

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-18728

(P2022-18728A)

(43)公開日 令和4年1月27日(2022.1.27)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 33/02 (2006.01)	C 0 8 L 33/02	4 D 0 0 6
B 0 1 D 53/22 (2006.01)	B 0 1 D 53/22	4 J 0 0 2
B 0 1 D 69/00 (2006.01)	B 0 1 D 69/00	
B 0 1 D 69/02 (2006.01)	B 0 1 D 69/02	
B 0 1 D 71/40 (2006.01)	B 0 1 D 71/40	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-122055(P2020-122055)	(71)出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
(22)出願日	令和2年7月16日(2020.7.16)	(74)代理人	110001195 特許業務法人深見特許事務所
		(72)発明者	板東 晃徳 茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内
		(72)発明者	牧口 孝祐 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
		(72)発明者	細田 大 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内
		(72)発明者	青木 亜由美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガス分離膜用の樹脂組成物及びガス分離膜

(57)【要約】

【課題】優れた分離性能のガス分離膜を得ることができるガス分離膜用の樹脂組成物及びガス分離膜を提供する。

【解決手段】ガス分離膜用の樹脂組成物は、カルボキシ基又はその塩と、架橋構造と、を有する架橋型重合体(X)を含む。架橋型重合体(X)の網目サイズは、1.75nm以上2.35nm以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガス分離膜用の樹脂組成物であって、
カルボキシ基又はその塩と、架橋構造と、を有する架橋型重合体 (X) を含み、
前記樹脂組成物中の前記架橋型重合体 (X) の網目サイズは、1 . 7 5 n m 以上 2 . 3 5 n m 以下である、ガス分離膜用の樹脂組成物。

【請求項 2】

前記架橋型重合体 (X) について走査型顕微光散乱法によって測定された緩和時間 $3 \times 10^4 \mu$ 秒での相関関数値は、0 . 2 8 以上 0 . 6 4 以下である、請求項 1 に記載のガス分離膜用の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記架橋型重合体 (X) は、架橋構造を有するポリアクリル酸である、請求項 1 又は 2 に記載のガス分離膜用の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記カルボキシ基の塩を形成するカチオンは、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、4 級アンモニウムイオン、及び、プロトン化されたアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガス分離膜用の樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに、アミノ酸又はその塩を含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガス分離膜用の樹脂組成物。

【請求項 6】

特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜であって、
請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のガス分離膜用の樹脂組成物を含む、ガス分離膜。

【請求項 7】

さらに、第 1 多孔層と、前記第 1 多孔層に積層された分離機能層と、を含み、
前記分離機能層は、前記ガス分離膜用の樹脂組成物を含む、請求項 6 に記載のガス分離膜。

【請求項 8】

前記特定のガス成分は、酸性ガスである、請求項 6 又は 7 に記載のガス分離膜。

【請求項 9】

前記酸性ガスは、二酸化炭素である、請求項 8 に記載のガス分離膜。

【請求項 10】

特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜の製造方法であって、
前記ガス分離膜は、第 1 多孔層と、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のガス分離膜用の樹脂組成物を含む分離機能層と、を含み、
前記第 1 多孔層上に、前記樹脂組成物を含む塗布液を塗布する工程を含む、ガス分離膜の製造方法。

【請求項 11】

前記塗布する工程は、前記塗布液を調製する工程を含み、
前記調製する工程は、上記カルボキシ基及び架橋構造を有する架橋型重合体 (X a) と、
媒質とを混合する工程を含む、請求項 10 に記載のガス分離膜の製造方法。

【請求項 12】

前記塗布する工程は、前記塗布液を調製する工程を含み、
前記調製する工程は、架橋型重合体 (X a) と、媒質と、塩基性化合物とを混合する工程を含む、請求項 10 又は 11 に記載のガス分離膜の製造方法。

【請求項 13】

前記塩基性化合物は、アルカリ金属化合物を含む、請求項 12 に記載のガス分離膜の製造方法。

【請求項 14】

さらに、前記塗布する工程において前記第 1 多孔層上に形成された塗布層から上記媒質を

10

20

30

40

50

除去する工程を含む、請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のガス分離膜の製造方法。

【請求項 15】

特定のガス成分を含む原料ガスから前記特定のガス成分を分離するための分離膜エレメントであって、

請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のガス分離膜を含み、

前記ガス分離膜に前記原料ガスを供給するための供給側空間と、

前記ガス分離膜を透過した透過ガスのための透過側空間と、

前記供給側空間の前記原料ガスと前記透過側空間の前記透過ガスとの混合を防止するための封止部とを含む、分離膜エレメント。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の分離膜エレメントと、

前記ガス分離膜に前記原料ガスを供給するための原料ガス供給口と、

前記ガス分離膜を透過しない前記原料ガスを排出するための非透過ガス排出口と、

前記透過ガスを排出するための透過ガス排出口と、を備える、分離膜モジュール。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の分離膜モジュールを備える、ガス分離装置。

【請求項 18】

請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のガス分離膜に、少なくとも特定のガス成分を含む原料ガスを接触させることにより、前記特定のガス成分を分離する、ガス分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガス分離膜用の樹脂組成物、ガス分離膜及びその製造方法、分離膜エレメント、分離膜モジュール、ガス分離装置、並びにガス分離方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素や尿素等を製造する大規模なプラントで合成される合成ガス、合成ガスの残余排ガス、天然ガス等から二酸化炭素等の酸性ガスを分離するプロセスとして、省エネルギー化を実現できることから、ガス膜分離プロセスが近年注目されている。ガス膜分離プロセスに用いられるガス分離膜として、例えば特許文献 1 には、多孔膜を含む支持層に分離機能層を設けた CO₂ ガス分離膜が記載されている。特許文献 1 に記載の分離機能層は、カルボキシ基を有する重合体が架橋された架橋型重合体を含む CO₂ ガス分離膜用組成物を含んでいる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】国際公開第 2016 / 024523 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ガス膜分離プロセスに用いられるガス分離膜には、ガス分離膜を選択的に透過するガス成分の透過性能をさらに向上し、ガス分離膜の分離性能を向上することが求められている。

【0005】

本発明は、優れた分離性能のガス分離膜を得ることができるガス分離膜用の樹脂組成物及びガス分離膜の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下に示すガス分離膜用の樹脂組成物、ガス分離膜及びその製造方法、分離膜エレメント、分離膜モジュール、ガス分離装置、並びにガス分離方法を提供する。

〔1〕 ガス分離膜用の樹脂組成物であって、

10

20

30

40

50

カルボキシ基又はその塩と、架橋構造と、を有する架橋型重合体 (X) を含み、前記樹脂組成物中の前記架橋型重合体 (X) の網目サイズは、 1 . 7 5 n m 以上 2 . 3 5 n m 以下である、ガス分離膜用の樹脂組成物。

〔 2 〕 前記架橋型重合体 (X) について走査型顕微光散乱法によって測定された緩和時間 $3 \times 10^4 \mu$ 秒での相関関数値は、 0 . 2 8 以上 0 . 6 4 以下である、〔 1 〕に記載のガス分離膜用の樹脂組成物。

〔 3 〕 前記架橋型重合体 (X) は、架橋構造を有するポリアクリル酸である、〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のガス分離膜用の樹脂組成物。

〔 4 〕 前記カルボキシ基の塩を形成するカチオンは、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、 4 級アンモニウムイオン、及び、プロトン化されたアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上である、〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれかに記載のガス分離膜用の樹脂組成物。

〔 5 〕 さらに、アミノ酸又はその塩を含有する、〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれかに記載のガス分離膜用の樹脂組成物。

〔 6 〕 特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜であって、〔 1 〕 ~ 〔 5 〕のいずれかに記載のガス分離膜用の樹脂組成物を含む、ガス分離膜。

〔 7 〕 さらに、第 1 多孔層と、前記第 1 多孔層に積層された分離機能層と、を含み、前記分離機能層は、前記ガス分離膜用の樹脂組成物を含む、〔 6 〕に記載のガス分離膜。

〔 8 〕 前記特定のガスは、酸性ガスである、〔 6 〕又は〔 7 〕に記載のガス分離膜。

〔 9 〕 前記酸性ガスは、二酸化炭素である、〔 8 〕に記載のガス分離膜。

〔 1 0 〕 特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜の製造方法であって、前記ガス分離膜は、第 1 多孔層と、〔 1 〕 ~ 〔 5 〕のいずれかに記載のガス分離膜用の樹脂組成物を含む分離機能層と、を含み、

前記第 1 多孔層上に、前記樹脂組成物を含む塗布液を塗布する工程を含む、ガス分離膜の製造方法。

〔 1 1 〕 前記塗布する工程は、前記塗布液を調製する工程を含み、前記調製する工程は、上記カルボキシ基及び架橋構造を有する架橋型重合体 (X a) と、媒質とを混合する工程を含む、〔 1 0 〕に記載のガス分離膜の製造方法。

〔 1 2 〕 前記塗布する工程は、前記塗布液を調製する工程を含み、前記調製する工程は、架橋型重合体 (X a) と、媒質と、塩基性化合物とを混合する工程を含む、〔 1 0 〕又は〔 1 1 〕に記載のガス分離膜の製造方法。

〔 1 3 〕 前記塩基性化合物は、アルカリ金属化合物を含む、〔 1 2 〕に記載のガス分離膜の製造方法。

〔 1 4 〕 さらに、前記塗布する工程において前記第 1 多孔層上に形成された塗布層から上記媒質を除去する工程を含む、〔 1 0 〕 ~ 〔 1 3 〕のいずれかに記載のガス分離膜の製造方法。

