

(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
2018年2月15日(15.02.2018)



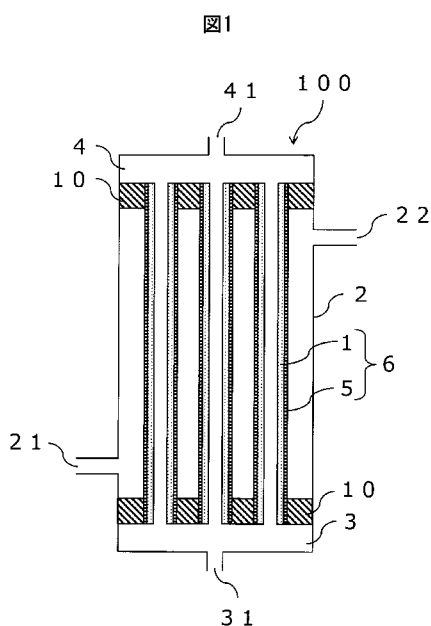
(10) 国際公開番号

WO 2018/030356 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/22 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
B01D 63/00 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028630
- (22) 国際出願日: 2017年8月7日(07.08.2017)
- (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 2016-155856 2016年8月8日(08.08.2016) JP
特願 2016-169557 2016年8月31日(31.08.2016) JP
特願 2017-026214 2017年2月15日(15.02.2017) JP
特願 2017-040880 2017年3月3日(03.03.2017) JP
特願 2017-040889 2017年3月3日(03.03.2017) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 栗下 泰孝 (KURISHITA, Yasutaka); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 美河 正人(MIKAWA, Masato); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 村上 公也(MURAKAMI, Kimiya); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 山中 あずさ(YAMANAKA, Azusa); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 川島 政彦(KAWASHIMA, Masahiko); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANE MODULE

(54) 発明の名称: 気体分離用膜モジュール



(57) Abstract: The present disclosure provides a gas separation membrane module that has high, long-term utility. The present disclosure provides a gas separation membrane module that has: a housing; a gas separation membrane that is arranged inside the housing; and an adhesive part that fixes the gas separation membrane to the housing. The gas separation membrane is a porous membrane. The adhesive part satisfies at least one of the following: (1) has a hypokinetic component composition ratio V, as measured by pulse NMR, that is within a specific range; (2) has a pulse NMR measurement attenuation factor W that is within a specific range; (3) when immersed in an aqueous solution of silver nitrate or in heptane, has a composition ratio V rate of change X that is within a specific range; (4) when immersed in an aqueous solution of silver nitrate or in heptane, has an attenuation factor W rate of change Y that is within a specific range; (5) has a nitrogen atom content ratio that is within a specific range and a sulfur atom content ratio that is within a specific range; and (6) has a hardness K that is within a specific range.



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示は、長期的に実用性の高い気体分離用膜モジュールを提供する。本開示は、ハウジングと、該ハウジング内に配置された気体分離膜と、該ハウジングに該気体分離膜を固定する接着部と、を有する気体分離用膜モジュールであって、該気体分離膜が、多孔質膜で構成されており、該接着部が、1) パルスNMRにより測定される低運動性成分の組成比Vが特定範囲であること; 2) パルスNMR測定における減衰率Wが特定範囲であること; 3) 接着部を硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に浸漬したときの組成比Vの変化率Xが特定範囲であること; 4) 接着部を硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に浸漬したときの減衰率Wの変化率Yが特定範囲であること; 5) 窒素原子の含有割合が特定範囲であり、かつ硫黄原子の含有割合が特定範囲であること; 及び6) 硬度Kが特定範囲であること; の少なくとも1つを満たす、気体分離用膜モジュールを提供する。

明 細 書

発明の名称： 気体分離用膜モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、長期的に優れた実用性を示す気体分離用膜モジュールに関する。本発明の気体分離用膜モジュールは、特にオレフィンの分離に優れた性能を示す。

背景技術

[0002] 気体分離膜による気体の分離・濃縮は、蒸留法、高圧吸着法等と比べた場合にエネルギー効率に優れ、省エネルギーであり、且つ安全性の高い方法である。この分野における先駆的な実用例としては、例えば、気体分離膜による気体の分離濃縮、アンモニア製造プロセスにおける水素分離等が挙げられる。最近では、オレフィンガスとパラフィンガスとの分離等、炭化水素系ガスを対象にした気体分離膜に関する検討が盛んにおこなわれている。

[0003] 炭化水素系ガスを分離するための気体分離用膜モジュールは、多孔質膜、ハウジング、及び接着剤から構成される。膜モジュールの気体分離性能を高める目的で、上記多孔質膜の表面上に、気体分離活性層を配置することもある（特許文献1及び2）。この気体分離活性層には、任意的に金属種（例えば金属塩等）を含有させることもある（特許文献3及び4）。

[0004] 気体分離用膜モジュールの実用性を高めるためには、該モジュールの構成部材を、それぞれ耐薬品性のあるものとすることが望まれる。

[0005] 気体分離膜で精製して得られる高純度ガスは、半導体分野などの電子材料用途で利用される場合がある。この用途では、ガスの純度は高純度であることが要求される。この要求を満足するために、例えば、蒸留法、吸収法、吸着法、膜分離法などによるガス精製が知られている。蒸留法は、不純物との沸点差が近い場合、例えばプロピレンとプロパンの場合（沸点差4.9℃）、その分離に多段階で蒸留を繰り返す必要がある。したがって、大規模な設備と精密な蒸留条件の設定が必要であり、実用化するうえで多大な障壁とな

っている（例えば特許文献１）。蒸留塔の段数を増やすことなどにより、目的とする純度に到達させることは理論上可能であるが、実益の面から乏しい。

[0006] 吸収法は、分離性能が吸収担体の分離性に依存するため、精密な運転条件の設定が必要である（例えば特許文献２）。さらに、放散時に多大な熱源を要することから、大規模な設備が必要な技術である。また、半導体分野で使用されるガス量は少ない。それゆえ、吸収法は半導体分野で使用するような少量ガスを製造する装置に適していない。

[0007] 吸着法は、種々の試みがなされている。しかし、分離性に乏しいため、目的とするガスを選択的に吸着させ、所望の高純度ガスを効率的に製造することは困難である（例えば非特許文献１）。

[0008] 一方で膜分離法は、蒸留法、吸収法、吸着法と比べた場合に、分離性、連続生産性、省エネ性の観点から好ましい方法である。すなわち、膜分離法によれば、配管を縁切りすることなく、高純度ガスを供給することができるため、一定した品質の製品を後段工程において得ることができる。気体分離膜は、素材の選択により分離性能や透過性能を設計することで、所望の純度のガスを所望の量で供給することが可能である。さらに、膜分離法は、ワンパスで連続的に高純度のガスを供給することも可能である。また、蒸留法や吸収法のように、熱源を必要としないため、ガス精製設備の占有する空間を小さくすることもできる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献１：国際公開第２０１５／１４１６８６号

特許文献２：米国特許出願公開第２０１５／００２５２９３号明細書

特許文献３：国際公開第２００９／０９３６６６号

特許文献４：特許第４４６９６３５号公報

非特許文献１：Propane/propylene separation by pressure swing adsorption: sorbent comparison and multiplicity of cyclic steady states, Salil

U. Rege1, Ralph T. Yang, Chemical Engineering Science, 2002, 57, 1139-1149.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 気体分離用膜モジュールの多孔質膜及びハウジングは、様々な耐薬品性を有する素材があり、これらを利用することができる。しかし、接着剤については、その選択の範囲が狭いのが現状である。なぜなら、製造時の取り扱いやすさ、気体分離用膜モジュールの性能、及び気体分離用膜モジュールの長期安定性を両立させることが困難だからである。

[0011] 例えば、接着剤の耐久性が低い場合、継時的に接着剤と多孔質膜やハウジングの剥離を生じる可能性や、接着剤の収縮や膨潤によって、ハウジングの破損やそれに伴ってハウジング内で精製ガスと原料ガスの混合やガスのハウジング外への漏えいを生じる可能性や、接着剤の劣化による溶解が起こり、ハウジング内の汚染や精製ガスの汚染を引き起こす可能性があり、長期安定的な使用が困難となる。特に、精製ガスの純度を追及する場合、接着剤がわずかにでも劣化すると、精製ガス純度を満足しなくなり、気体分離用膜モジュールの継続的な使用が困難になる。

[0012] 逆に、耐久性の高い接着剤を用いると、製造時の取り扱いやすさに困難が生じる。たとえば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系の熱可塑性樹脂は、耐薬品性に優れていることが知られている。しかし、PTFEは軟化温度が高いため、該PTFEを接着剤として使用する場合に使用する多孔質膜としては、PTFEの軟化温度において十分な耐久性を有するものを選ぶ必要があり、利用できる多孔質膜が極端に限定されるという問題を生じる。多孔質膜に汎用される、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリサルフォン（PSU）、ポリエーテルサルフォン（PES）、ポリエチレン（PE）は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系の熱可塑性樹脂を接着剤として用いることができない。更に、PTFE等のフッ素系樹脂は、高価という問題もある。

[0013] すなわち、気体分離膜の実用化を考えた場合、接着部を材質及び製造方法の双方に鑑みて、好ましい形態にする必要がある。気体分離の中でも、オレフィンのような炭化水素系ガスを分離する場合や気体分離活性層に金属塩を含有させる場合には、該ガスや金属塩が容易に接着剤の劣化を促進するため、製造時の取り扱いやすさ、気体分離用膜モジュールの性能、気体分離用膜モジュールの長期安定性を両立させることができる接着剤を着想及び実現することは困難であった。

[0014] 以上の背景から、長期的に実用性の高い気体分離用膜モジュール、特に炭化水素系ガスを分離対象にした気体分離用膜モジュール、とりわけ気体分離活性層内に金属種が含有された気体分離用膜モジュールを提供することは、これまで困難であった。

[0015] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものである。従ってその目的は、長期的に実用性の高い気体分離用膜モジュール、特に、炭化水素系ガスを分離対象とする気体分離用膜モジュールを提供することである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記の目的を達成するために、鋭意検討を行った。その結果、以下の構成を有する気体分離用膜モジュールを用いることにより、占有する空間を小さく、かつ要求される高純度ガスを連続的に供給できる連続ガス供給システムを提供できること、並びに、無機不純物及び有機不純物の双方を長期に渡り効果的に除去できる膜モジュールユニットを提供できることを見出した。すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

[0017] [1] ハウジングと、前記ハウジング内に配置された気体分離膜と、前記ハウジングに前記気体分離膜を固定する接着部と、を有する気体分離用膜モジュールであって、

前記気体分離膜が、多孔質膜で構成されており、

前記接着部が、下記1)～6)：

1) パルスNMRにより測定される、前記接着部の低運動性成分の組成比V(%)が、 $30 \leq V \leq 100$ であること；

2) 下記式： $W = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$ {式中、 I_1 は前記接着部のパルスNMR測定における測定開始時の信号強度であり、そして I_2 は測定開始後0.05 msecにおける信号強度である。} で表される減衰率 W (%) が、 $30 \leq W \leq 100$ であること；

3) 下記式： $X = [(V_2 - V_1) / V_1] \times 100$ {式中、 V_1 及び V_2 は、接着部を7 mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の前記組成比 V (V_1 (%)) 及び浸漬後の前記組成比 V (V_2 (%)) である。} で表される変化率 X (%) が、 $-50 \leq X \leq 50$ であること；

4) 下記式： $Y = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$ {式中、 W_1 及び W_2 は、接着部を7 mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の前記減衰率 W (W_1 (%)) 及び浸漬後の前記減衰率 W (W_2 (%)) である。} で表される変化率 Y (%) が、 $-120 \leq Y \leq 120$ であること；

5) 前記接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ前記接着部中の硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；

及び

6) 前記接着部の硬度 K が、 $10D \leq K \leq 90D$ であること；

の少なくとも1つを満たす、気体分離用膜モジュール。

[2] 前記接着部の前記組成比 V が、 $50 \leq V \leq 100$ である、上記態様1に記載の気体分離用膜モジュール。

[3] 前記接着部の前記組成比 V が、 $70 \leq V \leq 100$ である、上記態様2に記載の気体分離用膜モジュール。

[4] 前記接着部の前記組成比 V が、 $90 \leq V \leq 100$ である、上記態様3に記載の気体分離用膜モジュール。

[5] 前記接着部の前記減衰率 W が、 $60 \leq W \leq 100$ である、上記態様1～4のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[6] 前記接着部の前記減衰率 W が、 $90 \leq W \leq 100$ である、上記態様1～5のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[7] 前記接着部の前記変化率 X が、 $-25 \leq X \leq 25$ である、上記態様1～6のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[8] 前記接着部の前記変化率 Y が、 $-60 \leq Y \leq 60$ である、上記態様1～7のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[9] 前記接着部中の前記窒素原子の含有割合 C_N が、 $0.0010 \leq C_N \leq 4.0$ である、上記態様1～8のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[10] 前記接着部中の前記窒素原子の含有割合 C_N が、 $0.0010 \leq C_N \leq 0.30$ である、上記態様1～9のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[11] 前記接着部中の前記硫黄原子の含有割合 C_S が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.0070$ である、上記態様1～10のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[12] 前記接着部の前記硬度 K が、 $30D \leq K \leq 90D$ である、上記態様1～11のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[13] 前記接着部の前記硬度 K が、 $50D \leq K \leq 90D$ である、上記態様1～12のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[14] 前記接着部が、接着剤の硬化物であり、前記接着部を7mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の曲げヤング率に対する浸漬後の曲げヤング率の変化率、及び浸漬前の曲げ強度に対する浸漬後の曲げ強度の変化率が、それぞれ、 -30% 以上 $+30\%$ 以下の範囲内にある、上記態様1～13のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[15] 前記接着部が、接着剤の硬化物であり、前記接着部を7mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬した後の該試験片の表面積あたりの質量変化が、浸漬前と比較して、 $-30\text{mg}/\text{cm}^2$

m^2 以上+30mg/cm²以下の範囲内にある、上記態様1～14のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[16] 前記接着部が、接着剤の硬化物であり、前記接着部を7mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬した後の該試験片の厚さ変化率が、浸漬前と比較して、-5%以上+5%以下の範囲内にある、上記態様1～15のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[17] 前記接着部が、エポキシ樹脂系接着剤若しくはウレタン樹脂系接着剤の硬化物を含有する、上記態様1～16のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[18] 前記接着部が、フッ素系熱可塑性樹脂の硬化物を実質的に含有しない、上記態様1～17のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[19] 前記気体分離膜が、1価のAg及び／又は1価のCuを含む金属塩を含有する、上記態様1～18のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[20] 前記気体分離用膜モジュールに対し、プロパン40質量%及びプロピレン60質量%から成る混合ガスを用い、膜面積2cm²当たりの供給側ガス流量を190cc/min、透過側ガス流量を50cc/minとし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定されたプロピレン気体の透過速度が10GPU以上3,000GPU以下であり、プロピレン／プロパンの分離係数が50以上1,000以下である、上記態様1～19のいずれかに記載の気体分離用膜モジュール。

[21] 原料ガス受入口、原料ガスを精製して精製ガスを生成する原料ガス精製部、及び精製ガス出口を備えるガス流動式の連続ガス供給システムであって、前記精製ガスの純度が99.5質量%以上であり、かつ、前記原料ガス精製部が、吸着物充填モジュール、吸収剤充填モジュール、及び気体分離膜を有する気体分離用膜モジュールからなる群から選択されるモジュールで構成されている、連続ガス供給システム。

[22] 前記原料ガス精製部が、前記気体分離用膜モジュールで構成され

ており、前記気体分離用膜が、多孔質膜で構成されている、上記態様 2 1 に記載の連続ガス供給システム。

[2 3] 原料ガス受入口、原料ガスを精製して精製ガスを生成する原料ガス精製部、及び精製ガス出口を備えるガス流動式の連続ガス供給システムであって、

前記原料ガス精製部が、上記態様 1 ～ 2 0 のいずれかに記載の気体分離用膜モジュールで構成されている、連続ガス供給システム。

[2 4] 前記精製ガスの純度が 9 9 . 5 質量%以上である、上記態様 2 3 に記載の連続ガス供給システム。

[2 5] 前記精製ガスの主成分が hidrocarbon ガスである、上記態様 2 1 ～ 2 4 のいずれかに記載の連続ガス供給システム。

[2 6] 前記 hidrocarbon ガスが olefin ガスである、上記態様 2 5 に記載の連続ガス供給システム。

[2 7] 前記 olefin ガスが ethylene、又は propylene である、上記態様 2 6 に記載の連続ガス供給システム。

[2 8] 前記 hidrocarbon ガスが炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素である、上記態様 2 5 に記載の連続ガス供給システム。

[2 9] 前記精製ガスが、非 hidrocarbon ガスを合計 5 0 0 0 p p m 以下の量で含有する、上記態様 2 1 ～ 2 8 のいずれかに記載の連続ガス供給システム。

[3 0] 前記精製ガスが、非 hidrocarbon ガスを含有し、前記非 hidrocarbon ガスが、酸素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素及び水素からなる群から選択される 1 種類以上のガスである、上記態様 2 1 ～ 2 8 のいずれかに記載の連続ガス供給システム。

[3 1] 前記非 hidrocarbon ガスが水からなる、上記態様 3 0 に記載の連続ガス供給システム。

[3 2] 前記気体分離膜が、多孔質膜及び気体分離活性層を有する複合膜である、上記態様 1 ～ 3 1 のいずれかに記載の連続ガス供給システム。

[33] プロパン40質量%及びプロピレン60質量%から成る混合ガスを用い、膜面積 2 cm^2 当たりの供給側ガス流量を 190 cc/min 、透過側ガス流量を 50 cc/min とし、加湿雰囲気下等圧式によって 30°C において測定された、プロピレン／プロパンの分離係数が50以上100, 000以下である、上記態様21～32のいずれかに記載の連続ガス供給システム。

[34] 前記気体分離膜が、多孔質膜と、前記多孔質膜上に配置された気体分離活性層とを有し、

前記多孔質膜と前記気体分離活性層との境界面に、緻密層が存在しないか、又は前記境界面と略平行であり、厚みが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である緻密層を有し、前記緻密層の平均孔径は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、そして、

前記多孔質膜の前記気体分離活性層から $2\text{ }\mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲の平均孔径をAとし、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲の平均孔径をBとしたとき、Aが $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、比 A/B が0より大きく0.9以下である、上記態様21～33のいずれかに記載の連続ガス供給システム。

[35] 前記気体分離用膜モジュールが、1価のAg及び／又は1価のCuを含有する、上記態様21～34のいずれかに記載の連続ガス供給システム。

[36] 上記態様21～35のいずれかに記載の連続ガス供給システムを用いた、純度99.5質量%以上のオレフィンガスの製造方法。

[37] 前記オレフィンガスがCVD供給用のプロピレンである、上記態様36に記載のオレフィンガスの製造方法。

[38] ハウジング、前記ハウジング内に配置され多孔質膜と前記多孔質膜上に配置された気体分離活性層とを有する気体分離膜、及び前記ハウジングに前記気体分離膜を固定する接着部、を有する気体分離用膜モジュール、前記気体分離膜に供給する原料ガスを加湿する為の加湿機構、並びに前記気体分離膜で精製されたガスを脱水する為の脱水機構、

を備える、膜モジュールユニット。

[39] 前記多孔質膜と前記気体分離活性層との境界面に、緻密層が存在しないか、又は前記境界面と略平行であり、かつ厚みが $1\mu\text{m}$ 未満で平均孔径が $0.01\mu\text{m}$ 未満である緻密層を有し、そして、前記多孔質膜の前記気体分離活性層側から $2\mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲の平均孔径をAとし、 $10\mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲の平均孔径をBとしたとき、Aが $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ A/B が0より大きく0.9以下である、上記態様38に記載の膜モジュールユニット。

[40] 精製ガスとして純度99.9質量%以上のオレフィンガスを与えるように構成されている、上記態様38又は39に記載の膜モジュールユニット。

[41] ガス純度検知システムをさらに備える、上記態様38～40のいずれかに記載の膜モジュールユニット。

[42] 前記気体分離活性層が、アミノ基、ピリジル基、イミダゾリル基、インドリル基、ヒドロキシル基、フェノール基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオール基、チオエーテル基、スルホン基、スルホニル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される1種類以上の官能基を含む重合体で構成されている、上記態様38～41のいずれかに記載の膜モジュールユニット。

[43] 前記気体分離活性層が、アミノ基、スルホン基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される1種類以上の官能基を含む重合体で構成されている、上記態様42に記載の膜モジュールユニット。

[44] 前記重合体がポリアミンである、上記態様42又は43に記載の膜モジュールユニット。

[45] 前記ポリアミンがキトサンである、上記態様44に記載の膜モジュールユニット。

[46] 前記気体分離膜が、1価のAg及び／又は1価のCuを含有する、上記態様38～45のいずれかに記載の膜モジュールユニット。

[47] 前記多孔質膜がフッ素系樹脂を含有する、上記態様38～46のいずれかに記載の膜モジュールユニット。

[48] 前記フッ素系樹脂がP V D Fである、上記態様47に記載の膜モジュールユニット。

[49] プロパン40質量%及びプロピレン60質量%から成る混合ガスを用い、膜面積2 c m²当たりの供給側ガス流量を190 c c / m i n、透過側ガス流量を50 c c / m i nとし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定された、前記気体分離膜のプロピレン／プロパンの分離係数が50以上100, 000以下である、上記態様38～48のいずれかに記載の膜モジュールユニット。

[50] 上記態様38～49のいずれかに記載の膜モジュールユニットを用いた、純度99.9質量%以上のオレフィンガスの製造方法。

[51] 前記オレフィンガスがC V D供給用のプロピレンである、上記態様50に記載のオレフィンガスの製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によると、特にオレフィン等の炭化水素系ガスの分離において、高い透過速度及び高い分離性能を長期間維持できる、気体分離用膜モジュールが提供される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本実施態様の気体分離用膜モジュールの構成の一例を示す概略断面図である。

[図2]本実施態様の気体分離用膜モジュールの構成の別の一例を示す概略断面図である。

[図3]本実施形態の分離膜を説明するための模式図である。

[図4]本実施形態の連続ガス供給システムの構成の一例を示す概略図である。

[図5]本実施形態の膜モジュールユニットの構成の一例を示す概略図である。

[図6]分析例4-1～4-3で測定した赤外A T Rチャートを示す図である。

[図7]実施例2-1、2-7、2-9、2-10、2-13、3-1、3-7

、 3-9、 3-10、 3-13 で得た SEM 像を示す図である。

[図8]実施例 2-1、 2-7、 2-9、 2-10、 2-13、 3-1、 3-7、 3-9、 3-10、 3-13 で得た SEM 像を示す図である。

[図9]実施例 2-2、 3-2 で得た SEM 像を示す図である。

[図10]実施例 2-3、 2-4、 2-5、 3-3、 3-4、 3-5 で得た SEM 像を示す図である。

[図11]実施例 2-8、 2-11、 3-8、 3-11 で得た SEM 像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について、その好ましい実施形態（本開示で、「本実施形態」ともいう。）を中心に、必要に応じて図面を参照しながら詳細を説明する。

[0021] <気体分離用膜モジュール>

本実施形態の気体分離用膜モジュールは、ハウジングと、該ハウジング内に配置された気体分離膜と、該ハウジングに該気体分離膜を固定する接着部と、を有する気体分離用膜モジュールであって、

該気体分離膜が、多孔質膜で構成されており、

該接着部が、下記 1) ~ 6) :

1) パルス NMR により測定される、該接着部の低運動性成分の組成比 V (%) が、 $30 \leq V \leq 100$ であること；

2) 下記式： $W = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$ {式中、 I_1 は該接着部のパルス NMR 測定における測定開始時の信号強度であり、そして I_2 は測定開始後 0.05 msec における信号強度である。} で表される減衰率 W (%) が、 $30 \leq W \leq 100$ であること；

3) 下記式： $X = [(V_2 - V_1) / V_1] \times 100$ {式中、 V_1 及び V_2 は、接着部を 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25℃において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該組成比 V (V_1 (%)) 及び浸漬後の該組成比 V (V_2 (%)) である。} で表される変化率 X (%) が、 -5

$0 \leq X \leq 50$ であること；

4) 下記式： $Y = [(W2 - W1) / W1] \times 100$ {式中、 $W1$ 及び $W2$ は、接着部を 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該減衰率 $W (W1 (\%))$ 及び浸漬後の該減衰率 $W (W2 (\%))$ である。} で表される変化率 $Y (\%)$ が、 $-120 \leq Y \leq 120$ であること；

5) 該接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ該接着部中の硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；

及び

6) 該接着部の硬度 K が、 $10 \text{ D} \leq K \leq 90 \text{ D}$ であること；

の少なくとも 1 つを満たす、気体分離用膜モジュールである。

[0022] 以下、本実施形態の気体分離用膜モジュールの例示の具体的態様について、図面を参照しつつ説明する。

図 1 及び図 2 に、本実施態様の気体分離用膜モジュールの構成の例を示す。図 1 は、ハウジングが円筒状であり、気体分離膜が中空糸状である気体分離用膜モジュールの一例を示す概略断面図である。

図 1 の膜モジュール 100 は、

ガス供給口 21 及び処理ガス出口 22 を備える円筒状のハウジング 2 内に、

中空糸状の多孔質膜 1 の外表面上に気体分離活性層 5 を備える、中空糸状の気体分離膜 6 が収納されており、

上記気体分離膜 6 は、接着部 10 によりハウジング 2 に接着固定されており、更に、

透過ガス入口 31 を有するフッタ部 3、及び分離ガス出口 41 を有するヘッダ部 4 を備える。

[0023] 気体分離膜 6 の両端は閉塞されておらず、透過ガス入口 31 と、気体分離膜 6 の中空部分と、分離ガス出口 41 とは、流体が流通可能なように構成さ

