量%～50質量%であり、さらに好ましくは10質量%～40質量%である。

[0025] 本実施の形態の気体分離膜に強度や耐熱性が必要とされる場合、必要に応じてポリプロピレンを多孔性支持体の成分として加えることができる。ポリプロピレンとしては、アイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、1-ブテン・プロピレン共重合体などを使用することができる。好ましくは90%以上のアイソタクチックインデックスを有するポリプロピレンがあげられる。また、そ

の粘度平均分子量は10万～300万であることが好ましく、15万～200万であることがより好ましく、20万～100万であることがさらに好ましい。

[0026] ポリプロピレンを添加する場合、その含有比率は、多孔性支持体を構成する樹脂の全質量に対して3質量%～50質量%であることが好ましく、より好ましくは5質量%～40質量%、さらに好ましくは5質量%～30質量%である。

[0027] 本実施の形態における粘度平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。また、重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Per meation Chromatography) により求めることができる。

[0028] 本実施の形態における多孔性支持体には、前記樹脂成分に加えて、無機充填材、酸化防止剤などの成分を加えることもできる。

[0029] 無機充填物としては、シリカ、マイカ、タルク等が挙げられ、それらを単独で用いても又は混合物として用いてもよい。無機充填材の含量は、多孔性支持体の全質量に対して、好ましくは5質量%～80質量%、より好ましくは10質量%～60質量%、さらに好ましくは20質量%～50質量%である。機械的強度が特に要求される場合には、無機充填材の使用量は0.1質量%未満にすると好ましく、より好ましくは0.05質量%未満である。この範囲にとどめることにより、長時間使用した場合にも微小クラックが生成することがなく、多孔性支持体の強度を維持することができるため好ましい。

[0030] 酸化防止剤としては、特に制限されるものではないが、モノフェノール系、ビスフェノール系、高分子フェノール系、アミン系、硫黄系、リン系の酸化防止剤等が挙げられる。酸化防止剤の含量は、多孔性支持体の全質量に対して、好ましくは0.01質量%～5質量%、より好ましくは0.01質量%～2質量%、さらに好ましくは0.01質量%～1質量%である。

[0031] 本実施の形態における多孔性支持体は、網目構造状のマイクロフィブリルにより形成される多孔性支持体であると、モード径が微細となるため好ましい。網目構造状のマイクロフィブリルにより形成される多孔性支持体であることにより、モード径が小さく、孔径分布指数が小さくなるため、気体分離性樹脂層を形成する際に、気体分離性樹脂層の形成が容易になり、気体分離性樹脂層の層厚をより薄くすることができる。

[0032] 本実施の形態において、網目構造状のマイクロフィブリルとは、延伸により高度に配向

することにより得られる多孔性支持体において見られる微細な連続構造体をいい、紐状又は繊維状等の形状を呈するものである。本実施の形態における多孔性支持体の表面構造はマイクロフィブリルが均一に分散した網目構造からなることが好ましい。このように均一に分散することにより、該網目構造状のマイクロフィブリルは実質的に密着することなく、マイクロフィブリル相互間に間隙を形成しつつ、交差、連結、又は枝分かれして三次元的な網目構造を形成する。その結果、マイクロフィブリルによって区分された微細な間隙(以下、マイクロフィブリル間隙という。)からなる表面構造を有する多孔性支持体となる。

[0033] マイクロフィブリル構造を有する多孔性支持体である場合、前記マイクロフィブリル間隙が多孔性支持体の細孔となる。該間隙の形状は、円形、楕円形、多角形、不定形など種々の構造が採用可能であるが、その大きさが均一であることが、良好な気体透過性と気体分離性樹脂の均一な薄膜を得る上で好ましい。マイクロフィブリルの太さは、マイクロフィブリル全体の80%以上が、20nm～200nmであることが好ましい。このマイクロフィブリルの形状は走査型電子顕微鏡(SEM)を観察することにより測定することができる。

[0034] このような構造を有する多孔性支持体としては、湿式相分離法により製造されるポリオレフィン多孔性支持体や、乾式法により製造されるポリオレフィン多孔性支持体が好ましい。生産性に優れ、また、微小なモード径を有し、しかも小さい孔径分布指数を有する多孔性支持体を得られることから乾式法により製造されるポリオレフィン多孔性支持体がより好ましい。

ここで、乾式法とは、フィルムの延伸により微細な孔を形成させる方法であり、延伸開孔法とも言う。結晶界面剥離を利用する方法(ラメラ開孔法)、フィラーと樹脂の界面剥離を利用する方法、複数の樹脂相の界面剥離を利用する方法が代表的な方法である。

本実施の形態における水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数の主要な制御因子は、湿式法においては、相分離させる可塑剤の量や種類、相分離条件であり、また、無機充填材の種類、量、その抽出条件である。乾式法においては、樹脂の結晶化度、低温延伸の条件、高温延伸である。

- [0035] 多孔性支持体の厚さは、機械強度と気体透過性のバランスが良好であることから、 $5\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であることが好ましい。厚さの下限は $10\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。厚さの上限は $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $80\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。
- [0036] 多孔性支持体の気孔率は、気体透過性と機械的強度を十分に確保しうることから、 20% ～ 80% であることが好ましい。気孔率の下限は 30% 以上であることがより好ましく、 40% 以上であることがさらに好ましい。気孔率の上限は 70% 以下であることがより好ましい。気孔率は実施例で後述する方法により求めることができる。
- [0037] 多孔性支持体の透気度は、気体透過性をより高く維持できることから、 50 秒～ 1500 秒であることが好ましい。透気度の下限は 70 秒以上であることがより好ましく、 100 秒以上であることがさらに好ましい。透気度の上限は 1000 秒以下であることがより好ましく、 800 秒以下であることがさらに好ましい。透気度はJIS P-8117に準拠するガーレー式透気度計により測定することができる。
- [0038] 多孔性支持体の機械的強度は、突き刺し強度を指標とすることができる。多孔性支持体の室温での突き刺し強度は 2N ～ 50N であることが好ましい。この範囲であると、高圧力のかかる使用環境下においても十分な強度を得ることができる上、モジュール化も容易に行うことができる。室温での突き刺し強度の下限は 3N 以上であることがより好ましく、 4N 以上であることがさらに好ましい。室温での突き刺し強度の上限は 30N 以下であることがより好ましく、 20N 以下であることがさらに好ましい。
- [0039] また、多孔性支持体の 100°C における突き刺し強度は 1N ～ 50N であることが好ましく、より好ましくは 2N ～ 50N である。この範囲であると、モジュール化が容易である上に、高温での使用環境においても十分な強度を維持することができる気体分離膜を得ることができる。 100°C での突き刺し強度は、より好ましくは 3N ～ 30N であり、 4N ～ 20N であることがさらに好ましい。
- [0040] 多孔性支持体の室温および 100°C での突き刺し強度を前記の範囲に調整するためには、多孔性支持体を構成する成分の組成と分子量などを調整すればよい。
- [0041] 多孔性支持体の熱収縮率は、縦(MD)方向及び横(TD)方向ともに、 100°C では 0% 以上 5% 以下であることが好ましく、より好ましくは 120°C で 0% 以上 20% 以下で

ある。この範囲であることにより、モジュールとして加工した場合に、細孔の閉塞や気体分離性能の低下などの問題が生じにくい。またモジュールを高温下で使用した場合においても、細孔の閉塞が起こりにくくなる。さらに好ましくは135℃熱収縮率が0%以上40%以下である。この熱収縮率を有する多孔性支持体を得るためには、多孔性支持体を製造する際、延伸倍率や熱処理温度などの条件を制御することにより調整することができる。また、熱収縮率の測定方法は、後述の実施例の方法に従って測定することができる。

[0042] 本実施の形態における多孔性支持体は前記任意の成分の、複数の積層体であってもよい。

[0043] [気体分離性樹脂]

本実施の形態における気体分離性樹脂層は、気体分離性樹脂を主成分として含むものである。

[0044] 本実施の形態における気体分離性樹脂とは、混合気体から特定の気体を優先的に透過させる性質を持った樹脂を指す。使用しうる気体分離性樹脂の例としては、気体分離性能を有する樹脂であれば特に限定されるものではない。例えば、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアクリル系樹脂などが挙げられる。中でも気体透過性が好ましい範囲であることから、フッ素系の樹脂であることが好ましく、より好ましくはパーフルオロアモルファスポリマーであることが好ましい。この中でも、気体透過速度が向上することから、パーフルオロー2, 2-ジメチルー1, 3-ジオキソールの共重合体が好ましく、より好ましくは、パーフルオロー2, 2-ジメチルー1, 3-ジオキソールとテトラフルオロエチレンとの共重合体である。その中でも共重合体におけるパーフルオロー2, 2-ジメチルー1, 3-ジオキソールのモル%が40モル%~95モル%であることが好ましく、より好ましくは50モル%~90モル%であり、さらに好ましくは64モル%~88モル%である。

[0045] 気体分離性樹脂の気体透過性能は、気体透過係数と、分離係数 α で表現することができる。

ここで、透過係数は、単位時間、単位面積、単位厚さ、単位圧力(差圧)当たりの気

体透過速度であり、その材料固有の物理定数である。単位はバーラー (barrer) = $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ である。なお、気体分離性樹脂層と支持体から構成される複合材料としての気体分離膜の気体透過性能は、気体透過速度で表現される。気体透過速度は支持体と気体分離性樹脂層からなる複合材料全体としての単位時間、単位面積、単位分圧差における気体透過量のことであり、単位はG PU (Gas permeation unit) = $10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ である。