〔 1 5 〕 特定のガス成分を含む原料ガスから前記特定のガス成分を分離するための分離膜エレメントであって、

〔 6 〕 ~ 〔 9 〕のいずれかに記載のガス分離膜を含み、前記ガス分離膜に前記原料ガスを供給するための供給側空間と、前記ガス分離膜を透過した透過ガスのための透過側空間と、

前記供給側空間の前記原料ガスと前記透過側空間の前記透過ガスとの混合を防止するための封止部とを含む、分離膜エレメント。

〔 1 6 〕 〔 1 5 〕に記載の分離膜エレメントと、前記ガス分離膜に前記原料ガスを供給するための原料ガス供給口と、前記ガス分離膜を透過しない前記原料ガスを排出するための非透過ガス排出口と、前記透過ガスを排出するための透過ガス排出口と、を備える、分離膜モジュール。

〔 1 7 〕 〔 1 6 〕に記載の分離膜モジュールを備える、ガス分離装置。

〔 1 8 〕 〔 6 〕 ~ 〔 9 〕のいずれかに記載のガス分離膜に、少なくとも特定のガス成分を含む原料ガスを接触させることにより、前記特定のガス成分を分離する、ガス分離方法

10

20

30

40

50

。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、優れた分離性能のガス分離膜を得ることができるガス分離膜用の樹脂組成物及びガス分離膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明のガス分離膜の一例を模式的に示す概略断面図である。

【図2】本発明のガス分離膜の他の一例を模式的に示す概略断面図である。

【図3】本発明のガス分離膜エレメントの一例を示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。 10

【図4】本発明のガス分離膜エレメントの他の一例を示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。

【図5】実施例で用いたガス分離装置を説明する概略の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

<ガス分離膜用の樹脂組成物>

本実施形態のガス分離膜用の樹脂組成物は、カルボキシ基又はその塩と、架橋構造とを有する架橋型重合体(X)を含み、樹脂組成物中の架橋型重合体(X)の網目サイズは、1.75nm以上2.35nm以下である。 20

【0010】

樹脂組成物は、架橋型重合体(X)に加えて、非架橋型重合体、アミノ酸又はその塩、水和反応触媒、フィラー、界面活性剤、媒質等を含んでいてもよい。樹脂組成物は、例えば、架橋型重合体(X)及び上記の添加剤を媒質中で混合することによって得ることができる。

【0011】

樹脂組成物は、後述するガス分離膜を得るために用いることができ、特にガス分離膜の分離機能層を形成するために用いることができる。上記の樹脂組成物を用いて形成されたガス分離膜は、優れた分離性能を有することができる。

【0012】

以下、樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。 30

(架橋型重合体(X))

架橋型重合体(X)は、カルボキシ基(-COOH)を有する架橋型重合体(Xa)、又は、カルボキシ基の塩(-COOM¹[式中、M¹は、プロトン以外の1価のカチオンを表す。])を有する架橋型重合体(Xb)である。樹脂組成物は、架橋型重合体(X)を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。樹脂組成物が2種以上の架橋型重合体(X)を含む場合、架橋型重合体(Xa)及び架橋型重合体(Xb)の両方を含んでいてもよい。

【0013】

架橋型重合体(Xb)のカルボキシ基の塩が有するカチオン(上記M¹で表される1価カチオン)としては、例えば、リチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、セシウムイオン、ルビジウムイオン等のアルカリ金属イオン等の1価の金属イオン；アンモニウムイオン(NH₄⁺)；4級アンモニウムイオン(NR¹R²R³R⁴)⁺[式中、R¹~R³はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。]；プロトン化されたアミン((NHR¹R²R³)⁺、(NH₂R¹R²)⁺、(NH₃R¹)⁺[式中、R¹~R³はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。])等が挙げられる。カルボキシ基の塩が有するカチオンは、好ましくはアルカリ金属イオンであり、より好ましくはカリウムイオン又はセシウムイオンである。 40

【0014】

架橋型重合体(X)が有する架橋構造は、重合体の主たる構造であるポリマー鎖が、ポリ 50

マー鎖内又はポリマー鎖間で連結して三次元の網目構造を形成していることをいう。ポリマー鎖の連結は、共有結合であってもよく（「化学架橋」と呼ばれることがある。）、水素結合、ファンデルワールス力による結合（「物理架橋」と呼ばれることがある。）であってもよい。

【0015】

樹脂組成物中の架橋型重合体（X）の網目サイズは、1.75 nm以上であり、好ましくは1.80 nm以上であり、より好ましくは1.84 nm以上であり、また、2.30 nm以下であり、好ましくは2.20 nm以下であり、より好ましくは2.13 nm以下である。網目サイズは、樹脂組成物の濃度が12重量%である水分散液を用いて、小角X線散乱法（Small Angle X-ray Scattering；以下、「SAXS法」ということがある。）によって測定することができ、具体的には、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。

10

【0016】

網目サイズは、架橋型重合体（X）の架橋度を表す指標として用いることができる。網目サイズが2.30 nmを超えると架橋型重合体（X）の架橋度が低く、水を保持することが難しくなる傾向にある。網目サイズが1.75 nm未満になると、架橋型重合体（X）の架橋密度が高くなって膨潤度が低下し、架橋構造内に保持できる水の量が低下する傾向にある。網目サイズが上記の範囲内にあることにより、架橋型重合体（X）が程よく水を保持することができる。これにより、架橋型重合体（X）を含む樹脂組成物を用いてガス分離膜を得た場合に、ガス分離膜を選択的に透過する特定のガス成分の透過性能を向上することができると考えられる。

20

【0017】

架橋型重合体（X）の網目サイズは、例えば、架橋型重合体（X）を得るために用いる単量体の種類（構造）、架橋剤を用いる場合は架橋剤の種類（構造）、単量体及び/又は架橋剤の仕込み比、及び/又は重合条件等を調整することによって制御することができる。

【0018】

架橋型重合体（X）は、当該架橋型重合体（X）について走査型顕微光散乱法（Scanning Microscopic Light Scattering；以下、「SMILS法」ということがある。）によって測定された緩和時間 $3 \times 10^4 \mu$ 秒での相関関数値が、好ましくは0.28以上であり、より好ましくは0.30以上であり、さらに好ましくは0.35以上であり、また、好ましくは0.64以下であり、より好ましくは0.62以下であり、さらに好ましくは0.55以下である。相関関数値は、後述する実施例に記載の方法によって測定することができる。具体的には、カルボキシ基及び架橋構造を有する架橋型重合体（Xa）の濃度が2.3重量%である測定サンプルを用いて、相関関数値の測定を行う。架橋型重合体（Xa）は、架橋型重合体（X）が有するカルボキシ基及び架橋構造を有するものであり、架橋型重合体（X）がカルボキシ基の塩を有する場合、当該塩の形態となっていないカルボキシ基及び架橋構造を有する。

30

【0019】

緩和時間 $3 \times 10^4 \mu$ 秒での相関関数値からは、架橋型重合体（X）の網目構造（架橋構造）の不完全性や欠陥の情報、すなわち架橋型重合体（X）の網目構造に含まれるゾル成分の程度、架橋構造及び/又は膨潤度の不均一性の情報を得ることができる。このことから、上記相関関数値は、架橋型重合体（X）の網目構造の均質性を表す指標として用いることができる。相関関数値が上記の範囲内であることにより、架橋型重合体（X）が均一な網目構造を有していると考えられる。そのため、架橋型重合体（X）を含む樹脂組成物を用いてガス分離膜を得た場合に、ガス分離膜を選択的に透過する特定のガス成分の透過性能が良好なガス分離膜が得やすくなると考えられる。相関関数値が0.28未満であると、ゾル成分が過度に少ないと推測される。この場合、架橋型重合体（X）の膨潤度が低下し、架橋構造内に保持できる水の量が低下する傾向にあるため、ガス分離膜を選択的に透過する特定のガス成分の透過性能が低下すると考えられる。一方、相関関数値が0.64よりも大きくなると、部分的にゾル成分が増加し、架橋構造及び/又は膨潤度が不均一

40

50

になりやすいと考えられる。そのため、ガス分離膜の後述する分離機能層では、架橋型重合体 (X) のパッキングの状態に乱れが生じて微細な空間が発生し、分離機能層の緻密性が低下すると推測される。これにより、非透過ガスの透過性能が増加して選択性が悪化する、あるいは、ガス分離膜として機能しない (リークする) ことが考えられる。

【0020】

架橋型重合体 (X) の上記相関関数値は、例えば、架橋型重合体 (X) を得るために用いる単量体の種類 (構造)、架橋剤を用いる場合は架橋剤の種類 (構造)、単量体及び / 又は架橋剤の仕込み比、及び / 又は重合条件等を調整することによって制御することができる。

【0021】

架橋型重合体 (X) は、好ましくは、架橋構造を有するポリアクリル酸又はその塩である。架橋構造を有するポリアクリル酸又はその塩は、架橋構造と、アクリル酸単位 ($-CH_2CH(COOH)-$) 又はアクリル酸塩単位 ($-CH_2CH(COOM^1)-$ [式中、 M^1 は、プロトン以外の 1 価のカチオンを表す。]) とを有する。上記ポリアクリル酸が有する架橋構造は、後述する架橋性単量体に由来する構成単位であってもよい。 M^1 としては、上記で説明したものが挙げられる。

