

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-516258

(P2011-516258A)

(43) 公表日 平成23年5月26日(2011.5.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 71/82 (2006.01)</b>	BO1D 71/82	4D006
<b>BO1D 53/22 (2006.01)</b>	BO1D 53/22	
<b>BO1D 63/10 (2006.01)</b>	BO1D 63/10	
<b>BO1D 69/12 (2006.01)</b>	BO1D 69/12	
<b>BO1D 69/10 (2006.01)</b>	BO1D 69/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2011-503499 (P2011-503499)	(71) 出願人	509077761
(86) (22) 出願日	平成21年4月6日 (2009.4.6)		フジフィルム・マニファクチュアリング
(85) 翻訳文提出日	平成22年12月2日 (2010.12.2)		・ヨーロッパ・ベスローテン・フエンノー
(86) 国際出願番号	PCT/GB2009/050336		トシャップ
(87) 国際公開番号	W02009/125218		オランダ国 5047 ティーケイ, ティ
(87) 国際公開日	平成21年10月15日 (2009.10.15)		ルバーク, アウデンスタールト 1
(31) 優先権主張番号	08007073.3	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成20年4月8日 (2008.4.8)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合膜

(57) 【要約】

識別層および該識別層のための多孔質支持体層を含む複合膜であって、該識別層が少なくとも60重量%のオキシエチレン基を含み、該多孔質支持体層が2.07 kPaの供給圧力において $5 \sim 150 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 、kPaのCO<sub>2</sub>ガス流束を有することを特徴とする、前記複合膜。該膜は、廃ガス流の例えば温室効果ガスの除去による精製に、とりわけ有用である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

識別層および該識別層のための多孔質支持体層を含む複合膜であって、該識別層が少なくとも 60 重量%のオキシエチレン基を含み、該多孔質支持体層が 2.07 kPa の供給圧力において  $5 \sim 150 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ (STP) / m}^2 \cdot \text{s}$  の  $\text{CO}_2$  ガス流束を有することを特徴とする、前記複合膜。

## 【請求項 2】

多孔質支持体層が 2.07 kPa の供給圧力において  $7 \sim 100 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ (STP) / m}^2 \cdot \text{s}$  の  $\text{CO}_2$  ガス流束を有する、請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 3】

識別層が少なくとも 70 重量%のオキシエチレン基を含む、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載の膜。

## 【請求項 4】

識別層の厚さが  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の膜。

## 【請求項 5】

識別層が放射線硬化性組成物に由来する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の膜。

## 【請求項 6】

硬化性組成物が以下を含む、請求項 5 に記載の膜：

- (i) 合計で 0 ~ 80 部の単官能性化合物；
- (ii) 合計で 1 ~ 99 部の二官能性化合物；
- (iii) 合計で 0 ~ 50 部の多官能性化合物；
- (iv) 2 ~ 99 部の不活性液体；

ここにおいて、すべての部は重量に基づき、該組成物中の不揮発性成分の少なくとも 60 重量%はオキシエチレン基である。

## 【請求項 7】

硬化性組成物が以下を含む、請求項 5 に記載の膜：

- (i) 合計 0 ~ 20 部の単官能性化合物；
- (ii) 合計 1 ~ 20 部の二官能性化合物；
- (iii) 合計 0 ~ 5 部の多官能性化合物；
- (iv) 70 ~ 99 部の不活性液体；
- (v) 0.01 ~ 5 部の光開始剤；

ここにおいて、すべての部は重量に基づく。

## 【請求項 8】

$\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  選択率  $> 10$  を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の膜。

## 【請求項 9】

$\text{CO}_2 / \text{N}_2$  選択率  $> 40$  を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の膜。

## 【請求項 10】

硬化性組成物を、2.07 kPa の供給圧力で測定したときに  $5 \sim 150 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ (STP) / m}^2 \cdot \text{s}$  の  $\text{CO}_2$  ガス流束を有する多孔質支持体層に施用し、該組成物を硬化して、これにより多孔質支持体層上に識別層を形成することを含む複合膜の調製方法であって、該硬化性組成物が不揮発性および所望により揮発性成分を含み、該不揮発性成分の少なくとも 60 重量%がオキシエチレン基である、前記方法。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の膜を含むガス分離カートリッジ。