気体透過材料にピンホールが無く、気体透過機構が気体の溶解と拡散のみである場合、着目する層の透過係数を、着目する層の層厚で割った値が前記の気体透過速度に等しい。透過係数に優れる樹脂であっても、必要十分な薄膜化適性を兼ね備えない場合は気体分離に適さないため注意を要する。薄膜化適性を有するかどうかは、気体分離性樹脂、気体分離性樹脂溶液、多孔性支持体の組合せにも依存する。従って、これらを適宜組合せることにより選択する。例えば、気体分離性樹脂としてフッ素系樹脂、その溶媒としてフッ素系溶媒、多孔性支持体としてポリオレフィン多孔性支持体の組合せとした場合、気体分離性樹脂層を多孔性支持体上に形成する際に、気体分離性樹脂の薄膜化が容易となるので、特に好ましい。

[0046] 本実施の形態における分離係数 α は任意の二種以上の気体の透過係数又は気体透過速度の比をいう。

[0047] 気体分離性樹脂の透過係数と分離係数 α は、目的とする用途に応じて適切に選択すればよい。例えばガスの浄化に用いる場合は、以下の酸素透過性能を有することが好ましい。すなわち、気体分離性樹脂の酸素透過係数が100barrer以上であることが好ましく、200barrer以上がより好ましく、500barrer以上がさらに好ましく、1000barrer以上がよりさらに好ましく、1500barrer以上が特に好ましく、2000barrer以上が極めて好ましく、2500barrer以上が最も好ましい。また、通常得られる気体分離性樹脂の気体透過係数を考慮すると、100,000barrer以下であることが好ましい。

[0048] 気体分離膜を酸素と窒素の分離に用いる場合は、気体分離性樹脂の酸素と窒素の分離係数 $\alpha (= \text{RO}_2 / \text{RN}_2)$ (以下、場合により「酸素窒素分離係数」という。)は、分離効率が向上することから1.1以上が好ましい。実用的なモジュールの大きさを考

慮すると、1.4以上がより好ましい。さらに好ましくは1.5以上であり、1.8以上であることがさらに好ましく、2.0以上であることがよりさらに好ましく、2.2以上であることが特に好ましく、2.4以上であることが極めて好ましく、2.6以上であることが最も好ましい。通常得られる気体分離性樹脂の透過係数を考慮すると、16以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。ここで、分離係数 α における RO_2 とは、酸素の透過係数(酸素透過係数)を意味し、 RN_2 とは窒素の透過係数(窒素透過係数)を意味する。

[0049] 前記気体分離性樹脂の透過係数及び分離係数 α は、気体分離性樹脂層の厚みなどに左右されずに素材そのものの透過性能を測るため、厚みが既知で、欠陥が無い膜を用いて測定する必要がある。したがって、まず $20\mu m \sim 100\mu m$ 程度の厚みにキャストし、素材それ自身のみからなり、平滑で気泡を含まない自立膜を作成する。得られた膜をJIS Z-1707に基づいて測定することにより、透過係数及び分離係数 α を求めることができる。

なお、気体分離膜の酸素と窒素の分離係数 α' は、

$$\alpha' = F_{O_2} [GPU] / F_{N_2} [GPU]$$

で表記される。ここで、 F_{O_2} 、 F_{N_2} は、それぞれ、気体分離膜自体の酸素透過速度、気体分離膜自体の窒素透過速度である。これらの気体分離膜自体の気体透過速度には、気体の溶解拡散による流束と、ピンホールによるクヌーセン流の両者が含まれており、実際の気体分離モジュールの設計では、これらの気体分離膜自体の気体透過速度を使用するのが良い。この場合の分離係数 α' は材料固有の値(物理定数ではなく、気体分離膜自体について決まる見かけの値になる。クヌーセン流が無ければ、上記の α' は理想分離係数 α に等しくなる。

[0050] [気体分離性樹脂層]

本実施の形態における気体分離性樹脂層の平均層厚は、例えば走査型電子顕微鏡(SEM)で観察される画面を用いて測定することができる。また、その他の方法として、気体分離性樹脂層の平均層厚は、多孔性支持体が平滑な表面をもち、気体分離性樹脂がその表面に均一に成膜していると仮定して塗工量と密度から計算により求めることもできる。

[0051] 気体分離性樹脂層の平均層厚は、透過性の観点から $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、気体透過速度が良好な点で $2\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であり、よりさらに好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下である。また、耐久性の観点から $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

なお、気体分離性樹脂層の平均層厚($D[\mu\text{m}]$)は、気体分離性樹脂層の多孔性支持体への単位面積(投影面積 $A[\text{m}^2]$)あたりの付着目付け量(塗工量 $W[\text{kg}]$)と、気体分離性樹脂の公知密度($\rho[\text{kgm}^{-3}]$)から以下の計算式で算出することができる。

$$D=[W/(\rho\cdot A)]\cdot 10^6$$

[0052] 前記気体分離性樹脂層の平均層厚は、耐久性の観点から多孔性支持体のモード径の1倍以上が好ましく、2倍以上がより好ましく、3倍以上がさらに好ましい。また、気体透過性の観点から100倍以下が好ましく、80倍以下がより好ましく、50倍以下がさらに好ましい。

[0053] 本実施の形態における気体分離性樹脂層の多孔性支持体上の存在量、すなわち気体分離性樹脂の塗工量は、気体透過速度が良好な範囲となることから、 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $4\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $2\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。また、塗工量の耐久性の面から $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.06\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。

[0054] [気体分離膜]

本実施の形態の気体分離膜は、多孔性支持体と、多孔性支持体の表面に形成される、気体分離性樹脂を主成分として含む気体分離性樹脂層との複合構造を有する。

[0055] 前記複合構造とは、多孔性支持体の少なくとも一方の表面上に気体分離性樹脂の薄膜が形成され、多孔性支持体と気体分離性樹脂層が互いに密着している構造である。気体分離性樹脂層は多孔性支持体の表面にわたって存在していることが好ましい。

また、多孔性支持体の内部、例えば、マイクロフィブリル間隙などに気体分離性樹脂の皮膜が形成されていてもよい。

- [0056] 本実施の形態の気体分離膜の平均膜厚は、耐久性と加工性のバランスから、 $5\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $15\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 以下である。
- [0057] 本実施の形態の気体分離膜を用いて分離する気体として、特に限定されるものではない。酸素、窒素、水素、炭酸ガス、アンモニア、ヘリウムなどの希ガス、炭化水素類などが例示できるが、この中で酸素及び窒素などが好ましい。
- [0058] 気体分離膜が、酸素を、酸素より気体分離膜を透過しにくい気体（例えば、窒素など）から分離するのに用いられる場合、気体分離膜の酸素透過速度は実用的モジュールの大きさの観点からは、 100GPU 以上であることが好ましく、 200GPU 以上であることがより好ましく、 500GPU 以上であることがさらに好ましく、 700GPU 以上であることがよりさらに好ましい。酸素透過速度の上限は入手可能な素材を考慮すると $100,000\text{GPU}$ 以下である。実用的な観点からは $10,000\text{GPU}$ 以下であることが好ましい。
- [0059] 気体分離膜が、酸素と窒素の分離に用いられる場合、気体分離膜の酸素と窒素の分離係数 α ($=\text{RO}_2/\text{RN}_2$)は、分離効率が向上することから 1.1 以上であることが好ましく、 1.4 以上であることがより好ましく、 1.5 以上であることがさらに好ましく、 1.8 以上であることがよりさらに好ましく、 2.0 以上であることが特に好ましい。実用性の点を考慮すると、その上限は 16 以下であることが好ましく、 10 以下であることがより好ましい。
- [0060] 前記酸素透過速度及び分離係数 α は、気体分離膜を 100°C で加熱処理後も前記の範囲を維持しうることを好ましい。この範囲に維持するため方法としては、多孔性支持体を構成する樹脂を耐熱性の樹脂とする方法などが挙げられる。
- [0061] 前記酸素透過速度及び分離係数 α は、多孔性支持体の水銀ポロシメーターによるモード径と孔径分布指数、気体分離性樹脂の選択及び気体分離性樹脂層の平均層厚を制御することにより、調整することができる。多孔性支持体のモード径が小さく、孔径分布指数が小さい（ 1 に近い）方が気体分離性樹脂の薄膜化が容易となり、気体分離性樹脂層の平均層厚が薄い方が、酸素透過速度が大きくなるため好ましい。
- 一般的に、多孔性支持体上に気体分離性樹脂層を形成させた気体分離膜では、

気体分離性樹脂層を薄膜化するとピンホールが増加するため、気体透過係数は上がるが気体分離係数は低下するので、気体透過係数と気体分離係数は逆バランスの関係にある。多孔性支持体の水銀ポロシメーターによる孔径分布指数は15以下であることが好ましく、10以下がより好ましく、5以下がさらに好ましく、4以下が最も好ましい。