【0022】

アクリル酸単位又はアクリル酸塩単位を有する架橋型重合体 (X) は、例えば、アクリル酸又はその塩を含む単量体成分を重合して得ることができる。

【0023】

架橋型重合体 (X) は、アクリル酸又はその塩のみを重合して得てもよく、アクリル酸又はその塩と、アクリル酸又はその塩以外の単量体とを含む単量体成分を重合して得てもよい。アクリル酸又はその塩以外の単量体としては、イタコン酸、クロトン酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、及びこれらの塩、並びに、酢酸ビニルやプロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル等が挙げられる。上記の塩を構成するカチオンとしては、上記で説明した M^1 で表されるプロトン以外の 1 価のカチオンが挙げられる。単量体成分は、アクリル酸又はその塩以外の単量体を 1 種のみ含んでいてもよく、2 種以上含んでいてもよい。

【0024】

単量体成分が脂肪酸ビニルエステルを含む場合、単量体成分を重合した後、脂肪酸ビニルエステルに由来する構成単位の少なくとも一部を鹸化することによって、架橋型重合体 (X) にビニルアルコール単位 ($-CH_2CH(OH)-$) を導入することができる。

【0025】

架橋型重合体 (X) が共重合体である場合、共重合体の種類は特に限定されず、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、又はグラフト共重合体であってもよい。

【0026】

カルボキシ基の塩を有する架橋型重合体 (Xb) は、上記のようにカルボキシ基の塩を有する単量体を含む単量体成分を重合して得てもよい。あるいは、架橋型重合体 (Xb) は、カルボキシ基を有する架橋型重合体 (Xa) と、上記したプロトン以外の 1 価のカチオン (M^1) を含む化合物とを混合することによって得てもよい。プロトン以外の 1 価のカチオン (M^1) を含む化合物としては、後述する塩基性化合物が挙げられる。

【0027】

架橋型重合体 (X) の架橋構造は、架橋剤を用いて重合体内又は重合体間を架橋することによって導入されたものであってもよく、加熱や活性エネルギー線の照射等により重合体内又は重合体間を架橋することによって導入されたものであってもよく、カルボキシ基又は加水分解反応によってカルボキシ基又はその塩となるアルキルエステル基を有する単量体と架橋性単量体とを重合することによって導入されたものであってもよい。架橋型重合体 (X) の架橋構造は、例えば、特開 2003 - 268009 号公報、特開平 7 - 88171 号公報に記載の公知の方法によって導入してもよい。

【0028】

10

20

30

40

50

架橋剤としては特に限定されず、公知の架橋剤を用いることができる。架橋剤としては、例えば、エポキシ架橋剤、多価グリシジルエーテル、多価アルコール、多価イソシアネート、多価アジリジン、ハロエポキシ化合物、多価アルデヒド、多価アミン、多価オレフィン化合物、有機金属系架橋剤、金属系架橋剤等が挙げられる。

【0029】

架橋構造を導入するために照射する活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、放射線等が挙げられる。

【0030】

架橋性単量体としては特に限定されず、公知の単量体を用いることができる。架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン、N, N' -メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、多官能アクリレート等が挙げられる。多官能アクリレートとしては、例えば、1, 3 -ブチレンジリコール ジ(メタ)アクリレート、1, 4 -ブタンジオール ジ(メタ)アクリレート、1, 6 -ヘキサジオール ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール ジ(メタ)アクリレート、エチレンジリコール ジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジリコール ジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジリコール ジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンジリコール ジ(メタ)アクリレート、プロピレンジリコール ジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンジリコール ジ(メタ)アクリレート、トリプロピレンジリコール ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトール テトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリロール テトラアリルエーテル、ジペンタエリトリトール ペンタ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0031】

架橋型重合体(X)は、市販品を使用することができる。架橋型重合体(X)としては、例えば、三洋化成社製のサンフレッシュ(登録商標)、住友精化社製のアクベックHV-801EG、HV-801EG300(登録商標)、ルーブリゾール社製カーボポール71G、971P981、941等が挙げられる。

【0032】

架橋型重合体(X)は、0.5重量%水溶液のpH7、温度25、回転数20rpmの条件下でB型粘度計を用いて測定した粘度が、好ましくは 1×10^3 mPa・s以上であり、より好ましくは 3×10^3 mPa・s以上であり、さらに好ましくは 4×10^3 mPa・s以上であり、特に好ましくは 5×10^3 mPa・s以上であり、また、好ましくは 3×10^4 mPa・s以下であり、より好ましくは 2×10^4 mPa・s以下であり、さらにより好ましくは 1.5×10^4 mPa・s以下であり、特に好ましくは 1.2×10^3 mPa・s以下である。上記粘度が上記した範囲内であることにより、良好な耐圧強度及び保水量等を有する架橋型重合体(X)を得ることができる。

【0033】

(非架橋型重合体)

樹脂組成物は、非架橋型重合体を含んでいてもよい。非架橋型重合体は、架橋構造を有さない重合体である。非架橋型重合体としては、酸性解離性基又はその塩を有する重合体、加水分解反応によって酸性解離性基又はその塩となる基(以下、「酸性解離性基の誘導体基」ということがある。)を有する重合体、アクリルアミド系重合体、ビニルアルコール系重合体、及びエチレンオキッド系重合体等が挙げられる。

【0034】

樹脂組成物に含まれる非架橋型重合体の含有量は、架橋型重合体(X)100重量部に対して、好ましくは1重量部以上であり、より好ましくは3重量部以上であり、さらに好ましくは5重量部以上であり、また、好ましくは80重量部以下であり、より好ましくは60重量部以下であり、さらに好ましくは50重量部以下であり、よりさらに好ましくは50重量部以下であり、特に好ましくは30重量部以下である。非架橋型重合体の含有量が上記の範囲内であることにより、樹脂組成物をガス分離膜の分離機能層を形成するために用いた場合に、良好な製膜性を得ることができる。樹脂組成物は、非架橋型重合体を1種

10

20

30

40

50

のみ含んでいてもよく、2種以上を含んでいてもよい。

【0035】

酸性解離性基とは、水中でプロトン (H^+) を放出し得る酸性を示すイオン性基である。酸性解離性基としては、例えば、カルボキシ基 ($-COOH$)、スルホン酸基 ($-SO_2(OH)$)、オキシスルホン酸基 ($-O-SO_2(OH)$)、リン酸基 ($-P(O)(OH)_2$)、及びオキシリン酸基 ($-O-P(O)(OH)_2$) からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。酸性解離性基は、好ましくは、カルボキシ基、スルホン酸基、又はリン酸基である。

【0036】

酸性解離性基の塩としては、例えば、 $-COOM^1$ 、 $-S(O)_2(OM^2)$ 、 $-O-SO_2(OM^3)$ 、 $-P(O)(OM^4)(OM'^1)$ 、及び $-O-P(O)(OM^5)(OM'^2)$ [式中、 $M^1 \sim M^5$ は、それぞれ独立して、プロトン以外の1価のカチオンを表し、 M'^1 及び M'^2 は、それぞれ独立して、プロトンであってもよい1価のカチオンを表す。] からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。 $M^1 \sim M^5$ 、 M'^1 及び M'^2 で表されるプロトン以外の1価のカチオンとしては、上記で説明した M^1 で表される1価のカチオンが挙げられる。1価のカチオンとしては、好ましくは1価の金属イオンであり、より好ましくは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はセシウムイオン等のアルカリ金属イオンであり、さらに好ましくはナトリウムイオン又はセシウムイオンであり、特に好ましくはセシウムイオンである。

10

【0037】

酸性解離性基の誘導体基としては、例えば、 $-COOR^a1$ 、 $-CO-O-CO-$ 、 $-CO-NR'^a1-CO-$ 、 $-S(O)_2(OR^a2)$ 、 $-O-SO_2(OR^a3)$ 、 $-P(O)(OR^a4)(OR'^a2)$ 、 $-O-P(O)(OR^a5)(OR'^a3)$ 、 $-CON(R'^a4)(R'^a5)$ 、 $-S(O)_2N(R'^a6)(R'^a7)$ 、 $-O-SO_2NR'^a8$ 、 $-P(O)\{N(R'^a9)(R'^a10)\}\{N(R'^a11)(R'^a12)\}$ 、 $-O-P(O)\{N(R'^a13)(R'^a14)\}\{N(R'^a15)(R'^a16)\}$ [式中、 $R^a1 \sim R^a5$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 $R'^a1 \sim R'^a16$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を表す。] が挙げられる。

20

30

【0038】

非架橋型重合体は、好ましくは、カルボキシ基又はその塩、もしくは、アルコキシカルボニル基や酸無水物等の加水分解反応によってカルボキシ基又はその塩となる基(以下、「カルボキシ基の誘導体基」ということがある。)を有する。カルボキシ基又はその塩、もしくは、カルボキシ基の誘導体基(以下、これらをまとめて「カルボキシ基等」ということがある。)を有する非架橋型重合体は、好ましくは、構成単位としてアクリル酸単位($-CH_2CH(COOH)-$)を有する。このような非架橋型重合体は、例えば、アクリル酸又はその塩を含む単量体成分を重合して得ることができる。

【0039】

非架橋型重合体は、アクリル酸又はその塩のみを重合して得てもよく、アクリル酸又はその塩と、アクリル酸又はその塩以外の単量体とを含む単量体成分を重合して得てもよい。アクリル酸又はその塩以外の単量体としては、イタコン酸、クロトン酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、又はこれらの塩、並びに、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニルやプロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル等が挙げられる。上記の塩を構成するカチオンとしては、上記で説明した M^1 で表されるプロトン以外の1価のカチオンが挙げられる。単量体成分は、アクリル酸又はその塩以外の単量体を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