れている。一方、ガス供給口 2 1 と処理ガス出口 2 2 との間も、流体の流通が可能である。そして、気体分離膜 6 の中空部分と、該気体分離膜 6 の外部空間とは、該気体分離膜を介して接する以外は遮断されている。

[0024] 図 1 の膜モジュール 1 0 0 において、原料ガスとしての分離対象ガス（例えばオレフィンとパラフィンとの混合物）は、ガス供給口 2 1 から該モジュールに導入されて気体分離膜 6 の表面に接触する。このとき、分離対象ガス成分のうち、多孔質膜 1 及び気体分離活性層 5 のうちの少なくとも一方との親和性の高い成分（分離ガス）は気体分離膜 6 の外壁を通過して、該気体分離膜 6 内の空間に放出される。分離対象ガス成分のうち、多孔質膜 1 及び気体分離活性層 5 の双方との親和性の低い成分は、精製ガスとして処理ガス出口 2 2 から排出される。

[0025] 一方、ハウジング 2 の透過ガス入口 3 1 からは、透過ガスを供給してもよい。透過ガスは、分離対象ガス成分のうちの気体分離膜 6 内の空間に放出された成分とともに分離ガス出口 4 1 から排出されることにより、分離ガスの回収を可能とする機能を有するガスである。

透過ガスとしては、ハウジング 2、接着部 4、及び気体分離膜 6、並びに分離ガスと反応しないガスが好適であり、例えば不活性ガスを使用することができる。不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、アルゴン等の希ガスの他、窒素等を使用することができる。

[0026] 図 2 は、ハウジングが円筒状であり、気体分離膜が平膜状である気体分離用膜モジュールの一例を示す概略断面図（図 2（A）は横断面図、図 2（B）は縦断面図）である。

図 2 の膜モジュール 2 0 0 は、

透過ガス入口 2 1 及び分離ガス出口 2 2、ガス供給口 3 1 及び処理ガス出口 4 1、並びに気体分離膜 6 を固定するための板状部材 1 1 を備える円筒状のハウジング 2 内に、

平膜状の多孔質膜 1 の片面上に気体分離活性層 5 を備える、平膜状の気体分離膜 6 が収納されており、

上記気体分離膜 6 は、接着部 10 により、板状部材 11 を介してハウジング 2 に接着固定されている。

[0027] ガス供給口 21 と処理ガス出口 22 との間には流体が流通可能な空間が形成されており、該空間は気体分離膜 6 のうちの気体分離活性層 5 が存在する面と接している。一方、透過ガス入口 31 と分離ガス出口 41 との間も流体が流通可能な空間が形成されているが、該空間は気体分離膜 6 のうちの気体分離活性層 5 が存在しない面と接している。そして、気体分離膜 6 のうちの気体分離活性層 5 が存在する面に接する第 1 の空間と、気体分離活性層 5 が存在しない面に接する第 2 の空間とは、前記気体分離膜を介して接する以外は遮断されている。

[0028] 図 2 の膜モジュール 200 において、分離対象ガスは、ガス供給口 21 から該モジュールの第 1 の空間内に導入されて気体分離膜 6 の表面に接触し、多孔質膜 1 及び気体分離活性層 5 のうちの少なくとも一方との親和性の高い分離ガスのみが気体分離膜 6 を通過して第 2 の空間に放出される。分離対象ガス成分のうち、多孔質膜 1 及び気体分離活性層 5 の双方との親和性の低い成分は、そのまま第 1 の空間を通過して処理ガス出口 22 から排出される。

一方、ハウジング 2 の透過ガス入口 31 からは、透過ガスを供給してもよい。透過ガスは、分離対象ガス成分のうちの気体分離膜 6 内の空間に放出された成分とともに分離ガス出口 41 から排出される。

その余の態様は、図 1 の膜モジュール 100 の場合と同様であってよい。

[0029] [原料ガス]

本実施形態における原料ガスとは、分離目的のガス成分を含む、2 種類以上のガス成分の混合ガスである。分離目的のガス成分としては、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブタン、イソブテン、ブタジエン、モノシラン、アルシン、ホスフィン、ジボラン、ゲルマン、ジクロロシラン、セレン化水素、四塩化ケイ素、ジシラン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化水素、アンモニア、三フッ化窒素、四フッ化珪素、フロン-218、臭化水素、塩素、三フッ化塩素、

フロンー１４、フロンー２３、フロンー１１６、フロンー３２、亜酸化窒素、トリクロロシラン、四塩化チタン、弗化水素、三フッ化リン、五フッ化リン、六フッ化タングステン、フロンー２２、フロンー１２３、酸素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素、水素等が挙げられる。原料ガスは、分離目的のガス成分を５０質量％以上含む。好ましくは分離目的のガス成分を９０質量％以上、より好ましくは９５質量％以上、さらに好ましくは９８質量％以上、最も好ましくは９９．５質量％以上含む。

[0030] [精製ガス]

本実施形態における精製ガスとは、分離目的のガス成分の濃度が、好ましくは９９．５質量％以上、より好ましくは９９．９質量％以上、さらに好ましくは９９．９９質量％以上、もっとも好ましくは９９．９９９質量％以上のガスである。分離目的のガス成分としては、 hidrocarbon ガスが挙げられる。hydrocarbon ガスとして例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン等のパラフィンガス等、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、ブタジエン等のオレフィンガス等が挙げられる。例示の態様において、hydrocarbon ガスは、炭素数１～４の脂肪族炭化水素である。

[0031] 典型的な態様においては、精製ガスの主成分がhydrocarbon ガスである。ここで、精製ガスの主成分とは、精製ガス中に最も多量（質量基準で）に含まれるガスを意味する。

[0032] 一態様において、上記hydrocarbon ガスはオレフィンガスである。また、一態様において、オレフィンガスはエチレン又はプロピレンである。

[0033] ここでのhydrocarbon ガスとは、分子内に炭素原子と水素原子をいずれをも有するガスである。ここでのパラフィンガスとは、分子内にＣ－Ｃ不飽和結合を有さないガスである。ここでのオレフィンガスとは、分子内にＣ－Ｃ不飽和結合を有するガスである。

[0034] 非hydrocarbon ガスとして例えば、モノシラン、モノシラン、アルシン、ホスフィン、ジボラン、ゲルマン、ジクロロシラン、セレン化水素、四

塩化ケイ素、ジシラン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化水素、アンモニア、三フッ化窒素、四フッ化珪素、フロンー 2 1 8、臭化水素、塩素、三フッ化塩素、フロンー 1 4、フロンー 2 3、フロンー 1 1 6、フロンー 3 2、亜酸化窒素、トリクロルシラン、四塩化チタン、弗化水素、三フッ化リン、五フッ化リン、六フッ化タングステン、フロンー 2 2、フロンー 1 2 3、酸素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素、水素等が挙げられる。ここでの非ハイドロカーボンガスとは、分子内に炭素原子と水素原子のいずれか若しくはいずれをも有さないガスである。一態様において、非ハイドロカーボンガスは、酸素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素及び水素からなる群から選択される 1 種類以上のガスである。一態様において、非ハイドロカーボンガスは水である。

[0035] 精製ガス中、分離目的以外のガス成分の濃度は、好ましくは 5 0 0 0 質量 p p m 以下、より好ましくは 1 0 0 0 質量 p p m 以下、さらに好ましくは 1 0 0 質量 p p m 以下、最も好ましくは 1 0 質量 p p m 以下である。精製ガスを使用するプロセスの歩留り率を高める観点から、分離目的以外のガス成分は少ないほど好ましい。しかし、実質的にゼロにすることは、安全性の観点などから好ましくない。

[0036] 例えば、オレフィンガスを含むハイドロカーボンガスは可燃性ガスであるので、潜在的に引火爆発の懸念を有している。引火爆発の危険性を低減し、安全性を高めるためには、可燃物、支燃物、若しくは着火源のいずれかを除去する必要がある。そこで、例えば分離目的のガスであるハイドロカーボンガス以外に、水を含有させることにより、着火源となる静電気の発生を抑制できるという効果があると期待される。

分離目的以外のガス成分は、分離目的ガスと実質的に異なるガスであればよい。典型的な態様において、分離目的以外のガス成分は、非ハイドロカーボンガスである。

[0037] [接着部]

本実施形態の気体分離用膜モジュールにおける接着部は、該モジュールに

供給される気体が気体分離膜を通過することができるような態様で、該気体分離膜をハウジング中に接着固定する機能を有する。

[0038] 一般に、気体分離用膜モジュールにおける接着部は、分離対象ガス（特に炭化水素系ガス）、及び気体分離活性層に任意に添加される金属種（特に金属塩）によって、劣化する可能性がある。一方、本実施形態の気体分離用膜モジュールにおける接着部は、

1) パルスNMRにより測定される、該接着部の低運動性成分の組成比 V (%) が、 $30 \leq V \leq 100$ であること；

2) 下記式： $W = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$ {式中、 I_1 は該接着部のパルスNMR測定における測定開始時の信号強度であり、そして I_2 は測定開始後 0.05 msec における信号強度である。} で表される減衰率 W (%) が、 $30 \leq W \leq 100$ であること；

3) 下記式： $X = [(V_2 - V_1) / V_1] \times 100$ {式中、 V_1 及び V_2 は、接着部を 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該組成比 V (V_1 (%)) 及び浸漬後の該組成比 V (V_2 (%)) である。} で表される変化率 X (%) が、 $-50 \leq X \leq 50$ であること；

4) 下記式： $Y = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$ {式中、 W_1 及び W_2 は、接着部を 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該減衰率 W (W_1 (%)) 及び浸漬後の該減衰率 W (W_2 (%)) である。} で表される変化率 Y (%) が、 $-120 \leq Y \leq 120$ であること；

5) 該接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ該接着部中の硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；

及び

6) 該接着部の硬度 K が、 $10 \text{ D} \leq K \leq 90 \text{ D}$ であること；

の少なくとも1つを満たすことにより、上記の分離対象ガス及び金属種に対

して、高い耐久性を有する。

[0039] 本実施形態において、接着部の「低運動性成分」は、パルスNMR測定において後述のようにローレンツ関数で表される成分を意味する。低運動性成分は、例えば、結晶性成分、ガラス状態にある成分、等である。本発明者らは、当業界で使用される通常の市販の接着剤が、30%未満の低運動性成分の組成比及び30%未満以下の信号強度の減衰率を有していること、これらの組成比及び減衰率は、それぞれ、炭化水素系ガスによる膨潤や金属塩の侵入を引き起こす場合があること、その結果、膜モジュールの使用中に接着部が膨潤や溶出を起こし、該接着部と気体分離膜との剥離、接着部の崩壊、ハウジングの破壊等が発生し、原料ガス（分離対象ガス）と精製ガス（分離ガス又は処理ガス）との混合等を生じる場合があることに着目した。

[0040] 本実施形態の一態様において、接着部中の低運動性成分の組成比V及び／又は信号強度の減衰率Wを30%以上とすることは、上記の問題を回避できる点で有利である。上記組成比V及び減衰率Wは、それぞれ高いほど好ましい。

また、本実施形態の別の態様において、接着部を硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に浸漬したときの、組成比Vの変化率X及び／又は減衰率Wの変化率Yが所定範囲内であることは、接着部が良好な耐久性を有する点で有利である。

[0041] 一態様において、上記パルスNMRで算出される低運動性成分の組成比（V）は、30%以上100%以下が好ましく、50%以上100%以下がより好ましく、70%以上100%以下がさらに好ましく、90%以上100%以下が最も好ましい。上記パルスNMRで算出される測定開始後0.05 msecにおける信号強度（I2）の測定開始時の信号強度（I1）に対する減衰率（W）は、30%以上100%以下が好ましく、60%以上100%以下がより好ましく、90%以上100%以下がさらに好ましい。V及び／又はWが上記の値を満たす接着部は、分離対象ガス及び金属種に対して高い耐久性を有するため、実用性の高い気体分離用膜モジュールを提供するこ

とができる。

[0042] 本実施形態の別の態様において、気体分離用膜モジュールにおける接着部は、

3) 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に接着部を浸漬したときの上記変化率X (%) が、-50%以上50%以下の範囲内に、好ましくは-25%以上25%以下の範囲内にあること；

4) 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に接着部を浸漬したときの上記変化率Y (%) が、-120%以上120%以下の範囲内、好ましくは-60%以上60%以下の範囲内にあること；

のうち少なくとも1つ、好ましくは両者を満足する。変化率X及び／又は変化率Yが上記の値を満たす接着部は、分離対象ガス及び金属種に対して高い耐久性を有するため、実用性の高い気体分離用膜モジュールを提供することができる。好ましい態様において、上記の変化率X及び変化率Yの各々は、7 mol/L 硝酸銀水溶液中への浸漬、及びヘプタン中への浸漬の両者において上記範囲内となる。

[0043] 本実施形態において、パルスNMRにより得られる低運動性成分の組成比(V, %)は以下の方法により算出できる。パルスNMRの測定装置として、ブルカーバイオスピ社製のMinispec MQ20を用い、測定核種を¹H、測定法をソリッドエコー法、積算回数を256回、として測定を行う。具体的には、高さ1.5 cmになるように切削した測定試料を入れた外径10 mmのガラス管を190℃に温度制御した装置内に設置し、設置後5分経過した時点でソリッドエコー法により¹HのT₂緩和時間を測定する。測定に際しては測定のための繰り返し待ち時間を試料のT₁緩和時間の5倍以上とるように設定する。上記のようにして得られた磁化減衰曲線（磁化強度の経時変化を示す曲線）について、ワイブル関数とローレンツ関数からなる式1：

[数1]

$$M(t) = C_s \exp(-(1/W_a)(t/T_s)^{W_a}) + C_l \exp(-t/T_l) \quad (1)$$

を用いてフィッティングを行う。ワイブル関数を用いて表現される成分を低運動性成分、ローレンツ関数を用いて表現される成分を高運動性成分とする。

上記の式中、 $M(t)$ はある時間 t における信号強度、 C_s 及び C_l は低運動性成分と高運動性成分の組成比（％）を、 W_a はワイブル係数を、 T_s 及び T_l は低運動性成分と高運動性成分の緩和時間を表す。ワイブル係数については初期値を 2.0 としたうえで 1.2 以上 2.0 以下となるようにフィッティングを行う。上記式における低運動性成分と高運動性成分との合計に対する低運動性成分の組成比（％）を、本実施形態における低運動性成分の組成比 V （％）とする。

[0044] 上記手順にてパルス NMR を用いて得られる磁化減衰曲線から、取り込み開始時点での測定開始時の信号強度を 100％とした際の 0.05 msec での信号強度の減衰率（ W 、％）を算出することができる。

[0045] 本実施形態の組成比 V 及び／又は減衰率 W が上記の値を満たす接着部を得る方法は限定されないが、好ましい手段は、接着部の製造方法を適正にすることである。例えば、膜モジュールの接着部に当業界で汎用されるウレタン樹脂系接着剤やエポキシ系接着剤を、当業界で通常に行われている方法で製造するだけでは、 V 及び／又は W が上記の値を満たすようにすることは一般に困難である。例えば、通常、ウレタン樹脂系接着剤は、水酸基を有する化合物から成る主剤と、イソシアネート類を有する化合物から成る硬化剤とから成り、エポキシ系接着剤は、エポキシ基を有する化合物から成る主剤と硬化剤とから成るが、主剤と硬化剤との混合比率、並びに硬化時の昇温時間及び昇温速度に関して、深く思慮されていない場合が多い。そのため、膜モジュール用として一般的な接着剤を単純に用いるのみでは、十分な長期安定性

を有する気体分離用膜モジュールを得ることが困難であった。

[0046] 一方、本発明においては、これまで気体分離用膜モジュールの接着剤として用いてこられてなかった高温硬化型の接着剤において、主剤と硬化剤との混合比率、昇温時間、及び昇温速度を制御することが、 V 及び／又は W が上記の値を満たす接着剤の製造に有利であることを見出した。さらに、室温硬化型や中温硬化型の接着剤においても、主剤と硬化剤の混合比率、昇温時間、及び昇温速度を制御することや、主剤及び／又は硬化剤として複数の化合物を組合せて用いることが、 V 及び／又は W が上記の値を満たす接着部の製造に有利であることを見出した。上記のような手法によって生成物の構造（架橋度等）が制御され、所望の V 及び／又は W が実現される。

[0047] 本実施形態の別の態様において、気体分離用膜モジュールの接着部は、
5) 該接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ該接着部中の硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；
を満たす。

一般に、気体分離用膜モジュールにおける接着部は、分離対象ガス（特に炭化水素系ガス）、及び気体分離活性層に任意に添加される金属種（特に金属塩）によって、劣化する可能性がある。しかしながら、接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ 、及び硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ である接着部は、上記の分離対象ガス及び金属種に対して、高い耐久性を有する。

[0048] 上記接着部中の窒素原子及び硫黄原子は、それぞれ、使用する接着剤の硬化剤及び添加剤のうちの少なくとも一方に由来すると考えられる。当業界で使用される通常の市販の接着剤には、10質量%程度以上の窒素原子及び0.12質量%程度以上の硫黄原子が含有されている。この窒素原子及び硫黄原子は、それぞれ、金属塩と配位して、接着部の崩壊、ひいてはハウジング部の破損等を引き起こす場合がある。従って、接着部中の窒素原子の含有割合 C_N 及び硫黄原子の含有割合 C_S は、それぞれ、低いほど好ましい。

- [0049] しかしながら、本発明者らの検討によると、 C_N の値を過度に減少しても、該減少に伴う耐久性の増加には一定の限界があり、本実施形態の気体分離用膜モジュールの製造コストを過度に高騰させないため、 C_N の値を0.0010%未満にまで減少させる実益は乏しい。
- [0050] 一方、接着部中の硫黄原子の劣化活性は、窒素原子よりも格段に大きいものと考えられる。従って、接着部中の硫黄原子の含有割合 C_S は、低いほど好ましい。しかしながら、 C_S の値を過度に減少しても、該減少に伴う耐久性の増加には一定の限界があり、本実施形態の気体分離用膜モジュールの製造コストを過度に高騰させないため、 C_S の値を0.0010%未満にまで減少させる実益は乏しい。
- [0051] 上記窒素原子の含有割合(C_N)は、0.0010質量%以上4.0質量%以下であることがより好ましく、0.0010質量%以上0.30質量%以下であることが特に好ましい。上記硫黄原子の含有割合(C_S)は、0.0010質量%以上0.0070質量%以下が好ましい。 C_N 及び C_S が上記の値である接着部は、分離対象ガス及び金属種に対して高い耐久性を有するため、実用性の高い気体分離用膜モジュールを提供することができる。
- [0052] 本実施形態の気体分離用膜モジュールにおいて、接着部中の窒素原子の含有割合(C_N)と硫黄原子の含有割合(C_S)との比(C_N/C_S)は、30以上1,600以下が好ましい。この比 C_N/C_S の値が30以上である場合には、接着部中の硫黄原子の含有割合を相対的に低くして、この部分への集中的な攻撃を生じにくくできるため、分離対象ガス及び金属種に対する耐久性が良好である。一方でこの比(C_N/C_S)が1,600以下である場合にも、分離対象ガス及び金属種に対する耐久性が良好である。比(C_N/C_S)の値は、400以下、200以下、又は100以下であることが、より高い耐久性を付与する観点から、より好ましい。
- [0053] 接着部中の、窒素原子の含有割合(C_N)、硫黄原子の含有割合(C_S)、又はそれらの比(C_N/C_S)が上記の値を満たすことができれば、接着部は、特定の材質に限定される必要はない。上記値を満たす接着部は、例えば接

着部の製造方法を適正にすることによって得ることができる。上記、 C_N 、 C_S 及び C_N/C_S を実現するためには、例えば当業界で通常は用いられない酸無水物エポキシ樹脂を接着部に用いることが挙げられる。酸無水物エポキシ樹脂は、高温硬化型の樹脂のため、接着部に用いると、製造時の熱収縮によるひび割れ、異常発熱による樹脂の機械的強度の低下といった問題が起こる。しかし、本実施形態においては、主剤と硬化剤との混合比率、硬化時の昇温時間及び昇温速度等を検討することにより、酸無水物エポキシ樹脂を気体分離用膜モジュールの接着部に用いることができ、結果として上記の C_N 、 C_S 及び C_N/C_S を実現できることを見出した。

[0054] また、窒素原子の含有割合 (C_N) と硫黄原子の含有割合 (C_S) とが元来高いウレタン樹脂系接着剤においても、ウレタン樹脂系接着剤以外の接着剤とウレタン樹脂系接着剤とを組み合わせることで接着部を形成することや、主剤と硬化剤との混合比率を調整すること、複数の主剤と硬化剤とを混合すること等によって、上記の C_N 、 C_S 及び C_N/C_S を実現できる。

[0055] 本実施形態において、接着部中の窒素の含有割合 (C_N) は、気体分離用膜モジュールより採取した接着部の試料を、CHNコーダー（炭素水素窒素同時定量装置）法によって分析することにより、算出することができる。接着部中の硫黄の含有割合 (C_S) は、気体分離用膜モジュールより採取した接着部の試料をイオンクロマトグラム法によって分析することにより、算出することができる。

[0056] 本実施形態の別の態様において、気体分離用膜モジュールにおける接着部は、硬度Kが $10D \leq K \leq 90D$ （硬度の測定方法はJISK6253、ISO7619に準じる。本明細書における以下の記載においても同様。）である。このような接着部は、上記の分離対象ガス及び金属種に対して、高い耐久性を有する。硬度Kが上記値をみたせば、機械的強度が良好であり、多孔質膜と接着部との固定化状態を長期にわたり良好に保つことができる。上記硬度Kは、一態様において $10D \leq K \leq 90D$ であり、 $30D \leq K \leq 90D$ が好ましく、 $50D \leq K \leq 90D$ がさらに好ましい。硬度Kが10D以上

であると、機械的強度が良好であるため、接着部とハウジングとの固定が良好であるために、原料ガスと精製ガスとのハウジング内での混合や、モジュールの外へのガス漏れを引き起こす可能性が低減される。また、90D以下であると、運転中に、接着部が多孔質膜と擦過することにより、多孔質膜や気体分離活性層上に、欠陥を生じ、気体分離用膜モジュールの継続的な使用が困難になるという問題の回避が可能である。

[0057] 接着部の硬度Kが上記の値を満たすことができれば、接着部は、特定の材質に限定される必要はない。上記値を満たす接着部は、例えば接着部の製造方法を適正にすることによって得ることができる。例えば、当業界で汎用されるようなウレタン樹脂系接着剤やエポキシ系接着剤を、単に当業界の通常の方法である室温硬化方法で硬化させると、上記値を満足させることが困難である傾向がある。上記値を満足させるための方法としては、加熱硬化が挙げられる。しかし、急激な昇温は、接着部のひび割れや、異常発熱による接着部の機械強度の異常低下を引き起こす場合がある。本実施形態においては、硬化を段階的に行うこと、昇温速度を緩やかにすること、温度を上げすぎずに長時間加熱すること、等により、大容量のモジュールに用いる接着部であっても、上記値を満足できることを見出した。

また、製造時の取り扱いにくさから、当業界で用いられることがあまりない高温硬化型の接着剤は、硬度Kが上記値を満足することができるが、高温硬化であるために、大容量を硬化させることが困難である。しかし、本実施形態においては、主剤と硬化剤との混合比率、硬化時の昇温時間及び昇温速度等を検討することにより、上記硬度Kの値を満たすことができ、高温硬化型の接着剤を気体分離用膜モジュールの接着部として用いることができることを見出した。

[0058] 接着部が接着剤の硬化物である態様において、接着部は、下記(1)～(3)のうちの少なくとも1つの物性を有する接着剤を用いて形成されることが好ましい。接着部としてより好ましくは下記(1)～(3)のうちの少なくとも2つの物性を有する接着剤を用いて形成されることであり、特に好ま

しくは下記（１）～（３）の物性のすべてを満足する接着剤を用いて形成されることである。

[0059] （１） 接着部の試験片を、 7 mol/L 硝酸銀水溶液又はヘプタン中に、 25°C において１ヶ月間浸漬した後の該試験片の曲げヤング率及び曲げ強度の変化率が、浸漬前のそれぞれの値に対して、 -30% 以上 $+30\%$ 以下の範囲内にあること、

（２） 接着部の試験片を、 7 mol/L 硝酸銀水溶液又はヘプタン中に、 25°C において１ヶ月間浸漬した後の該試験片の表面積あたりの質量変化が、浸漬前と比較して、 -30 mg/cm^2 以上 $+30\text{ mg/cm}^2$ 以下の範囲内にあること、及び

（３） 接着部の試験片を、 7 mol/L 硝酸銀水溶液又はヘプタン中に、 25°C において１ヶ月間浸漬した後の該試験片の厚さ変化率が、浸漬前と比較して、 -5% 以上 $+5\%$ 以下の範囲内にあること。

[0060] 接着部の試験片を 7 mol/L 硝酸銀水溶液又はヘプタン中に浸漬した後の曲げヤング率変化率と曲げ強度変化率が -30% 未満又は $+30\%$ より大である接着部は、膜モジュールの使用中に膨潤、溶出、又は劣化が起こる可能性がある。接着部の劣化が起こると、該接着部と気体分離膜との剥離、接着部の崩壊、ハウジングの破壊等が発生し、原料ガス（分離対象ガス）と精製ガス（分離ガス又は処理ガス）との混合等を生じる危険がある。実用性の高い気体分離用膜モジュールを提供するためには、浸漬後の曲げヤング率変化率及び曲げ強度変化率が、それぞれ、 -30% 以上 $+30\%$ 以下である接着部を使用することが好ましく、 -10% 以上 $+10\%$ 以下である接着部を使用することがより好ましい。

[0061] 接着部の試験片を 7 mol/L 硝酸銀水溶液又はヘプタン中に浸漬した後の表面積当りの質量変化が $+30\text{ mg/cm}^2$ よりも大きい接着部は、膜モジュールの使用中に膨潤が起こる可能性がある。接着部の膨潤が起こると、該接着部と気体分離膜との剥離、接着部の崩壊、ハウジングの破壊等を生じる危険がある。一方、浸漬後の表面積当りの質量変化が -30 mg/cm^2 未満