## 【請求項 12】

カートリッジが螺旋状の形にある、請求項 11 に記載のガス分離カートリッジ。

## 【請求項 13】

標的ガスを含有する供給ガスを標的ガスに富むガス流と標的ガスが減少したガス流とに分離するためのガス分離モジュールであって、該モジュールが、ハウジングと請求項 11 または 12 に従ったカートリッジとを含む、前記ガス分離モジュール。

10

20

30

40

50

## 【請求項 14】

標的ガスを含有する供給ガスを標的ガスに富むガス流と標的ガスが減少したガス流とに分離するための、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の膜または請求項 11 または 12 に記載のカートリッジの使用。

## 【請求項 15】

供給ガスが極性および非極性ガスを含む、請求項 14 に記載の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、複合膜ならびにそれらの調製方法およびガスを分離するための使用に関する 10

## 【背景技術】

## 【0002】

ある種のアクリルラテックスを多孔質支持体上にコーティングすることにより作成される限外濾過および精密濾過用の膜（例えば Supor 200 膜）は、Journal of Membrane Science、第 155 巻、第 1 号、1999 年 3 月 31 日、79～99 頁に発表されている“Porous latex composite membranes: fabrication and properties”という題名の Steve Jones et al による論文から知られている。これらの膜は、サクランボ果汁の濾過に用いられた。Jones et al により用いられたアクリルラテックスは、オキシエチレン基を含有していなかった。 20

## 【0003】

その後の Ramakrishnan et al の研究では、他の精密濾過および限外濾過用の複合膜が、ラテックスを Supor 200 のような多孔質支持体に施用することにより調製された（Journal of Membrane Science、第 231 巻、第 1～2 号、2004 年 3 月 1 日、57～70 頁参照）。

## 【0004】

特開平 08 - 024602 号には、親水性ポリマーおよび中空繊維支持体を含むガス分離複合膜が開示されている。しかしながら、該膜は、高い選択率との組み合わせにおいてとりわけ良好なガス流束を有さない。この公表物における結果は、支持体のガス流束が増大すると複合膜の CO<sub>2</sub> 流束が低減することを示唆している。 30

## 【0005】

米国特許公報 US 5556449 号には、ポリフッ化ビニリデン支持体上のポリエーテルポリアミドコポリマー層に基づく膜が開示されている。しかしながら、高いガス流束は報告されていない。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特開平 08 - 024602 号

【特許文献 2】米国特許公報 US 5556449 号 40

## 【非特許文献】

## 【0007】

【非特許文献 1】Journal of Membrane Science、第 155 巻、第 1 号、1999 年 3 月 31 日、79～99 頁

【非特許文献 2】Journal of Membrane Science、第 231 巻、第 1～2 号、2004 年 3 月 1 日、57～70 頁

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

ガスを迅速に分離することができ、異なるガス、特に CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> を選択的に区別する 50

膜が必要とされている。経済的な実現可能性に関しては、高いガス流束を示すガス分離膜が特に好ましい。N<sub>2</sub>からCO<sub>2</sub>を分離する膜の場合、少なくとも $0.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 、好ましくは少なくとも $0.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 、もっとも好ましくは少なくとも $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ のCO<sub>2</sub>流束が、少なくとも許容しうる選択率の値との組み合わせにおいて好ましい。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の観点に従って、識別層および該識別層のための多孔質支持体層を含む複合膜であって、該識別層が少なくとも60重量%のオキシエチレン基を含み、該多孔質支持体層が2.07kPaの供給圧力において $5 \sim 150 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ のCO<sub>2</sub>ガス流束を有することを特徴とする、前記複合膜を提供する。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

多孔質支持体層のCO<sub>2</sub>ガス流束は、複合膜を製造する前に、例えば以下の実施例により詳細に記載するように、純粋なCO<sub>2</sub>ガスが2.07kPaの供給圧力において単位面積あたりの支持体を通して流れる速度を、標準ガス流量計を用いて測定することにより、決定することができる。