40

【0040】

単量体成分が脂肪酸ビニルエステルを含む場合、単量体成分を重合した後、脂肪酸ビニルエステルに由来する構成単位の少なくとも一部を鹼化することによって、非架橋型重合体

50

(X) にビニルアルコール単位 (- C H ₂ C H (O H) -) を導入することができる。

【 0 0 4 1 】

カルボキシ基等を有する重合体は、さらに、カルボキシ基等以外の酸性解離性基又はその塩、もしくは、酸性解離性基の誘導体基 (以下、これらをまとめて「他の酸性解離性基等」ということがある。) を有していてもよい。カルボキシ基等及び他の酸性解離性基等を有する非架橋型重合体は、カルボキシ基等を有する単量体と他の酸性解離性基等を有する単量体とを重合する、又は、カルボキシ基等を有する単量体の重合体に、他の酸性解離性基等を有する単量体又は重合体を付加することによって得ることができる。

【 0 0 4 2 】

非架橋型重合体が共重合体である場合、共重合体の種類は特に限定されず、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、又はグラフト共重合体であってもよい。 10

【 0 0 4 3 】

酸性解離性基の塩を有する非架橋型重合体は、酸性解離性基の塩を有する単量体を含む単量体成分を重合してもよい。あるいは、酸性解離性基の塩を有する非架橋型重合体は、酸性解離性基及び / 又は酸性解離性基の誘導体基を有する非架橋型重合体と、上記したプロトン以外の 1 価のカチオンを含む化合物とを混合することによって得てもよい。プロトン以外の 1 価のカチオンを含む化合物としては、後述する塩基性化合物が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

非架橋型重合体は、 0 . 2 重量 % 水溶液の p H 7、温度 2 5 、回転数 2 0 r p m の条件下で B 型粘度計を用いて測定した粘度が、好ましくは 1 0 0 m P a · s 以上であり、より好ましくは 1 5 0 m P a · s 以上であり、さらに好ましくは 2 0 0 m P a · s 以上であり、また、好ましくは 1 5 0 0 m P a · s 以下であり、より好ましくは 1 2 0 0 m P a · s 以下であり、さらにより好ましくは 1 0 0 0 m P a · s 以下である。 20

【 0 0 4 5 】

(アミノ酸又はその塩)

樹脂組成物は、アミノ酸又はその塩を含んでいてもよい。アミノ酸又はその塩を含む樹脂組成物を用いて形成されたガス分離膜は、優れた分離性能を有することができる。樹脂組成物に含まれるアミノ酸又はその塩の含有量は、樹脂組成物中の固形分濃度 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 1 0 重量部以上であり、より好ましくは 1 5 重量部以上であり、さらに好ましくは 2 0 重量部以上であり、また、好ましくは 5 0 重量部以下であり、より好ましくは 4 0 重量部以下であり、さらに好ましくは 3 0 重量部以下である。樹脂組成物は、アミノ酸又はその塩を 1 種のみ含んでいてもよく、 2 種以上を含んでいてもよい。 30

【 0 0 4 6 】

アミノ酸は、アミノ基とカルボキシ基の両方の官能基を有する化合物をいう。アミノ基は、第 1 級 ~ 第 3 級アミノ基のいずれであってもよいが、第 1 級アミノ基又は第 2 級アミノ基であることが好ましく、第 2 級アミノ基であることがより好ましい。アミノ酸は、カルボキシ基が結合している炭素原子にアミノ基が結合している - アミノ酸が好ましい。

【 0 0 4 7 】

アミノ酸の塩は、アミノ酸のカルボキシ基が塩を形成しているものをいう。アミノ酸の塩が有するカチオンとしては、上記で説明した M ¹ で表されるプロトン以外の 1 価のカチオンが挙げられる。 40

【 0 0 4 8 】

アミノ酸としては、アミノ基及びカルボキシ基を有するものであれば特に限定されない。アミノ酸としては、例えば、グリシン、N, N - ジメチルグリシン、アラニン、セリン、プロリン、タウリン、ジアミノプロピオン酸、2 - アミノプロピオン酸、2 - アミノイソ酪酸、3, 4 - ジヒドロキシフェニルアラニン、サルコシン、3 - (メチルアミノ) プロピオン酸、N - (2 - アミノエチル) グリシン、N - (3 - アミノプロピル) グリシン、N - (4 - シアノフェニル) グリシン、ジメチルグリシン、馬尿酸、4 - アミノ馬尿酸、N - (4 - ヒドロキシフェニル) グリシン、ヒダントイン酸、イミノニ酢酸、イミノジプロピオン酸、N - イソバレリルグリシン、フェナセツル酸、N - チグロイルグリシン、ア 50

セツル酸、アラニルグリシルグリシン、ベンゾイルグリシルグリシン、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンニプロピオン酸、2 - アリルグリシン、N - アラニルグリシン、N - アセチル - アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、オルニチン、シトルリン、シスチン、及びピペコリン酸からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。アミノ酸は、グリシン、N, N - ジメチルグリシン、アラニン、セリン、プロリン、タウリン、ジアミノプロピオン酸、2 - アミノプロピオン酸、2 - アミノイソ酪酸、3, 4 - ジヒドロキシフェニルアラニン、及びサルコシンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

10

【0049】

アミノ酸の塩としては、上記したアミノ酸のカルボキシ基が塩を形成しているものが挙げられる。アミノ酸の塩は、アミノ酸と、上記したプロトン以外の1価のカチオンを含む化合物とを混合することによって得てもよい。プロトン以外の1価のカチオンを含む化合物としては、後述する塩基性化合物が挙げられる。

【0050】

(水和反応触媒)

樹脂組成物は、水和反応触媒を含んでいてもよい。ガス分離膜を選択的に透過する特定のガス成分が酸性ガスである場合の水和反応触媒としては、オキソ酸化合物が挙げられる。オキソ酸化合物としては、14族元素、15族元素、及び16族元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素のオキソ酸化合物であることが好ましく、亜テルル酸化合物、亜セレン酸化合物、亜ヒ酸化合物、及びオルトケイ酸化合物からなる群より選択される少なくとも1つであることがさらに好ましい。分離機能層15は、オキソ酸化合物を1種又は2種以上含むことができる。

20

【0051】

(フィラー)

樹脂組成物は、フィラーを含んでいてもよい。フィラーは、有機系フィラーであってもよく、無機系フィラーであってもよい。有機系フィラーとしては、例えば、でんぷん、パルプ、セルロース、ポリスチレン系樹脂、変性メラニン樹脂、リグニン、ゴム粉、エポキシ系樹脂等、ポリ乳酸等の生分解性樹脂が挙げられる。無機系フィラーとしては、例えば、タルク、シリカ、珪藻土、カオリン、雲母、石膏、グラファイト、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セラミックスが挙げられる。フィラーとしては、上記したフィラーに公知の表面改質剤を用いて表面処理を施したものをを用いることもできる。樹脂組成物に含まれるフィラーは、1種又は2種以上であってもよい。

30

【0052】

(界面活性剤)

樹脂組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等の従来公知の界面活性剤を使用することができる。樹脂組成物に含まれる界面活性剤は、1種又は2種以上であってもよい。

40

【0053】

(媒質)

樹脂組成物は、媒質を含んでいてもよい。媒質としては、例えば、水、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール等のアルコール等のプロトン性極性溶媒；トルエン、キシレン、ヘキサン等の無極性溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒；等が挙げられる。媒質は、1種類を単独で用いてもよく、相溶する範囲で2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、水、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール等のアルコール

50

からなる群から選択される少なくとも1つが含まれる媒質が好ましく、水が含まれる媒質がより好ましい。樹脂組成物が媒質を含む場合、当該樹脂組成物をそのまま後述する塗布液として用いてもよい。

【0054】

<ガス分離膜>

図1及び図2は、本実施形態のガス分離膜の一例を模式的に示す概略断面図である。本実施形態のガス分離膜は、特定のガス成分を選択的に透過するものであって、上記した樹脂組成物を含む。ガス分離膜10は、図1に示すように、第1多孔層11と、第1多孔層11に積層された分離機能層15とを含むことが好ましい。分離機能層15は、上記した樹脂組成物を含む。ガス分離膜10は、図2に示すように、分離機能層15の第1多孔層11側とは反対側に、第2多孔層12を有していてもよい。

10

【0055】

ガス分離膜10が選択的に透過させる特定のガス成分は、酸性ガスであることが好ましい。酸性ガスとしては、二酸化炭素(CO₂)、硫化水素(H₂S)、硫化カルボニル、硫酸化物(SO_x)、シアン化水素、窒素酸化物(NO_x)、塩化水素等のハロゲン化水素等が挙げられる。特定のガス成分は、二酸化炭素又は硫化水素であることが好ましく、二酸化炭素であることがより好ましい。

【0056】

(分離機能層)

分離機能層15は、主に特定のガス成分を選択的に透過させるガス選択透過性を有する。分離機能層15は樹脂組成物を含み、ゲル状であることが好ましい。分離機能層15は、水を含んでいることが好ましい。温度25℃、湿度40%RHにおいて分離機能層15が含む水の含有量は、分離機能層15の総重量に対して、好ましくは1重量%以上であり、より好ましくは3重量%以上であり、さらに好ましくは5重量%以上であり、よりさらに好ましくは8重量%以上であり、特に好ましくは10重量%以上であり、また、好ましくは99.9重量%以下であり、より好ましくは98重量%以下であり、さらに好ましくは80重量%以下であり、よりさらに好ましくは70重量%以下であり、特に好ましくは60重量%以下である。

20

【0057】

水の含有量は、次の(1)~(4)の手順にしたがって測定することができる。

30

(1) ガス分離膜(多孔層(第1多孔層及び/又は第2多孔層)及び分離機能層を有するもの)を直径14.5mmのパンチで打抜く。打抜き片を温度25℃、湿度40%RHの恒温恒湿槽で一晩以上保管した後、打抜き片を恒温恒湿槽から取り出して重量(A[g])とする。)を測定する。