である接着剤から形成された接着部は、膜モジュールの使用中に溶出する可能性がある。接着部が溶出すると、原料ガスと精製ガスとを厳密に仕切ることが困難になる危険がある。実用性の高い気体分離用膜モジュールを提供するためには、表面積当りの質量変化が -30 mg/cm^2 以上 $+30\text{ mg/cm}^2$ 以下である接着部を使用することが好ましく、 -10 mg/cm^2 以上 $+10\text{ mg/cm}^2$ 以下である接着部を使用することがより好ましい。

[0062] 接着部の試験片を 7 mol/L 硝酸銀水溶液又はヘプタン中に浸漬した後の厚さ変化率が $+5\%$ よりも大きい接着剤から形成された接着部は、膜モジュールの使用中に膨潤が起こる可能性がある。一方、浸漬後の厚さ変化率が -5% 未満の接着剤から形成された接着部は、膜モジュールの使用中に溶出が起こる可能性がある。実用性の高い気体分離用膜モジュールを提供するためには、浸漬後の厚さ変化率が -5% 以上 $+5\%$ 以下である接着部を使用することが好ましく、 -2% 以上 $+2\%$ 以下である接着部を使用することがより好ましい。

[0063] 本実施形態の気体分離用膜モジュールにおける接着部は、エポキシ樹脂系接着剤の硬化物及びウレタン樹脂系接着剤の硬化物から選択される1種以上を含有することが好ましい。

[0064] 上記エポキシ樹脂系接着剤は、エポキシ基を有する化合物から成る主剤と、硬化剤とを含む。該接着剤を硬化させることにより、本実施形態の膜モジュールにおける接着部とすることができる。このエポキシ樹脂系接着剤は、主剤及び硬化剤の他に、硬化促進剤を更に含んでもよい。

上記ウレタン樹脂系接着剤は、水酸基を有する化合物から成る主剤と、イソシアネート類を有する化合物から成る硬化剤とを含む。該接着剤を硬化させることにより、本実施形態の膜モジュールにおける接着部とすることができる。

[0065] エポキシ樹脂系接着剤の主剤であるエポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール系エポキシ樹脂の他；ノボラック系エポキシ樹脂、ト

リスフェノールメタン系エポキシ樹脂、ナフタレン系エポキシ樹脂、フェノキシ系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられる。この中でも、ビスフェノール系エポキシ樹脂は、分子鎖間の相互作用が強く、分離対象ガス及び金属塩による膨潤及び劣化が抑制できるという観点から好ましい。これらの樹脂の混合物を用いても構わない。

[0066] エポキシ樹脂系接着剤における硬化剤としては、例えば、アミン類、ポリアミノアミド類、フェノール類、酸無水物等が挙げられる。これらのうち、酸無水物を用いることがより好ましい。何故なら、硬化剤として酸無水物を使用して得られたエポキシ樹脂系接着剤の硬化物は、分子鎖間の相互作用が強く、分離対象ガス及び金属塩による膨潤及び劣化が起こり難いためである。硬化剤として酸無水物を用いた場合、得られる気体分離用膜モジュールにおける接着部には、酸無水物エポキシ樹脂が含有されることになる。

[0067] エポキシ樹脂系接着剤における硬化剤として使用される酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメテート等の芳香族酸無水物；メチルー5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（無水メチルナジック酸）、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物等の脂肪族酸無水物；メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等の脂環式酸無水物等が挙げられる。これらのうちのいずれかを単独で使うことができ、又はこれらの混合物を用いても構わない。

[0068] エポキシ樹脂系接着剤において任意的に使用される硬化促進剤としては、慣用の化合物、例えば、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1,

8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7 (DBU)、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノネン-5 (DBN)、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン (DABCO) 等の第3級アミンの他; イミダゾール類、ルイス酸、ブレンステッド酸等が挙げられる。これらのうちのいずれかを単独で使用する事ができ、又はこれらの混合物を用いてもよい。

[0069] 使用したエポキシ樹脂系接着剤の主剤及び硬化剤の種類は、膜モジュールの接着部を、例えば、赤外分光分析 (IR)、熱分解GC/IR、熱分解GC/MS、元素分析、飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS)、固体核磁気共鳴分析 (固体NMR)、X線光電子分光分析 (XPS) 等によって測定することにより、確認することができる。

[0070] 製造される気体分離用膜モジュールの耐久性の観点から、用いる主剤としては、脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ナフタレン系エポキシ樹脂を用いることが好ましく、用いる硬化剤としては、脂環式酸無水物エポキシを用いることが好ましい。

[0071] ウレタン樹脂系接着剤の主剤である、水酸基を有する化合物としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエングリコール、ポリアクリルポリオールやポリイソプレンポリオール等の炭化水素ポリオール、ひまし油系ポリオールを主成分に含むものが挙げられる。この中でも、ポリアクリルポリオールとひまし油系ポリオールは、分子鎖間の相互作用が強く、分離対象ガス及び金属塩による膨潤及び劣化が抑制できるという観点から好ましい。また、これらの化合物の混合物を用いても構わない。

[0072] ウレタン樹脂系接着剤の硬化剤であるイソシアネート類を有する化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (以後、MDIと略す) やポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート (以後、ポリメリックMDIと略す)、トリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート、或いは、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートや4, 4'-メチレンビス (

シクロヘキサンイソシアネート)等の脂環族系ポリイソシアネートを主成分として含むものが挙げられる。この中でも、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートは、分子鎖間の相互作用が強く、分離対象ガス及び金属塩による膨潤及び劣化が抑制できるという観点から好ましい。また、これらの混合物を用いても構わない。

[0073] 前記ウレタン化反応においては反応を促進させるため、必要により通常のウレタン化反応に使用される触媒を使用してもよい。触媒としては、アミン触媒〔トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン及び米国特許第4 5 2 4 1 0 4号明細書に記載のシクロアミジン類〔1, 8-ジアザ-7-オキサ-5-アザ-4-ホモヘプタ-1, 3, 5-トリエン-2, 6, 8-トリオール〕等〕；錫系触媒（ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート及びオクチル酸錫）；チタン系触媒（テトラブチルチタネート等）；ビスマス系触媒（トリオクチル酸ビスマス等）；等が挙げられる。また、これらの化合物の混合物を用いても構わない。

[0074] 安定剤としては特に限定されず公知の酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤等を使用することができ、ポリウレタン樹脂の重量を基準として、通常0～5重量%、好ましくは0.1～3重量%使用される。

[0075] 酸化防止剤としては、フェノール系〔2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール及びブチル化ヒドロキシアニソール等〕；ビスフェノール系〔2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等〕；リン系〔トリフェニルフォスファイト及びジフェニルイソデシルフォスファイト等〕等が挙げられる。

[0076] 紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系〔2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン及び2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等〕；ベンゾトリアゾール系〔2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等〕；サリチル酸系〔フェニルサリシレート等〕；ヒンダードアミン系〔ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等〕等が挙げられる。

その他の添加剤としては、融着防止剤及び難燃剤等が挙げられる。

[0077] 使用したウレタン樹脂系接着剤の主剤及び硬化剤の種類は、膜モジュールの接着部を、例えば、赤外分光分析（IR）、熱分解GC／IR、熱分解GC／MS、元素分析、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF－SIMS）、固体核磁気共鳴分析（固体NMR）、X線光電子分光分析（XPS）等によって測定することにより、確認することができる。

[0078] 本実施形態の気体分離用膜モジュールにおける接着部は、フッ素系熱可塑性樹脂の硬化物を実質的に含有しないものであることが好ましい。ここで、「実質的に含有しない」とは、接着部中に占めるフッ素系熱可塑性樹脂の硬化物の質量割合が、5質量％以下であることをいい、好ましくは3質量％以下であり、より好ましくは1質量％以下であり、更に好ましくは0.1質量％以下である。

[0079] 本実施形態におけるフッ素系熱可塑性樹脂には、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（ETFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、クロロトリフルオエチレン・エチレン共重合体（ECTFE）等が包含される。

[0080] 本実施形態で使用される接着剤は（従って、本実施形態の気体分離用膜モジュールにおける接着部は）、必要に応じて、充填剤、老化防止剤、補強剤等の種々の添加剤を更に含んでも構わない。

[0081] [気体分離膜]

本実施形態の気体分離用膜モジュールにおける気体分離膜は、多孔質膜を有する。この気体分離膜は、多孔質膜上に気体分離活性層を有していてもよく、1価のAg又は1価のCuを含む金属塩を含有していてもよい。気体分離膜が1価のAg又は1価のCuを含む金属塩を含有する場合、これらの金属塩は気体分離活性層中に存在することが好ましい。

[0082] また、例えば図3を参照し、本実施形態における気体分離膜700は、多孔質膜7（これは多数の孔74を有する）と、該多孔質膜7上に配置された気体分離活性層73とを有し、多孔質膜7と気体分離活性層73との境界面に、平均孔径が $0.01\mu\text{m}$ 未満である緻密層が存在しないか、又は該境界面と略平行であり、厚みが $1\mu\text{m}$ 未満である緻密層が存在する。また、多孔質膜7の気体分離活性層73側から $2\mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲71における平均孔径をAとし、 $10\mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲72における平均孔径をBとしたとき、Aは、良好なガス透過速度を得る観点から、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上であり、良好な分離性能を得る観点から、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。また、比 A/B は、0より大きく、分離性能の観点から、好ましくは0.9以下である。多孔質膜が、気体分離活性層側に近い領域（上記深さ範囲71のような）において、比較的小さい平均孔径を有することは、分離性能の観点から好ましい。

[0083] （多孔質膜）

加湿機構を備えたシステムで利用する気体分離膜では、多孔質膜内に水が侵入し、孔を塞ぐ液封状態となり、ガス透過速度が著しく低下することがある。多孔質膜の孔が小さいほど短時間で液封状態となり、ガス透過性が低下し易く、分離選択性も低下する。そこで、本実施形態の気体分離膜における多孔質膜は、気体分離活性層との境界面に、孔径の小さな緻密層が存在しないか、或いは孔径の小さな緻密層が存在する場合には、該緻密層は、前記の境界面と略平行であり、厚みを $1\mu\text{m}$ 未満とすることが好ましい。上記緻密層の平均孔径は、 $0.01\mu\text{m}$ 未満である。多孔質膜の、気体分離活性層を有する側の面に、緻密層を存在させないか、或いは存在する場合には緻密層の厚みを $1\mu\text{m}$ 未満とすることにより、液封される層の厚みを薄く抑え、高いガス透過速度を維持することができる。

[0084] なお緻密層は、多孔質膜と気体分離活性層との境界面に存在する場合の他、多孔質膜内部又は気体分離活性層とは逆の表面に存在する場合もある。いずれの場合も、存在する場合の緻密層の厚みは $1\mu\text{m}$ 未満であることが好ま

しい。

[0085] 緻密層の厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）又はガスクラスターイオン銃搭載X線光電子分光分析（GCIB-XPS）と、走査型電子顕微鏡（SEM）とを組み合わせることにより、決定することができる。具体的には、例えば、以下の手法によることができる。

[0086] (i) 気体分離活性層の膜厚を測定する。

・ TEMを用いる場合

TEMを用いる場合には、例えば以下の条件で気体分離活性層の膜厚を評価する。

（前処理）

気体分離膜を、例えば凍結破碎したものを測定試料とし、該試料の外表面にPtコーティングを施したうえでエポキシ樹脂に包埋する。そしてウルトラミクロトーム（例えば、LEICA社製、形式「UC-6」）による切削により超薄切片を作製した後、リンタングステン酸染色を行い、これを検鏡用試料とする。

（測定）

測定は、例えば日立製のTEM、形式「S-5500」を用いて、加速電圧：30kVにて行うことができる。

・ GCIB-XPSを用いる場合

GCIB-XPSを用いる場合には、得られた相対元素濃度の分布曲線から、気体分離活性層の膜厚を知ることができる。

GCIB-XPSは、例えばアルバック・ファイ社製の形式「Versa Probe II」を用いて、以下の条件下に行うことができる。

（GCIB条件）

加速電圧：15kV

クラスターサイズ：Ar₂₅₀₀

クラスター範囲：3mm×3mm

エッチング中の試料回転：有

エッチング間隔：3分／レベル

試料電流：23 nA

トータルエッチング時間：69分

(XPS条件)

X線：15 kV、25 W

ビームサイズ：100 μm

[0087] (i) 緻密層の厚みを評価する。

上記(i)で決定した気体分離活性層の膜厚と、SEM画像とから、緻密層の厚みを評価できる。SEMは、例えば以下の条件で評価する。

[0088] (前処理)

気体分離膜を、多孔質膜と気体分離活性層との境界面に略垂直な面で凍結破碎したものを測定試料とし、該試料の断面に白金コーティングを施し検鏡用試料とする。

(測定)

測定は、例えばJEOL社製のSEM、「Carry Scope (JCM-5100)」を用いて、加速電圧20 kVにて行う。

倍率10,000倍の観察画面において、(i)で決定した気体分離活性層以外の孔径を観察し、0.01 μm 未満の孔からなる層の厚みを決定する。

[0089] 本実施形態では、多孔質膜と気体分離活性層との境界面から垂直方向に2 μm 深さまでの多孔質膜の平均孔径をAとし、10 μm 深さまでの平均孔径をBとしたとき、Aが0.05 μm 以上0.5 μm 以下であり、比A/Bが0より大きく0.9以下であることが好ましい。多孔質膜は、液封状態を抑制するために孔径が大きいほど好ましい。しかし、孔径が0.5 μm を超えると気体分離活性層を欠陥なく形成させることが困難になる。平均孔径Aを0.05 μm 以上とすることで液封状態を抑制でき、高いガス透過性が維持できる。液封抑制の観点から平均孔径Aは0.1 μm 以上とすることが好ましく、0.3 μm 以上とすることがより好ましい。一方で、平均孔径Aを0

． 5 μm 以下とすることで欠陥なく気体分離活性層を形成することができる。

平均孔径 A と同様の観点、すなわち、液封状態の抑制と、欠陥のない気体分離活性層を形成することとを両立させる観点から、平均孔径 B は、0. 0 6 μm 以上 5 μm 以下であることが好ましく、0. 1 μm 以上 3 μm 以下であることがより好ましく、0. 5 μm 以上 1 μm 以下であることが更に好ましい。

更に、平均孔径の比 A/B を 0. 9 以下とすることにより、液封抑制と気体分離活性層の無欠陥塗工性とを両立できる。液封抑制と気体分離活性層の無欠陥塗工性とを両立し、高いガス透過速度と透過選択性とを得るためには、 A/B は 0. 6 以下とすることがより好ましく、0. 4 以下とすることがさらに好ましい。

[0090] 平均孔径 A 及び B は、例えば以下の評価で決定できる。

(i) 前述した緻密層の測定と同様に、多孔質膜と気体分離活性層との境界面に略垂直な断面を測定試料とし、SEM の加速電圧 20 kV、倍率 10, 000 倍にて、多孔質膜と気体分離活性層との境界部分を測定する。

(i i) 多孔質膜と気体分離活性層との境界面から多孔質膜の深さ 2 μm までの深さ範囲 (図 3 の符号 7 1) における平均孔径 A を算出する。境界面から深さ 2 μm の範囲で、縦横方向に直交するように各 5 本の線をほぼ均等な間隔で引き、それらの線が写真中の孔を横切る長さを測定する。そして、それらの測定値の算術平均値を求め、これを平均孔径とする。孔径測定の精度を上げるために、縦横計 10 本の線が横切る孔の数は 20 個以上とすることが好ましい。多孔質膜の中に一部気体分離活性層が浸み込んでいる場合には、中空糸膜の、気体分離活性層が浸み込んでいない部分と気体分離活性層が浸み込んだ部分との境界面を基準として、平均孔径を測定する。

(i i i) 多孔質膜と気体分離活性層との境界面から多孔質膜の深さ 10 μm までの深さ範囲 (図 3 の符号 7 2) における平均孔径 B を算出する。この平均孔径 B の算出は、測定範囲を変更する以外は上記 (i i) と同様の手法

により、行うことができる。

多孔質膜の材質は、原料ガスに対する十分な耐食性と、操作温度及び操作圧力における十分な耐久性とを有していれば特に限定されないが、有機材料を用いることが好ましい。多孔質膜を構成する有機材料としては、例えば、ポリエーテルサルホン、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール等のホモポリマー、又はこれらのコポリマー等が好ましく、これらのうちのいずれか単独、又はこれらの混合物から形成されるものを好ましく使用することができる。特に、フッ素系樹脂は炭化水素雰囲気における耐久性が高く、得られる多孔質膜の加工性が良好である。これらの観点から、P V D F が最も好ましい。

[0091] 多孔質膜の形状は、平膜状でも中空糸状でもブリーツ状でも構わない。多孔質膜が中空糸である場合、その内径は、原料ガスの処理量により適宜選択される、中空糸支持体の内径は、一般的には、0.1 mm 以上 2.0 mm 以下の間で選択される。原料ガス中に含まれる目的のガス成分との接触性をより高くするためには、中空糸支持体の内径は、0.2 mm ～ 1.5 mm であることが好ましい。中空糸支持体の外径は、特に限定されないが、中空糸内外の圧力差に耐え得る厚みを確保するとの観点から、中空糸支持体の内径を考慮して適宜選択することができる。

[0092] （気体分離活性層）

気体分離活性層は、本実施形態の気体分離用膜モジュールにおいて、気体分離性能を高めるために、上記の多孔質膜上に配置されるものである。

気体分離活性層は、分子内の繰り返し単位に、少なくとも、アミノ基、ピリジル基、イミダゾール骨格を有する基、インドール骨格を有する基、ヒドロキシル基、ヒドロキシフェニル基、エーテル構造を有する基、カルボキシル基、エステル構造を有する基、アミド基、カルボニル基、チオール基、チオエーテル構造を有する基、スルホニル基、スルホンアミド基等のうち少なくとも 1 種を含む気体分離性重合体から成ることが好ましい。気体分離活性

層がこのような基を含む繰り返し単位を有することにより、該気体分離活性層に任意的に含有される金属種（特に金属塩）を高濃度で分散できることとなり、得られる気体分離膜を、例えばオレフィンとパラフィンとの分離に好適に適用することができることとなる。

[0093] 前記官能基の存否は、元素分析、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-MS）、固体核磁気共鳴分析（固体NMR）、X線光電子分光分析（XPS）等によって確認することができる。

[0094] 気体分離活性層は、少なくとも、アミノ基を含有する繰り返し単位を有する重合体からなることが好ましく、ポリアミン類から成ることがより好ましい。これは、ポリアミン類が有するアミノ基が、気体分離活性層に任意的に含有される金属種（特に金属塩）との相互作用が比較的弱いため、該金属種と分離対象ガス（特にオレフィン）と間の相互作用の低下を抑制できるためである。気体分離活性層におけるアミノ基の存在は、例えば赤外分光分析によって確認することができる。

[0095] ポリアミン類は、ゲル性重合体であることが好ましく、結晶性重合体であることがより好ましい。結晶性重合体であるポリアミン類は、気体分離活性層に任意的に含有される金属種（特に金属塩）を高濃度で均一に分散でき、気体分離膜に良好な耐久性を付与することができるためである。

このようなポリアミン類として、キトサンが挙げられる。ここでのキトサンとは、繰り返し単位が β -1, 4-N-グルコサミン及び β -1, 4-N-アセチルグルコサミンから形成され、該繰り返し単位における β -1, 4-N-グルコサミンの割合が70モル%以上のものである。

ポリアミンは、官能基によって化学修飾されていても構わない。この官能基としては、例えば、イミダゾリル基、イソブチル基、及びグリセリル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基であることが好ましい。

ポリアミンの数平均分子量は、気体分離性能と透過性とのバランスを良好とする観点から、10万以上300万以下であることが好ましく、30万以上150万以下であることがさらに好ましい。この数平均分子量は、プルラ

ンを標準物質とし、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定して得られた値である。

気体分離活性層におけるキトサンの存在は、例えば、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）、アルゴンガスクラスタイオン銃搭載X線光電子分光分析（GCIB-XPS）等によって確認することができる。

[0096] 本実施形態の気体分離用膜モジュールにおける気体分離活性層は、分離対象ガス（特にオレフィン）と親和性のある物質を含んでいても構わない。その場合、得られる気体分離膜を、例えばオレフィンとパラフィンの分離に適用することができる。

オレフィンと親和性のある物質として、例えば、金属塩が挙げられる。この金属塩としては、一価の銀（ Ag^+ ）及び一価の銅（ Cu^+ ）からなる群より選ばれる金属イオン、又はその錯イオンを含む金属塩が好ましい。より好ましくは、 Ag^+ 若しくは Cu^+ 又はその錯イオンと、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、及び PF_6^- からなる群より選ばれるアニオンとから構成される金属塩である。

気体分離活性層における金属塩の濃度は、10質量%以上70質量%以下が好ましく、30質量%以上70質量%以下がより好ましく、50質量%以上70質量%以下が更に好ましい。金属塩の濃度が低すぎると実用性の高い気体分離性能が得られないことと、金属塩の濃度が高すぎると気体分離用膜モジュールの製造コストが高くなる等の不都合があることから、これら双方のバランスを考慮し、上記の濃度が好ましい。

[0097] 気体分離活性層は、多孔質膜の両面にあってもよいし、片面上のみにあってもよい。

気体分離膜が中空糸である場合には、気体分離活性層は、該中空糸の外側表面のみにあってもよいし、内側表面のみにあってもよいし、外側表面及び内側表面の双方の面上にあってもよい。

[0098] [ハウジング]

本実施形態の気体分離用膜モジュールは、ハウジングを備える。ハウジン

グは、少なくとも気体分離膜を内装することができるものであれば、どのような構造及び形状であっても構わない。例えば、円筒状、箱状等の形状が可能である。

[0099] ハウジングは、接着層によって分離された、多孔質膜の表面側が属する空間、及び多孔質膜の裏面側が属する空間のそれぞれに、気体を流通させるためのガス入り口及びガス出口を有することが好ましい。

[0100] ハウジングを構成する材料は、分離対象ガスに対して十分な耐食性を有し、稼働温度及び稼働圧力において十分な耐久性を有していれば、特に限定されず選択使用することができる。そのような材料として、例えば、金属、合成樹脂等を例示することができる。

ハウジングのサイズは、これに内装される気体分離膜のサイズ、気体分離処理能力等に応じて、適宜に設定することができる。

[0101] <気体分離用膜モジュールの性能>

上記のような本実施形態の気体分離用膜モジュールは、例えば、オレフィンとパラフィンとの分離に好適に用いることができる。具体的には、例えば、プロパン40質量%及びプロピレン60質量%から成る混合ガスを用い、膜面積2cm²当たりの供給側ガス流量を190cc/min、透過側ガス流量を50cc/minとし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定されたプロピレンガスの透過速度は、好ましくは10GPU以上3,000以下であり、より好ましくは50GPU以上2,000GPU以下であり、更に好ましくは100GPU以上2,000GPU以下である。プロピレン／プロパンの分離係数は、好ましくは50以上1,000以下であり、より好ましくは100以上1,000以下であり、更に好ましくは150以上1,000以下である。

これらの値は、プロピレン分圧1気圧以下、具体的には0.6気圧の条件で測定される。

[0102] <気体分離用膜モジュールの製造方法>

本実施形態の気体分離用膜モジュールの製造方法は、

多孔質膜を有する気体分離膜を、接着剤によってハウジング中に接着固定することを含む、気体分離用膜モジュールの製造方法であって、

1) パルスNMRにより測定される、該接着部の低運動性成分の組成比 V (%) が、 $30 \leq V \leq 100$ であること；

2) 下記式： $W = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$ {式中、 I_1 は該接着部のパルスNMR測定における測定開始時の信号強度であり、そして I_2 は測定開始後 0.05 msec における信号強度である。} で表される減衰率 W (%) が、 $30 \leq W \leq 100$ であること；

3) 下記式： $X = [(V_2 - V_1) / V_1] \times 100$ {式中、 V_1 及び V_2 は、接着部を 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該組成比 V (V_1 (%)) 及び浸漬後の該組成比 V (V_2 (%)) である。} で表される変化率 X (%) が、 $-50 \leq X \leq 50$ であること；

4) 下記式： $Y = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$ {式中、 W_1 及び W_2 は、接着部を 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該減衰率 W (W_1 (%)) 及び浸漬後の該減衰率 W (W_2 (%)) である。} で表される変化率 Y (%) が、 $-120 \leq Y \leq 120$ であること；

5) 該接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ該接着部中の硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；

及び

6) 該接着部の硬度 K が、 $10 \text{ D} \leq K \leq 90 \text{ D}$ であること；

の少なくとも1つを満たす、気体分離用膜モジュールの製造方法である。

[0103] 本実施形態の気体分離用膜モジュールの製造方法について、中空糸状の気体分離膜を用いる場合を例として、以下により詳細に説明する。

本実施形態の気体分離用膜モジュールは、下記工程；

多孔質膜を製造する多孔質膜製造工程；

気体分離活性層を形成する気体分離性重合体を含有する水溶液からなる塗工液を製造する塗工液製造工程；

上記多孔質膜の表面に上記塗工液を塗工する塗工工程；

及び

接着剤中に多孔質膜の一部を浸漬した後、接着剤を硬化させて、当該接着剤の硬化物である接着部を製造する工程；

を含む。

上記塗工工程の前に、多孔質膜を粘性水溶液中に含浸させる含浸工程を有していてもよい。

上記塗工後の多孔質膜から、塗工液中の溶媒を乾燥除去するための乾燥工程を行ってもよい。

[0104] [多孔質膜製造工程]