特に、多孔性支持体の水銀ポロシメーターによる孔径分布指数を4以下とすることは、気体透過速度と気体分離性能とを両立する観点から特に好ましい。

[0062] 前記酸素透過速度及び分離係数 α の測定並びに100℃での加熱処理条件は、後述する実施例の方法により行うことができる。

[0063] 気体分離膜の機械的強度は、突き刺し強度を指標とすることができる。気体分離膜の室温での突き刺し強度は2N～50Nであることが好ましい。この範囲であると、高圧力のかかる使用環境下においても十分な強度を得ることができる上、モジュール化も容易に行うことができる。室温における突き刺し強度の下限は、3N以上であることがより好ましく、4N以上であることがさらに好ましい。室温における突き刺し強度の上限は、30N以下であることがより好ましく、20N以下であることがさらに好ましい。

[0064] 気体分離膜の耐熱性は、100℃における突き刺し強度を指標とすることもできる。気体分離膜の100℃における突き刺し強度は、1N～50Nであることが好ましく、より好ましくは2N～50Nである。この範囲であると、モジュール化が容易である上に、高温での使用環境においても十分な強度を維持することができる。より好ましくは3N～30Nであり、4N～20Nであることがさらに好ましい。

[0065] 気体分離膜の室温および100℃での突き刺し強度を前記の範囲に調整するためには、多孔性支持体を構成する樹脂の組成と分子量などを調整すればよい。

[0066] 気体分離膜の熱収縮率は、縦(MD)方向及び横(TD)方向ともに、100℃では0%以上5%以下であることが好ましく、より好ましくは120℃で0%以上20%以下である。この範囲であることにより、モジュールとして加工した場合に、細孔の閉塞や分離性能の低下などの問題が生じにくい。またモジュールを高温下で使用した場合においても、細孔の閉塞が起こりにくくなる。さらに好ましくは135℃での熱収縮率が0%以上40%以下である。この熱収縮率は、多孔性支持体を製造する際、延伸倍率や

熱処理温度などの成膜条件を制御することにより調整することができる。また、熱収縮率の測定方法は、後述の実施例の方法に従って測定することができる。

[0067] [多孔性支持体の製法]

本実施の形態における多孔性支持体は乾式法や湿式法により製造することができる。湿式法は、モード径や孔径分布指数の制御範囲が広いために多様な多孔性支持体を作製できるので好ましい。乾式法により得られる多孔性支持体は、モード径が小さく、孔径分布指数が小さい多孔性支持体を得られるのでより好ましい。

[0068] 多孔性支持体の乾式法による製造方法は、以下のような製法があげられる。

多孔性支持体を構成する樹脂をTダイから溶融押し出しを行い、冷却ロールや冷風などで押し出された溶融樹脂を冷却し、ロールに巻き取って未延伸樹脂フィルムを作製する。樹脂としては、結晶性の高分子で押し出成型ができるものであれば制限はないが、例えばオレフィン系樹脂が例示でき、具体的にはポリエチレンやポリプロピレンが例示できる。Tダイによる溶融成型を行う場合、一般に樹脂の溶融温度よりも20℃～60℃高い温度で実施される。ドラフト比は、10～1000が一般的であり、好ましくは200～500である。引き取り速度は、特に制限はないが、通常10m/min～50m/minである。樹脂の弾性回復率や延伸後のモード径や気孔率に影響する。

積層フィルムを作製する場合は、前記と同様の工程で所定の樹脂フィルムを作製し、所定の枚数のフィルムを合わせて加熱ロールで熱圧着させ一枚の積層フィルムとするか、共押し出しでシートを作製してもよい。

[0069] 前記工程で得た単層または積層フィルムを融点以下の温度で低温延伸し結晶ラメラ間を開孔させる。この時の温度は、樹脂の種類により調整されるが、一般的には室温付近の温度である。さらに開孔したフィルムを融点以下で融点に近い温度で加熱延伸して結晶ラメラ間の開孔度を制御することで、モード径を調整することができる。その後必要に応じて、一定の温度にて僅かに収縮させて応力を緩和させることで熱セットを行ってもよい。

[0070] 多孔性支持体の湿式法による製造方法は、以下のような相分離法と二軸延伸を組み合わせた製法があげられる。

[0071] すなわち、多孔性支持体を構成する成分の混合物を、含まれる樹脂成分の融点以

上の温度で、可塑剤(溶媒)に溶解する。ここで得られた溶液を、含まれる樹脂の結晶化温度以下にまで冷却して高分子ゲルを生成させる。次に該高分子ゲルを用いて成膜を行い(成膜工程)、得られた膜を二軸延伸する。(延伸工程)その後、膜から可塑剤を除去する。(可塑剤除去工程)このように、成膜工程と可塑剤除去工程が含まれる多孔性支持体の製法を相分離法という。

[0072] 以下、主成分がポリエチレンである場合の多孔性支持体の製造方法を詳細に説明する。可塑剤としては、その沸点以下の温度でポリエチレンと均一な溶液を形成し得る有機化合物を用いる。その具体例として、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、n-デカン、n-ドデカン、流動パラフィンなどのパラフィン油などが挙げられる。これらのうちパラフィン油、ジオクチルフタレート、デカリンが好ましい。高分子ゲル中の可塑剤の割合は特に限定はされないが、好ましくは20%~90%、より好ましくは50%~80%である。この範囲であると、適当なモード径及び孔径分布指数を有する多孔性支持体を連続成形で得ることが容易となる。

[0073] 成膜方法は、特に限定されないが、例えば以下の方法が挙げられる。まず、押出機に原料の樹脂粉末と可塑剤とを供給し、両者を200℃程度の温度で熔融混練する。次に、通常のハンガーコートダイ、Tダイから冷却ロールの上へキャストすることによって数十μmから数mmの膜厚のシートを連続的に成形する方法である。成形方法としては、プレスにより冷却固化させたり、Tダイにより成形したりする方法が好ましいが、Tダイにより成形する方法がより好ましい。

[0074] 次に、得られたシートを少なくとも一軸方向に延伸することによって延伸膜とする。延伸方法は特に限定はされないが、テンター法、ロール法、圧延法等が使用できる。このうち、テンター法による同時二軸延伸が特に好ましい。延伸温度は常温から高分子ゲルの融点までの温度で行うことができ、好ましくは80℃~140℃、より好ましくは100℃~130℃である。延伸倍率は面積による倍率で4倍~400倍が好ましく、より好ましくは8倍~200倍、さらに好ましくは16倍~100倍である。この範囲であると、強度が十分で適当なモード径と孔径分布指数を有する多孔性支持体を得ることがで

きる。また、延伸が容易であるため、生産性もよい。

[0075] さらに、延伸膜から可塑剤を除去することによって多孔性支持体を得る。可塑剤の除去方法は特に限定されない。例えば可塑剤としてパラフィン油やジオクチルフタレートを使用する場合は、これらを塩化メチレンやメチルエチルケトン等の有機溶媒で抽出すればよい。そして、有機溶媒を抽出後の膜をその融解温度以下の温度で加熱乾燥することによってより十分に除去することができる。また、例えば可塑剤としてデカリン等の低沸点化合物を使用する場合は、多孔性支持体の融解温度以下の温度で加熱乾燥するだけで除去することができる。いずれの場合も膜の収縮による物性の低下を防ぐため、膜を固定するなどして拘束しながら可塑剤を除去することが好ましい。

[0076] 気体透過性を改善したり寸法安定性を高めるため、必要に応じて、前記で得られた多孔性支持体に融解温度以下の温度で熱処理を施すことも好ましい。

[0077] 多孔性支持体の性状は、気体分離膜の性能を決定する重要な因子の一つである。

例えば、多孔性支持体の気体透過係数は気体分離膜に求める透過係数よりも一桁以上大きいことが好ましい。例えば気体分離膜の酸素透過係数を2,000GPUとしたい場合は、多孔性支持体の酸素透過係数は10,000以上であることが好ましく、20,000GPU以上であることがさらに好ましい。

また、本発明者らは、気体分離性樹脂層を多孔性支持体の表面および／または内部に形成することにより形成する場合には、多孔性支持体の表面が平滑であるほど気体分離膜の性能が向上することを見出した。この理由は明確ではないが、次のように考えられる。多孔性支持体の孔は、多孔性支持体の凸部にも凹部にも同様に分布していると考えられるところ、塗工液の乾燥の過程で、多孔性支持体の凸部に比べて凹部により厚い膜が形成される傾向があり、従って、凸部の方に塗工欠陥が生じやすと考えられる。

多孔性支持体の表面粗さは、AFM(原子間力顕微鏡)で測定することができる。本発明において、線粗さはJIS B0601(2001)に準拠して測定する。また面粗さは、横方向の線粗さを縦方向に複数列サンプリングし、データーを平均化することで測定

できる。多孔性支持体の面粗さは、350nm以下が好ましく、200nm以下がさらに好ましく、150nm以下がもっとも好ましい。

[0078] [気体分離膜の製法]

気体分離膜を製造する方法は特に限定されるものではないが、0.01質量%～50質量%の濃度の気体分離性樹脂溶液を多孔性支持体表面に塗工し、気体分離性樹脂層を形成して気体分離膜を製造する方法が好ましい。10質量%以下の濃度の気体分離性樹脂溶液を用いることがより好ましく、気体分離性樹脂溶液の濃度を低濃度にするにより、多孔性支持体上に薄い皮膜を形成することができる。気体分離性樹脂については、過去に多くの材料が報告されており、たとえばS. Alexander Stern, Journal of Membrane Science, 94 (1994) 1-65, Elsevier Science B. V., Amsterdam. に記載されているポリマーが例示できる。これらの樹脂の使用に際して特に限定は無い。気体分離性樹脂を溶解させる溶媒としては、使用する気体分離性樹脂の良溶媒でかつ室温から300℃の範囲に沸点を有する溶媒を選択することが好ましい。例えば、フッ素系樹脂を使用する場合は、フッ素系溶剤が好ましく、ポリエステル系樹脂等の炭化水素系樹脂を使用する場合には、炭化水素系の溶剤が好ましい。フッ素系樹脂は気体透過係数が高いので好ましいが、特にTeflon-AF (DuPont製)が気体透過係数が高いのでより好ましい。フッ素系樹脂を溶解させる溶媒としてはフッ素系溶剤が適しており、例えば住友3M社製の、例えばFC-72, PF-5060, FC-84, PF-5070, PF-5080, FC-3283, FC-40, FC-43, FC-70, Novec HFE-7100, Novec HFE-7200m Novec 7300, Novec 7600, FC-770などが例示できる。