【0011】

ここで、2.07kPaの供給圧力において $5 \sim 150 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ のCO<sub>2</sub>ガス流束への言及は、支持体層を定義するために用いており、膜の特許請求の範囲に含まれるようにするために、ガスを実際に支持体層に通して流していることをほのめかすものではない。したがって、特許請求の範囲は、使用中および使用していないときの両方の複合膜を対象とする。

20

【0012】

多孔質支持体層として、例えば、2.07kPaの供給圧力において $5 \sim 150 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ のCO<sub>2</sub>ガス流束を有する市販の多孔質材料を用いることができる。そのようなCO<sub>2</sub>ガス流束を持つ市販の材料の例としては、以下が挙げられる：ドイツのGMT Membrantechnik GmbHからのGMT-L-6およびGMT-NC-5限外濾過ポリアクリロニトリル膜；PallからのOMEGA限外濾過(300kD)ポリエーテルスルホン膜；SeproからのPAN200限外濾過ポリアクリロニトリル膜；Microdyn-NadirからのMP005精密濾過ポリエーテルスルホン膜；およびMicrodyn-NadirからのUV150T限外濾過PVDF膜。

30

【0013】

あるいは、微孔質材料の調製に関し当分野で一般に公知の技術を用いて、多孔質支持体層を調製してもよい。多孔質支持体層は、あらゆる適した材料から構築することができる。そのような材料の例としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、酢酸セルロース、ポリプロピレン、およびポリ(4-メチル1-ペンテン)が挙げられる。所望の場合、多孔質支持体層および識別層を連続的に形成

40

【0014】

多孔質支持体層の細孔は、 $0.0005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.0010 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の平均サイズを有することが好ましい。

多孔質支持体の細孔径分布はかなり狭くてもよいが、このことは十分な性能に必須ではない。米国特許公報US5702503号に記載されているような非対称構造物を用いることもできる。多孔質支持体は、意図する最終用途に十分な構造的強度を維持する限り、できるだけ薄くあるべきである。

【0015】

多孔質支持体層はシート状の形に限定されず、例えば、中空繊維のような管状の形を用

50

いることができる。

多孔質支持体層の構造は、これが  $2.07 \text{ kPa}$  の供給圧力において  $5 \sim 150 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$  の  $\text{CO}_2$  ガス流束を有する限り、とりわけ重要ではない。

【0016】

識別層は、所望の分離特性をもたらすサイズを有する細孔を持つ。ガスおよび/または蒸気を分離する場合、識別層は実質的に非孔質であることが好ましく、または、非常に小さな寸法、典型的には  $10 \text{ nm}$  未満、より好ましくは  $5 \text{ nm}$  未満、特に  $2 \text{ nm}$  未満の細孔を有する。好ましくは、硬化性組成物と接触する支持体層表面の細孔はあまり大きくないので、硬化性組成物から細孔中への著しい程度の浸透がある。

10

【0017】

識別層は、非常に低い液体浸透性を有することが好ましい。一態様において、複合膜は、 $20$  において  $6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$  未満、より好ましくは  $3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$  未満の純水浸透性を有する。

【0018】

識別層は、最終的な当該技術分野で実用的に使用するのに十分な厚さである一方、複合膜を横断する良好なガス流束率 (flux rate) を確保するためにできるだけ薄いことが好ましい。識別層の乾燥厚さは、典型的には  $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、さらに特に  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  である。これは、これがとりわけ良好な流束率をもたらすことができるためである。厚さは、支持体とは別個である識別層の部分に関連する。この厚さは、支持体層と識別層が別個の層としてはっきり現れている場合、走査型電子顕微鏡を用いて複合膜の横断面を検査することにより測定することができる。

20

【0019】

複合膜の全体的乾燥厚さは、典型的には  $20 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $30 \sim 300 \mu\text{m}$  である。