まず、本実施形態に好ましく使用される多孔質膜の製造方法について記載する。

多孔質膜は、非溶媒誘起相分離法又は熱誘起相分離法により得ることができる。

以下に、非溶媒誘起相分離法によってP V D Fの中空糸膜を製造する場合について説明する。

[0105] まず、P V D Fを溶媒に溶解させ、P V D F溶液を準備する。本実施形態で使用されるP V D Fの分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定したポリスチレン換算の数平均分子量として、好ましくは2, 0 0 0以上1 0 0, 0 0 0以下であり、より好ましくは1 0, 0 0 0以上5 0, 0 0 0以下である。これは、分子量が低すぎると、実用性の高い耐久性を示さない等の問題を生じる場合があり；逆に、分子量が大きすぎると、該多孔質膜の製造が困難になる等の問題を生じる場合があるためである。

本実施の形態において、上記P V D F溶液中のP V D Fの濃度は、1 5 質量%以上5 0 質量%以下が好ましく、2 0 質量%以上3 5 質量%以下がより好ましい。これは、P V D Fの濃度が低すぎると、実用性の高い耐久性を示

さない等の問題を生じる場合があり；逆に、P V D Fの濃度が高すぎると、該多孔質膜の製造が困難になる等の問題を生じる場合があるためである。

[0106] P V D F溶液の溶媒としては、例えば、N－メチルー２－ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の良溶媒；グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ノニオン系界面活性剤等の貧溶媒が用いられる。P V D F溶液中の良溶媒／貧溶媒の質量比は、該P V D F溶液を紡糸原液として用いる場合の安定性を高めること、均質膜構造を得易くすること等を考慮して、97／3から40／60とするのが好ましい。

[0107] 次いで、上記で得られたP V D F溶液を紡糸原液として用いて紡糸を行う。二重管状ノズルの外側スリットから該P V D F溶液を、中心孔から芯液を、それぞれ吐出する。芯液には、水や水と良溶媒の混合液を用いることができる。

芯液の吐出量は、紡糸原液であるP V D F溶液の吐出量に対して、0.1倍以上10倍以下とすることが好ましく、0.2倍以上8倍以下とすることがより好ましい。芯液の吐出量と、紡糸原液であるP V D F溶液の吐出量とを、上記範囲で適当に制御することにより、好ましい形状の多孔質膜を製造できる。

[0108] ノズルから吐出された紡糸原液は、空中走行部を通過させた後、凝固槽に浸漬させて、凝固及び相分離を行わせることにより、中空糸膜が形成される。凝固層中の凝固液としては、例えば水を用いることができる。

凝固槽から引き上げられた湿潤状態の中空糸膜は、溶媒等を除去するために洗浄槽で洗浄した後、ドライヤーに通して乾燥させる。

上記のようにして、中空糸状の多孔質膜を得ることができる。

本実施形態における多孔質膜としては、市販の多孔性膜の中から、本実施形態所定のパラメータを有するものを選択して用いてもよい。

[0109] [含浸工程]

上記のように得られる多孔質膜は、これをそのまま次の塗工工程に供して

もよいし、該多孔質膜を粘性水溶液中に含浸させる含浸工程を行ったうえで塗工工程に供してもよい。

本実施形態では、粘性水溶液の粘度は1 cP以上200 cP以下が好ましく、5 cP以上150 cP以下がより好ましく、10 cP以上100 cP以下が更に好ましい。これは、粘性水溶液の粘度が1 cP未満であると、粘性水溶液を用いる効果が出ない等の問題を生じる場合があり、逆に、粘性水溶液の粘度が200 cPを超えると、該粘性水溶液が多孔質膜に十分に含浸されない等の問題を生じる場合があるためである。

[0110] 本実施形態における粘性水溶液の溶質としては、水と任意の割合で混合する物質を用いることができる。例えば、グリコール、グリコールエーテル等が好適に用いられる。グリコールとしては、例えば、グリセリン、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等が、グリコールエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、3-メチル3-メトキシブタノール、エチレングリコールt-ブチルエーテル、3-メチル3-メトキシブタノール、3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。好ましくは、グリセリン、エチレングリコール、及びプロピレングリコールから選択される1種以上である。これらの溶質は、単独で使用しても混合して使用してもよい。

[0111] 粘性水溶液における溶質の濃度は、10質量%以上90質量%以下が好ましく、20質量%以上80質量%以下が好ましい。溶質をこの範囲で水と混

合し、上記の粘度範囲に調整することにより、粘性水溶液を調製することができる。

粘性水溶液のpHとしては、4以上10以下が好ましく、5以上9以下がより好ましい。粘性水溶液のpHが低すぎても高すぎても、該粘性水溶液の多孔質膜への含浸が十分に起こらない場合があるためである。

[0112] 多孔質膜を粘性水溶液に浸漬させる場合の浸漬温度は、0℃以上100℃以下とすることが好ましく、20℃以上80℃以下とすることがより好ましい。浸漬温度が0℃未満であると、粘性水溶液の多孔質膜への含浸が十分に起こらない等の問題を生じる場合があり；逆に、浸漬温度が100℃を超えると、浸漬中に粘性水溶液中の溶媒（水）が過度に揮発する等の問題を生じる場合があるためである。

[0113] 浸漬時間は、15分以上5時間以下とすることが好ましく、30分以上3時間以下とすることがより好ましい。浸漬時間が15分未満であると、多孔質膜への含浸が十分に起こらない等の問題を生じるばあいがあり；逆に、浸漬時間が5時間を超えると、気体分離膜の製造効率が落ちる等の問題を生じる場合がある。

[0114] [塗工液製造工程]

気体分離活性層は、多孔質膜へ塗工液を接触させることにより、形成することができる。接触方法としては、例えば、ディップ塗工法（浸漬法）、ドクターブレード塗工法、グラビア塗工法、ダイ塗工法、噴霧塗工法等による塗工がある。

以下ディップ塗工法によってキトサンを接触させ気体分離活性層を形成する場合について説明する。

[0115] 先ず、キトサン塗工液を調製する。キトサンを水性溶媒に溶解させてキトサン塗工液とする。キトサンの濃度は、0.2質量%以上10質量%以下が好ましく、0.5質量%以上5質量%以下がより好ましい。キトサン濃度が0.2質量%未満であると、実用性の高い気体分離膜を得られない場合がある。本実施形態において用いるキトサンは、化学修飾されていても構わない

。

[0116] キトサン塗工液には、溶媒の全量に対して80質量%以下の範囲で有機溶媒が含まれていても構わない。ここで使用される有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセニトリル、アセトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の極性溶媒等が用いられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。

[0117] キトサン塗工液には、多孔質膜への濡れ性を向上させるため、溶液の全量に対して10質量%以下の界面活性剤が含まれていても構わない。界面活性剤は、気体分離活性層を形成する素材と静電反発しないこと、酸性、中性、及び塩基性のいずれの水溶液にも均一に溶解すること、等の観点から、ノニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。

[0118] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステル、パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤等が挙げられる。その具体例としては、ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステルとして、例えば、T w e e n 2 0（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）、T w e e n 4 0（ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート）、T w e e n 6 0（ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート）、T w e e n 8 0（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート）（以上、東京化成工業社製）、トリトン-X 1 0 0、プルロニック-F 6 8、プルロニック-F 1 2 7等を；パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤として、例えば、フッ素系界面活性剤F C - 4 4 3 0、F C - 4 4 3 2（以上、3 M社製）、S - 2 4 1、S - 2 4 2、S - 2 4 3（以上、A G Cセイミケミカル社製）、F - 4 4 4、F - 4 7 7（以上、D I C社製）等を；それぞれ挙げることができる。

[0119] キトサン塗工液には、気体分離活性層の柔軟性を向上させるために、溶液の全量に対して20質量%以下の粘性溶質を添加しても構わない。粘性溶質としては、グリコール、グリコールエーテル等が好適に用いられる。グリコールとしては、例えば、グリセリン、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等が、グリコールエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、3-メチル3-メトキシブタノール、エチレングリコールt-ブチルエーテル、3-メチル3-メトキシブタノール、3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。好ましくは、グリセリン、エチレングリコール、及びプロピレングリコールから選択される1種以上である。これらの溶質は、単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。

[0120] [塗工工程]

多孔質膜と接触させる際の塗工液の温度は、0℃以上100℃以下とすることが好ましく、20℃以上80℃以下とすることがより好ましい。接触温度が0℃未満であると、塗工液が多孔質膜上に均一に塗工されない等の問題を生じる場合があり；逆に、接触温度が100℃を超えると、接触中に塗工液の溶媒（例えば水）が過度に揮発する等の問題を生じる場合がある。

[0121] 接触を浸漬法によって行う場合の接触時間（浸漬時間）は、15分以上5時間以下とすることが好ましく、30分以上3時間以下とすることがより好ましい。接触時間が15分未満であると、多孔質膜上への塗工が不十分になる等の問題を生じる場合があり；逆に、接触時間が5時間を超えると、気体分離膜の製造効率が落ちる等の問題を生じる場合がある。

[0122] [乾燥工程]

上記塗工工程の後、任意的に乾燥工程（溶媒除去工程）を設けてもよい。

この乾燥工程は、塗工後の多孔質膜を、好ましくは 80°C 以上 160°C 以下、より好ましくは 120°C 以上 160°C 以下の環境下に、好ましくは5分以上5時間以下、より好ましくは10分以上3時間以下、例えば静置する方法により行うことができる。これは、乾燥温度が過度に低い場合（ 80°C 未満）若しくは乾燥時間が過度に短い（5分未満）場合又はこれらの双方である場合には、溶媒を十分に乾燥除去することができない等の問題を生じる場合があり；逆に、乾燥温度が過度に高い（ 160°C を超える）場合若しくは乾燥時間が過度に長い（5時間を超える）場合又はこれらの双方である場合には、製造コストの増加、製造効率の低下等の問題を生じる場合があるためである。

[0123] [金属塩を含有する気体分離活性層を有する気体分離膜の製造方法]

気体分離活性層が金属塩を含有する気体分離膜は、上記のようにして得られた気体分離膜を、所望の金属塩を含有する金属塩水溶液と更に接触させることにより、製造することができる。その後、任意的に乾燥工程を行ってもよい。

[0124] 上記金属塩水溶液中の金属塩の濃度は、 0.1 モル/L以上 50 モル/L以下が好ましい。金属塩水溶液中の金属塩の濃度が 0.1 モル/L未満であると、得られる気体分離膜をオレフィンとパラフィンとの分離に使用したときに実用性の高い分離性能を示さない場合がある。この濃度が 50 モル/Lを超えると、原料コストの増加につながる等の不都合が生じる。

[0125] 気体分離膜の、金属塩水溶液との接触処理は、浸漬法によることが好ましい。浸漬時の水溶液温度は、 10°C 以上 90°C 以下とすることが好ましく、 20°C 以上 80°C 以下とすることがより好ましい。この浸漬温度が 10°C 未満であると、気体分離活性層への金属塩の含浸が十分に起こらない等の問題を生じる場合があり；逆に、浸漬温度が 90°C を超えると、浸漬中に金属塩水溶液の溶媒（水）が過度に揮発する等の問題を生じる場合がある。

以上の製造条件により、本実施形態の気体分離膜を製造することができる。

[0126] 本実施形態の気体分離用膜モジュールにおいて、中空糸状の気体分離膜は、1本のみを使用してもよく、複数本をまとめて使用してもよい。複数本をまとめて使用する場合の使用本数としては、10本以上100,000本以下とすることが好ましく、10,000本以上50,000本以下とすることがより好ましい。本数が10本以上の場合、気体分離用膜モジュールの生産性が高い。中空糸束の構造及び形状は目的に応じて適宜設計できる。

[0127] [接着部製造工程]

上記のように製造された中空糸又は中空糸束を、ハウジング内に収納した後、糸又は糸束の両端に接着剤の所定量を注入し、硬化して接着部を形成する。接着剤は、例えば二液系接着剤（例えば前述したエポキシ樹脂系接着剤やウレタン樹脂系接着剤）を用いることができる。

[0128] まず、主剤と硬化剤を混合脱泡させる。混合する主剤と硬化剤との重量比率（主剤／硬化剤）は、好ましくは30／70以上70／30以下であり、より好ましくは40／60以上60／40以下であり、さらに好ましくは45／55以上55／45以下である。これは、主剤と硬化剤とのいずれか一方の比率が低すぎると、硬化不良や、硬化時の異常発熱が起こるためである。また、硬化時に主剤若しくは硬化剤の揮発が起こるため、硬化温度や昇温速度も加味して、比率を設定することが望ましい。また、主剤及び硬化剤は、それぞれ、複数種類を混合して用いても構わない。

[0129] 次に、混合脱泡した、主剤と硬化剤の混合液を、糸又は糸束の端部に注入し、加熱する。加熱することによって、混合液が硬化して硬化部を形成する。硬化部は、気体分離用膜モジュールの継時的使用に耐え得る構造になっている（例えば、架橋されている）と推測できる。注入は、一度に行っても、複数回に分けて行っても構わない。複数回に分けて注入することで、硬化時の異常発熱を抑制することができる。また、異常発熱を避けるために、硬化部を仕切り板で分けても構わない。

[0130] ここで、注入から硬化までの時間を調整するために、予め混合液を予熱しておいても良い。予熱は、大気雰囲気下、又は不活性雰囲気下（例えば窒素

雰囲気下)のいずれでも構わない。また、主剤や硬化剤の分解を防ぐために、湿度は、相対湿度30%RH以下であることが好ましい。注入後の昇温速度は、0.5℃/分以上20℃/分以下であることが好ましく、1℃/分以上10℃/分以下であることがさらに好ましい。昇温速度が速すぎると、異常発熱により、ひび割れ等が起こる場合がある。逆に昇温速度が遅すぎると、主剤若しくは硬化剤の分解、揮発により、満足できる物性の接着部を得ることが困難になる傾向がある。また、段階的昇温、段階的降温によって、硬化温度を制御しても構わない。

[0131] このように、主剤と硬化剤の混合比率、種類、硬化温度、昇温温度を、制御することにより、満足できる物性を有する接着部を容易に形成でき、ひいては性能の経時的な低下がなく使用可能な気体分離用膜モジュールを得ることができる。

[0132] 接着剤が硬化した後、糸又は糸束のうちの接着部における末端部を切断することにより、本実施形態における気体分離用膜モジュールを得ることができる。そして、ハウジング、並びに必要なに応じてヘッダ部及びフッタ部等をそれぞれ装着することにより、実使用に供することができる。

[0133] <連続ガス供給システム>

図4を参照し、本実施形態はまた、原料ガス受入口81、原料ガスを精製して精製ガスを生成する原料ガス精製部8、及び精製ガス出口82を少なくとも具備する連続ガス供給システム800を提供する。原料ガス精製部8は、気体分離用膜モジュール、吸着物充填モジュール、及び吸収剤充填モジュールからなる群から選択される少なくとも1つを具備する。

原料ガス受入口81から連続ガス供給システム内に導入された原料ガスは、原料ガス精製部8で所望の純度（好ましくは99.5質量%以上）まで精製されたのち、精製ガス出口82を経て高純度ガスを使用する現場へと直接供給される。すなわち、精製ガス出口82は高純度ガスの供給口ともなる。ここで、ハウジングのガス供給口を原料ガス受入口として、ハウジングの分離ガス出口を精製ガス出口として用いても構わない。

[0134] [原料ガス精製部]

本実施形態におけるガス精製部8は、気体分離用膜モジュール、吸着物充填モジュール、若しくは吸収剤充填モジュールの少なくともいずれかを具備する。本実施形態においては原料ガスが流動しながら精製されて精製ガスとして取出し供給される限りにおいて、どのような機構のモジュールを用いても構わないが、占有する空間を小さくできることから気体分離用膜モジュールが好ましい。気体分離用膜モジュールとしては本開示のものを好適に使用できる。気体分離用膜モジュールの代わりに、膜モジュールユニットを用いても構わない。

[0135] {吸着物充填モジュール}

本実施形態における吸着物充填モジュールは、少なくとも吸着槽を有する。

(吸着槽)

本実施形態における吸着槽は、少なくともガス導入管及びガス導出管を有しており、分離目的のガスを吸着剤に吸着させる。吸着槽内部には、吸着剤が受容されている。導入されたガスは、吸着、均圧、脱着、洗浄、昇圧の工程を繰り返しながら、所望の純度まで精製される。ガス導入管は吸着槽内において開放しており、昇圧した原料ガスを槽内へと導入する。ガス導出管は、精製ガスを槽外へと導出する。

吸着剤としては、アルミナ、シリカ、ゼオライト、金属イオンと有機配位子を組み合わせた多孔体MOF (Metal Organic Framework) 等が挙げられる。

[0136] {吸収剤充填モジュール}

本実施形態における吸収剤充填モジュールは、吸収塔と放散塔を有する。

(吸収塔)

本実施形態における吸収塔は、少なくとも塔本体、ガス導入管、吸収液導出管、及びガス導出管を有しており、原料ガスを吸収剤（典型的には吸収液）に接触、吸収させる。塔本体は密閉容器であり、その内部には吸収剤（典

型的には吸収液)が受容されている。

[0137] 分離目的のガスがオレフィンの場合の吸収剤としては、金属塩水溶液、ポリエチレングリコールなどの溶液、塩化第一銅の水溶液、並びに、イミダゾリウム系化合物及びピリジニウム系化合物などのイオン液体が挙げられ、中でも金属塩が好ましい。

この金属塩としては、一価の銀 (Ag^+) 及び一価の銅 (Cu^+) からなる群より選ばれる金属イオン、又はその錯イオンを含む金属塩が好ましい。より好ましくは、 Ag^+ 若しくは Cu^+ 又はその錯イオンと、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、及び PF_6^- からなる群より選ばれるアニオンとから構成される金属塩である。これらのうち、入手の容易性及び製品コストの観点から、特に好ましくは $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ である。

[0138] 分離目的のガスが二酸化炭素の場合の吸収剤としては、分子内に窒素原子を含む化合物（例えばモノエタノールアミン）及びその溶液、並びに、イミダゾリウム系化合物及びピリジニウム系化合物などのイオン液体が挙げられる。

[0139] ガス導入管の開放端部は、塔本体内の吸収剤内下部において開放しており、吸収塔内へと原料ガスを導入する。吸収剤導出部は、その端部が塔本体内の吸収剤内において開放しており、吸収塔内の吸収剤を塔外へ導出する。吸収されなかったガスは、塔本体内気層部のガス導出管から塔外へと導出される。

[0140] (放散塔)

本実施形態における放散塔は、少なくとも塔本体、吸収液導入管、ガス導出管、吸収液導出管を有しており、吸収液中に吸収したガスを放散させる。放散塔は、吸収液を所望の温度に維持するために温度維持装置が取り付けられている。

[0141] 吸収液導入管はその端部が放散塔内下部で開放しており、吸収塔より導出された吸収液を放散塔内に導入する。ガス導出管はその端部が放散塔内気層

部で開放されており、吸収液から放散された精製ガスを塔外へと導出する。
 吸収液導出管はその端部が放散塔内下部で開放されており、精製ガスを放散した吸収液を塔外へと導出する。

[0142] [連続ガス供給システムの好適例]

本実施形態の連続ガス供給システムの好適例は、原料ガス受入口、原料ガスを精製して精製ガスを生成する原料ガス精製部、及び精製ガス出口を備え、精製ガス純度が99.5質量%以上であり、原料ガス精製部が気体分離用膜モジュールで構成される連続ガス供給システムであって、気体分離用膜モジュールが以下の要件a)及び／又はb)：

a) 多孔質膜と該多孔質膜上の気体分離活性層とを有する気体分離膜において、該多孔質膜と該気体分離活性層との境界面に、緻密層が存在しないか、又は該境界面と略平行であり、厚みが1 μm 未満である緻密層を有し、該緻密層の平均孔径は0.01 μm 未満であり、そして、該多孔質膜の該気体分離活性層側から2 μm 深さまでの深さ範囲の平均孔径をAとし、10 μm 深さまでの深さ範囲の平均孔径をBとしたとき、Aが0.05 μm 以上0.5 μm 以下であり、比A/Bが0より大きく0.9以下であること；

b) 気体分離用膜モジュールにおける接着部が、

1) パルスNMRにより測定される、該接着部の低運動性成分の組成比V(%)が、 $30 \leq V \leq 100$ であること；

2) 下記式： $W = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$ {式中、 I_1 は該接着部のパルスNMR測定における測定開始時の信号強度であり、そして I_2 は測定開始後0.05 msecにおける信号強度である。} で表される減衰率W(%)が、 $30 \leq W \leq 100$ であること；

3) 下記式： $X = [(V_2 - V_1) / V_1] \times 100$ {式中、 V_1 及び V_2 は、接着部を7 mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該組成比V(V_1 (%))及び浸漬後の該組成比V(V_2 (%))である。} で表される変化率X(%)が、 $-50 \leq X \leq 50$ であること；

4) 下記式： $Y = [(W2 - W1) / W1] \times 100$ {式中、 $W1$ 及び $W2$ は、接着部を 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該減衰率 $W (W1 (\%))$ 及び浸漬後の該減衰率 $W (W2 (\%))$ である。} で表される変化率 $Y (\%)$ が、 $-120 \leq Y \leq 120$ であること；

5) 該接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ該接着部中の硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；

及び

6) 該接着部の硬度 K が、 $10D \leq K \leq 90D$ であること；

の少なくとも1つを満たすこと、

を満たし、かつ、以下のc) 及びd) の機構：

c) 膜モジュールに供給する原料ガスを加湿するための加湿機構；

d) 膜モジュール後段に設置する脱水機構；

を備えている、連続ガス供給システムである。

[0143] <膜モジュールユニット>

図5を参照し、本実施形態はまた、本開示の気体分離用膜モジュールを備える膜モジュールユニットを提供する。本実施形態の膜モジュールユニット900は、以下に示すa)、b)、c) の機構を備え、かつ、d) 又はe) の少なくともいずれか一方の要件を満足する膜モジュールユニットによって無機不純物、有機不純物を長期に渡り効果的に除去できる。

a) ハウジング、多孔質膜と該多孔質膜上に配置された気体分離活性層とを有する気体分離膜、及び該ハウジングに該気体分離膜を固定する接着部、を有する気体分離用膜モジュール9、

b) 該気体分離膜に供給する原料ガスを加湿する為の加湿機構91、

c) 該気体分離膜で精製されたガスを脱水する為の脱水機構92、

d) 気体分離用膜モジュールを構成する気体分離膜が、多孔質膜上に気体分離活性層を有する気体分離膜であって、該多孔質膜と該気体分離活性層との

境界面に、緻密層が存在しないか、又は該境界面と略平行であり、厚みが $1\ \mu\text{m}$ 未満で平均孔径が $0.01\ \mu\text{m}$ 未満である緻密層を有し、該多孔質膜の該気体分離活性層側から $2\ \mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲の平均孔径を A とし、 $10\ \mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲の平均孔径を B としたとき、 A が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、比 A/B が 0 より大きく 0.9 以下であること、
e) 気体分離用膜モジュールにおける接着部が、

1) パルス NMR により測定される、該接着部の低運動性成分の組成比 V (%) が、 $30 \leq V \leq 100$ であること；

2) 下記式： $W = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$ {式中、 I_1 は該接着部のパルス NMR 測定における測定開始時の信号強度であり、そして I_2 は測定開始後 $0.05\ \text{msec}$ における信号強度である。} で表される減衰率 W (%) が、 $30 \leq W \leq 100$ であること；

3) 下記式： $X = [(V_2 - V_1) / V_1] \times 100$ {式中、 V_1 及び V_2 は、接着部を $7\ \text{mol/L}$ 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該組成比 V (V_1 (%)) 及び浸漬後の該組成比 V (V_2 (%)) である。} で表される変化率 X (%) が、 $-50 \leq X \leq 50$ であること；

4) 下記式： $Y = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$ {式中、 W_1 及び W_2 は、接着部を $7\ \text{mol/L}$ 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該減衰率 W (W_1 (%)) 及び浸漬後の該減衰率 W (W_2 (%)) である。} で表される変化率 Y (%) が、 $-120 \leq Y \leq 120$ であること；

5) 該接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ該接着部中の硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；

及び

6) 該接着部の硬度 K が、 $10\ \text{D} \leq K \leq 90\ \text{D}$ であること；

の少なくとも 1 つを満たすこと。

[0144] [加湿機構]

本実施形態の膜モジュールユニットは加湿機構を備える。加湿機構は気体分離用膜モジュール前段又は、気体分離用膜モジュール内部に置かれることが好ましい。気体分離用膜モジュール前段に置かれる加湿機構としては、例えばバブラーが挙げられる。原料ガスを水中にバブリングすることで、バブラー温度に準じた温度の水分がガス中に同伴される。気体分離用膜モジュール内部に置かれる加湿機構としては、気体分離膜の気体分離活性層側に水溶液を満たした機構や、ハウジングにミストシャワーを供給するスプレーノズルを設けた機構などが挙げられる。加湿機構を備えることで、原料ガス中の無機不純物を水中に溶解させることができる。

[0145] [脱水機構]

本実施形態の膜モジュールユニットは気体分離用膜モジュール後段に脱水機構を備える。脱水機構としては、例えばミストセパレーターや、アルミナ、ゼオライト等の吸着剤が挙げられる。脱水機構を備えることで、水中に溶け込んだ無機不純物を水とともに除去できる。

[0146] [ガス純度検知システム]

本実施形態の膜モジュールユニットは、システム内にオンラインで精製ガス純度を測定できるガス純度検知システムを備えることが好ましい。ガス純度検知システムとしては、ガスクロマトグラフ質量分析計、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器、ガスクロマトグラフ熱伝導度検出器、ガスクロマトグラフフレイム光度検出器、イオンクロマトグラフィーなどが挙げられる。

[0147] [膜モジュールユニットの好適例]