塗工時の温度は室温付近から溶剤の沸点近くまで幅広く使用することが可能である。乾燥時間と乾燥温度は、溶剤の揮発速度に応じて制御すべきである。塗工膜中に溶剤が残存している場合は、気体分離性能が溶剤残存量により変化する可能性があるため、残存溶剤は極力揮発させるべきである。

[0079] 低濃度の気体分離性樹脂溶液を使用すると、多孔性支持体内に気体分離性樹脂が入り込んでしまい、均一な薄い皮膜が多孔性支持体表面にできにくい場合があるので、使用する多孔性支持体のモード径、表面張力、溶解パラメーターにあわせて、

気体分離性樹脂の濃度、表面張力、分子量、溶解パラメーター、溶媒の粘度、極性、表面張力等を調整することが好ましい。例えば、気体分離性樹脂の分子量を高くしたり、気体分離性樹脂と相互作用の強い溶媒を用いると多孔性支持体表面に皮膜を形成しやすくなるので好ましい。このように、気体分離性樹脂の分子量、溶媒の種類、溶液の粘度、および塗工量を適宜選択して組み合わせることにより、多孔性支持体表面に破れ等が起こりにくい信頼性の高い極薄い気体分離性樹脂層の皮膜を形成させることができる。

[0080] 前記塗工方法としては、例えば、フィルム状の多孔性支持体の片面又は両面に所定量の気体分離性樹脂溶液を塗布し、乾燥させる方法が好ましい。この時の塗布方法は、ディップ塗工法、マイクログラビア塗工法、ダイ塗工法、噴霧塗工法等が好ましく、マイクログラビア塗工法とディップ塗工法は薄膜塗工適性を有するのでより好ましい。ディップ塗工法では、フィルム状の多孔性支持体を気体分離性樹脂溶液の入った槽に浸漬したのち、リバースロールやキスロール等で、所定の気体分離性樹脂層が形成されるように多孔性支持体表面の溶液量を調整してから、乾燥させる方法が通常採用される。マイクログラビア塗工法では、基材の進行方向とマイクログラビアロールの回転方向が逆になるリバース型が、塗工膜の厚さが均一になる点でさらに好ましい。

また、塗工液の溶剤はコーターヘッド部の直後から揮発するので、コーターヘッド部から乾燥炉に至るまでの部分の露点の管理は気体分離膜の品質維持の観点から重要である。溶媒が揮発するときには蒸発潜熱で基材が冷却されるが、そのときの温度が周辺の環境の露点に達する場合は、塗工された液膜上に微細な水滴が生じ、この水滴が鑄型となって、塗工膜上にクレーター状の塗工欠陥が生じることがある。この欠陥部分には気体分離性樹脂層が存在しないため、気体の溶解拡散による気体分離性能は無い。従って、コーターヘッドの周辺の露点を低く管理することが重要である。

[0081] さらに、気体分離性樹脂層と多孔性支持体の密着性を向上させるために、多孔性支持体表面に放電等の処理をすることが好ましい。

[0082] 本実施の形態における、前記多孔性支持体上に前記気体分離性樹脂層を積層し

てなる気体分離膜は、従来にない気体分離性能を有しているので、各種気体分離用の膜として使用可能である。中でも、窒素富化膜又は酸素富化膜として使用すると有用である。条件によっては強度と耐熱性、および、耐熱条件下での気体分離性を維持する気体分離膜を得ることも可能である。このように優れた性能を有する気体分離膜は、例えば、内燃機関システムで用いるガス浄化用の気体分離膜として利用することができる。

[0083] [気体分離モジュール]

本実施の形態の気体分離膜は、フィルム状の膜を使用する一般的な気体分離モジュールに使用可能であり、モジュール形状は特に限定されるものではない。本実施の形態の気体分離膜はプリーツ形状に加工して使用することもできる。

実施例

[0084] 以下に、本実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本実施の形態はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において示される特性の試験方法及び処理方法は以下のとおりである。

[0085] (1) 水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数(水銀圧入法)

測定装置として島津オートポア9220(島津製作所)を用い、多孔性支持体約0.15gを約25mm幅に裁断し、これを折りたたんで標準セルに採り、初期圧20kPa(約3psia、細孔直径60 μ m相当)の条件で測定した。測定ポイントを130ポイントとし、log等間隔に設定した。データは、横軸を細孔直径の対数とし、縦軸をlog微分細孔容積で整理した。計算式は以下のとおりである。

$V(n)$ [mL/g]: 積分細孔容積

$D(n)$ [μ m]: 細孔直径

ΔV [mL/g] = $V(n) - V(n+1)$: 差分容積

$dV/d\log D$ [mL/g] = $\Delta V / [\log D(n) - \log D(n+1)]$:

log微分細孔容積

D_m [μ m]: モード径(log微分細孔容積曲線の最大値に対応する細孔直径)

DI_{Hg} : 細孔径分布指数(モード径に対応するlog微分細孔容積値の半分の値を与える細孔径 D_a 、 D_b ($D_b > D_a$)をモード径ピークから読み取り $DI_{Hg} = D_b / D_a$ とする。)

(2) 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察条件

走査型電子顕微鏡(SEM)観察は、以下の条件で行なった。

試料: 多孔性支持体を適当な大きさに切り出して試料台に固定し、6nm程度のOsコーティングを施し、検鏡用サンプルとした。

装置: HITACHI S-4700

加速電圧: 1kV

MODE: Ultra High Resolution

検出器: Upper

本条件に従い、走査型電子顕微鏡(SEM)によりマイクロフィブリル構造を観察した。

[0086] (3) 多孔性支持体の厚さ及び気体分離膜の平均膜厚

ダイヤルゲージ(尾崎製作所:「PEACOCK No. 25」(登録商標))にて測定した。

[0087] (4) 多孔性支持体の気孔率

多孔性支持体から10cm角のサンプルをとり、その体積と質量から次式を用いて計算した。なお、樹脂密度(g/cm^3)はASTM-D1505に準拠し、密度勾配法により測定した。

$$\text{気孔率}(\%) = [\text{体積}(\text{cm}^3) - \text{質量}(\text{g}) / \text{樹脂密度}] / \text{体積}(\text{cm}^3) \times 100$$

ここで、樹脂密度とは、多孔性支持体の成分である樹脂の密度を意味する。

[0088] (5) 多孔性支持体の透気度

JIS P-8117準拠のガーレー式透気度計にて測定した。

[0089] (6) 多孔性支持体及び気体分離膜の突き刺し強度(室温)

カトーテック株式会社製「KES-G5ハンディー圧縮試験器」(登録商標)を用いて、針先端の曲率半径0.5mm、突き刺し速度2mm/secの条件で突き刺し試験を行い、室温における最大突き刺し荷重(N)を測定した。

[0090] (7) 多孔性支持体及び気体分離膜の突き刺し強度(100℃)

多孔性支持体又は気体分離膜を、内径13mm、外径25mmのステンレス製ワッシャー2枚で挟み込み、周囲4点をクリップで止めた後、100℃のシリコンオイル(信越化学工業:KF-96-10CS)に浸漬し、1分後に(5)と同様の手法で100℃における

突き刺し強度を測定した。

[0091] (8) 多孔性支持体及び気体分離膜の熱収縮率(%)

多孔性支持体又は気体分離膜から縦(機械方向)及び横(幅方向)ともに10cm角で試料を切り取り、該試料の四方を拘束しない状態で所定の温度(100℃、120℃、135℃)に加熱された熱風循環式オーブンに入れ、2時間加熱後取り出し30分間静置した。その後試料の縦(機械方向)および横(幅方向)の寸法を計測し算出した。

[0092] (9) 粘度平均分子量

デカヒドロナフタリンに多孔性支持体の成分である樹脂を溶解させて試料溶液を作製した。これを135℃に調整された動粘度測定用恒温槽(トーマス科学機器(株)製)内でキャノンフエンスケ粘度計(SO100)を用いて極限粘度 $[\eta]$ を測定した。得られた $[\eta]$ を用いて次のChangの式により粘度平均分子量 M_v を算出した。

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} \times M_v^{0.67}$$

[0093] (10) 重量平均分子量

TSKgelGMHHR-H(S)HTカラム(東ソー社製)を用い、RI検出器を有する高温GPC装置(東ソーHLC-8121GPC)で測定した。溶媒として、オルトジクロロベンゼンを移動相に用い、1ml/minの溶媒流出速度で、温度140℃で測定した。分子量は、ポリスチレンスタンダード(東ソー社製)を使って検量線を作成し、ポリスチレン換算にて求めた。