多孔質支持体層は、 $2.07 \text{ kPa}$  の供給圧力において、好ましくは  $5 \sim 100$ 、より好ましくは  $7 \sim 70 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$  の  $\text{CO}_2$  ガス流束を有する。

【0020】

識別層は、少なくとも  $70$  重量%のオキシエチレン基を含むことが好ましい。識別層中のオキシエチレン基の含量の好ましい上限は  $95$  重量%である。識別層は、あらゆる適した手段により多孔質支持体層に付着させることができ、例えば、接着剤を用いてそれら二つを一緒に結合させることができ、または、複合膜の調製中に識別層が支持体層上に形成したときに識別層を支持体に結合させることができる。別個に製造する場合、非常に薄い識別層を作成するのは難しい可能性がある。したがって、識別層は、多孔質支持体上に直接形成することが好ましい。

30

【0021】

本発明の第2の観点に従って、硬化性組成物を  $5 \sim 150 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$  の  $\text{CO}_2$  ガス流束 ( $2.07 \text{ kPa}$  の供給圧力で測定したとき) を有する多孔質支持体層に施用し、該組成物を硬化して、これにより多孔質支持体層上に識別層を形成することを含む複合膜の調製方法であって、該硬化性組成物が不揮発性および所望により揮発性成分を含み、該不揮発性成分の少なくとも  $60$  重量%がオキシエチレン基である、前記方法を提供する。

40

【0022】

好ましくは、多孔質支持体の細孔は、硬化性組成物を支持体に施用するとき不活性液体を含有している (より好ましくは不活性液体で満たされている)。不活性液体とは、硬化性組成物または支持体のどちらに対しても反応性を示さない液体を指す。このように、支持体の細孔中に不活性液体が存在すると、硬化性組成物が支持体の内側深くに浸透するのが妨げられ、より制御された薄い識別層が支持体の表面上に生じる。

50

## 【 0 0 2 3 】

支持体の細孔が不活性液体で満たされている場合であっても、細孔中への硬化性組成物の浸透が、例えば不活性液体中への硬化性組成物の拡散により、ある程度生じる可能性がある。

## 【 0 0 2 4 】

わずかな程度の浸透は、識別層が支持体に付着するのを促進し、識別層が、使用中、例えば、高圧での使用時またはバックフラッシュ中（使用時に識別層が高圧側にあるか低圧側にあるかに依存する）に、支持体から離れる可能性を低下させるので、有用である可能性がある。しかしながら、高度の浸透は、場合によっては得られる複合膜のガス流束に悪影響を及ぼす可能性がある。

10

## 【 0 0 2 5 】

硬化性組成物が支持体中に浸透する程度には、例えば、不活性液体の選択（例えば、硬化性組成物と混和しない不活性液体は、不活性混和性液体より浸透が少ない）、細孔が不活性液体で満たされている程度（例えば、細孔が完全には満たされていない場合、これはより高度の浸透に有利である）、硬化性組成物の粘度（粘度が高いほど浸透が少ない）、硬化性組成物の表面張力（表面張力が大きいほど浸透が少ない）、および硬化性組成物の支持体への施用と硬化との間の時間の長さ（時間が短いほど浸透は少なくなる）により、影響を及ぼすことができる。

## 【 0 0 2 6 】

複合膜の良好な性能のためには、識別層が支持体上に連続的で実質的に欠陥のない層を形成することが好ましい。

20

不活性液体は、多孔質支持体を溶解しないか硬化段階で重合しない、あらゆる液体であることができる。典型的には、不活性液体は、水か、有機溶媒か、または水と1種以上の有機溶媒を含む混合物を含む。

## 【 0 0 2 7 】

不活性液体は硬化性組成物と混和しないことが好ましい。これは、これにより、硬化前に組成物が支持体の細孔の内側深くに浸透する可能性が低下するためである。

不活性液体は、あらゆる手段、例えば、不活性液体での多孔質支持体層のソーキングにより、多孔質支持体層中に組み入れることができる。通常、硬化性組成物を多孔質支持体層に施用する前に、あらゆる過剰な不活性液体をそのまま排出させる。