本実施形態の膜モジュールユニットの好適例は、気体分離用膜モジュールと加湿機構と脱水機構を有し、ガス流動式であり、精製ガス純度が99.5質量%以上であるガス精製システムを構成する、膜モジュールユニットであって、気体分離用膜モジュールが以下の要件a)及び／又はb)を満たす、膜モジュールユニットである。

a) 多孔質膜と該多孔質膜上の気体分離活性層とを有する気体分離膜において、該多孔質膜と該気体分離活性層との境界面に、緻密層が存在しないか、又は該境界面と略平行であり、厚みが $1\ \mu\text{m}$ 未満である緻密層を有し、該緻密層の平均孔径は $0.01\ \mu\text{m}$ 未満であり、そして、該多孔質膜の該気体分離活性層側から $2\ \mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲の平均孔径をAとし、 $10\ \mu\text{m}$ 深さまでの深さ範囲の平均孔径をBとしたとき、Aが $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、比 A/B が0より大きく0.9以下であること；

b) 気体分離用膜モジュールにおける接着部が、

1) パルスNMRにより測定される、該接着部の低運動性成分の組成比 $V(\%)$ が、 $30 \leq V \leq 100$ であること；

2) 下記式： $W = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$ {式中、 I_1 は該接着部のパルスNMR測定における測定開始時の信号強度であり、そして I_2 は測定開始後 $0.05\ \text{msec}$ における信号強度である。} で表される減衰率 $W(\%)$ が、 $30 \leq W \leq 100$ であること；

3) 下記式： $X = [(V_2 - V_1) / V_1] \times 100$ {式中、 V_1 及び V_2 は、接着部を $7\ \text{mol/L}$ 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該組成比 $V(V_1(\%))$ 及び浸漬後の該組成比 $V(V_2(\%))$ である。} で表される変化率 $X(\%)$ が、 $-50 \leq X \leq 50$ であること；

4) 下記式： $Y = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$ {式中、 W_1 及び W_2 は、接着部を $7\ \text{mol/L}$ 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25°C において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該減衰率 $W(W_1(\%))$ 及び浸漬後の該減衰率 $W(W_2(\%))$ である。} で表される変化率 $Y(\%)$ が、 $-120 \leq Y \leq 120$ であること；

5) 該接着部中の窒素原子の含有割合(C_N 、質量%)が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ該接着部中の硫黄原子の含有割合(C_S 、質量%)が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；

及び

6) 該接着部の硬度 K が、 $10D \leq K \leq 90D$ であること；

の少なくとも1つを満たすこと。

[0148] 特に好ましい態様において、膜モジュールユニットは、精製ガスとして純度99.9質量%以上のオレフィンガスを与えるように構成されている。

[0149] 好ましい態様の膜モジュールユニットは、アミノ基、ピリジル基、イミダゾリル基、インドリル基、ヒドロキシル基、フェノール基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオール基、チオエーテル基、スルホン基、スルホニル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される1種類以上の官能基を含む重合体で構成されている気体分離活性層を有する。更に好ましい態様において、気体分離活性層は、アミノ基、スルホン基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される1種類以上の官能基を含む重合体で構成されている。更に好ましい態様において、該重合体はポリアミンである。更に好ましい態様において、該ポリアミンはキトサンである。

[0150] 好ましい態様の膜モジュールユニットは、1価の Ag 及び／又は1価の Cu を含有する気体分離膜を有する。

[0151] 好ましい態様の膜モジュールユニットは、フッ素系樹脂を含有する多孔質膜を有する。該フッ素系樹脂は好ましくはPVDfである。

[0152] 好ましい態様の連続ガス供給システム又は膜モジュールユニットにおいては、プロパン40質量%及びプロピレン60質量%から成る混合ガスを用い、膜面積 2 cm^2 当たりの供給側ガス流量を 190 cc/min 、透過側ガス流量を 50 cc/min とし、加湿雰囲気下等圧式によって 30°C において測定された、プロピレン／プロパンの分離係数が、好ましくは50以上100,000以下である。

[0153] 本実施形態は、上記の連続ガス供給システム又は膜モジュールユニットを用いた、純度99.5質量%以上のオレフィンガスの製造方法も提供する。オレフィンガスは、例えばCVD供給用のプロピレンであってよい。

実施例

[0154] 以下に、本発明について、実施例等を用いて更に具体的に説明する。しかしながら本発明は、これらの実施例等に何ら限定されるものではない。

[0155] <接着剤>

以下の実施例及び比較例においては、以下の表 1 に示した 2 液系のエポキシ樹脂系接着剤及びウレタン樹脂系接着剤を用い、各主剤と硬化剤とを該表 1 に記載の混合比で混合し、該表 1 に記載の条件で硬化させて、接着部として使用した。

[0156]

[表1]

表 1 接着剤 名称	主剤		硬化剤		硬化条件
	構造	混合比 (質量%)	構造	混合比 (質量%)	
A	脂環式エポキシ	50	脂環式酸無水物	50	110°C3時間→130°C3時間
B	脂環式エポキシ	65	脂環式酸無水物	35	110°C3時間→130°C3時間
C	脂環式エポキシ	45	脂環式酸無水物	55	110°C3時間→130°C3時間
D	ビスA系エポキシ	40	脂環式酸無水物	60	120°C3時間
E	ナフタレン系エポキシ	75	脂環式酸無水物	25	120°C90分
F	脂環式エポキシ	75	脂環式酸無水物	25	110°C3時間→130°C3時間
G	ビスA系エポキシ	75	ポリアミド/ポリアミン混合物 (40 : 60 (質量比))	25	25°C12時間→70°C1時間→120°C2時間
H	ビスA系エポキシ + 脂肪族エポキシ	80	ポリアミド/ポリアミン混合物 (40 : 60 (質量比))	20	25°C12時間→70°C1時間→120°C2時間
I	ビスA系エポキシ	75	脂環式アミン	25	70°C2時間→150°C2時間
J	ひまし油系ポリオール	50	ヘキサメチレンジイソシアネート	50	60°C12時間
K	ひまし油系ポリオール	60	ヘキサメチレンジイソシアネート	40	60°C12時間
L	ひまし油系ポリオール	30	ヘキサメチレンジイソシアネート	70	60°C12時間
M	ポリアクリルポリオール	50	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	50	40°C12時間→100°C6時間
N	ひまし油系ポリオール	20	ヘキサメチレンジイソシアネート	80	60°C12時間

[0157] <接着剤硬化物のパルスNMR測定>

[分析例 1-1 ~ 1-14]

接着剤として、接着剤A～Nをそれぞれ用い、主剤と硬化剤との混合比、及び硬化条件を、それぞれ、表1に示すとおりとして各接着剤の硬化物から成る板状体を作製した。

尚、用いた接着剤A、B、C、Fは、ベルノックス社製、商品名HV／ME－562であり、Dは、ベルノックス社製、商品名HV／ME－541であり、Eは、室町ケミカル社製EPH－01Xであり、接着剤G、Hは、ヘンケル社製、商品名193316／193317であり、接着剤Iは、ヘンケル社製、商品名E－90FLであり、接着剤J、K、L、Nは、サンユレック社製、商品名SA－7702A／7702B2であり、接着剤Mは、サンユレック社製、商品名SA－6333A2／B5であった。

これらの板状体を、それぞれ、長さ70mm、幅5mm、及び厚さ1mmに切断し、浸漬試験用の接着剤試験片を作製した。

各試験の実施条件は、以下のとおりとした。

[0158] 未浸漬品：25℃及び相対湿度40％RHの恒温恒湿室中に24時間静置して状態調節を行った後にパルスNMR測定に供した。

硝酸銀水溶液浸漬後：試験片を、液温25℃の7mol／L硝酸銀水溶液（JIS K 8550準拠の硝酸銀を使用）中に1ヶ月間浸漬した後、硝酸銀水溶液を拭き取り蒸留水で洗浄後、パルスNMR測定に供した。

ヘプタン浸漬後：試験片を、液温25℃のヘプタン中に1ヶ月間浸漬した後、ヘプタンを拭き取った後、パルスNMR測定に供した。

[0159] パルスNMRの実施条件は、以下のとおりとした。まず、高さ1.5cmになるように切削した測定試料を外径10mmのガラス管に入れた。次いで、ブルカーバイオスピンのMiniSpec MQ20を用い、190℃に温度制御した装置内に試験片の入ったガラス管を設置して5分経過した時点でソリッドエコー法により1HのT2緩和時間を測定した。測定に際しては測定の間の繰り返し待ち時間を試料のT1緩和時間の5倍以上となるように設定した。上記のようにして得られた磁化減衰曲線について、ワイブル関数とローレンツ関数からなる式1を用いてフィッティングを行った。ワイ

ブル関数を用いて表現される成分を低運動性成分、ローレンツ関数を用いて表現される成分を高運動性成分とした。フィッティング用のソフトウェアとしては Igor Pro 6 を用いた。ワイブル係数については初期値を 2.0 としたうえで 1.2 以上 2.0 以下となるようにフィッティングを行った。低運動性成分の緩和時間 T_s については初期値を 0.02 msec、高運動性成分の緩和時間 T_l については初期値を 0.1 msec としてフィッティングした。フィッティング範囲は 0 msec から 0.4 msec の範囲とした。

[0160] 上記手順にてパルス NMR を用いて得られる磁化減衰曲線から、取り込み開始時点での初期信号強度 (I_1) と 0.05 msec での信号強度 (I_2) を得た。 I_1 と I_2 を用い、数式 2 :

[数2]

$$0.05\text{msec}\text{時点での減衰率}(W, \%) = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100 \quad (2)$$

を用いることで 0.05 msec 時点での減衰率 ($W, \%$) を算出した。

[0161] 各接着剤のパルス NMR での分析結果を表 2 に示す。

[0162]

[表2]

表2	分析例	接着剤 種類	浸漬前		7 mol/L 硝酸銀水溶液 浸漬後		ヘプタン 浸漬後	
			低運動性成分 組成比 V (%)	信号強度 減衰率 W (%)	低運動性成分 組成比 V (%)	信号強度 減衰率 W (%)	低運動性成分 組成比 V (%)	信号強度 減衰率 W (%)
	分析例1-1	A	96	98	1.6	0.72	0.52	1.3
	分析例1-2	B	38	33	-	-	-	-
	分析例1-3	C	94	96	-	-	-	-
	分析例1-4	D	79	67	-	-	-	-
	分析例1-5	E	54	34	42	104	16	50
	分析例1-6	F	28	27	-	-	-	-
	分析例1-7	G	29	27	-	-	-	-
	分析例1-8	H	26	23	-	-	-	-
	分析例1-9	I	21	28	-	-	-	-
	分析例1-10	J	93	94	-	-	-	-
	分析例1-11	K	92	83	-	-	-	-
	分析例1-12	L	75	65	-	-	-	-
	分析例1-13	M	37	42	-	-	-	-
	分析例1-14	N	29	25	-	-	-	-

[0163] <接着剤硬化物中のN含量及びS含量の測定>

[分析例2-1～2-14]

接着剤として、接着剤A～Nをそれぞれ用い、主剤と硬化剤との混合比、及び硬化条件を、それぞれ、表1に示すとおりとして、各接着剤の硬化物が

ら成る板状体を作製した。これらの板状体を、それぞれ、50℃において24時間減圧乾燥した後、CHNコーダー（炭素水素窒素同時定量装置）にて窒素（N）含量 C_N （質量％）を、イオンクロマトグラム法にて硫黄（S）含量 C_S （質量％）を、それぞれ分析した。

得られた結果を、両者の比 C_N/C_S とともに表3に示す。

なお、表2中のN含量欄における「<0.30」の表記は、当該N含量がCHNコーダーのN含量検出限界（0.30質量％）を下回ったことを示す。

[0164] [表3]

表3

	接着剤 種類	含量（質量％）		C_N/C_S 比
		N含量 C_N	S含量 C_S	
分析例2-1	A	<0.30	0.0050	<60.0
分析例2-2	B	<0.30	0.0050	<60.0
分析例2-3	C	<0.30	0.0050	<60.0
分析例2-4	D	<0.30	0.0070	<42.9
分析例2-5	E	<0.30	0.0070	<42.9
分析例2-6	F	<0.30	0.0050	<60.0
分析例2-7	G	4.0	0.010	400
分析例2-8	H	9.5	0.0070	1357
分析例2-9	I	12	0.0008	15000
分析例2-10	J	3.9	0.0060	650
分析例2-11	K	3.8	0.0050	760
分析例2-12	L	3.8	0.0050	760
分析例2-13	M	9.7	0.0090	10778
分析例2-14	N	14	0.0090	15556

[0165] <接着剤硬化物の硬度の測定>

[分析例3-1～3-14]

接着剤として、接着剤A～Nをそれぞれ用い、主剤と硬化剤との混合比、及び硬化条件を、それぞれ、表1に示すとおりとして、各接着剤の硬化物を作製した。

これらの板状体を、それぞれ、50℃において24時間減圧乾燥した後、JISK6253、ISO7619に準じた方法で、それぞれ分析した。

得られた結果を、表 4 に示す。

[0166] [表4]

表 4

	接着剤 種類	硬度K
分析例3-1	A	87
分析例3-2	B	32
分析例3-3	C	75
分析例3-4	D	47
分析例3-5	E	31
分析例3-6	F	20
分析例3-7	G	21
分析例3-8	H	24
分析例3-9	I	9
分析例3-10	J	89
分析例3-11	K	74
分析例3-12	L	62
分析例3-13	M	34
分析例3-14	N	8

[0167] <接着剤硬化物の耐薬品性試験>

[試験例 1 ～ 3]

接着剤として、接着剤 A（試験例 1）、接着剤 D（試験例 2）、E（試験例 3）、及び J（試験例 4）をそれぞれ用い、主剤と硬化剤との混合比、及び硬化条件を、それぞれ、表 1 に示すとおりとして各接着剤の硬化物から成る板状体を作製した。これらの板状体を、それぞれ、長さ 70 mm、幅 5 mm、及び厚さ 1 mm に切断し、浸漬試験用の接着剤試験片を作製した。

[0168] 試験片は、曲げヤング率及び曲げ強度を、ヘプタン浸漬後及び硝酸銀水溶液浸漬後、並びに未浸漬品の 3 つの場合について下記の N 数にて測定するのに必要な数だけ準備した。質量及び厚さについては、下記の N 数にて、同一のサンプルについて浸漬前及び浸漬後の 2 回、測定を行った。

各試験の実施条件は、以下のとおりとした。

[0169] 未浸漬品：25℃及び相対湿度 40%RH の恒温恒湿室中に 24 時間静置して状態調節を行った後に各分析に供した。

硝酸銀水溶液浸漬後：試験片を、液温 25℃の 7 mol/L 硝酸銀水溶

液（J I S K 8 5 5 0 準拠の硝酸銀を使用）中に 1 ヶ月間浸漬した後、硝酸銀水溶液を拭き取り蒸留水で洗浄後、各分析に供した。

ヘプタン浸漬後：試験片を、液温 2 5 °C のヘプタン中に 1 ヶ月間浸漬した後、ヘプタンを拭き取った後、各分析に供した。

[0170] 曲げヤング率及び曲げ強度：ミネベア社製、形式「T G - 1 K N」を用い、3 点曲げ試験法により、試験温度：2 5 °C、試験速度 5 m m / 秒、N 数 = 5 にて行った。

質量：分析用電子天秤を用い、N 数 = 5 にて測定した。

厚さ：1 試料の厚さ測定は、ランダムに設定した 5 点の測定点について行い、その平均値をとった。

[0171] 各接着剤の耐薬品性試験結果を表 5 に示す。

[0172]

[表5]

表5	接着剤種類	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4
		7mol/L 硝酸銀水溶液浸漬後		ヘプタン浸漬後		ヘプタン浸漬後		ヘプタン浸漬後	
	ヤング率 変化率 (%)	A	D	E	J	A	D	E	J
	強度 変化率 (%)	-2.58	-12.81	-16.58	+1.39	+25.8	+7.95	+23.6	+12.4
	質量変化 (mg/cm ²)	-1.66	-17.08	+37.4	-1.87	+0.95	-7.61	+64.1	+2.32
	厚さ変化率 (%)	+1.43	+1.65	+3.14	+2.87	-1.56	-1.96	-5.43	-3.24
		-0.982	+1.14	+2.81	+3.98	+0.764	+1.54	+3.02	+3.56

[0173] <気体分離用膜モジュールの性能試験>

[実施例1-1～1-20及び比較例1-1～1-2]

図1に示すような気体分離用膜モジュールを作製した。

気体分離膜としては、表 1 に示した樹脂から成る内径 0.7 mm、外径 1.2 mm、及び長さ 7.1 cm の中空糸膜、又は該中空糸膜の内表面上に、表 1 に記載の気体分離活性層を配置したものを 10 本使用し；

ハウジングとしては、透過ガス入口 21 及び分離ガス出口 22 を有する円筒状容器 2（内径 2 cm）と、ガス供給口 31 を有するフッタ部 3 及び処理ガス出口 41 を有するヘッダ部 4 とを、組み合わせて用いた。

[0174] 上記の気体分離膜 6 の 10 本を円筒状容器 2 に入れ、表 1 記載の接着剤を使用し、表 1 記載の条件で硬化させて得た接着部 10 により、気体分離膜を容器 2 の両端部に接着封止した。接着剤が完全に硬化した後、円筒両端部を各 1 cm 切断した。更に、容器 2 に、ガス供給口 31 を有するフッタ部 3 及び処理ガス出口 41 を有するヘッダ部 4 を装着することにより、気体分離用膜モジュール 100 を製造した。

[0175] 上記の気体分離用膜モジュール 100 を用いて、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。

測定は、ガス供給口 31 にプロパン及びプロピレンから成る混合ガス（プロパン：プロピレン＝40：60（質量比））を、透過流体入口 21 にヘリウムを、それぞれ供給し、供給ガス流量を 190 cc/min、透過ガス流量を 50 cc/min として、加湿雰囲気下等圧式により、測定温度 30℃ において行った。

プロパン及びプロピレンから成る混合ガスの供給を開始してから 3 時間後に、気体分離用膜モジュール 100 を透過して分離ガス出口 22 から排出されたガスの組成から算出された結果を測定 1 日目の結果とし、供給を開始してから 7 日後に得られた結果を測定 7 日目の結果とした。分離ガスの分析は、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて行った。

分析結果を表 7 及び 8 に示す。

実施例 1-2～1-20 及び比較例 1-1～1-2 も、表 6 の記載の塗工液を用い、表 7 の記載の条件で、実施例 1-1 と同様に行った。結果を表 7 及び 8 に示す。

[0176] [表6]

表 6

	気体分離活性層素材			その他成分	
	種類	数平均分子量	濃度	種類	濃度
a	キトサン	50万	1質量%	ゲリリン	1質量%
				酢酸	1質量%
b	キトサン	50万	0.5質量%	FC-4430	0.01質量%
				酢酸	0.5質量%
c	ファイブ	—	5質量%	—	—
d	キトサン	50万	4質量%	酢酸	2質量%

[0177]

[表7]

表 7

	気体分離膜						接着剤 種類	1H NMR分析値		元素分析値			硬度 分析値	評価結果		
	多孔 質膜 種類	形状	膜面積 (cm ²)	気体 分離 活性層	塗工時 の 塗工液	低運動性成分 組成比 V (%)		信号強度 減衰率 W (%)	N含量G _N	S含量G _S	C _N /C _S 比	硬度K		測定日	1H NMR 透過速度 (GPU)	1H NMR 分離係数
実施例1-1	PVDF	中空糸膜	27	-	a	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	1日目	103	>300	
実施例1-2	PVDF	中空糸膜	27	ナナ	a	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	1日目	154	>300	
実施例1-3	PSU	中空糸膜	27	ナナ	a	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	1日目	154	>300	
実施例1-4	PVDF	中空糸膜	27	ナナ	a	B	38	33	<0.30	0.0050	<60.0	32	1日目	153	>300	
実施例1-5	PVDF	中空糸膜	27	ナナ	a	C	94	96	<0.30	0.0050	<60.0	75	1日目	201	>300	
実施例1-6	PVDF	中空糸膜	27	ナナ	a	D	79	67	<0.30	0.0070	<42.9	47	1日目	164	>300	
実施例1-7	PVDF	中空糸膜	27	ナナ	a	E	54	34	<0.30	0.0070	<42.9	31	1日目	168	>300	
実施例1-8	PES	平膜	27	-	-	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	1日目	120	>300	
実施例1-9	PES	平膜	27	ナナ	a	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	1日目	143	>300	
実施例1-10	PVDF	中空糸膜	27	ナナ	a	G	29	27	4.0	0.010	400	21	1日目	153	231	
実施例1-11	PVDF	中空糸膜	27	ナナ	a	H	26	23	9.5	0.0070	1357	24	1日目	156	213	
実施例1-12	PVDF	中空糸膜	27	ナナ	a	F	28	27	<0.30	0.0050	<60.0	20	1日目	68	110	
													1日目			
													7日目			
													7日目			

[表8]

表 8

	気体分離膜					接着剤 種類	H ¹⁵ NMR分析値		元素分析値			硬度 分析値	評価結果		
	多孔 質膜 種類	形状	膜面積 (cm ²)	気体 分離 活性層	塗工時 の 塗工液		低運動性成分 組成比 V (%)	信号強度 減衰率 W (%)	N 含量 C _N	S 含量 C _S	C _N /C _S 比		測定日	H ¹⁵ N ¹ 透過速度 (GPU)	H ¹⁵ N ² 分離係数
実施例1-13	PVDF	中空糸膜	27	糸状	a	J	93	94	3.9	0.0060	650	89	1日目 7日目		
実施例1-14	PVDF	平膜	27	糸状	a	J	93	94	3.9	0.0060	650	89	1日目 7日目		
実施例1-15	PVDF	中空糸膜	27	ファイバー	c	J	93	94	3.9	0.0060	650	89	1日目 7日目		
実施例1-16	PVDF	中空糸膜	27	-	-	J	93	94	3.9	0.0060	650	89	1日目 7日目		
実施例1-17	PVDF	中空糸膜	27	糸状	a	K	92	83	3.8	0.0050	760	74	1日目 7日目		
実施例1-18	PVDF	中空糸膜	27	糸状	a	K	92	83	3.8	0.0050	760	74	1日目 7日目		
実施例1-19	PVDF	中空糸膜	27	糸状	a	L	75	65	3.8	0.0050	760	62	1日目 7日目		
実施例1-20	PVDF	中空糸膜	27	糸状	a	M	37	42	9.7	0.0090	10778	34	1日目 7日目		
比較例1-1	PVDF	中空糸膜	27	糸状	a	I	21	28	12	0.0080	15000	9	1日目 7日目	167	223
比較例1-2	PVDF	中空糸膜	27	糸状	a	N	29	25	14	0.0090	15556	8	1日目 7日目	25	48

[0179] 表中、多孔質膜種類欄の成分略称は、それぞれ、以下の意味である（以下同じ。）。

P V D F : ポリフッ化ビニリデン

P S U : ポリスルフォン

P E S : ポリエーテルスルフォン

[0180] <膜モジュールユニットの性能試験>

気体分離膜を、0.8 M水酸化ナトリウム溶液（溶媒＝エタノール：水（体積比80：20））に1日間浸漬した後、蒸留水で5回洗浄した。上記気体分離膜を15 cmにカットし10本を一束にして表3に示す接着剤を使用して気体分離膜モジュールを作製した。

その後、7 M硝酸銀水溶液に24時間浸漬することにより、銀塩を含有する気体分離膜を得た。この銀塩を含有する気体分離膜を用いて、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。

実施例2-1～2-6及び2-8、2-11の測定は、28.5℃でバブラー式にて水蒸気を含ませた99.5質量%のプロピレン（不純物としてプロパン及び、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、酸素、窒素、NO_xなどを含む）を190 cc/min、30℃で気体分離用膜モジュールに供給し、アルミナ吸着剤で脱水するガス精製システムを用いて行った。

実施例2-7、2-12の測定は、99.5質量%のプロピレン（不純物としてプロパン及び、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、酸素、窒素、NO_xなどを含む）を190 cc/min、30℃で7 Mの硝酸銀水溶液が充填された気体分離用膜モジュールに供給し、アルミナ吸着剤で脱水するガス精製システムを用いて行った。実施例2-13の測定は、99.5質量%のプロピレン（不純物としてプロパン及び、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、酸素、窒素、NO_xなどを含む）を190 cc/min、30℃で直接気体分離用膜モジュールに供給するガス精製システムを用いて行った。

原料ガスを供給してから3時間後にガス精製システムから排出されたガスの組成から算出された結果を測定1日目の結果とし、供給を開始してから7日後に得られた結果を測定7日目の結果とした。

[0181] [実施例2-1]

多孔質膜として、ポリフッ化ビニリデン製の中空糸を用いた。外径及び内径、並びに平均孔径A及びBは、それぞれ、表9に示したとおりである。

上記の中空糸支持体を、25cm長さにしたうえで両端をヒートシールで封止し、下記組成の塗工液A（液温25℃）中に、1cm/secの速度で浸漬させ、支持体の全部が上記水溶液中に没し、5秒間静置した後、1cm/secの速度で引上げ、120℃において10分加熱することにより、中空糸支持体の外表面上に気体分離活性層を形成して、中空糸状の気体分離膜を製造した。

実施例2-1で製造された気体分離膜の断面SEM像を図7に示す。結果を表10に示す。

[0182] 実施例2-2～2-13も、表6の記載の塗工液を用い、表9の記載の条件で、実施例2-1と同様に行った。SEM像及び結果を図7～11及び表10にそれぞれ示す。

[0183]

[表9]