[0094] (11) 多孔性支持体中の無機充填材含量

蛍光X線装置により、無機充填材の含量を求めた。

[0095] (12) 気体分離性樹脂溶液の調整

沸点93℃のフッ素系溶媒(3M社製、NOVEC7300)に1.25質量%の濃度で、パーフルオロアモルファスポリマー(デュポン社製、テフロン(登録商標)AF1600、密度1.78g/cm³)を溶解した。

[0096] (13) 気体分離膜の作製

マイクログラビア塗工機(康井精機製)を用い、幅50cmの多孔性支持体上に、前記(12)で調整した気体分離性樹脂溶液を塗工した。塗工条件は以下の通りである。

塗工速度4m/min

マイクログラビアロール #180 (直径30mm 溝本数180本/inch)

マイクログラビアロール回転数 40rpm (基材進行方向に対して逆回転)

乾燥温度 24°C

コーターヘッドと巻き取りロール間の距離 約10m

[0097] (14) 気体分離膜の気体透過性

気体分離膜を直径47mmの円形に切り取り、ステンレス製ホルダー(アドバンテック社製、KS-47Fホルダー)に固定した。ホルダーの一次側から99.9%以上の酸素、もしくは99.9%以上の窒素を所定の圧力で加圧した。2次側の雰囲気は酸素99%以上、もしくは窒素99%以上に置換されていることを酸素濃度計で確認した後、透過した気体の量を石鹼膜流量計で測定した。透過した気体量、気温、大気圧から標準状態における気体分離膜の気体透過速度(GPU: Gas permeation unit = $10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)を計算し、酸素と窒素の気体透過速度の比から分離係数 α' を計算した。

[0098] (15) 気体分離膜の加熱処理

前記(14)で測定した気体分離膜を、ホルダーに固定したまま、100°Cに加熱された熱風循環式オープンにホルダーごと入れ、100時間加熱後取り出し室温に戻ったことを確認してから気体分離性能を測定した。

(16) AFMによる多孔性支持体の表面粗度の測定

以下の装置を用い、以下の条件で測定を行った。

測定装置 AFM測定機器VN8000(キーエンス社製、垂直分解能0.1nm)、

またはナノピクス-1000(SIIナノテクノロジー社製、

垂直分解能0.5nm)

測定条件 視野角: 50 μm (VN8000)

100 μm (ナノピクス-1000)

測定モード: 標準DFM-H(VN8000)

ダンピングモード(ナノピクス-1000)

なお、線粗さは、JIS B0601(1994、2001)に準拠して測定し、面粗さは、線粗さデータ384ラインの平均(VN8000)または線粗さデータ256ラインの平均(ナノピクス-10

00)とした。

[0099] [参考例]

多孔性支持体を以下の方法に従って作成した。

[0100] [参考例1]

高密度ポリエチレン(粘度平均分子量28万)60質量部、酸化防止剤(アデカスタブ(登録商標)AO-30)0.3質量部を混合した。この混合物を二軸押出機にフィーダーを介して投入した。さらに流動パラフィン(37.78℃における動粘度75.9cSt)100質量部を、サイドフィードで二軸押出機に注入して200℃で熔融混練した。得られた高分子ゲルを二軸押出機先端に設置したTダイから押出した後、ただちに25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1.3mmのシートを成膜した。

このシートを120℃で同時二軸延伸機で7×7倍に延伸した。その後、この延伸フィルムをメチルエチルケトンに浸漬し、流動パラフィンを抽出することにより除去した後に乾燥し、さらに、130℃で熱固定して多孔性支持体を得た。得られた多孔性支持体は目付け12g/m²であった。また、厚さ20μm、気孔率40%、透気度300秒、100℃における突き刺し強度3.5N、100℃における熱収縮率が縦1.5%・横1.0%であった。これを多孔性支持体1とした。前記(1)の方法により、水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数を求めた。結果を表1及び図1に示す。また、前記(2)の方法により表面構造を観察したところ、マイクロフィブリル構造が観察された。

AFM(ナノピクス-1000)による面粗さは、324μmであった。

[0101] [参考例2]

高密度ポリエチレン(粘度平均分子量28万)20質量部、超高分子量ポリエチレン(粘度平均分子量200万)10質量部及び酸化防止剤(アデカスタブ(登録商標)AO-30)0.3質量部を混合した。この混合物を二軸押出機にフィーダーを介して投入した。さらに流動パラフィン(37.78℃における動粘度75.9cSt)100質量部を、サイドフィードで二軸押出機に注入して240℃で熔融混練した。得られた高分子ゲルを、二軸押出機先端に設置したTダイから押出した後、ただちに25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1.0mmのシートを成膜した。

このシートを125℃で同時二軸延伸機で7×7倍に延伸した後、この延伸フィルムを

メチルエチルケトンに浸漬し、流動パラフィンを抽出することにより除去後、乾燥させて多孔性支持体を得た。得られた多孔性支持体は目付け $10\text{g}/\text{m}^2$ であった。また、厚さ $16\mu\text{m}$ 、気孔率39%、透気度400秒、 100°C における突き刺し強度 4.0N 、 100°C における熱収縮率が縦5.0%・横5.0%であった。これを多孔性支持体2とした。前記(1)の方法により、水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数を求めた。結果を表1及び図2に示す。また、前記(2)の方法により表面構造を観察したところ、マイクロフィブリル構造が観察された。

AFM(ナノピクスー1000)による面粗さは、 $158\mu\text{m}$ であった。

[0102] [参考例3]

吐出幅1000mm、吐出リップ開度2mmのTダイを使用し、密度0.964、メルトインデックス0.3の高密度ポリエチレンを、 177°C で溶融押し出した。吐出フィルムを 120°C の冷却ロールに導入し、 25°C の冷風が吹き付けられて冷却された後、 $35\text{m}/\text{min}$ で引き取った。このときのドラフト比は380であった。得られた未延伸ポリエチレンフィルムの膜厚は $13\mu\text{m}$ であった。

吐出幅1000mm、吐出リップ開度4mmのTダイを使用し、数平均分子量7万、重量平均分子量48万、メルトインデックス3のポリプロピレンを、 200°C で溶融押し出した。吐出フィルムを 90°C の冷却ロールに導入し、 25°C の冷風が吹き付けられて冷却された後、 $31.5\text{m}/\text{min}$ で引き取った。このときのドラフト比は、365であった。得られた未延伸ポリプロピレンフィルムの膜厚は $13\mu\text{m}$ であった。

二本の未延伸ポリプロピレンフィルムロールと一本の未延伸ポリエチレンフィルムロールをロールスタンドに設置し、二枚のポリプロピレンフィルムで、ポリエチレンを挟むようにして、未延伸ポリプロピレンフィルムと未延伸ポリエチレンフィルムをそれぞれ巻きだし速度 $5.4\text{m}/\text{min}$ で巻きだし、加熱ロールに導き温度 130°C 、線圧 $1.8\text{kg}/\text{cm}$ 、で熱圧着し、サンドイッチ構造の積層フィルムを得た。その後、同速度で、 50°C の冷却ロールに導いて巻き取った。このときの速度は、 $5.45\text{m}/\text{min}$ 、巻きだし張力はポリプロピレンフィルムが 3kg 、ポリエチレンフィルムが 0.9kg であった。得られた積層フィルムは、膜厚 $35\mu\text{m}$ で、剥離強度は $7.3\text{g}/15\text{mm}$ であった。

この3層の積層フィルムを 125°C に加熱された熱風循環オーブンに導入し、5%の

緊張下で113秒加熱処理した。次いで熱処理した積層フィルムを、35℃に保持されたニップロール間で20%低温延伸した。このときのロール間は、350mm、供給側のロール速度は、1.6m/minであった。引き続き110℃に加熱された熱風循環オーブン中に導入し、ロール周速差を利用してローラー間で総延伸量115%になるまで高温延伸された後、125℃に加熱されたロールで16.7%緩和させて25秒間熱固定され、連続的に積層型の多孔性支持体を得た。

得られた多孔性支持体は目付け15g/m²であった。また、厚さ25μm、気孔率45%、透気度450秒、100℃における突き刺し強度2.7N、100℃における熱収縮率が縦5.0%・横0%であった。これを多孔性支持体3とした。前記(1)の方法により、水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数を求めた。結果を表1及び図3に示す。前記(2)の方法により表面構造を観察したところ、マイクロフィブリル構造が観察された。

AFM(ナノピクスー1000)による面粗さは、55μmであった。

[0103] [参考例4]

高密度ポリエチレン(粘度平均分子量28万)20質量部、超高分子量ポリエチレン(粘度平均分子量200万)10質量部及び酸化防止剤(アデカスタブ(登録商標)AO-30)0.3質量部を混合した。この混合物を二軸押出機にフィーダーを介して投入した。さらに流動パラフィン(37.78℃における動粘度75.9cSt)100質量部を、サイドフィードで二軸押出機に注入して240℃で熔融混練した。得られた高分子ゲルを二軸押出機先端に設置したTダイから押出した後、ただちに25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1.3mmのシートを成膜した。

このシートを127℃で同時二軸延伸機で7×7倍に延伸した。その後、この延伸シートをメチルエチルケトンに浸漬し、流動パラフィンを抽出することにより除去後、乾燥させて、さらに、125℃で熱固定して多孔性支持体を得た。得られた多孔性支持体は目付け11g/m²であった。また、厚さ20μm、気孔率43%、透気度350秒、100℃における突き刺し強度4.0N、100℃における熱収縮率が縦5.0%・横3.0%であった。これを多孔性支持体4とした。前記(1)の方法により、水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数を求めた。結果を表1及び図4に示す。また、前記(2)