30

## 【 0 0 2 8 】

多孔質支持体層の細孔は、不活性液体で完全に満たされているか、実質的に満たされている（例えば少なくとも80%が満たされており、より好ましくは少なくとも90%が満たされている）ことが好ましい。これにより、細孔が不活性液体で実質的に満たされなかった場合と比較して、より平滑な識別層を形成することができ、ガス流束は、硬化性組成物が多孔質支持体層の内側深くに浸透することによる影響をそれほど受けない。

## 【 0 0 2 9 】

所望の場合、識別層を粗くする気泡を回避するために、不活性液体を脱気してもよい。脱気は、不活性液体を多孔質支持体層に施用する前、施用中、または施用後に実施することができる。

40

## 【 0 0 3 0 】

硬化性組成物（および、さらに言えば不活性液体）は、任意の適した方法、例えば、カーテンコーティング、押し出しコーティング、スロットダイコーティング、エアナイフコーティング、ナイフオーバーロールコーティング、ブレードコーティング、スライドコーティング、ニップロールコーティング、フォワードロールコーティング、リバーズロールコーティング、浸漬コーティング、キスコーティング、ロッドバーコーティング、F o u l l a r dコーティングまたは噴霧コーティングにより、多孔質支持体層に施用することができる。所望の場合、1以上のさらなる硬化性組成物（1以上）層を、硬化性組成物を担っている多孔質層に、最初に多孔質層に施用した硬化性組成物の硬化を介在させるか介在させずに、施用することができる。多層のコーティングは、同時または連続して行うこと

50

ができる。多層の同時コーティングでは、それらが不活性液体および/または1以上の硬化性組成物のどちらであっても、カーテンコーティング、スライドコーティング、スロットダイコーティングおよび押し出しコーティングが好ましい。

【0031】

高速コーティング機で使用するのに十分な流動性を有する液体（例えば、不活性液体または硬化性組成物）をもたらすためには、粘度は、好ましくは35 で測定して4000 mPa s未満であり、より好ましくは35 で測定して1~1000 mPa sである。硬化性組成物（および用いる場合は不活性液体）の粘度は、35 で測定したときに1~500 mPa sであることが、もっとも好ましい。スライドビードコーティングのようなコーティング法では、コーティング材料が硬化性組成物であるか不活性液体であるかに関わらず、好ましい粘度は、35 で測定して1~100 mPa sである。

10

【0032】

適したコーティング技術を用いると、15 m/minを超えるコーティング速度、例えば、20 m/minを超えるかさらに高速、例えば、60 m/min、120 m/min、または最高400 m/minのコーティング速度に達することができる。スライドビードコーティングのようなコーティング法では、硬化性組成物および用いる場合は不活性液体の両方に関し、好ましい粘度は35 で測定して1~100 mPa sである。

【0033】

硬化性組成物を多孔質支持体の表面に施用する前に、この支持体を、例えば支持体の湿潤性および付着力を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理などに付してもよい。

20

【0034】

複合膜は固定された多孔質支持体層を用いてバッチ式で調製することができるが、本発明の利益を十分に得るためには、移動する多孔質支持体層を用いて連続式で複合膜を調製することが遙かに好ましい。多孔質支持体層は、連続的に巻き戻されるロールの形にあることができ、または、多孔質支持体層は、連続的に動かされるベルト上に載っていることができる。そのような技術を用いると、硬化性組成物（および所望の場合は不活性液体）を連続式で支持体に施用することができ、または、それを大規模なバッチ式で施用することができる。所望の場合、不活性液体は貯蔵中の複合膜中に残存していてもよい。

【0035】

したがって、好ましい方法では、硬化性組成物施用ステーションと、照射源と、複合膜収集ステーションと、多孔質支持体層を硬化性組成物施用ステーションから照射源および複合膜収集ステーションに移動させるための手段とを含む製造ユニットにより、硬化性組成物を多孔質支持体層に連続的に施用する。