表 9	基材膜					分離活性層			ハルズNMR 分析値			元素 分析値			硬度 分析値	加湿 機構	脱水 機構		
	素材	緻密 層厚み (μm)	平均 孔径A (μm)	平均 孔径B (μm)	A/B	形状	外径/内径 (μm)	塗工液	素材	厚み (μm)	接着剤	低運動成分 組成比V (%)	信号強度 減衰率W (%)	N含量 C _N				S含量 C _S	C _N /C _S 比
実施例2-1	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空糸	1160/640	a	キトサン	0.2	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	バブラー式	7ルミナ
実施例2-2	PVDF	0.5	0.1	0.8	0.13	中空糸	1230/700	b	キトサン	0.2	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	バブラー式	7ルミナ
実施例2-3	PSU	0.2	0.18	0.3	0.67	中空糸	1190/715	b	キトサン	0.2	D	79	67	<0.30	0.0070	<42.9	47	バブラー式	7ルミナ
実施例2-4	PSU	0.2	0.18	0.3	0.67	中空糸	1190/715	c	7-アポ	0.5	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	バブラー式	7ルミナ
実施例2-5	PSU	0.2	0.18	0.3	0.67	中空糸	1190/715	b	キトサン	0.2	F	28	27	<0.30	0.0050	<60.0	20	バブラー式	7ルミナ
実施例2-6	PVDF	なし	0.1	0.12	0.83	平膜	-	d	キトサン	5	E	54	34	<0.30	0.0070	<42.9	31	バブラー式	7ルミナ
実施例2-7	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空糸	1160/640	a	キトサン	0.2	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	液充填	7ルミナ
実施例2-8	PES	2.3	0.01	0.5	0.5	中空糸	460/280	なし	なし	なし	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	バブラー式	7ルミナ
実施例2-9	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空糸	1160/640	a	キトサン	0.2	J	93	94	3.9	0.0060	650	89	液充填	7ルミナ
実施例2-10	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空糸	1160/640	a	キトサン	0.2	K	92	83	3.8	0.0050	760	74	バブラー式	7ルミナ
実施例2-11	PES	2.3	0.01	0.5	0.5	中空糸	460/280	b	キトサン	0.1	F	28	27	<0.30	0.0050	<60.0	20	バブラー式	7ルミナ
実施例2-12	PVDF	2	0.01	0.1	0.1	中空糸	1130/700	なし	なし	なし	F	28	27	<0.30	0.0050	<60.0	20	液充填	7ルミナ
実施例2-13	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空糸	1160/640	a	キトサン	0.2	F	28	27	<0.30	0.0050	<60.0	20	なし	なし
比較例2-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0184]

[表10]

表 10	1日目				7日目				ガスリング交換直後			
	プロピレン 純度(%)	水分量 (ppm)	パラフィン (%)	無機不純物 (ppm)	プロピレン 純度(%)	水分量 (ppm)	パラフィン (%)	無機不純物 (ppm)	プロピレン 純度(%)	水分量 (ppm)	パラフィン (%)	無機不純物 (ppm)
実施例2-1	99.999	3	0.0005	2	99.999	3	0.0005	2	-	-	-	-
実施例2-2	99.993	4	0.006	4	99.992	4	0.007	4	-	-	-	-
実施例2-3	99.994	5	0.005	4	99.99	5	0.009	4	-	-	-	-
実施例2-4	99.991	5	0.008	4	99.986	5	0.013	3	-	-	-	-
実施例2-5	99.982	5	0.017	5	99.924	5	0.075	5	-	-	-	-
実施例2-6	99.997	6	0.002	5	99.997	5	0.002	5	-	-	-	-
実施例2-7	99.998	5	0.001	6	99.998	5	0.001	6	-	-	-	-
実施例2-8	99.922	6	0.077	5	99.913	5	0.086	5	-	-	-	-
実施例2-9	99.972	2	0.027	8	99.999	4	0.0005	1	-	-	-	-
実施例2-10	99.997	3	0.002	8	99.997	3	0.002	7	-	-	-	-
実施例2-11	99.991	4	0.008	6	99.744	4	0.255	6	-	-	-	-
実施例2-12	99.851	4	0.148	5	99.761	4	0.238	5	-	-	-	-
実施例2-13	99.808	10	0.188	30	99.811	10	0.185	32	-	-	-	-
比較例2-1	99.995	10	10	30	99.995	10	10	30	68.384	588	0.193	30.927

[0185] 表中の「FC-4430」は、3M社製の、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤、商品名「Novec FC-4430」であり、「ナフィオン」は登録商標である（以下同じ。）。

[0186] [比較例2-1]

ガス精製システムを用いず、市販の高純度プロピレンガスシリンダを用いて、測定を実施した。

ガスシリンダから高純度プロピレンガスの供給を開始してから3時間後の組成から算出された結果を測定1日目の結果とし、供給を開始してから7日後に得られた結果を測定7日目の結果とした。また、ガスシリンダ交換直後の組成から算出された結果を取得した。分離ガスの分析は、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて行った。

分析結果を表4に示す。

ガスシリンダ交換直後は、精製ガスの純度が大きく低下した。再び99.99質量%以上に精製するために、約15時間要した。

[0187] <オンサイト高純度ガス供給システムの性能試験>

気体分離膜を、0.8M水酸化ナトリウム溶液（溶媒＝エタノール：水（体積比80：20））に1日間浸漬した後、蒸留水で5回洗浄した。上記気体分離膜を15cmにカットし10本を一束にして表3に示す接着剤を使用して気体分離膜モジュールを作製した。その後、7M硝酸銀水溶液に24時間浸漬することにより、銀塩を含有する気体分離膜を得た。この銀塩を含有する気体分離膜を用いて、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。

実施例3-1～3-6及び3-8、3-11の測定は、28.5℃でバブラー式にて水蒸気を含ませた99.5%のプロピレン（不純物としてプロパン及び、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、酸素、窒素、NO_xなどを含む）を190cc/min、30℃で気体分離用膜モジュールに供給し、アルミナ吸着剤で脱水するガス精製システムを用いて行った。

実施例3-7、3-12の測定は、99.5質量%のプロピレン（不純物としてプロパン及び、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、酸素、窒素、NO_xなどを含む）を190cc/min、30℃で7Mの硝酸銀水溶液が充填された気体分離用膜モジュールに供給し、アルミナ吸着剤で脱水するガス精製システムを用いて行った。実施例3-13の測定は、99.5質量%のプロピレン（不純物としてプロパン及び、一酸化炭素、二酸化炭素、アン

モニア、酸素、窒素、 NO_x などを含む)を $190\text{cc}/\text{min}$ 、 30°C で直接気体分離用膜モジュールに供給するガス精製システムを用いて行った。

原料ガスを供給してから3時間後にガス精製システムから排出されたガスの組成から算出された結果を測定1日目の結果とし、供給を開始してから7日後に得られた結果を測定7日目の結果とした。

[0188] [実施例3-1]

多孔質膜として、ポリフッ化ビニリデン製の中空糸を用いた。外径及び内径、並びに平均孔径A及びBは、それぞれ、表11に示したとおりである。

上記の中空糸支持体を、 25cm 長さにしたうえで両端をヒートシールで封止し、下記組成の塗工液A(液温 25°C)中に、 $1\text{cm}/\text{sec}$ の速度で浸漬させ、支持体の全部が上記水溶液中に没し、5秒間静置した後、 $1\text{cm}/\text{sec}$ の速度で引上げ、 120°C において10分加熱することにより、中空糸支持体の外表面上に気体分離活性層を形成して、中空糸状の気体分離膜を製造した。

実施例3-1で製造された気体分離膜の断面SEM像を図7に示す。結果を表12に示す。

[0189] 実施例3-2～3-13も、表6の記載の塗工液を用い、表11の記載の条件で、実施例3-1と同様に行った。結果を表12に示す。

[0190]

[表11]

表 11

	基材膜						分離活性層			ハ ¹ LNMR 分析値			元素分 析値			硬度 分析値	加湿 機構	脱水 機構	
	素材	緻密 層厚み (μm)	平均 孔径A (μm)	平均 孔径B (μm)	A/B	形状	外径/内径 (μm)	塗工液	素材	厚み (μm)	接着剤	低運動成分 組成比V (%)	信号強度 減衰率W (%)	N含量 C _N	S含量 C _S				C _N /C _S 比
実施例3-1	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空系	1160/640	a	ナシ	0.2	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	バブラー式	ナシ
実施例3-2	PVDF	0.5	0.1	0.8	0.13	中空系	1230/700	b	ナシ	0.2	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	バブラー式	ナシ
実施例3-3	PSU	0.2	0.18	0.3	0.67	中空系	1190/715	b	ナシ	0.2	D	79	67	<0.30	0.0070	<42.9	47	バブラー式	ナシ
実施例3-4	PSU	0.2	0.18	0.3	0.67	中空系	1190/715	c	ナシ	0.5	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	バブラー式	ナシ
実施例3-5	PSU	0.2	0.18	0.3	0.67	中空系	1190/715	b	ナシ	0.2	F	28	27	<0.30	0.0050	<60.0	20	バブラー式	ナシ
実施例3-6	PVDF	なし	0.1	0.12	0.83	平膜	—	d	ナシ	5	E	54	34	<0.30	0.0070	<42.9	31	バブラー式	ナシ
実施例3-7	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空系	1160/640	a	ナシ	0.2	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	液充填	ナシ
実施例3-8	PES	2.3	0.01	0.5	0.5	中空系	460/280	なし	なし	なし	A	96	98	<0.30	0.0050	<60.0	87	バブラー式	ナシ
実施例3-9	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空系	1160/640	a	ナシ	0.2	J	93	94	3.9	0.0060	650	89	液充填	ナシ
実施例3-10	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空系	1160/640	a	ナシ	0.2	K	92	83	3.8	0.0050	760	74	バブラー式	ナシ
実施例3-11	PES	2.3	0.01	0.5	0.5	中空系	460/280	b	ナシ	0.1	F	28	27	<0.30	0.0050	<60.0	20	バブラー式	ナシ
実施例3-12	PVDF	2	0.01	0.1	0.1	中空系	1130/700	なし	なし	なし	F	28	27	<0.30	0.0050	<60.0	20	液充填	ナシ
実施例3-13	PVDF	なし	0.32	0.8	0.38	中空系	1160/640	a	ナシ	0.2	F	28	27	<0.30	0.0050	<60.0	20	なし	なし
比較例3-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[表12]

表 12	1日目				7日目				ガスシリンダ交換直後			
	プロピレン 純度 (%)	水分量 (ppm)	パラフィン 純度 (%)	無機不純物 (ppm)	プロピレン 純度 (%)	水分量 (ppm)	パラフィン 純度 (%)	無機不純物 (ppm)	プロピレン 純度 (%)	水分量 (ppm)	パラフィン 純度 (%)	無機不純物 (ppm)
実施例3-1	99.999	3	0.0005	2	99.999	3	0.0005	2	-	-	-	-
実施例3-2	99.993	4	0.006	4	99.992	4	0.007	4	-	-	-	-
実施例3-3	99.994	5	0.005	4	99.99	5	0.009	4	-	-	-	-
実施例3-4	99.991	5	0.008	4	99.986	5	0.013	3	-	-	-	-
実施例3-5	99.982	5	0.017	5	99.924	5	0.075	5	-	-	-	-
実施例3-6	99.997	6	0.002	5	99.997	5	0.002	5	-	-	-	-
実施例3-7	99.998	5	0.001	6	99.998	5	0.001	6	-	-	-	-
実施例3-8	99.922	6	0.077	5	99.913	5	0.086	5	-	-	-	-
実施例3-9	99.972	2	0.027	8	99.999	4	0.0005	1	-	-	-	-
実施例3-10	99.997	3	0.002	8	99.997	3	0.002	7	-	-	-	-
実施例3-11	99.991	4	0.008	6	99.744	4	0.255	6	-	-	-	-
実施例3-12	99.851	4	0.148	5	99.761	4	0.238	5	-	-	-	-
実施例3-13	99.808	10	0.188	30	99.811	10	0.185	32	-	-	-	-
比較例3-1	99.995	10	10	30	99.995	10	10	30	68.384	588	0.193	30.927

[0192] [比較例3-1]

ガス精製システムを用いず、市販の高純度プロピレンガスシリンダを用いて、測定を実施した。

ガスシリンダから高純度プロピレンガスの供給を開始してから3時間後の

組成から算出された結果を測定 1 日目の結果とし、供給を開始してから 7 日後に得られた結果を測定 7 日目の結果とした。また、ガスシリンダ交換直後の組成から算出された結果を取得した。分離ガスの分析は、ガスクロマトグラフィー (GC) を用いて行った。

分析結果を表 12 に示す。

ガスシリンダ交換直後は、精製ガスの純度が大きく低下した。再び 99.99 質量%以上に精製するために、約 15 時間要した。

[0193] <接着剤硬化物の赤外分光分析>

[分析例 4-1~4-3]

接着剤として、接着剤 A (分析例 4-1)、接着剤 D (分析例 4-2)、及び接着剤 E (分析例 4-3) をそれぞれ用い、主剤と硬化剤との混合比、及び硬化条件を、それぞれ、表 1 に示すとおりとして、各接着剤の硬化物から成る板状体 (70 mm×5 mm×1 mm) を作製した。得られた各板状体につき、50℃において 24 時間減圧乾燥した後に、赤外分光分析を行った。赤外分光分析は、以下の条件下に実施した。

IR 装置: Bruker 社製、形式「LUMOS」

測定法: ATR 法 (Ge 結晶)

波数分解能: 4 cm⁻¹

積算回数: 64 回

測定領域: 50 μm×50 μm

分析深さ: 1 μm 未満

得られた赤外 ATR チャートを図 6 に示す。

[0194] 以上の実施例から、気体分離用膜モジュールにおける接着部が、

1) パルス NMR により測定される、該接着部の低運動性成分の組成比 V (%) が、 $30 \leq V \leq 100$ であること;

2) 下記式: $W = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$ {式中、 I_1 は該接着部のパルス NMR 測定における測定開始時の信号強度であり、そして I_2 は測定開始後 0.05 msec における信号強度である。} で表される減衰率

W (%) が、 $30 \leq W \leq 100$ であること；

3) 下記式： $X = [(V2 - V1) / V1] \times 100$ {式中、V1 及び V2 は、接着部を 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25℃において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該組成比 V (V1 (%)) 及び浸漬後の該組成比 V (V2 (%)) である。} で表される変化率 X (%) が、 $-50 \leq X \leq 50$ であること；

4) 下記式： $Y = [(W2 - W1) / W1] \times 100$ {式中、W1 及び W2 は、接着部を 7 mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25℃において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の該減衰率 W (W1 (%)) 及び浸漬後の該減衰率 W (W2 (%)) である。} で表される変化率 Y (%) が、 $-120 \leq Y \leq 120$ であること；

5) 該接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ該接着部中の硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；

及び

6) 該接着部の硬度 K が、 $10D \leq K \leq 90D$ であること；

の少なくとも 1 つを満たす気体分離用膜モジュールは、長期的に実用性が高い透過性能と分離性能とを有することが確認された。その理由は、分離対象ガス、金属塩等による膨潤及び劣化が抑制され、接着部の崩壊、使用ガスの漏えい、原料ガスと精製ガスの混合、ハウジング部の破損、接着部と多孔質膜や気体分離活性層との剥離等が起こらないためと推察される。

産業上の利用可能性

[0195] 本実施形態の気体分離用膜モジュールを用いると、省エネルギー且つ安全性の高いガス分離方法（特にオレフィンガス等の分離方法）が提供される。

符号の説明

[0196] 1 多孔質膜
 2 ハウジング
 3 フッタ部

- 4 ヘッダ部
- 5 気体分離活性層
- 6 気体分離膜
- 10 接着部
- 11 板状部材
- 21 ガス供給口
- 22 処理ガス出口
- 31 透過ガス入口
- 41 分離ガス出口
- 7 多孔質膜
- 71 平均孔径Aを決定する深さ範囲
- 72 平均孔径Bを決定する深さ範囲
- 73 気体分離活性層
- 74 孔
- 8 原料ガス精製部
- 81 原料ガス受入口
- 82 精製ガス出口
- 9 気体分離用膜モジュール
- 91 加湿機構
- 92 脱水機構
- 100, 200 気体分離用膜モジュール
- 700 気体分離膜
- 800 連続ガス供給システム
- 900 膜モジュールユニット

請求の範囲

[請求項1] ハウジングと、前記ハウジング内に配置された気体分離膜と、前記ハウジングに前記気体分離膜を固定する接着部と、を有する気体分離用膜モジュールであって、

前記気体分離膜が、多孔質膜で構成されており、

前記接着部が、下記1)～6)：

1) パルスNMRにより測定される、前記接着部の低運動性成分の組成比 V (%) が、 $30 \leq V \leq 100$ であること；

2) 下記式： $W = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$ {式中、 I_1 は前記接着部のパルスNMR測定における測定開始時の信号強度であり、そして I_2 は測定開始後0.05 msecにおける信号強度である。} で表される減衰率 W (%) が、 $30 \leq W \leq 100$ であること；

3) 下記式： $X = [(V_2 - V_1) / V_1] \times 100$ {式中、 V_1 及び V_2 は、接着部を7 mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の前記組成比 V (V_1 (%)) 及び浸漬後の前記組成比 V (V_2 (%)) である。} で表される変化率 X (%) が、 $-50 \leq X \leq 50$ であること；

4) 下記式： $Y = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$ {式中、 W_1 及び W_2 は、接着部を7 mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の前記減衰率 W (W_1 (%)) 及び浸漬後の前記減衰率 W (W_2 (%)) である。} で表される変化率 Y (%) が、 $-120 \leq Y \leq 120$ であること；

5) 前記接着部中の窒素原子の含有割合 (C_N 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_N \leq 10$ であり、かつ前記接着部中の硫黄原子の含有割合 (C_S 、質量%) が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.01$ であること；

及び

6) 前記接着部の硬度 K が、 $10D \leq K \leq 90D$ であること；

の少なくとも1つを満たす、気体分離用膜モジュール。

- [請求項2] 前記接着部の前記組成比 V が、 $50 \leq V \leq 100$ である、請求項1に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項3] 前記接着部の前記組成比 V が、 $70 \leq V \leq 100$ である、請求項2に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項4] 前記接着部の前記組成比 V が、 $90 \leq V \leq 100$ である、請求項3に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項5] 前記接着部の前記減衰率 W が、 $60 \leq W \leq 100$ である、請求項1～4のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項6] 前記接着部の前記減衰率 W が、 $90 \leq W \leq 100$ である、請求項1～5のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項7] 前記接着部の前記変化率 X が、 $-25 \leq X \leq 25$ である、請求項1～6のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項8] 前記接着部の前記変化率 Y が、 $-60 \leq Y \leq 60$ である、請求項1～7のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項9] 前記接着部中の前記窒素原子の含有割合 C_N が、 $0.0010 \leq C_N \leq 4.0$ である、請求項1～8のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項10] 前記接着部中の前記窒素原子の含有割合 C_N が、 $0.0010 \leq C_N \leq 0.30$ である、請求項1～9のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項11] 前記接着部中の前記硫黄原子の含有割合 C_S が、 $0.0010 \leq C_S \leq 0.0070$ である、請求項1～10のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項12] 前記接着部の前記硬度 K が、 $30D \leq K \leq 90D$ である、請求項1～11のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項13] 前記接着部の前記硬度 K が、 $50D \leq K \leq 90D$ である、請求項1～12のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。
- [請求項14] 前記接着部が、接着剤の硬化物であり、前記接着部を 7 mol/L

硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の曲げヤング率に対する浸漬後の曲げヤング率の変化率、及び浸漬前の曲げ強度に対する浸漬後の曲げ強度の変化率が、それぞれ、-30%以上+30%以下の範囲内にある、請求項1～13のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。

[請求項15] 前記接着部が、接着剤の硬化物であり、前記接着部を7mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬した後の該試験片の表面積あたりの質量変化が、浸漬前と比較して、-30mg/cm²以上+30mg/cm²以下の範囲内にある、請求項1～14のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。

[請求項16] 前記接着部が、接着剤の硬化物であり、前記接着部を7mol/L硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に25℃において1ヶ月間浸漬した後の該試験片の厚さ変化率が、浸漬前と比較して、-5%以上+5%以下の範囲内にある、請求項1～15のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。

[請求項17] 前記接着部が、エポキシ樹脂系接着剤若しくはウレタン樹脂系接着剤の硬化物を含有する、請求項1～16のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。

[請求項18] 前記接着部が、フッ素系熱可塑性樹脂の硬化物を実質的に含有しない、請求項1～17のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。

[請求項19] 前記気体分離膜が、1価のAg及び／又は1価のCuを含む金属塩を含有する、請求項1～18のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。

[請求項20] 前記気体分離用膜モジュールに対し、プロパン40質量%及びプロピレン60質量%から成る混合ガスを用い、膜面積2cm²当たりの供給側ガス流量を190cc/min、透過側ガス流量を50cc/minとし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定された

プロピレン気体の透過速度が10GPU以上3,000GPU以下であり、プロピレン／プロパンの分離係数が50以上1,000以下である、請求項1～19のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュール。

[請求項21] 原料ガス受入口、原料ガスを精製して精製ガスを生成する原料ガス精製部、及び精製ガス出口を備えるガス流動式の連続ガス供給システムであって、前記精製ガスの純度が99.5質量%以上であり、かつ、前記原料ガス精製部が、吸着物充填モジュール、吸収剤充填モジュール、及び気体分離膜を有する気体分離用膜モジュールからなる群から選択されるモジュールで構成されている、連続ガス供給システム。

[請求項22] 前記原料ガス精製部が、前記気体分離用膜モジュールで構成されており、前記気体分離用膜が、多孔質膜で構成されている、請求項21に記載の連続ガス供給システム。

[請求項23] 原料ガス受入口、原料ガスを精製して精製ガスを生成する原料ガス精製部、及び精製ガス出口を備えるガス流動式の連続ガス供給システムであって、

前記原料ガス精製部が、請求項1～20のいずれか一項に記載の気体分離用膜モジュールで構成されている、連続ガス供給システム。

[請求項24] 前記精製ガスの純度が99.5質量%以上である、請求項23に記載の連続ガス供給システム。

[請求項25] 前記精製ガスの主成分が hidrocarbon ガスである、請求項21～24のいずれか一項に記載の連続ガス供給システム。

[請求項26] 前記 hidrocarbon ガスが olefin ガスである、請求項25に記載の連続ガス供給システム。

[請求項27] 前記 olefin ガスが ethylene、又は propylene である、請求項26に記載の連続ガス供給システム。

[請求項28] 前記 hidrocarbon ガスが炭素数1～4の脂肪族炭化水素である、請求項25に記載の連続ガス供給システム。

- [請求項29] 前記精製ガスが、非ハイドロカーボンガスを合計5000ppm以下の量で含有する、請求項21～28のいずれか一項に記載の連続ガス供給システム。
- [請求項30] 前記精製ガスが、非ハイドロカーボンガスを含有し、前記非ハイドロカーボンガスが、酸素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素及び水素からなる群から選択される1種類以上のガスである、請求項21～28のいずれか一項に記載の連続ガス供給システム。
- [請求項31] 前記非ハイドロカーボンガスが水からなる、請求項30に記載の連続ガス供給システム。
- [請求項32] 前記気体分離膜が、多孔質膜及び気体分離活性層を有する複合膜である、請求項1～31のいずれか一項に記載の連続ガス供給システム。
- [請求項33] プロパン40質量%及びプロピレン60質量%から成る混合ガスを用い、膜面積2cm²当たりの供給側ガス流量を190cc/min、透過側ガス流量を50cc/minとし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定された、プロピレン／プロパンの分離係数が50以上100,000以下である、請求項21～32のいずれか一項に記載の連続ガス供給システム。
- [請求項34] 前記気体分離膜が、多孔質膜と、前記多孔質膜上に配置された気体分離活性層とを有し、
前記多孔質膜と前記気体分離活性層との境界面に、緻密層が存在しないか、又は前記境界面と略平行であり、厚みが1μm未満である緻密層を有し、
前記緻密層の平均孔径は0.01μm未満であり、そして、
前記多孔質膜の前記気体分離活性層から2μm深さまでの深さ範囲の平均孔径をAとし、10μm深さまでの深さ範囲の平均孔径をBとしたとき、Aが0.05μm以上0.5μm以下であり、比A／Bが0より大きく0.9以下である、請求項21～33のいずれか一項に

記載の連続ガス供給システム。

[請求項35] 前記気体分離用膜モジュールが、1 価の A g 及び／又は 1 価の C u を含有する、請求項 2 1 ～ 3 4 のいずれか一項に記載の連続ガス供給システム。

[請求項36] 請求項 2 1 ～ 3 5 のいずれか一項に記載の連続ガス供給システムを用いた、純度 9 9 . 5 質量%以上のオレフィンガスの製造方法。

[請求項37] 前記オレフィンガスが C V D 供給用のプロピレンである、請求項 3 6 に記載のオレフィンガスの製造方法。

[請求項38] ハウジング、前記ハウジング内に配置され多孔質膜と前記多孔質膜上に配置された気体分離活性層とを有する気体分離膜、及び前記ハウジングに前記気体分離膜を固定する接着部、を有する気体分離用膜モジュール、

前記気体分離膜に供給する原料ガスを加湿する為の加湿機構、並びに

前記気体分離膜で精製されたガスを脱水する為の脱水機構、を備える、膜モジュールユニット。

[請求項39] 前記多孔質膜と前記気体分離活性層との境界面に、緻密層が存在しないか、又は前記境界面と略平行であり、かつ厚みが 1 μ m 未満で平均孔径が 0 . 0 1 μ m 未満である緻密層を有し、そして、前記多孔質膜の前記気体分離活性層側から 2 μ m 深さまでの深さ範囲の平均孔径を A とし、1 0 μ m 深さまでの深さ範囲の平均孔径を B としたとき、A が 0 . 0 5 μ m 以上 0 . 5 μ m 以下であり、かつ A / B が 0 より大きく 0 . 9 以下である、請求項 3 8 に記載の膜モジュールユニット。

[請求項40] 精製ガスとして純度 9 9 . 9 質量%以上のオレフィンガスを与えるように構成されている、請求項 3 8 又は 3 9 に記載の膜モジュールユニット。