)の方法により表面構造を観察したところ、マイクロフィブリル構造が観察された。

[0104] [参考例5]

吐出幅1000mm、吐出リップ開度3mmのTダイを使用し、メルトインデックス1.0のポリプロピレンを、200℃で溶融押し出した。吐出フィルムを90℃の冷却ロールに導入し、25℃の冷風が吹き付けられて冷却した後、12m/minで引き取った。このときのドラフト比は150であった。得られた未延伸ポリプロピレンフィルムの膜厚は27 μ mであった。

このフィルムを130℃に加熱された熱風循環オープンに導入し、3時間加熱処理した。次いで熱処理したフィルムを、35℃に保持されたニップロール間で20%低温延伸した。引き続き110℃に加熱された熱風循環オープン中に導入し、ロール周速差を利用してローラー間で総延伸量150%になるまで高温延伸した後、125℃に加熱されたロールで20%緩和させて熱固定し、連続的に多孔性支持体を得た。

得られた多孔性支持体は目付け15g/m²であった。また、厚さ25 μ m、気孔率45%、透気度450秒、100℃における突き刺し強度3.5N、100℃における熱収縮率が縦5.0%・横0%であった。これを多孔性支持体5とした。前記(1)の方法により、水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数を求めた。結果を表1及び図5に示す。前記(2)の方法により表面構造を観察したところ、マイクロフィブリル構造が観察された。

AFM(VN8000)による面粗さは、33 μ mであった。

[0105] [参考例6]

高密度ポリエチレン(粘度平均分子量28万)60質量部、酸化防止剤(アデカスタブ(登録商標)AO-30)0.3質量部を混合した。この混合物を二軸押出機にフィーダーを介して投入した。さらに流動パラフィン(37.78℃における動粘度75.9cSt)100質量部を、サイドフィードで二軸押出機に注入して200℃で溶融混練した。得られた高分子ゲルを二軸押出機先端に設置したTダイから押出した後、ただちに25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ2.5mmのシートを成膜した。

このシートを120℃で同時二軸延伸機で7×7倍に延伸した。その後、この延伸フィルムをメチルエチルケトンに浸漬し、流動パラフィンを抽出することにより除去した後

に乾燥し、さらに、125℃で横方向に2.0倍延伸した後、130℃で熱固定して多孔性支持体を得た。得られた多孔性支持体は厚さ20 μ m、気孔率50%、透気度150秒、100℃における突き刺し強度3.0N、100℃における熱収縮率が縦2.0%・横2.0%であった。これを多孔性支持体6とした。前記(1)の方法により、水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数を求めた。結果を表1に示す。また、前記(2)の方法により表面構造を観察したところ、マイクロフィブリル構造が観察された。

[0106] [参考例7]

吐出幅1000mm、吐出リップ開度3mmのTダイを使用し、メルトインデックス1.0のポリプロピレンを、200℃で溶融押し出した。吐出フィルムを90℃の冷却ロールに導入し、25℃の冷風が吹き付けられて冷却した後、12m/minで引き取った。このときのドラフト比は150であった。得られた未延伸ポリプロピレンフィルムの膜厚は27 μ mであった。

このフィルムを140℃に加熱された熱風循環オープンに導入し、3時間加熱処理した。次いで熱処理したフィルムを、35℃に保持されたニップロール間で20%低温延伸した。引き続き110℃に加熱された熱風循環オープン中に導入し、ロール周速差を利用してローラー間で総延伸量150%になるまで高温延伸した後、125℃に加熱されたロールで20%緩和させて熱固定し、連続的に多孔性支持体を得た。

得られた多孔性支持体は目付け12g/m²であった。また、厚さ25 μ m、気孔率50%、透気度300秒、100℃における突き刺し強度3.0N、100℃における熱収縮率が縦5.0%・横0%であった。これを多孔性支持体7とした。前記(1)の方法により、水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数を求めた。結果を表1に示す。前記(2)の方法により表面構造を観察したところ、マイクロフィブリル構造が観察された。

[参考例8]

高密度ポリエチレン(粘度平均分子量28万)20質量部、超高分子量ポリエチレン(粘度平均分子量200万)20質量部、フタル酸ジオクチル(DOP)42質量部及び無機充填材として微粉シリカ18質量部を混合して造粒した。これをTダイを装着した二軸押出機に投入し、200℃で溶融混練した。得られた高分子ゲルを、押出し厚さ100 μ mのシート状に成膜した。該成形物からメチルエチルケトンを用いてDOPを完

全に抽出することにより除去した後、苛性ソーダ水溶液(20%、60℃)に10分間浸漬することで微粉シリカを抽出除去し支持体とした。該支持体を2枚重ねて120℃に加熱のもと、縦方向に5倍延伸した後、横方向に2倍延伸した。また、2枚重ねて得られた多孔性支持体は目付け13g/m²であった。該多孔性支持体は厚さ22 μm、気孔率48%、透気度80秒、100℃における突き刺し強度2.8N、100℃における熱収縮率が縦8.0%・横3.0%であった。これを多孔性支持体8とした。前記(1)の方法により、水銀ポロシメーターによるモード径及び孔径分布指数を求めた。結果を表1及び図6に示す。また、前記(2)の方法によりこの膜の表面構造を観察したところ、マイクロフィブリル構造が観察された。

AFM(ナノピクスー1000)による面粗さは、236 μmであった。

[0107] [実施例1]

多孔性支持体1の片表面のみに、前記(12)に記載の方法で調整した溶液を、前記(13)に記載のマイクログラビア塗工法により塗工速度4.0m/minで塗工し、80℃で乾燥させることにより気体分離膜を得た。得られた気体分離膜は、100℃における熱収縮率が縦1.5%・横1.0%、100℃における突き刺し強度が3.5Nを示した。また、得られた気体分離膜について前記(14)及び(15)の条件に基づき測定した結果を表1に示す。

[0108] [実施例2]

多孔性支持体1に代えて多孔性支持体2を使用した以外は、実施例1と同様の手法で気体分離膜を得た。得られた気体分離膜は、100℃における熱収縮率が縦5.0%・横5.0%、100℃における突き刺し強度が4.0Nを示した。また、得られた気体分離膜について前記(14)及び(15)の条件に基づき測定した結果を表1に示す。

[0109] [実施例3]

多孔性支持体1に代えて多孔性支持体3を使用した以外は、実施例1と同様の手法で気体分離膜を得た。得られた気体分離膜は、100℃における熱収縮率が縦5.0%・横0%、100℃における突き刺し強度が2.7Nを示した。また、得られた気体分離膜について前記(14)及び(15)の条件に基づき測定した結果を表1に示す。

[0110] [実施例4]

多孔性支持体1に代えて多孔性支持体4を使用した以外は、実施例1と同様の手法で気体分離膜を得た。得られた気体分離膜は、100℃における熱収縮率が縦5.0%・横3.0%、100℃における突き刺し強度が4.0Nを示した。また、得られた気体分離膜について前記(14)及び(15)の条件に基づき測定した結果を表1に示す。

[0111] [実施例5]

多孔性支持体1に代えて多孔性支持体5を使用した以外は、実施例1と同様の手法で気体分離膜を得た。得られた気体分離膜は、100℃における熱収縮率が縦5.0%・横0%、100℃における突き刺し強度が3.5Nを示した。また、得られた気体分離膜について前記(14)及び(15)の条件に基づき測定した結果を表1に示す。

[実施例6]

多孔性支持体1に代えて多孔性支持体6を使用した以外は、実施例1と同様の手法で気体分離膜を得た。得られた気体分離膜は、100℃における熱収縮率が縦2.0%・横2.0%、100℃における突き刺し強度が3.0Nを示した。また、得られた気体分離膜について前記(14)及び(15)の条件に基づき測定した結果を表1に示す。

[実施例7]

多孔性支持体1に代えて多孔性支持体7を使用した以外は、実施例1と同様の手法で気体分離膜を得た。得られた気体分離膜は、100℃における熱収縮率が縦5.0%・横5.0%、100℃における突き刺し強度が3.0Nを示した。また、得られた気体分離膜について前記(14)及び(15)の条件に基づき測定した結果を表1に示す。

[比較例1]

多孔性支持体1に代えて多孔性支持体8を使用した以外は、実施例1と同様の手法で気体分離膜を得た。得られた気体分離膜は、100℃における熱収縮率が縦8.0%・横3.0%、100℃における突き刺し強度が2.4Nを示した。また、得られた気体分離膜について前記(14)及び(15)の条件に基づき測定した結果を表1に示す。

[0112] [表1]