(2) 次に、ハロゲン水分計を用いて打抜き片を加熱し、打抜き片の吸湿水分量(W[g])を算出する。

(3) 続いて、打抜き片の分離機能層を流水で洗い流す。多孔層の水分を拭き取ってからハロゲン水分計を用いて多孔層を加熱し、水分を蒸発除去した後、多孔層の重量(B[g])とする。)を測定する。

(4) 下記式に基づいて、温度25℃、湿度40%RHにおいて分離機能層15が含む水の含有量を算出する。

40

分離機能層15が含む水の含有量[重量%] = {W / (A - B)} × 100

【0058】

分離機能層15の厚みは、好ましくは0.1µm以上であり、より好ましくは0.5µm以上であり、さらに好ましくは1µm以上であり、また、好ましくは600µm以下であり、より好ましくは400µm以下であり、さらに好ましくは200µm以下である。

【0059】

(第1多孔層及び第2多孔層)

第1多孔層11及び第2多孔層12は、ガス分離膜10の分離機能層15に供給された原料ガス又は原料ガスに含まれる特定のガス成分の拡散抵抗とならないように、ガス透過性

50

の高い多孔性を有するものであることが好ましい。第1多孔層11及び第2多孔層12は、それぞれ分離機能層15に直接接していることができる。

【0060】

第1多孔層11及び第2多孔層12は、それぞれ樹脂材料を含むことが好ましい。第1多孔層11及び第2多孔層12に含まれる樹脂材料は、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン系樹脂；ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の含フッ素樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリスチレン(PS)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリスルホン(PSF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリアミド(PA)、ポリイミド(PI)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、高分子量ポリエステル、耐熱性ポリアミド、アラミド、ポリカーボネート等の樹脂材料等が挙げられる。これらの中でも、撥水性の点から、好ましくはポリオレフィン系樹脂又はフッ素含有樹脂であり、より好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、又はポリテトラフルオロエチレンである。第1多孔層11及び第2多孔層12に含まれる材料は、上記の樹脂材料の他に、金属、ガラス、セラミックス等の無機材料が挙げられ、これら無機材料と上記の樹脂材料との両方を含んでいてもよい。第1多孔層11をなす材料と、第2多孔層12をなす材料とは、それぞれ同じ材料であってもよく、異なる材料であってもよい。

10

【0061】

第1多孔層11及び第2多孔層12の厚みは特に限定されない。第1多孔層11及び第2多孔層12の厚みは、機械的強度の観点からそれぞれ独立して、好ましくは10µm以上であり、より好ましくは15µm以上であり、また、好ましくは3000µm以下であり、より好ましくは500µm以下であり、さらに好ましくは150µm以下である。

20

【0062】

第1多孔層11及び第2多孔層12は、ガス分離膜、分離膜エレメント、あるいは分離膜モジュールの製造又は運転における最高温度に対して十分余裕のある耐熱性を有することが好ましい。最高温度に対して十分余裕のある耐熱性とは、第1多孔層11又は第2多孔層12を、当該最高温度の条件下又はそれを超える温度条件下で2時間保存した後も保存前の形態が維持され、熱収縮又は熱溶融による、目視で確認し得るカールが生じないことをいう。上記最高温度は、好ましくは60以上であり、より好ましくは70以上であり、さらに好ましくは80以上であり、最も好ましくは100以上である。

30

【0063】

第1多孔層11及び第2多孔層12の空隙率は、機械的強度及び分離機能層との密着性の観点から、好ましくは50体積%以上であり、より好ましくは55体積%以上である。

【0064】

空隙率は、次の手順で算出することができる。まず、第1多孔層11又は第2多孔層12を、250mm×200mmのサイズに切り出したサンプルについて、面積、厚み、及び重量[g]を測定する。第1多孔層11を構成する材料の真密度を [g/cm³]として、下式にしたがって空隙率を算出する。

40

空隙率[体積%] = [(サンプルの面積×サンプルの厚み×) - サンプルの重量] / (サンプルの面積×サンプルの厚み×)

【0065】

第1多孔層11又は第2多孔層12の真密度は、切り出したサンプルを融点以上に加熱し、溶融させて無孔状とした後、冷却・固化させて得られた溶融固化サンプルについて、容積及び重量を測定して決定することができる。

【0066】

第1多孔層11及び第2多孔層12の細孔径は、機械的強度及び分離機能層との密着性の観点から、好ましくは0.005µm以上であり、また、好ましくは10µm以下であり、より好ましくは1µm以下である。

50

【 0 0 6 7 】

細孔径は、次の測定方法に従って測定することができる。

(1) 第 1 多孔層 1 1 及び第 2 多孔層 1 2 の細孔径は、パームポロメーター (P M I 社製、型式 : C F P - 1 5 0 0 A X L C (5 0 0 P S I タイプ)) を用い、試験液として商品名「 G a l W i c k 」 (P M I 社製) を用いて測定する。

(2) 試験液に浸漬して十分に脱気した第 1 多孔層 1 1 又は第 2 多孔層 1 2 を測定サンプルとする。この測定サンプルに対して、圧力を 1 0 0 k P a から 2 2 0 0 k P a まで連続的に変化させたときの流量 (濡れ流量) の変化を測定する。

(3) 圧力を上げると最も大きな孔の液膜が破壊され、流量が発生する (バブルポイント) 。バブルポイントの検出後、さらに圧力を上げると各圧力に応じて流量が増加する。最も小さな孔の液膜が破壊されたときの圧力における流量が、第 1 多孔層 1 1 又は第 2 多孔層 1 2 の乾いた状態の流量 (乾き流量) に一致する。測定サンプルの液膜が破壊される圧力を P [P a] とし、試験液の表面張力を r [N / m] とするとき、圧力 P で破壊された液膜の孔径 d [μ m] は、下記式 (i) の関係を満たす。

10

$$d = C \cdot r / P \quad (i)$$

[式中、 C は、試験液の濡れ張力、接触角等により定まる定数である。]

(4) 上記のようにして測定されたある圧力における濡れ張力を、当該圧力の乾き流量で除した値である累積フィルターフロー [%] が 5 0 % となるときの圧力を算出し、算出した圧力で破壊された液膜の孔径を式 (i) に基づいて求めて細孔径 [μ m] とする。

【 0 0 6 8 】

20

第 1 多孔層 1 1 や第 2 多孔層 1 2 に強度を付加的に付与すること等を目的として、第 1 多孔層 1 1 及び第 2 多孔層 1 2 の分離機能層 1 5 と接しない面にさらに多孔体を積層してもよい。多孔体としては、第 1 多孔層 1 1 及び第 2 多孔層 1 2 として例示した樹脂材料及び無機材料、これら両方の材料を含む不織布又は織布等を好適に用いることができる。

【 0 0 6 9 】

< ガス分離膜の製造方法 >

本実施形態のガス分離膜の製造方法は、上記した第 1 多孔層 1 1 と、樹脂組成物を含む分離機能層 1 5 とを含み、特定のガス成分を選択的に透過するガス分離膜 1 0 の製造方法である。ガス分離膜 1 0 の製造方法は、第 1 多孔層 1 1 上に、上記した樹脂組成物を含む塗布液を塗布する工程 (以下、「塗布工程」ということがある。) を含む。

30

【 0 0 7 0 】

塗布工程は、塗布液を調製する工程 (以下、「調製工程」ということがある。) を含んでもよい。調製工程は、上記したカルボキシ基及び架橋構造を有する架橋型重合体 (X a) と、媒質とを混合する工程を含んでもよく、架橋型重合体 (X a) と、媒質と、塩基性化合物とを混合する工程を含んでもよく、これらの工程の両方を含んでもよい (以下、これらをまとめて「混合工程」ということがある。) 。

【 0 0 7 1 】

ガス分離膜 1 0 の製造方法は、さらに、塗布工程において第 1 多孔層 1 1 上に形成された塗布層から媒質を除去する工程 (以下、「乾燥工程」ということがある。) を含んでもよい。ガス分離膜 1 0 の製造方法は、さらに、塗布工程よりも後であって乾燥工程よりも前に、又は、乾燥工程の後に、塗布層上に第 2 多孔層 1 2 を積層する工程 (以下、「積層工程」ということがある。) を含んでもよい。

40

【 0 0 7 2 】

塗布工程で用いる塗布液は、樹脂組成物と媒質とを含む。樹脂組成物が媒質を含む場合、樹脂組成物をそのまま塗布液として用いてもよい。媒質としては、上記したものが挙げられる。塗布液中の媒質の含有量は、塗布液の総重量に対して、好ましくは 1 0 重量 % 以上であり、より好ましくは 3 0 重量 % 以上であり、さらに好ましくは 5 0 重量 % 以上であり、また、好ましくは 9 9 重量 % 以下であり、より好ましくは 9 8 重量 % 以下である。

【 0 0 7 3 】

塗布液は、調製工程で調製されてもよい。調製工程は、少なくとも架橋型重合体 (X a)

50

と媒質とを混合する混合工程であり、さらに塩基性化合物を混合してもよい。調製工程は、さらに、上記した非架橋型重合体、アミノ酸又はその塩、水和反応触媒、フィラー、界面活性剤等を混合してもよい。

【0074】

塩基性化合物は、架橋型重合体 (X a) のカルボキシ基及び/又は非架橋型重合体の酸性解離性基を中和して塩の形態とすることができる化合物である。塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属化合物、アミン類、及び水酸化4級アンモニウム等が挙げられ、より好ましくはアルカリ金属化合物が挙げられる。