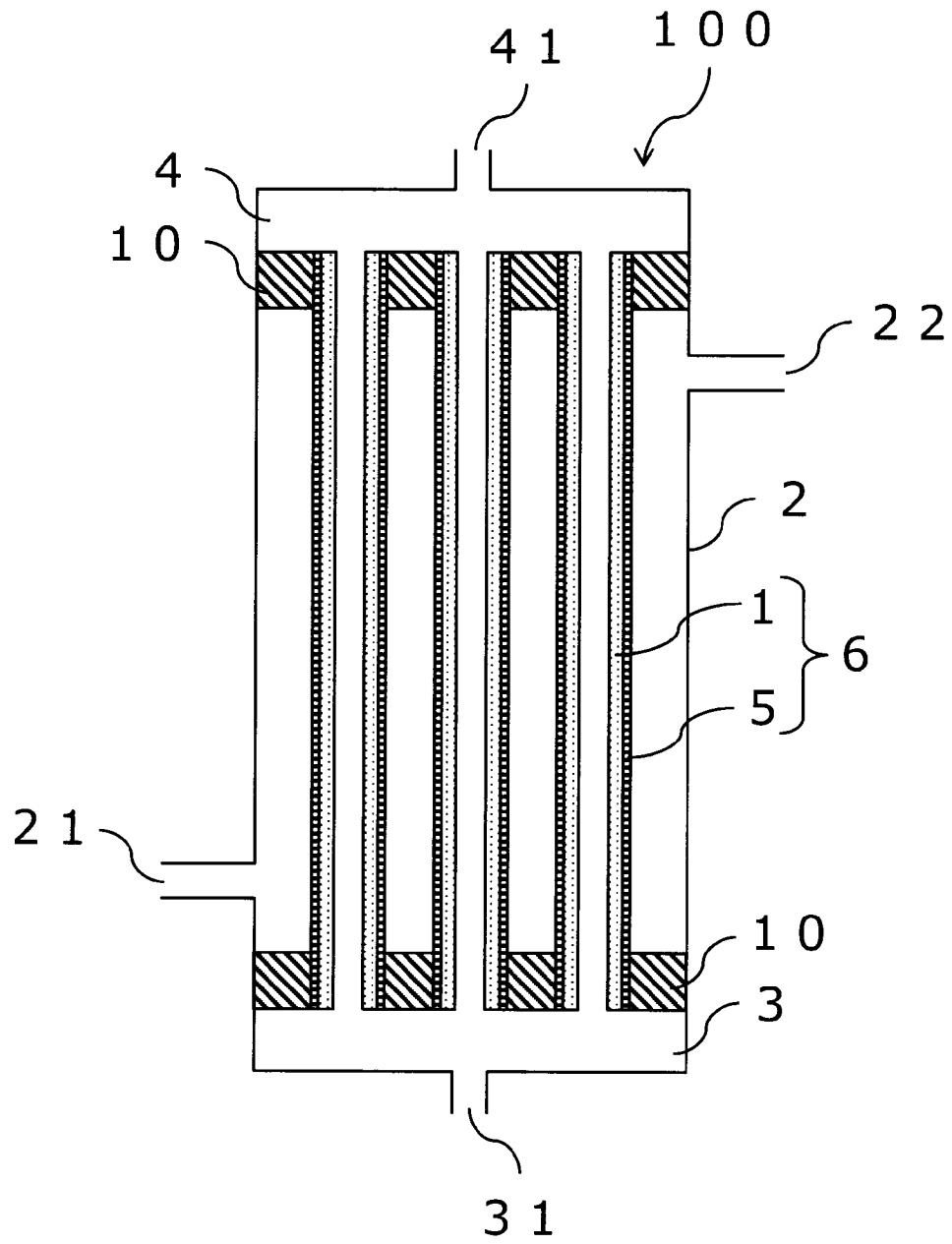
[請求項41] ガス純度検知システムをさらに備える、請求項 3 8 ～ 4 0 のいずれか一項に記載の膜モジュールユニット。

- [請求項42] 前記気体分離活性層が、アミノ基、ピリジル基、イミダゾリル基、インドリル基、ヒドロキシル基、フェノール基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオール基、チオエーテル基、スルホン基、スルホニル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される1種類以上の官能基を含む重合体で構成されている、請求項38～41のいずれか一項に記載の膜モジュールユニット。
- [請求項43] 前記気体分離活性層が、アミノ基、スルホン基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される1種類以上の官能基を含む重合体で構成されている、請求項42に記載の膜モジュールユニット。
- [請求項44] 前記重合体がポリアミンである、請求項42又は43に記載の膜モジュールユニット。
- [請求項45] 前記ポリアミンがキトサンである、請求項44に記載の膜モジュールユニット。
- [請求項46] 前記気体分離膜が、1価のA g及び／又は1価のC uを含有する、請求項38～45のいずれか一項に記載の膜モジュールユニット。
- [請求項47] 前記多孔質膜がフッ素系樹脂を含有する、請求項38～46のいずれか一項に記載の膜モジュールユニット。
- [請求項48] 前記フッ素系樹脂がP V D Fである、請求項47に記載の膜モジュールユニット。
- [請求項49] プロパン40質量％及びプロピレン60質量％から成る混合ガスを用い、膜面積2 c m²当たりの供給側ガス流量を190 c c / m i n、透過側ガス流量を50 c c / m i nとし、加湿雰囲気下等圧式によって30℃において測定された、前記気体分離膜のプロピレン／プロパンの分離係数が50以上100,000以下である、請求項38～48のいずれか一項に記載の膜モジュールユニット。
- [請求項50] 請求項38～49のいずれか一項に記載の膜モジュールユニットを用いた、純度99.9質量％以上のオレフィンガスの製造方法。

[請求項51] 前記オレフィンガスがCVD供給用のプロピレンである、請求項50に記載のオレフィンガスの製造方法。

[図1]

图1



[図2]

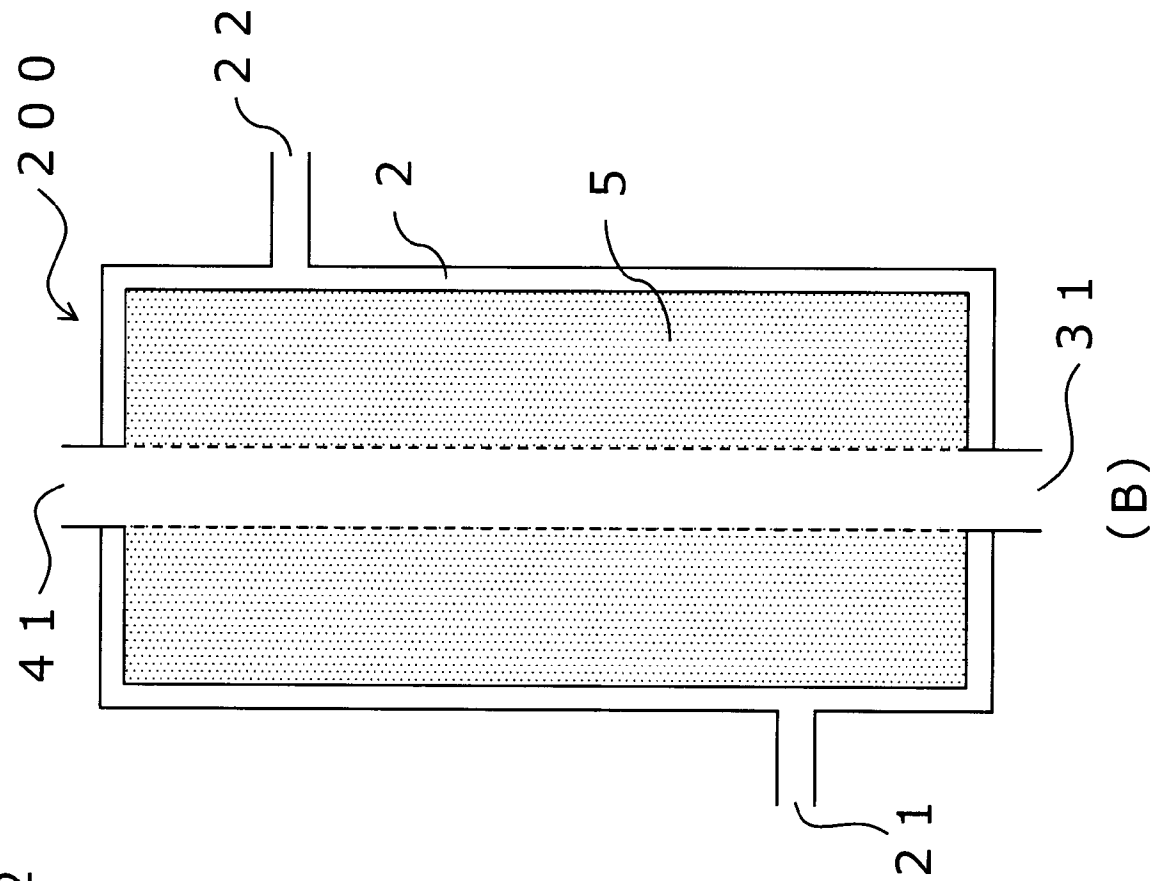
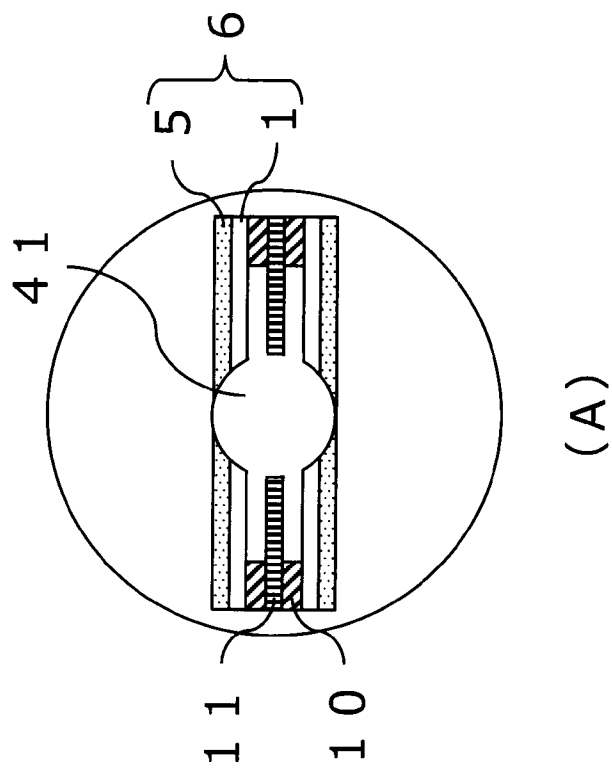
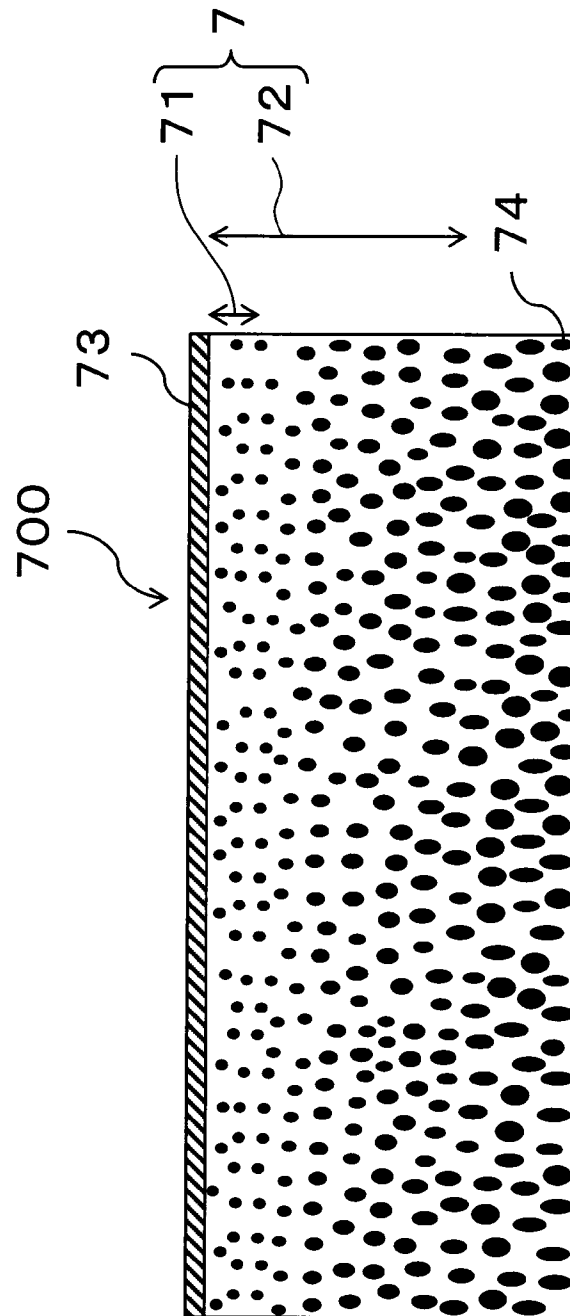


図2



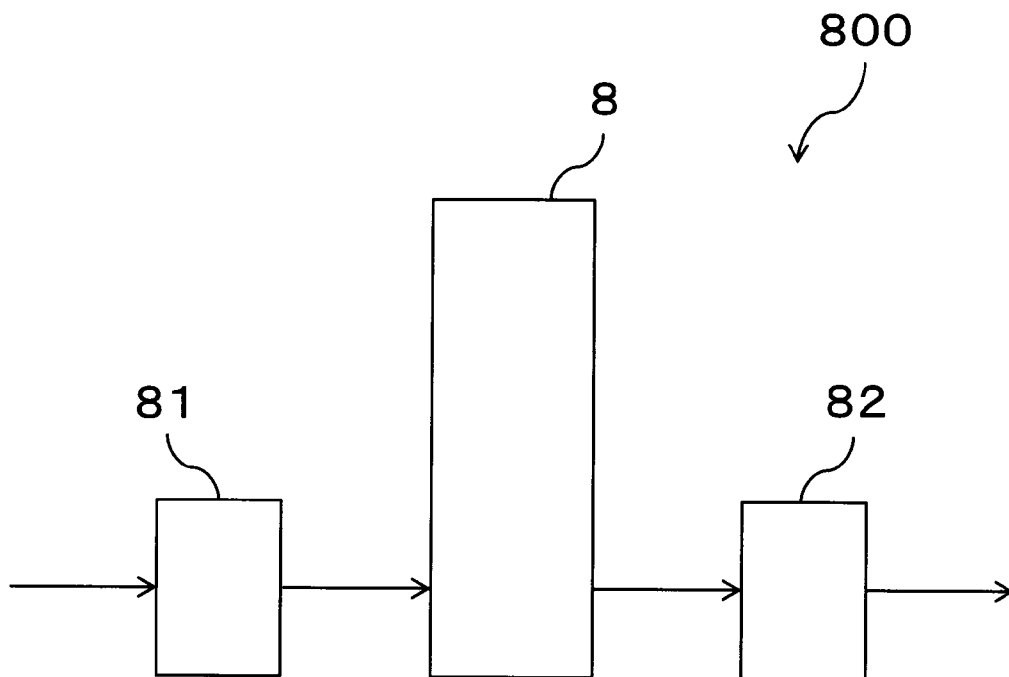
[図3]

図3



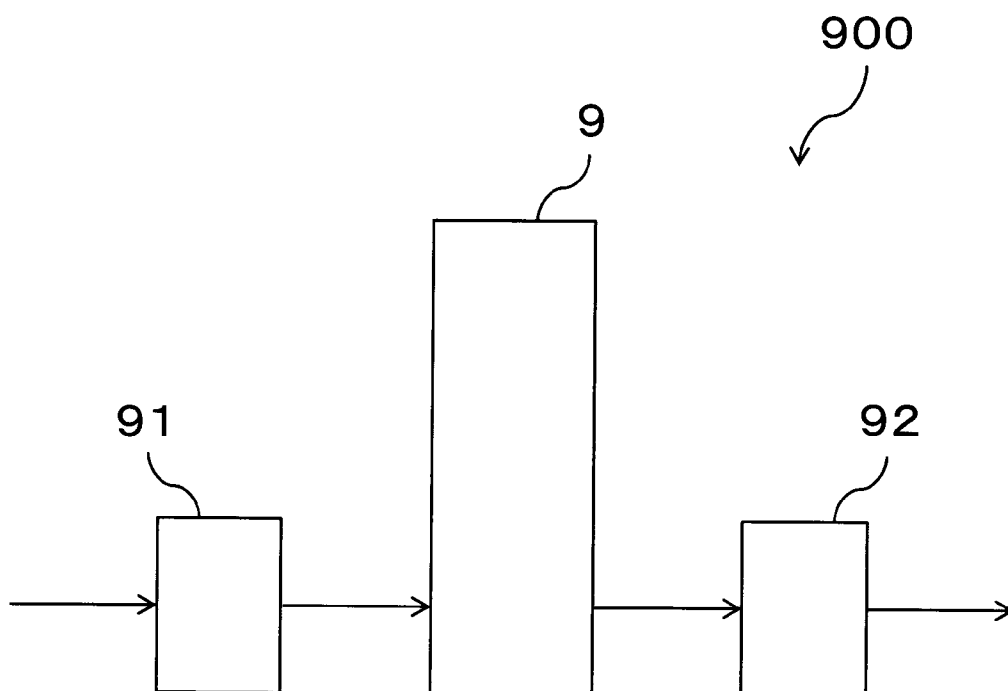
[図4]

図4



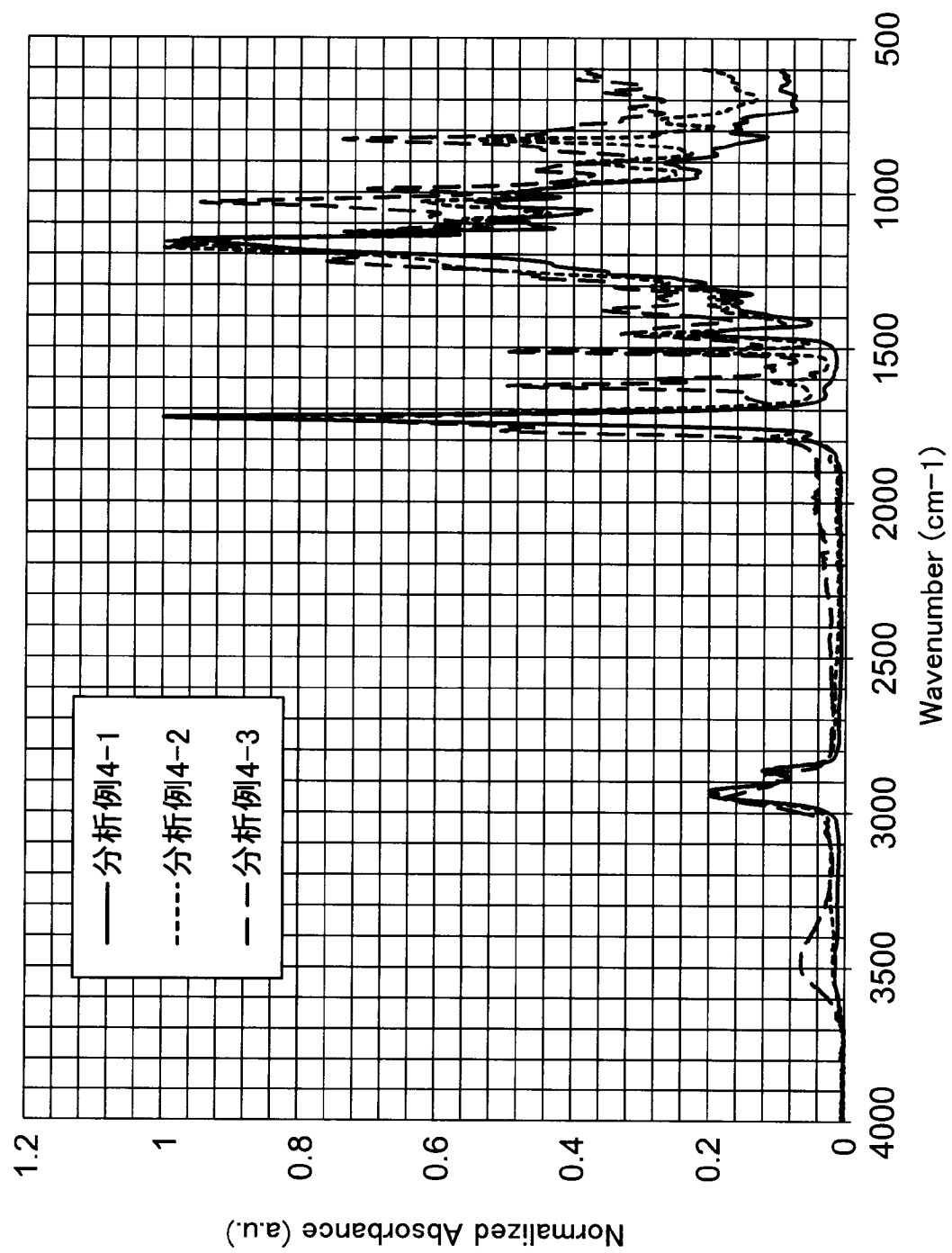
[図5]

図5



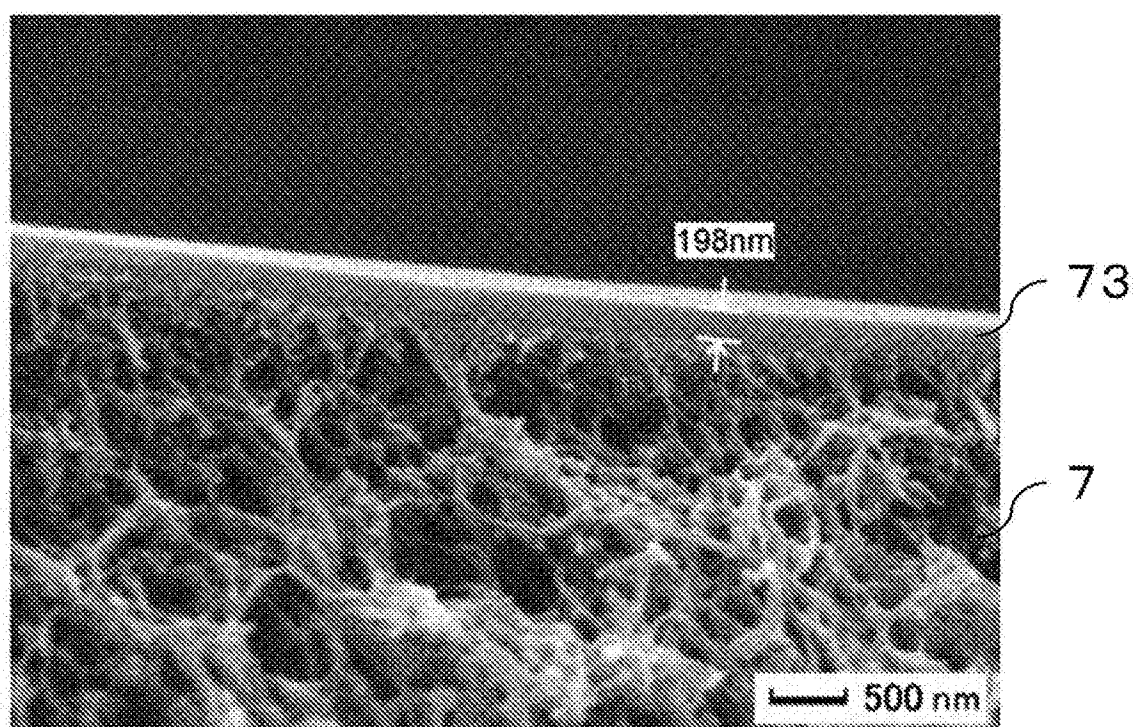
[図6]

図6



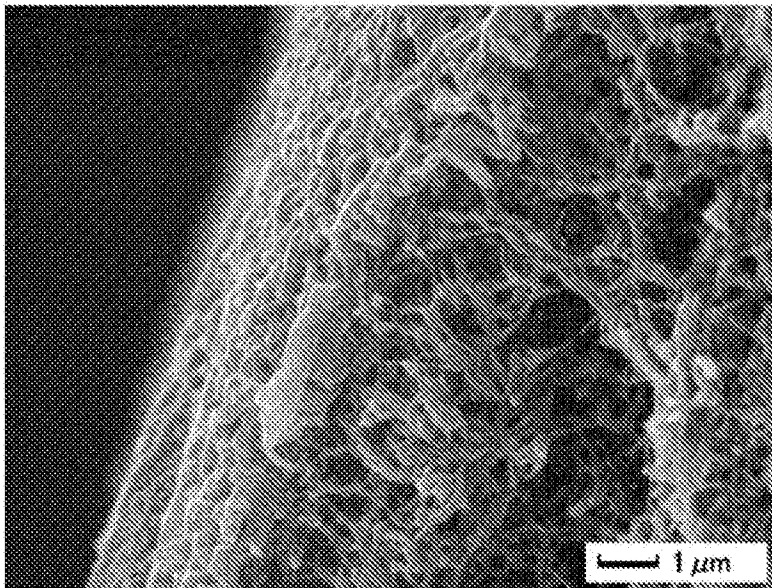
[図7]

図7



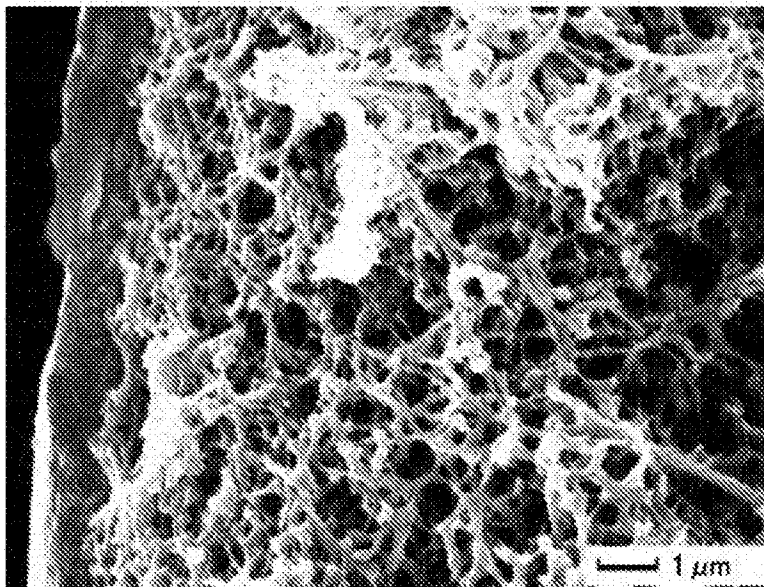
[図8]