表1	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
気体分離膜の酸素透過速度	GPU	2000	2100	2500	2000	2550	1960	2300	1950
気体分離膜の酸素透過速度(100°C加熱処理後)	GPU	1600	1700	2000	1600	2030	1355	1900	1350
気体分離膜の分離係数 α		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	1.9	2.3	1.7
気体分離膜の分離係数 α' (100°C加熱処理後)		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	1.6
気体分離膜の突き刺し強度(室温)	N	5.0	5.0	3.5	4.5	3.5	4.0	3.0	3.5
気体分離膜の突き刺し強度(100°C)	N	3.5	4.0	2.7	4.0	3.5	3.0	3.0	2.4
気体分離膜の熱収縮率(100°C) MD/TD	%	1.5/1.0	5.0/5.0	5.0/0	5.0/3.0	5.0/0	2.0/2.0	5.0/0	8.0/3.0
気体分離膜の熱収縮率(120°C) MD/TD	%	5.0/2.7	13/15	12/0	10/5.0				12/10
気体分離膜の平均膜厚	μm	20	16	25	20	25	20	25	22
		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	参考例8
モード径 (D_m)	nm	0.074	0.0898	0.0958	0.0799	0.0686	0.250	0.080	0.5704
D_a	nm	40.4	43.1	65.5	40.3	42.0	54.5	47.3	72.4
D_b	nm	184.1	180.4	119.7	184.7	93.0	530.1	163.3	1127.5
孔径分布指数 ($D_{Hig} = D_b/D_a$)		4.56	4.20	1.83	4.58	2.21	9.73	3.45	15.6
多孔性支持体の厚さ	μm	20	16	25	20	25	20	25	22
多孔性支持体の気孔率	%	40	39	45	43	45	50	50	48
多孔性支持体の透気度	秒	300	400	450	350	450	150	300	80
多孔性支持体の突き刺し強度(室温)	N	5.0	5.0	3.5	4.5	3.5	4.0	4.0	3.5
多孔性支持体の突き刺し強度(100°C)	N	3.5	4.0	2.7	4.0	3.5	3.0	3.0	2.8
面粗さ Ra	nm	324	158	55		33			236

[0113] 表1の結果から明らかなように、多孔性支持体上に同様の気体分離性樹脂層を形

成した気体分離膜において、水銀ポロシメーターによるモード径が $0.3\mu\text{m}$ より大きく、水銀ポロシメーターによる孔径分布指数が15よりも大きい多孔性支持体を用いた比較例1に比して、モード径が $0.005\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ孔径分布指数が1～15の範囲にある多孔性支持体を用いて得られた実施例1～実施例7の気体分離膜は、より優れた酸素透過速度及び分離係数 α を示すものであった。そして、乾式法により製造した多孔性支持体を用いて気体分離膜とした実施例3においては、より優れた酸素透過速度を有する気体分離膜が得られるものであった。

また、実施例1～実施例7の気体分離膜は、 100°C での加熱処理後においても分離係数 α の値が変動せず、比較例1の気体分離膜よりも良好であった。

さらに、図7に示すように、水銀ポロシメーターによる孔径分布指数が4の前後で、気体分離膜の酸素透過速度が急激に増加することが確認できた。

産業上の利用可能性

- [0114] 本発明による気体分離膜は、内燃機関、化学プロセス、空調、燃焼炉などの気体分離膜として用いることができる。

図面の簡単な説明

- [0115] [図1]参考例1における多孔性支持体1の水銀ポロシメーターによるlog微分細孔容積－細孔直径曲線
- [図2]参考例2における多孔性支持体2の水銀ポロシメーターによるlog微分細孔容積－細孔直径曲線
- [図3]参考例3における多孔性支持体3の水銀ポロシメーターによるlog微分細孔容積－細孔直径曲線
- [図4]参考例4における多孔性支持体4の水銀ポロシメーターによるlog微分細孔容積－細孔直径曲線
- [図5]参考例5における多孔性支持体5の水銀ポロシメーターによるlog微分細孔容積－細孔直径曲線
- [図6]参考例8における多孔性支持体8の水銀ポロシメーターによるlog微分細孔容積－細孔直径曲線
- [図7]多孔性支持体の水銀ポロシメーターによる孔径分布指数と気体分離膜の酸素

透過速度の関係。

請求の範囲

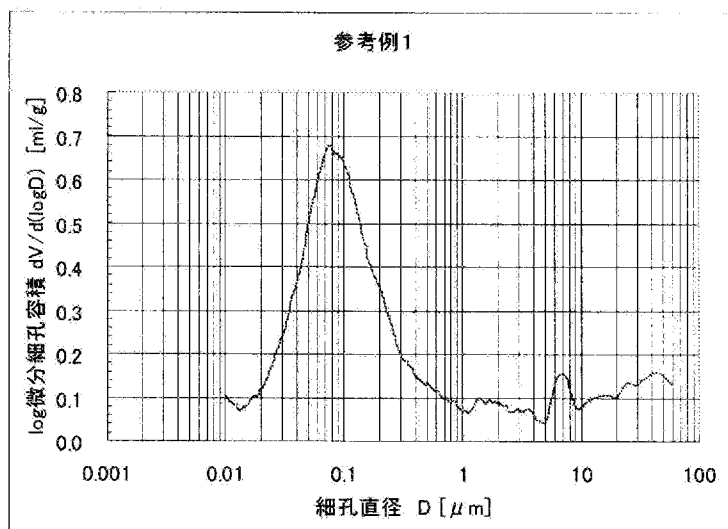
- [1] 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成される気体分離性樹脂層とを有する気体分離膜であって、
前記多孔性支持体の水銀ポロシメーターによるモード径が $0.005\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ であり、
前記多孔性支持体の水銀ポロシメーターによる孔径分布指数が1～15である気体分離膜。
- [2] 前記多孔性支持体の水銀ポロシメーターによる孔径分布指数が1～4である、請求項1に記載の気体分離膜。
- [3] 前記多孔性支持体がポリオレフィンを主成分として含む、請求項1又は2に記載の気体分離膜。
- [4] 前記多孔性支持体が、粘度平均分子量が30万～400万である超高分子量ポリエチレン及び／又は粘度平均分子量が10万～300万であるポリプロピレンを含む、請求項1～3いずれか1項に記載の気体分離膜。
- [5] 前記多孔性支持体が乾式法により製造される、請求項1～4のいずれか1項に記載の気体分離膜。
- [6] 前記気体分離性樹脂層がフッ素系樹脂を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の気体分離性膜。
- [7] 前記気体分離性樹脂層がパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールとテトラフルオロエチレンの共重合体を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の気体分離膜。
- [8] 前記気体分離性樹脂層の酸素窒素分離係数が、1.4以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の気体分離膜。
- [9] 前記気体分離性樹脂層の層厚が、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.4\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の気体分離膜。
- [10] 前記多孔性支持体の気孔率が、20%以上80%以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載の気体分離膜。
- [11] 前記多孔性支持体の水銀ポロシメーターによるモード径が、 $0.005\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$

mである、請求項1～10のいずれか1項に記載の気体分離膜。

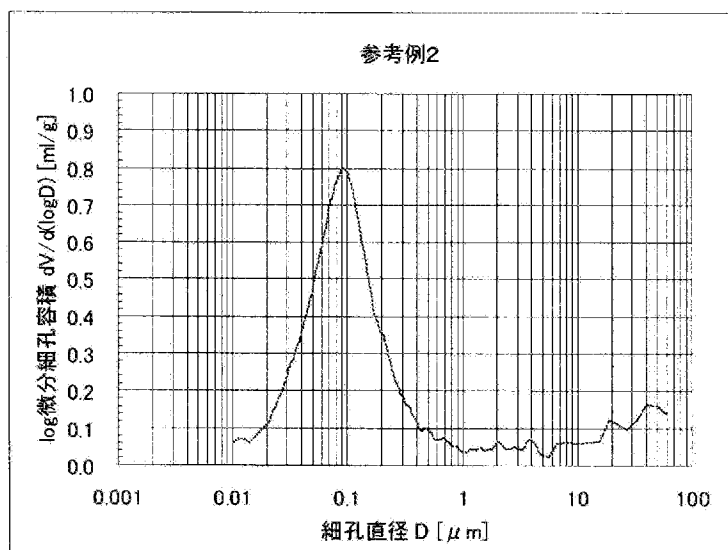
[12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の気体分離膜を用いる窒素富化膜。

[13] 請求項1～11のいずれか1項に記載の気体分離膜を用いる酸素富化膜。

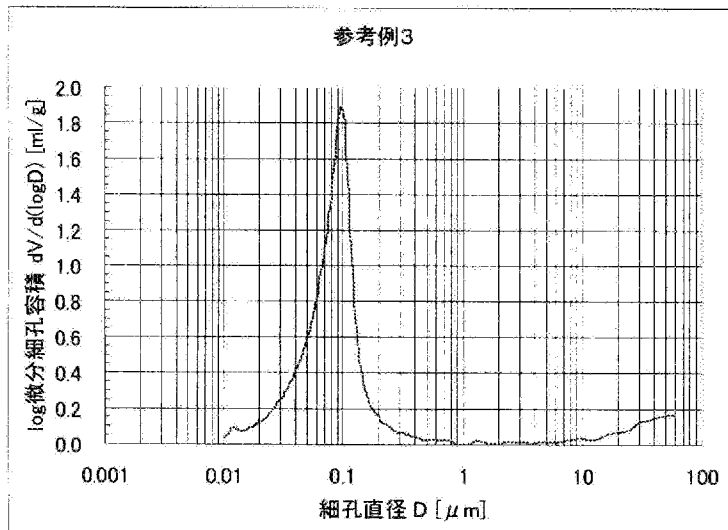
[図1]