【0075】

アルカリ金属化合物としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。アルカリ金属化合物としては、好ましくはアルカリ金属の水酸化物であり、より好ましくは水酸化カリウム又は水酸化セシウムである。

10

【0076】

アミン類としては、例えば、モノエタノールアミン等のアルカノールアミン；3-アミノ-1-プロパノール等の第一級アミノ基を一つ有するアミン類；ジエタノールアミン、2-メチルアミノイソプロパノール等の第二級アミノ基を一つ有するアミン類；トリエタノールアミン等の第三級アミノ基を一つ有するアミン類；エチレンジアミン等の第一級アミノ基を2つ有するアミン類；N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン等の第二級アミノ基を2つ有するアミン類；ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルモルホリン、チオモルホリン、ヘキサメチレンイミン等の環式アミノ基を一つ有するアミン類；ピペラジン、2-メチルピペラジン、1-メチルピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン等の環式アミノ基を2つ有するアミン類；ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等の複数のアミノ基を有するアミン類等が挙げられる。

20

【0077】

水酸化4級アンモニウムとしては特に限定されないが、そのカチオンは、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムイオン；ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムイオン；トリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムイオン；テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、N, N, N-テトラメチル-1-アダマンチルアンモニウムイオン、テトラデシルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン、メチルトリブチルアンモニウムイオン、トリ-n-オクチルメチルアンモニウムイオン等のテトラアルキルアンモニウムイオン；ベンジルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリブチルアンモニウムイオン、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムイオン等のベンジルトリアルキルアンモニウムイオン；フェニルトリメチルアンモニウムイオン；ジフェニルジメチルアンモニウムイオン；イミダゾリウムイオン類からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

30

40

【0078】

塩基性化合物は、塗布液に含まれる架橋型重合体 (X a) のカルボキシ基、非架橋型重合体の酸性解離性基、及び酸性解離性基の誘導体基を塩の形態とすることができる程度に十分な量で用いることが好ましい。塗布液に含まれる塩基性化合物は、上記カルボキシ基、酸性解離性基、及び酸性解離性基の誘導体基の合計1モルに対して、好ましくは5モル以下であり、より好ましくは4.5モル以下であり、さらに好ましくは4モル以下であり、特に好ましくは2モル以下であり、通常1モル以上であり、好ましくは1.1モル以上である。

【0079】

調製工程は、架橋型重合体 (X a) 、媒質、その他の化合物を混合した後、混合液中に含

50

まれる気泡を除去するために脱泡処理を行ってもよい。脱泡処理は、例えば、混合液を攪拌する、濾過する等によりせん断を与える方法、混合液を真空脱気又は減圧脱気する方法、混合液を加温して脱気する方法等を挙げることができる。

【0080】

塗布工程は、第1多孔層11に塗布液を塗布する工程である。塗布工程は、スロットダイ法、スピコート法、バーコート法、ダイコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、グラビアコート法、ロールコート法、スプレーコート法、ディップコート法、コンマロール法、キスコート法、スクリーン印刷、インクジェット印刷等によって行うことができる。

【0081】

塗布工程で塗布する塗布液の温度は、好ましくは10以上であり、また、好ましくは90以下であり、より好ましくは80以下である。塗布工程での塗布液の塗布量(固形分量)は、好ましくは1g/m²以上であり、より好ましくは5g/m²以上であり、さらに好ましくは10g/m²以上であり、また、好ましくは、1000g/m²以下であり、750g/m²以下であり、500g/m²以下である。

【0082】

塗布液が界面活性剤を含まない場合、塗布工程に先立ち、第1多孔層の塗布液が塗布される表面に、予め界面活性剤を塗布してもよく、表面活性化処理を施してもよい。表面活性化処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、電子線処理等が挙げられ、好ましくはコロナ処理または電子線処理である。

【0083】

乾燥工程は、第1多孔層11上に形成された塗布層から媒質を除去する工程である。乾燥工程は、塗布層を加熱することによって行ってもよく、塗布層に通風することによって行ってもよく、減圧条件下において塗布層から媒質を除去してもよい。乾燥工程は、好ましくは、大気圧条件下において塗布層から媒質を除去する。乾燥工程での加熱温度は、好ましくは50以上であり、より好ましくは60以上であり、また、好ましくは160以下であり、より好ましくは150以下である。乾燥工程での加熱時間は、好ましくは10分以上であり、また、好ましくは4時間以下であり、より好ましくは2時間以下である。

【0084】

乾燥工程で媒質を除去した後の塗布層の水分量は、乾燥後の塗布層の総重量に対して、好ましくは5重量%以上であり、より好ましくは8重量%以上であり、さらに好ましくは9重量%以上であり、通常50重量%以下である。

【0085】

積層工程は、塗布工程で形成された塗布層上に第2多孔層12を積層する工程である。積層工程(1)は、第2多孔層12を積層した後、塗布層中の媒質を、加熱等により、さらに除去する工程を行ってもよい。

【0086】

<分離膜エレメント>

分離膜エレメントは、特定のガス成分を含む原料ガスから特定のガス成分を分離するためのものである。分離膜エレメントは、上記したガス分離膜10を含み、ガス分離膜10に原料ガスを供給するための供給側空間と、ガス分離膜10を透過した透過ガスのための透過側空間と、供給側空間の原料ガスと透過側空間の透過ガスとの混合を防止するための封止部とを含む。

【0087】

分離膜エレメントは、スパイラル型、平膜型、中空糸型、チューブ型、プリーツ型、プレートアンドフレーム型等であってもよい。以下では、図3及び図4に示すスパイラル型の分離膜エレメント1, 1aを例に挙げて説明する。図3及び図4は、本実施形態の分離膜エレメントの一例を示す、一部展開部分を設けた概略の斜視図である。

【0088】

10

20

30

40

50

分離膜エレメント 1 , 1 a は、図 3 及び図 4 に示すように、
 特定のガス成分を含む原料ガスが流れる流路を形成する供給側流路部材 3 と、
 供給側流路部材 3 を流れる原料ガスに含まれる特定のガス成分を選択的に分離して透過させるガス分離膜 1 0 と、
 ガス分離膜 1 0 を透過した特定のガス成分を含む透過ガスが流れる流路を形成する透過側流路部材 4 と、
 原料ガスと透過ガスとの混合を防止するための封止部と、
 透過側流路部材 4 を流れる透過ガスを収集する中心管 5 と、を有し、
 供給側流路部材 3 と、ガス分離膜 1 0 と、透過側流路部材 4 とをそれぞれ少なくとも 1 以上積層したエレメント用積層体が、中心管 5 に巻回された巻回体を備えることができる。巻回体は、円筒状、角筒状等の任意の形状であってもよい。中心管 5 は、その外周面に透過側流路部材 4 で形成される透過ガスの流路空間と中心管 5 内部の中空空間とを連通させる複数の孔 5 0 を有している。

10

【 0 0 8 9 】

スパイラル型の分離膜エレメント 1 , 1 a は、さらに、巻回体の巻戻しや巻崩れを防止するために、外周テープや、図 4 に示すテレスコープ防止板 5 5 等の固定部材を備えていてもよく、分離膜エレメントにかかる内圧及び外圧による負荷に対する強度を確保するために、巻回体の最外周にアウトラップ（補強層）を有していてもよい。

【 0 0 9 0 】

原料ガスに含まれる特定のガス成分としては、酸性ガスが好ましい。酸性ガスとしては、上記したものが挙げられる。原料ガスに含まれる特定のガス成分以外のガス成分としては、水素、メタンやエチレン等の炭化水素、窒素、一酸化炭素等が挙げられる。原料ガスは、特定のガス成分としての二酸化炭素及び / 又は硫化水素と、特定のガス成分以外のガス成分としての水素、炭化水素、及び / 又は窒素とを含むことが好ましい。

20

【 0 0 9 1 】

原料ガスは、水（水蒸気）を含んでいてもよい。原料ガスの相対湿度は、ガス膜分離プロセスを行う温度（例えば 6 0 ~ 1 2 0 、又は 6 0 ~ 1 0 0 ）において、好ましくは 2 0 % R H 以上であり、より好ましくは 3 0 % R H 以上であり、さらに好ましくは 4 0 % R H 以上であり、また、通常 1 0 0 R H % 以下であり、9 8 % R H 以下であってもよい。

【 0 0 9 2 】

原料ガスに含まれる酸性ガスの含有量は、体積基準で、好ましくは 1 p p m 以上であり、また、好ましくは 6 0 % 以下であり、より好ましくは 5 0 % 以下である。

30

【 0 0 9 3 】

供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 は、原料ガス及びガス分離膜 1 0 を透過した透過ガスの乱流（膜面の表面更新）を促進して、原料ガス中の透過ガスの膜透過速度を増加させる機能と、供給される原料ガス及びガス分離膜 1 0 を透過した透過ガスの圧力損失をできるだけ小さくする機能とを有していることが好ましい。供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 は、原料ガス及び透過ガスの流路を形成するスペーサとしての機能に加えて、原料ガス及び透過ガスに乱流を生じさせる機能を備えていることが好ましいことから、網目状（ネット状、メッシュ状等）のものが好適に用いられる。網目の単位格子の形状は、網目の形状によりガスの流路が変わることから、目的に応じて、例えば、正方形、長方形、菱形、平行四辺形等の形状から選択されることが好ましい。供給側流路部材 3 及び透過側流路部材 4 の材質としては、特に限定されないが、分離膜エレメント 1 , 1 a が設けられる分離装置の運転温度条件に耐え得る耐熱性を有する材料が好ましい。