図8



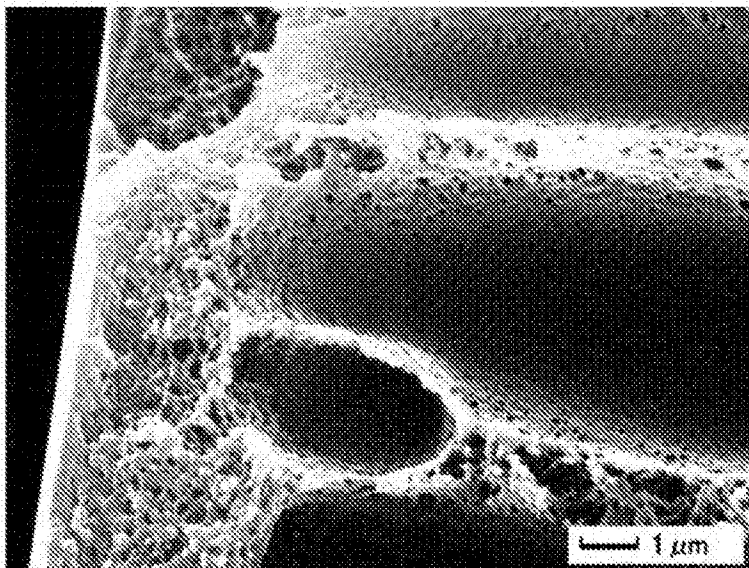
[図9]

図9



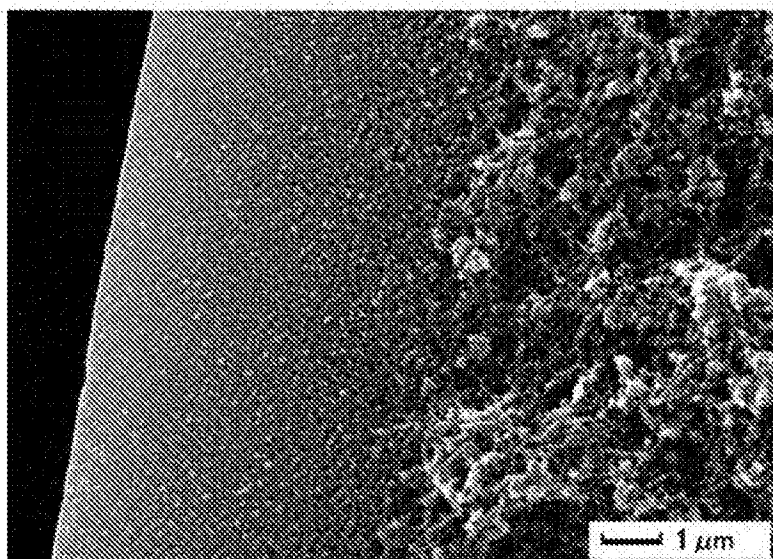
[図10]

図10



[図11]

図11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/22(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i,
C09J201/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D53/22, B01D63/00, C09J163/00, C09J201/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-91130 A (The Standard Oil Co.), 05 April 1994 (05.04.1994), claims; paragraphs [0011] to [0039]; fig. 1 to 8	21-22, 25-44, 46-51
Y	& US 5057641 A columns 3 to 12; fig. 1A to 4 & US 5131928 A & EP 452003 A2 & PT 97289 A & AU 7396191 A & IL 97624 A & ZA 9102193 A & AT 131406 T & AU 634361 B & CA 2038239 A1 & BR 9101408 A & KR 10-1995-0007913 B & CN 1064027 A	1-20, 23-37, 42-51
Y	Mio KUMAI, "Material Evaluation Technology with Pulse NMR", Ricoh Technical Report, 2015.02, no.40, pages 136 to 143, '1-3 Kanwa Jikan to Bunshi Undosei', '3 Jushi Kodo no Hyoka'	1-20, 23-37

☒ 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
23 October 2017 (23.10.17)

Date of mailing of the international search report
07 November 2017 (07.11.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-203298 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 16 August 2007 (16.08.2007), paragraph [0027] & US 2004/0045893 A1 paragraph [0059] & US 2003/0107150 A1 & WO 2002/004101 A1 & EP 1310291 A1 & CA 2415580 A1	1-20, 23-37
Y	WO 2006/043386 A1 (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 27 April 2006 (27.04.2006), paragraphs [0001] to [0002], [0009] to [0011], [0094] to [0095]; examples 1 to 7; comparative examples 1 to 7 & EP 1803756 A1 paragraphs [0001] to [0002], [0009] to [0011], [0095] to [0096]	1-20, 23-37
Y	JP 2010-162447 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraphs [0043] to [0044] & WO 2010/055631 A1	1-20, 23-27
Y	LEE Jong Suk, et al., Antiplasticization and plasticization of Matrimid asymmetric hollow fiber membranes-Part A, Experimental, Journal of membrane Science, 2010.03.15, Vol.350 No.1-2, Page.232-241	1-20, 23-37
Y	AL-JUAIED Mohammed, et al., Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons, Journal of Membrane Science, 2006.04.05, Vol.274 No.1-2, Page.227-243	1-20, 23-37
Y	JP 2014-533193 A (Imtex Membranes Corp.), 11 December 2014 (11.12.2014), claims 1, 8 to 12; paragraphs [0010] to [0017], [0042] to [0049], [0054], [0057] & WO 2012/167362 A1 paragraphs [0012] to [0019], [0048] to [0055], [0060], [0063] & US 2014/0245884 A1 & EP 2717996 A1 & KR 10-2014-0058490 A & AU 2012267170 A1 & CA 2838602 A1 & CN 103796742 A & RU 2013157902 A	19-20, 23-37, 42-51
A	Hideto MATSUYAMA, "Shinki Ion Ekitai o Mochiiru Membrane·Contactor-ho Oyobi Ekimakuho ni yoru Propylene/Propane no Bunri ni Kansuru Kenkyu", Sekiyu Energy Gijutsu Center Gijutsu Kaihatsu· Chosa Jigyo Seika Happyokai Yoshishu, 2012.06, vol.2012, pages 322 to 332	1-51

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028630

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet.)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) claims 1-18

In the membrane modules for gas separation according to the inventions in claims 1-18, the parts having the special technical feature of "1) the composition ratio V (%) of low mobility components in the adhesion part measured by pulse NMR satisfies the requirement $30 \leq V \leq 100$ " are identified as Invention 1. (Invention 2) claims 1-18

The membrane modules for gas separation, which are included in claims 1-18, do not have the aforesaid matter 1) used to specify the invention and are specified by a matter used to specify the invention of "2) the attenuation rate W (%) represented by the formula $W = [(I1 - I2) / I1] \times 100$ [wherein I1 represents the signal intensity at the initiation of the measurement in the pulse NMR measurement of the adhesion part; and I2 represents the signal intensity 0.05 msec after the initiation of the measurement] satisfies the requirement $30 \leq W \leq 100$ " and claim 1 that is identified as Invention 1 have a common technical feature of "a membrane module for gas separation comprising a housing, a gas separation membrane disposed in the housing, and an adhesion part fixing the gas separation membrane to the housing, wherein the gas separation membrane comprises a porous membrane" (hereinafter also referred to as "matter A").

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in Document (JP 2-268815 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 November 1990 (02.11.1990), claims) and Document 1 (JP 6-91130 A (The Standard Oil Co.), 05 April 1994 (05.04.1994), claims).

There is no any other same or corresponding special technical feature between the above-said matter and claim 1.

Therefore, in the membrane modules for gas separation which are included in claims 1-18, the parts having the technical feature of "2) the attenuation rate W (%) represented by the formula $W = [(I1 - I2) / I1] \times 100$ [wherein I1 represents the signal intensity at the initiation of the measurement in the pulse NMR measurement of the adhesion part; and I2 represents the signal intensity 0.05 msec after the initiation of the measurement] satisfies the requirement $30 \leq W \leq 100$ " are identified as Invention 2.

(Invention 3) claims 1-18

The membrane modules for gas separation, which are included in claims 1-18, do not have the aforesaid matter 1) used to specify the invention and are specified by a matter used to specify the invention of "3) the rate of change X (%) represented by the formula $X = [(V2 - V1) / V1] \times 100$ [wherein, when the adhesion part is immersed in a 7 mol/L aqueous silver nitrate solution or heptane at 25°C for 1 month, V1 (%) and V2 (%) respectively represent the aforesaid composition ratio V before the immersion and the composition ratio V after the immersion] satisfies the requirement $-50 \leq X \leq 50$ " and claim 1 that is identified as Invention 1 have a common technical feature, that is, the aforesaid matter A.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature has been disclosed in the above-said each document and does not make a contribution over the prior art.

There is no any other same or corresponding special technical feature between the above-said matter and claim 1.

(Continued to next extra sheet)

Therefore, in the membrane modules for gas separation which are included in claims 1-18, the parts having the technical feature of "3) the rate of change X (%) represented by the formula $X = [(V2 - V1) / V1] \times 100$ [wherein, when the adhesion part is immersed in a 7 mol/L aqueous silver nitrate solution or heptane at 25°C for 1 month, V1 (%) and V2 (%) respectively represent the aforesaid composition ratio V before the immersion and the composition ratio V after the immersion] satisfies the requirement $-50 \leq X \leq 50$ " are identified as Invention 3.

(Invention 4) claims 1-20, 23-24 and 29-37

The membrane modules for gas separation, which are included in claims 1-20, 23-24 and 29-37, do not have the aforesaid matter 1) used to specify the invention and are specified by a matter used to specify the invention of "4) the rate of change Y (%) represented by the formula $Y = [(W2 - W1) / W1] \times 100$ [wherein, when the adhesion part is immersed in a 7 mol/L aqueous silver nitrate solution or heptane at 25°C for 1 month, W1 (%) and W2 (%) respectively represent the aforesaid attenuation rate W before the immersion and the attenuation rate W after the immersion] satisfies the requirement $-120 \leq Y \leq 120$ " and claim 1 that is identified as Invention 1 have a common technical feature, that is, the aforesaid matter A.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature has been disclosed in the above-said each document and does not make a contribution over the prior art.

There is no any other same or corresponding special technical feature between the above-said matter and claim 1.

Therefore, in the membrane modules for gas separation which are included in claims 1-20, 23-24 and 29-37, the parts having the technical feature of "4) the rate of change Y (%) represented by the formula $Y = [(W2 - W1) / W1] \times 100$ [wherein, when the adhesion part is immersed in a 7 mol/L aqueous silver nitrate solution or heptane at 25°C for 1 month, W1 (%) and W2 (%) respectively represent the aforesaid attenuation rate W before the immersion and the attenuation rate W after the immersion] satisfies the requirement $-120 \leq Y \leq 120$ " are identified as Invention 4.

(Invention 5) claims 1-20, 23-24 and 29-37

The membrane modules for gas separation, which are included in claims 1-20, 23-24 and 29-37, do not have the aforesaid matter 1) used to specify the invention and are specified by a matter used to specify the invention of "5) the nitrogen atom content (CN, mass%) in the adhesion part satisfies the requirement $0.0010 \leq CN \leq 10$ and the sulfur atom content (CS, mass%) in the adhesion part satisfies the requirement $0.0010 \leq CS \leq 0.01$ " and claim 1 that is identified as Invention 1 have a common technical feature, that is, the aforesaid matter A.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature has been disclosed in the above-said each document and does not make a contribution over the prior art.

There is no any other same or corresponding special technical feature between the above-said matter and claim 1.

Therefore, in the membrane modules for gas separation which are included in claims 1-20, 23-24 and 29-37, the parts having the technical feature of "5) the nitrogen atom content (CN, mass%) in the adhesion part satisfies the requirement $0.0010 \leq CN \leq 10$ and the sulfur atom content (CS, mass%) in the adhesion part satisfies the requirement $0.0010 \leq CS \leq 0.01$ " are identified as Invention 5.

(Continued to next extra sheet)

(Invention 6) claims 1-20, 23-24 and 29-37

The membrane modules for gas separation, which are included in claims 1-20, 23-24 and 29-37, do not have the aforesaid matter 1) used to specify the invention and are specified by a matter used to specify the invention of "6) the hardness K of the adhesion part satisfies the requirement $10D \leq K \leq 90D$ " and claim 1 that is identified as Invention 1 have a common technical feature, that is, the aforesaid matter A.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature has been disclosed in the above-said each document and does not make a contribution over the prior art.

There is no any other same or corresponding special technical feature between the above-said matter and claim 1.

Therefore, in the membrane modules for gas separation which are included in claims 1-20, 23-24 and 29-37, the parts having the technical feature of "6) the hardness K of the adhesion part satisfies the requirement $10D \leq K \leq 90D$ " are identified as Invention 6.

(Invention 7) claims 21-22 and 25-37

The inventions in claims 21-22 and 25-37 and claim 1 that is identified as Invention 1 have a common technical feature of "a membrane module for gas separation comprising a gas separation membrane".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature has been disclosed in the above-said each document and does not make a contribution over the prior art.

There is no any other same or corresponding special technical feature between the above-said matter and claim 1.

Therefore, in the continuous gas supply systems which are included in claims 21-22 and 25-37, the parts having the technical feature of "a gas flow-type continuous gas supply system comprising a starting gas material inlet, a starting gas material purification part for purifying the starting gas material to give a purified gas, and a purified gas outlet, wherein the purity of the purified gas is 99.5 mass% or greater and the starting gas material purification part comprises a module selected from the group consisting of an adsorbent-packed module, an absorbent-packed module and a membrane module for gas separation provided with a gas separation membrane" are identified as Invention 7.

(Invention 8) claims 38-51

The inventions in claims 38-51 and claim 1 that are identified as Invention 1 have a common technical feature of "a membrane module for gas separation comprising a gas separation membrane".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature has been disclosed in the above-said each document and does not make a contribution over the prior art.

There is no any other same or corresponding special technical feature between the above-said matter and claim 1.

Therefore, in the membrane module units which are included in claims 38-51, the parts having the technical feature of "a membrane module unit that comprises: a membrane module for gas separation comprising a housing, a gas separation membrane disposed in the housing and comprising a porous membrane and a gas separation activity layer disposed on the porous membrane, and an adhesion part fixing the gas separation membrane to the housing; a humidification mechanism for humidifying a starting material gas supplied to the gas separation membrane; and a dehydration mechanism for dehydrating the gas purified by the gas separation membrane" are identified as Invention 8.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/22(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J201/00(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. B01D53/22, B01D63/00, C09J163/00, C09J201/00

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 6-91130 A（ザ スタンダード オイル カンパニー）1994.04.05, 特許請求の範囲, 段落 0011-0039, 図 1-8	21-22, 25-44, 46-51
Y	& US 5057641 A, 第 3-12 カラム, FIG. 1A- FIG. 4 & US 5131928 A & EP 452003 A2 & PT 97289 A & AU 7396191 A & IL 97624 A & ZA 9102193 A & AT 131406 T & AU 634361 B & CA 2038239 A1 & BR 9101408 A & KR 10-1995-0007913 B & CN 1064027 A	1-20, 23-37, 42-51

☒ 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

2 3 . 1 0 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 1 . 2 0 1 7

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）

宮部 裕一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

3 8 4 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	熊井 未央, パルス NMR による材料評価技術, Ricoh Technical Report, 2015. 02, No. 40, Page. 136-143, 「1-3 緩和時間と分子運動性」, 「3 樹脂硬度の評価」	1-20, 23-37
Y	JP 2007-203298 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2007. 08. 16, 段落 0027 & US 2004/0045893 A1, 段落 0059 & US 2003/0107150 A1 & WO 2002/004101 A1 & EP 1310291 A1 & CA 2415580 A1	1-20, 23-37
Y	WO 2006/043386 A1 (日本ポリウレタン工業株式会社) 2006. 04. 27, 段落 0001-0002, 0009-0011, 0094-0095, 実施例 1-7, 比較例 1-7 & EP 1803756 A1, 段落 0001-0002, 0009-0011, 0095-0096	1-20, 23-37
Y	JP 2010-162447 A (三洋化成工業株式会社) 2010. 07. 29, 段落 0043-0044 & WO 2010/055631 A1	1-20, 23-27
Y	LEE Jong Suk , et al., Antiplasticization and plasticization of Matrimid asymmetric hollow fiber membranes-Part A, Experimental, Journal of membrane Science, 2010. 03. 15, Vol. 350 No. 1-2, Page. 232-241	1-20, 23-37
Y	AL-JUAIED Mohammed, et al., Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons, Journal of Membrane Science, 2006. 04. 05, Vol. 274 No. 1-2, Page. 227-243	1-20, 23-37
Y	JP 2014-533193 A (イムテックス メンブレインズ コーポレーション) 2014. 12. 11, 請求項 1, 8-12, 段落 0010-0017, 0042-0049, 0054, 0057 & WO 2012/167362 A1, 段落 0012-0019, 0048-0055, 0060, 0063 & US 2014/0245884 A1 & EP 2717996 A1 & KR 10-2014-0058490 A & AU 2012267170 A1 & CA 2838602 A1 & CN 103796742 A & RU 2013157902 A	19-20, 23-37, 42-51
A	松山 秀人, 新規イオン液体を用いるメンブレン・コンタクター法および液膜 法によるプロピレン/プロパンの分離に関する研究, 石油エネルギー技術セン ター技術開発・調査事業成果発表会要旨集, 2012. 06, Vol. 2012, Page. 322-332	1-51

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
（特別ページ参照）

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(第 III 欄の続き)

(第 III-I 欄)

(発明 1) 請求項 1-18

請求項 1-18 に係る発明の気体分離用膜モジュールのうち、「1) パルス NMR により測定される、前記接着部の低運動性成分の組成比 V (%) が、 $30 \leq V \leq 100$ であること」という特別な技術的特徴を有する部分を、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 1-18

請求項 1-18 に含まれ、上記発明特定事項 1) を有さず、かつ、「2) 下記式： $W = [(I1 - I2) / I1] \times 100$ {式中、 $I1$ は前記接着部のパルス NMR 測定における測定開始時の信号強度であり、そして $I2$ は測定開始後 0.05msec における信号強度である。} で表される減衰率 W (%) が、 $30 \leq W \leq 100$ である」という発明特定事項により特定される気体分離用膜モジュールと、発明 1 に区分された請求項 1 とは、「ハウジングと、前記ハウジング内に配置された気体分離膜と、前記ハウジングに前記気体分離膜を固定する接着部と、を有する気体分離用膜モジュールであって、前記気体分離膜が、多孔質膜で構成されている、気体分離用膜モジュール。」(以下「事項 A」ともいう。) という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 (JP 2-268815 A (三菱レイヨン株式会社) 1990. 11. 02, 特許請求の範囲) 及び文献 1 (JP 6-91130 A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 1994. 04. 05, 特許請求の範囲) に記載されており、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、その他に、請求項 1 との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴も存在しない。よって、請求項 1-18 に含まれる気体分離用膜モジュールのうち「2) 下記式： $W = [(I1 - I2) / I1] \times 100$ {式中、 $I1$ は前記接着部のパルス NMR 測定における測定開始時の信号強度であり、そして $I2$ は測定開始後 0.05msec における信号強度である。} で表される減衰率 W (%) が、 $30 \leq W \leq 100$ である」という技術的特徴を有する部分を、発明 2 に区分する。

(発明 3) 請求項 1-18

請求項 1-18 に含まれ、上記発明特定事項 1) を有さず、かつ、「3) 下記式： $X = [(V2 - V1) / V1] \times 100$ {式中、 $V1$ 及び $V2$ は、接着部を 7mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25℃において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の前記組成比 V ($V1$ (%)) 及び浸漬後の前記組成比 V ($V2$ (%)) である。} で表される変化率 X (%) が、 $-50 \leq X \leq 50$ である」という発明特定事項により特定される気体分離用膜モジュールと、発明 1 に区分された請求項 1 とは上記事項 A という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、上記各文献に記載されており、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、その他に、請求項 1 との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴も存在しない。よって、請求項 1-18 に含まれる気体分離用膜モジュールのうち「3) 下記式： $X = [(V2 - V1) / V1] \times 100$ {式中、 $V1$ 及び $V2$ は、接着部を 7mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25℃において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の前記組成比 V ($V1$ (%)) 及び浸漬後の前記組成比 V ($V2$ (%)) である。} で表される変化率 X (%) が、 $-50 \leq X \leq 50$ である」という技術的特徴を有する部分を、発明 3 に区分する。

(特別ページ第 III-II 欄へ続く)

(第 III 欄-I の続き)

(第 III-II 欄)

(発明 4) 請求項 1-20, 23-24, 29-37

請求項 1-20, 23-24, 29-37 に含まれ、上記発明特定事項 1) を有さず、かつ、「4) 下記式: $Y = [(W2 - W1) / W1] \times 100$ {式中、W1 及び W2 は、接着部を 7mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25℃において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の前記減衰率 W (W1 (%)) 及び浸漬後の前記減衰率 W (W2 (%)) である。} で表される変化率 Y (%) が、 $-120 \leq Y \leq 120$ である」という発明特定事項により特定される気体分離用膜モジュールと、発明 1 に区分された請求項 1 とは上記事項 A という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、上記各文献に記載されており、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、その他に、請求項 1 との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴も存在しない。よって、請求項 1-20, 23-24, 29-37 に含まれる気体分離用膜モジュールのうち「4) 下記式: $Y = [(W2 - W1) / W1] \times 100$ {式中、W1 及び W2 は、接着部を 7mol/L 硝酸銀水溶液若しくはヘプタン中に 25℃において 1 ヶ月間浸漬したときの、浸漬前の前記減衰率 W (W1 (%)) 及び浸漬後の前記減衰率 W (W2 (%)) である。} で表される変化率 Y (%) が、 $-120 \leq Y \leq 120$ である」という技術的特徴を有する部分を、発明 4 に区分する。

(発明 5) 請求項 1-20, 23-24, 29-37

請求項 1-20, 23-24, 29-37 に含まれ、上記発明特定事項 1) を有さず、かつ、「5) 前記接着部中の窒素原子の含有割合 (CN、質量%) が、 $0.0010 \leq CN \leq 10$ であり、かつ前記接着部中の硫黄原子の含有割合 (CS、質量%) が、 $0.0010 \leq CS \leq 0.01$ である」という発明特定事項により特定される気体分離用膜モジュールと、発明 1 に区分された請求項 1 とは上記事項 A という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、上記各文献に記載されており、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、その他に、請求項 1 との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴も存在しない。よって、請求項 1-20, 23-24, 29-37 に含まれる気体分離用膜モジュールのうち「5) 前記接着部中の窒素原子の含有割合 (CN、質量%) が、 $0.0010 \leq CN \leq 10$ であり、かつ前記接着部中の硫黄原子の含有割合 (CS、質量%) が、 $0.0010 \leq CS \leq 0.01$ である」という技術的特徴を有する部分を、発明 5 に区分する。

(発明 6) 請求項 1-20, 23-24, 29-37

請求項 1-20, 23-24, 29-37 に含まれ、上記発明特定事項 1) を有さず、かつ、「6) 前記接着部の硬度 K が、 $10D \leq K \leq 90D$ である」という発明特定事項により特定される気体分離用膜モジュールと、発明 1 に区分された請求項 1 とは上記事項 A という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、上記各文献に記載されており、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、その他に、請求項 1 との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴も存在しない。よって、請求項 1-20, 23-24, 29-37 に含まれる気体分離用膜モジュールのうち「6) 前記接着部の硬度 K が、 $10D \leq K \leq 90D$ である」という技術的特徴を有する部分を、発明 6 に区分する。

(特別ページ第 III-III 欄へ続く)

(第 III 欄-II の続き)

(第 III-III 欄)

(発明 7) 請求項 21-22, 25-37

請求項 21-22, 25-37 に係る発明は、発明 1 に区分された請求項 1 と「気体分離膜を有する気体分離用膜モジュール」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、上記各文献に記載されており、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、その他に、請求項 1 との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴も存在しない。よって、請求項 21-22, 25-37 に含まれる連続ガス供給システムのうち、「原料ガス受入口、原料ガスを精製して精製ガスを生成する原料ガス精製部、及び精製ガス出口を備えるガス流動式の連続ガス供給システムであって、前記精製ガスの純度が 99.5 質量%以上であり、かつ、前記原料ガス精製部が、吸着物充填モジュール、吸収剤充填モジュール、及び気体分離膜を有する気体分離用膜モジュールからなる群から選択されるモジュールで構成されている、連続ガス供給システム。」という技術的特徴を有する部分を、発明 7 に区分する。

(発明 8) 請求項 38-51

請求項 38-51 に係る発明は、発明 1 に区分された請求項 1 と「気体分離膜を有する気体分離用膜モジュール」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、上記各文献に記載されており、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、その他に、請求項 1 との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴も存在しない。よって、請求項 38-51 に含まれる膜モジュールユニットのうち、「ハウジング、前記ハウジング内に配置され多孔質膜と前記多孔質膜上に配置された気体分離活性層とを有する気体分離膜、及び前記ハウジングに前記気体分離膜を固定する接着部、を有する気体分離用膜モジュール、前記気体分離膜に供給する原料ガスを加湿する為の加湿機構、並びに前記気体分離膜で精製されたガスを脱水する為の脱水機構、を備える、膜モジュールユニット。」という技術的特徴を有する部分を、発明 8 に区分する。