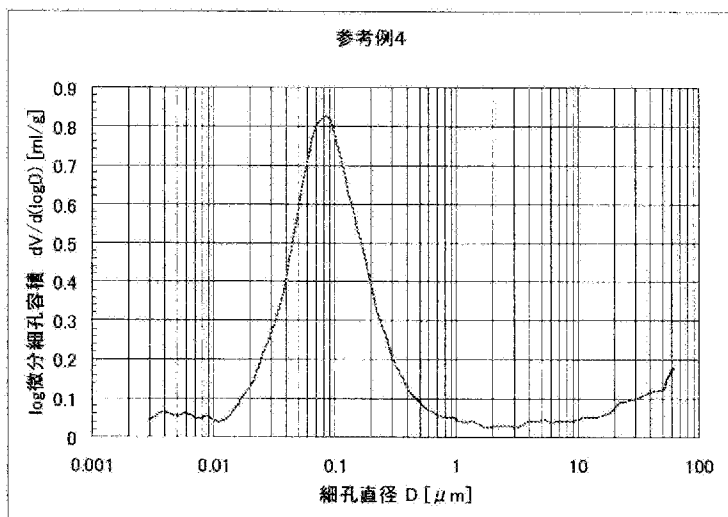
[図2]



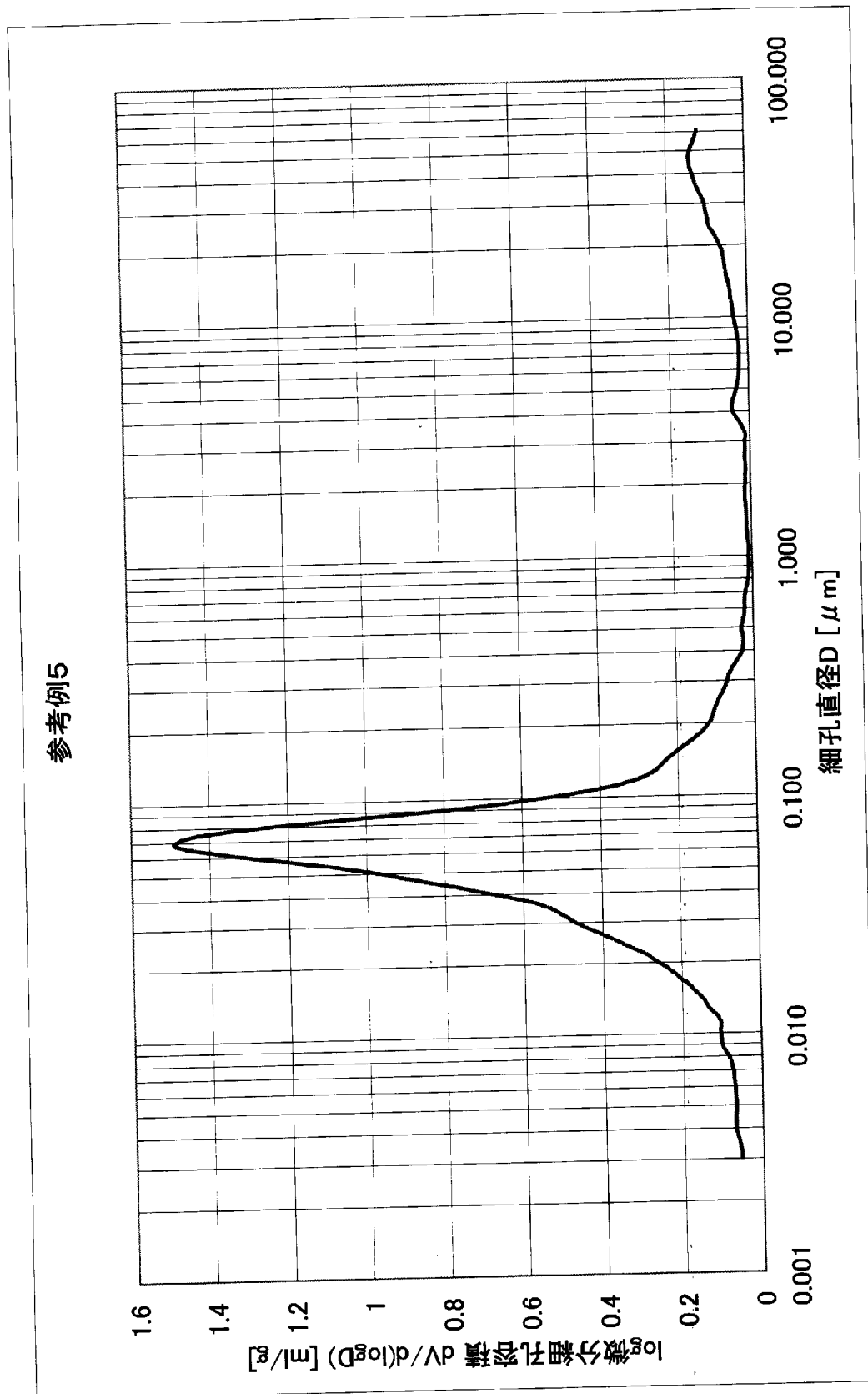
[図3]



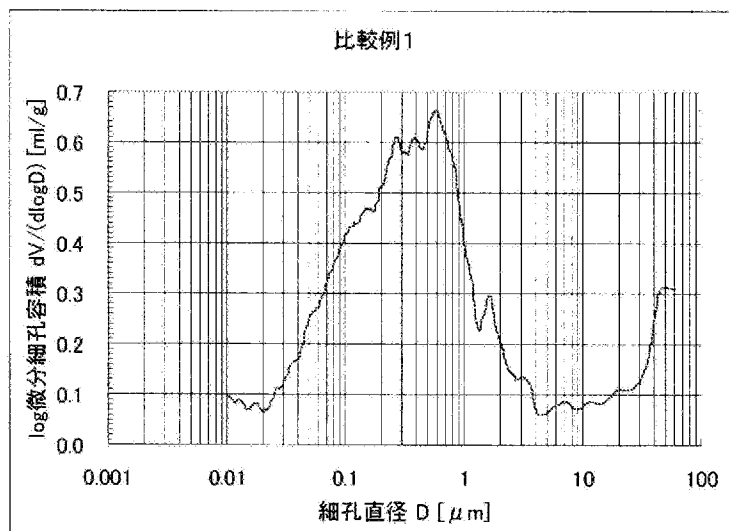
[図4]



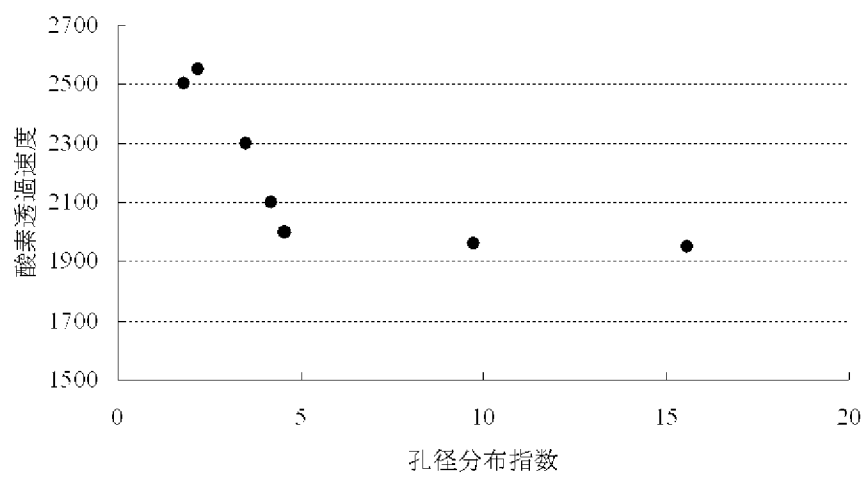
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/32(2006.01)i, B01D71/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D69/10, B01D69/12, B01D71/32, B01D71/36

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-45664 A (Praxair Technology, Inc.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claims; Par. Nos. [0012], [0014], [0018] to [0028], [0033], [0035]; example 1 & US 2002/0038602 A1 & EP 1163949 A2	1-13
Y	JP 4-267934 A (Akzo N.V.), 24 September, 1992 (24.09.92), Par. Nos. [0022] to [0025] & EP 488018 A2	1-13
Y A	JP 2002-355938 A (Tonen Chemical Corp.), 10 December, 2002 (10.12.02), Claims; Par. Nos. [0003], [0008], [0020] (Family: none)	4-13 1-3



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
06 January, 2009 (06.01.09)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2009 (13.01.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/069246

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-196130 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 09 August, 2007 (09.08.07), Par. Nos. [0022], [0023] (Family: none)	4-13 1-3
A	JP 2004-16930 A (Asahi Kasei Corp.), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/32(2006.01)i, B01D71/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/10, B01D69/12, B01D71/32, B01D71/36

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-45664 A（プラクスエア・テクノロジー・インコーポレイテッド）2002.02.12, 特許請求の範囲、【0012】、【0014】、【0018】－【0028】、【0033】、【0035】、例1 & US 2002/0038602 A1 & EP 1163949 A2	1-13
Y	JP 4-267934 A（アクゾ ナムローゼ フェンノートシヤツプ）1992.09.24, 【0022】－【0025】 & EP 488018 A2	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

0 6 . 0 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 1 . 2 0 0 9

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）

福井 美穂

4 D

4 0 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 請求の範囲の番号
Y A	JP 2002-355938 A (東燃化学株式会社) 2002.12.10, 特許請求の範囲、【0003】、【0008】、【0020】 (ファミリーなし)	4-13 1-3
Y A	JP 2007-196130 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2007.08.09, 【0022】、【0023】 (ファミリーなし)	4-13 1-3
A	JP 2004-16930 A (旭化成株式会社) 2004.01.22, 全文 (ファミリーなし)	1-13