40

【 0 0 9 4 】

封止部は、原料ガスと透過ガスとの混合を防止するために設けられ、例えば透過側流路部材 4 及びガス分離膜 1 0 に封止材料が浸透して硬化することにより形成することができる。封止部は、通常、巻回体の中心管 5 の軸に平行な方向の両端に位置する端部、及び、中心管 5 の軸に直交する方向の両端に位置する端部のうち、中心管 5 と端部との距離が長い側の端部に設けられて、いわゆるエンベロープ状をなすことができる。封止部は、一般に

50

接着剤として用いられる材料を用いることができ、例えば、エポキシ系樹脂等を用いることができる。

【0095】

中心管5は、ガス分離膜10を透過した透過ガスを収集して、分離膜エレメント1, 1aから排出するための導管である。中心管5は、分離膜エレメント1, 1aが設けられる分離装置の使用温度条件に耐え得る耐熱性を有し、エレメント用積層体の巻き付けに耐え得る機械的強度を有する材料であることが好ましい。

【0096】

(分離膜モジュール)

分離膜エレメントは、分離膜モジュールに用いることができる。分離膜モジュールは、分離膜エレメントを1基以上有する。分離膜モジュールは、分離膜エレメントの供給側流路部材3で形成される流路と連通する原料ガス供給口(図3及び図4に示す供給側端部51と連通する部分)、非透過ガス排出口(図3及び図4に示す排出側端部53と連通する部分)、及び分離膜エレメントの透過側流路部材4で形成される流路と連通する透過ガス排出口(図3及び図4に示す排出口52と連通する部分)を備えている。分離膜モジュールでは、原料ガス供給口を介してガス分離膜10に原料ガスが供給され、ガス分離膜10を透過した透過ガスが透過ガス排出口を介して排出され、ガス分離膜10を透過しなかった原料ガスが非透過ガス排出口を介して排出される。上記の原料ガス供給口、非透過ガス排出口及び透過ガス排出口は、分離膜エレメントの本体に設けられてもよく、分離膜エレメントを収納する容器(以下、「ハウジング」ということがある。)に設けられてもよい。

10

20

【0097】

ハウジングは、分離膜モジュール内を流通する原料ガスを封入するための空間を形成することができる。例えばステンレス等の筒状部材と、この筒状部材の軸方向両端を閉塞するための閉塞部材とを有していてもよい。ハウジングは、円筒状、角筒状等の任意の筒状形状であってもよいが、分離膜エレメントは通常、円筒状であることから、ハウジングは円筒状であることが好ましい。また、ハウジングの内部には、供給側端部51に供給される原料ガスと、分離膜エレメントに備えられたガス分離膜10を透過しなかった非透過ガスとの混合を防止するための仕切りを設けることができる。

【0098】

ハウジング内に2以上の分離膜エレメントを配置する場合、各分離膜エレメントに供給される原料ガスは、並列に供給されてもよく、直列に供給されてもよい。ここで、原料ガスを並列に供給するとは、少なくとも原料ガスを分配して複数の分離膜エレメントに導入することをいい、原料ガスを直列に供給するとは、少なくとも前段の分離膜エレメントから排出された透過ガス及び/又は非透過ガスを、後段の分離膜エレメントに導入することという。

30

【0099】

(ガス分離装置)

ガス分離装置は、ガス分離膜10によって互いに隔てられた供給側空間及び透過側空間と、特定のガス成分を少なくとも含む原料ガスを、供給部から供給側空間に供給するための供給側入口と、ガス分離膜10を透過した特定のガス成分を含む透過ガスを透過側空間から排出するための透過側出口と、ガス分離膜10を透過しなかった原料ガスを供給側空間から排出するための非透過側出口と、を備えていてもよい。

40

【0100】

ガス分離装置は、上記したガス分離膜10を有する分離膜エレメントを備える分離膜モジュールを少なくとも1つ備えることができる。ガス分離装置に分離膜モジュールの配列及び個数は、要求される処理量、特定のガス成分の回収率、分離装置を設置する場所の大きさ等に応じて選択することができる。

【0101】

(ガス分離方法)

ガス分離方法は、ガス分離膜10に、少なくとも特定のガス成分を含む原料ガスを接触さ

50

せることにより、特定のガス成分を分離する方法である。原料ガスをガス分離膜10に接触させる方法としては、例えば、分離膜モジュールを備えるガス分離装置を用いる方法が挙げられる。

【0102】

ガス分離方法は、ガス分離膜10の供給側に供給する原料ガスの圧力を圧縮機等で昇圧することにより、供給側のガス分圧を、透過側（ガス分離膜10の透過ガスが排出される側）のガス分圧よりも高める方法；ガス分離膜10の透過側を減圧状態とすることにより、供給側のガス分圧を透過側のガス分圧よりも高める方法（減圧法）；ガス分離膜10の透過側に透過ガスと同伴して排出するためのスweepガスを供給することにより、透過ガスを増やす方法（スweep法）；これらのうちの2以上を組み合わせた方法等によって行

10

【0103】

ガス分離方法に用いられるガス分離膜10は、分離膜エレメント又は分離膜モジュールに組み入れられた状態で用いられることが好ましい。

【0104】

特定のガス成分が酸性ガスである場合、本実施形態のガス分離方法によって分離された酸性ガスは、公知の脱硫プロセスや化学吸収法等の酸性ガス分離プロセスにより、さらに分離及び/又は除去されてもよい。

【0105】

本実施形態のガス分離方法は、例えば、嫌気性処理法によって発生した酸性ガスを含むバイオガス（消化ガス）からの酸性ガスの分離；特開2007-297605号公報に記載の気体分離回収装置でのガス分離膜を用いた酸性ガスの分離；石炭ガス化発電、固体酸化物形燃料電池（SOFC）での酸性ガスの分離；石油やガスの水添脱硫や精製、天然ガスの製造、石油随伴ガスの製造、合成ガスの製造、化学品製造プラント、リフォーミング、原油増進回収法（EOR）、GTL技術、工場排ガスの処理等における酸性ガスの分離；空調；吸着分離法、化学吸収法、深冷分離等の酸性ガス分離技術や、乾式脱硫法、湿式脱硫法、生物脱硫法等の脱硫法の前処理技術や代替技術等として、用いることができる。

20

【実施例】

【0106】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

30

【0107】

[架橋型重合体(X)の網目サイズの測定]

各実施例及び各比較例で得たガス分離膜を切出し、第2多孔層を剥がして露出した分離機能層を掻き出した。分離機能層を構成する樹脂組成物の濃度が12重量%の水分散液が得られるように、掻き出した分離機能層0.67gに水4.93gを加えて攪拌して水分散液を得た。この水分散液を、内径1mmのX線回折用のガラスキャピラリに毛細管現象により充填し、小角X線散乱(SAXS)装置(Rigaku社製、Nano Viewer)を用いて小角X線散乱測定及び透過X線強度測定を行った。散乱ベクトルの大きさqの測定範囲は $0.12 \text{ nm}^{-1} \sim 2.3 \text{ nm}^{-1}$ とした。

40

【0108】

次に、水分散液を含まないこと以外は、上記と同じ条件で小角X線散乱測定及び透過X線強度測定を行い、バックグラウンドの補正を行った。ガラスキャピラリの円筒軸方向に対して $\pm 10^\circ$ の範囲のセクター平均プロファイルに対して下記式でフィッティングし、網目サイズを算出した。

$$f(q) = C + A / (1 + 2q^2)$$

【0109】

[架橋型重合体(X)の緩和時間 $3 \times 10^4 \mu$ 秒での相関関数値の測定]

架橋型重合体(Xa)の濃度が2.3重量%である測定サンプルが得られるように、各実施例及び各比較例で用いた架橋型重合体(Xa)1.32gと、50重量%水酸化セシウ

50

ム水溶液 5.49 g と、水 50.59 g とを攪拌して、測定サンプルを得た。得られた測定サンプルを、ナノ粒子解析装置（H O R I B A 社製、nano Partica SZ-100V2、ゲルユニット使用）を用い、動的光散乱法（光子相関法）によって、測定レンジを 0.3 nm ~ 10 μm、ステージ上昇幅を 100 μm ステップとして、0 ~ 900 μm の範囲で 10 点の測定を行った。得られた自己相関のアンサンプル平均演算により網目サイズ演算を行い、粒子径基準を散乱光強度基準として、緩和時間 3×10^4 μ秒での相関関数値を測定した。

【0110】

〔架橋型重合体（X a）の粘度〕

架橋型重合体（X a）の粘度は、0.5 重量% 水溶液の pH 7、温度 25、回転数 2000 rpm の条件下で B 型粘度計を用いて測定した。 10

【0111】

〔分離性能の評価〕

図 5 に示す、ガス分離膜セル 61 を備えたガス分離装置を用いて、各実施例及び各比較例で得たガス分離膜の分離性能を評価した。具体的には、作製したガス分離膜を適切な大きさにカットして平膜形状とし、ガス分離膜 10 を、ステンレス製のガス分離膜セル 61 の供給側室 62 と透過側室 63 の間に固定した。ガス分離膜セルの温度は 90 に保った。原料ガス（CO₂ : 25.2 体積%、He : 19.1 体積%、H₂O : 55.7 体積%）を 61.9.3 NmL/min の流量でガス分離膜セル 61 の供給側室 62 に供給した。ここで、水を定量送液ポンプ 68 で送入し、加熱して蒸発させて、H₂O が上記混合比率となるように調整した。供給側室 62 の圧力は、非透過ガスの排出路の途中の冷却トラップ 64 の下流側に設けられた背圧調整器 65 によって 108 kPa A（絶対圧）に調整した。また、冷却トラップ 66 とガスクロマトグラフ 67 の間に背圧調整器 69 及び減圧ポンプ 71 が設けられており、これらによって透過側室 63 の圧力を 45 kPa A に調整した。 20

【0112】

ガス分離装置の運転開始後、定常状態に到達した時点で、透過側室 63 から排出された透過ガスに含まれる水蒸気を冷却トラップ 66 で除去した後の透過ガスをガスクロマトグラフ 67 で分析して CO₂ パーミアンス [mol / (m² · sec · kPa)] 及び He パーミアンス [mol / (m² · sec · kPa)] を測定し、パーミアンス比（CO₂ パーミアンス / He パーミアンス）を算出した。 30

【0113】

〔実施例 1〕

架橋型重合体（X a）としての架橋型ポリアクリル酸（1）（ルーブリゾール社製、カーボポール 981）1.10 g、非架橋型重合体として非架橋型ポリアクリル酸（住友精化製、アクパーナ）0.22 g、水 45.5 g、50 重量% 水酸化セシウム水溶液 10.45 g、サルコシンを 2.4 g、及び、10 重量% 界面活性剤（AGC セイケミカル社製、サーフロン S-242）水溶液 0.33 g を混合、攪拌して塗布液を得た。

【0114】

上記塗布液を、第 1 多孔層としての疎水性 PTFE 多孔膜（住友電工ファインポリマー社製「ポアフロン HP-010-50」、膜厚 50 μm、細孔径 0.1 μm、40 g/m²）上に塗布した後、塗布層上に第 2 多孔層としての疎水性 PTFE 多孔膜（第 1 多孔層と同じもの）を積層した。乾燥器を用い、大気雰囲気中の温度 100 程度の条件で 30 分間程度、塗布層を乾燥して、厚み 50 μm のゲル状の分離機能層を形成した。これにより、第 1 多孔層、分離機能層、及び第 2 多孔層をこの順に有するガス分離膜（1）を得た。架橋型ポリアクリル酸（1）について、粘度、網目サイズ、及び相関関数値の測定を行った。また、ガス分離膜（1）について分離性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。 40

【0115】

〔実施例 2〕

架橋型ポリアクリル酸（1）に代えて架橋型ポリアクリル酸（2）（住友精化社製、アク 50

ペックHV-801EG)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順でガス分離膜(2)を得た。架橋型ポリアクリル酸(2)について、粘度、網目サイズ、及び相関関数値の測定を行った。また、ガス分離膜(2)について分離性能の評価を行った。結果を表1に示す。

【0116】

〔実施例3〕

架橋型ポリアクリル酸(1)に代えて架橋型ポリアクリル酸(3)(ループリゾール社製、カーボポール941)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順でガス分離膜(3)を得た。架橋型ポリアクリル酸(3)について、粘度、網目サイズ、及び相関関数値の測定を行った。また、ガス分離膜(3)について分離性能の評価を行った。結果を表1に示す。

10

【0117】

〔実施例4〕

架橋型ポリアクリル酸(1)に代えて架橋型ポリアクリル酸(4)(ループリゾール社製、カーボポール971P)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順でガス分離膜(4)を得た。架橋型ポリアクリル酸(4)について、粘度、網目サイズ、及び相関関数値の測定を行った。また、ガス分離膜(4)について分離性能の評価を行った。結果を表1に示す。

【0118】

〔実施例5〕

架橋型ポリアクリル酸(1)に代えて架橋型ポリアクリル酸(5)(ループリゾール社製、カーボポール71G)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順でガス分離膜(5)を得た。架橋型ポリアクリル酸(5)について、粘度、網目サイズ、及び相関関数値の測定を行った。また、ガス分離膜(5)について分離性能の評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0119】

〔比較例1〕

架橋型ポリアクリル酸(1)に代えて架橋型ポリアクリル酸(6)(住友精化製、アクペックHV-505E)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順でガス分離膜(6)を得た。架橋型ポリアクリル酸(6)について、粘度、網目サイズ、及び相関関数値の測定を行った。また、ガス分離膜(6)について分離性能の評価を行ったが、リークが発生し、CO₂パーミアンス及びHeパーミアンスの測定は行えなかった。結果を表1に示す。

30

【0120】

〔比較例2〕

架橋型ポリアクリル酸(1)に代えて架橋型ポリアクリル酸(7)(住友精化製、アクペックHV-501E)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順でガス分離膜(7)を得た。架橋型ポリアクリル酸(7)について、粘度、網目サイズ、及び相関関数値の測定を行った。また、ガス分離膜(7)について分離性能の評価を行った。結果を表1に示す。

【0121】

40

【表 1】

	架橋型ポリ アクリル酸	粘度 [mPa·s]	網目 サイズ [nm]	相関 関数値	パーミアンス [mol/(m ² ·sec·kPa)]		パーミア ンス比 (CO ₂ /He)
					CO ₂	He	
実施例 1	(1)	7,020	1.92	0.47	5.02×10 ⁻⁵	8.40×10 ⁻⁸	597
実施例 2	(2)	8,000	1.84	0.38	4.34×10 ⁻⁵	7.10×10 ⁻⁸	612
実施例 3	(3)	8,600	1.86	0.38	4.98×10 ⁻⁵	1.00×10 ⁻⁷	498
実施例 4	(4)	10,660	2.13	0.31	4.70×10 ⁻⁵	8.30×10 ⁻⁸	566
実施例 5	(5)	5,720	2.05	0.62	5.20×10 ⁻⁵	1.10×10 ⁻⁷	473
比較例 1	(6)	48,000	2.37	0.65	—	—	—
比較例 2	(7)	8,500	1.7	0.27	4.26×10 ⁻⁵	1.40×10 ⁻⁷	304

10

【符号の説明】

【0122】

1, 1a 分離膜エレメント、 3 供給側流路部材、 4 透過側流路部材、 5 中心管、 10 ガス分離膜、 11 第1多孔層、 12 第2多孔層、 15 分離機能層、 50 孔、 51 供給側端部、 52 排出口、 53 排出側端部、 55 テレスコープ防止板、 61 ガス分離膜セル、 62 供給側室、 63 透過側室、 64 冷却トラップ、 65 背圧調整器、 66 冷却トラップ、 67 ガスクロマトグラフ、 68 定量送液ポンプ、 69 背圧調整器、 71 減圧ポンプ。

20

【図面】

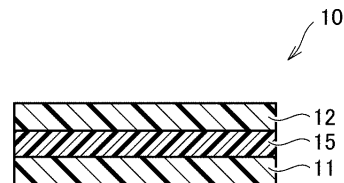
【図 1】

図1



【図 2】

図2



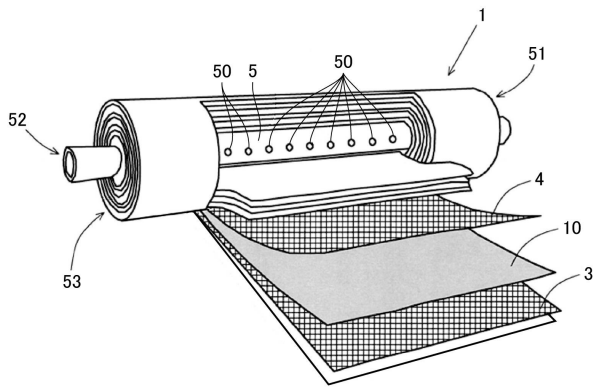
30

40

50

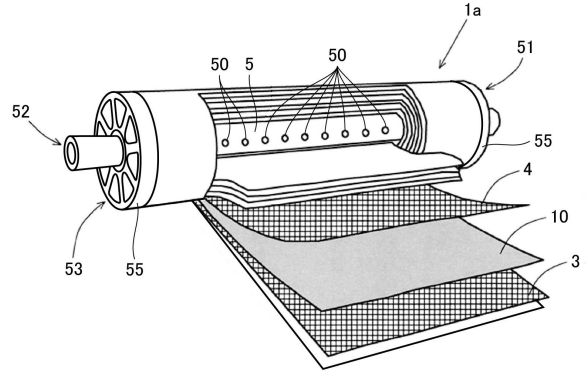
【 図 3 】

図3



【 図 4 】

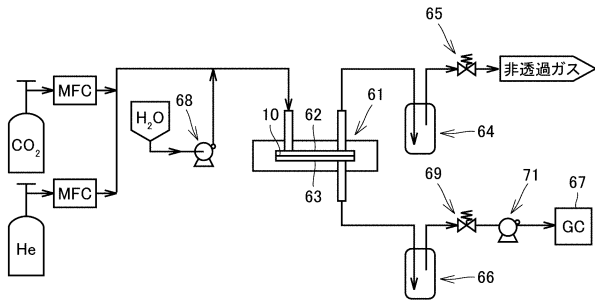
図4



10

【 図 5 】

図5



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 K 5/17 (2006.01)

F I

C 0 8 K 5/17

テーマコード (参考)

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号 住友化学株式会社内

(72)発明者 柏原 泰吾

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号 住友化学株式会社内

F ターム (参考)

4D006 GA41 HA01 HA21 HA41 JA05A JA05C JA06A JA06C JA23C JA25A
MA01 MA02 MA03 MA06 MA22 MA28 MA31 MA40 MB04 MB06 MB15
MC01 MC03 MC21 MC22 MC23 MC24 MC29 MC30 MC33 MC35 MC36
MC39 MC44 MC46 MC48 MC49 MC54 MC58 MC61 MC62 MC63 MC75
NA44 NA46 NA64 PB64
4J002 BG011 BG012 DE056 EN117 FD141 GT00