30

【0036】

硬化性組成物施用ステーションは照射源に対し上流の位置に置くことができ、照射源は複合膜収集ステーションに対し上流の位置に置かれる。本明細書では、架橋性基を1個有する化合物をしばしば単官能性化合物とよび、架橋性基を2個有する化合物をしばしば二官能性化合物とよび、架橋性基を3個以上有する化合物をしばしば多官能性化合物とよぶ。

40

【0037】

硬化性組成物は、以下を含むことが好ましい：

- (i) 合計で0~80部の単官能性化合物；
- (ii) 合計で1~99部の二官能性化合物；
- (iii) 合計で0~50部の多官能性化合物；
- (iv) 2~99部の不活性液体；

ここにおいて、すべての部は重量に基づき、該組成物中の不揮発性成分の少なくとも60重量%はオキシエチレン基である。

【0038】

光開始剤および任意の界面活性剤の非溶媒部分は通常揮発性ではなく、したがって、識

50

別層の一部を形成する。

単官能性化合物、すなわち成分(i)は、架橋性基を1個しか有さないので架橋することができない。しかしながら、硬化性組成物中に存在する他の成分と反応することができる。単官能性化合物は得られる識別層に望ましい程度の柔軟性をもたらすことができるので、少なくともいくつかの単官能性化合物の存在は望ましいことが多い。二官能性および多官能性化合物のみを含有する硬化性組成物は時折いくぶん剛性を示す可能性があり、場合によっては、このことが、得られる複合膜を通るガス流束の速度に悪影響を及ぼす可能性がある。しかしながら、単官能性化合物が多すぎると、構造が非常に緩く選択性の低い識別層が生じる可能性がある。また、大量の単官能性化合物を用いると硬化の効率が低下する可能性があり、硬化を完了するのにかかる時間が増大し、硬化に不利な条件が必要になる可能性がある。これらの因子を念頭に置くと、成分(i)の部数は、好ましくは0~40、より好ましくは0~20重量部である。

10

#### 【0039】

二官能性化合物、すなわち成分(ii)は、硬化性組成物の通常は主要な、または場合によっては唯一の重合性成分である。一般に、二官能性成分は識別層に強度をもたらす。それは、特定のガスに対し親和性または不親和性(aversion)を有する化学基(例えばオキシエチレン基)の存在により、識別層がガスを区別するのを補助することもできる。成分(ii)の部数は、好ましくは1~60、より好ましくは2~40、特に2~20重量部である。

20

#### 【0040】

多官能性化合物(iii)も、識別層に強度をもたらすことができる。3個以上の架橋性基の存在はまた、得られる識別層中に三次元ポリマー網状構造が形成するのを促進する。しかしながら、多官能性化合物が多すぎると剛性構造が生じる可能性があり、識別層が柔軟でなくなる可能性がある。これらの因子を念頭に置くと、成分(iii)の部数は、好ましくは0~30、より好ましくは0~10である。

#### 【0041】

不活性液体(iv)が存在する場合、その働きは、硬化性組成物を多孔質支持体に施用するのに用いる特定の方法に適した粘度を硬化性組成物にもたらすことである。高速で施用する方法では、通常粘度の低い不活性液体が選ばれる。成分(iv)の部数は、好ましくは50~99、より好ましくは60~98、特に70~97、さらに特に75~95である。

30

#### 【0042】

典型的には、成分(iv)として用いられる不活性液体は、水および所望により1以上の有機溶媒、特に水混和性有機溶媒(1以上)を含む。成分(iv)に用いられる水と有機溶媒の重量比は、硬化性組成物中の成分のタイプおよび相対量にある程度依存し、好ましくは1:1~40:1、より好ましくは2:1~30:1、特に3:1~20:1である。

#### 【0043】

水混和性有機溶媒の例としては、以下を挙げることができる: C<sub>1-6</sub>-アルカノール、好ましくは、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、シクロペンタノールおよびシクロヘキサノール; 線状アミド、好ましくは、ジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミド; ケトンおよびケトン-アルコール、好ましくは、アセトン、メチルエーテルケトン、シクロヘキサノンおよびジアセトンアルコール; 水混和性エーテル、好ましくはテトラヒドロフランおよびジオキサン; ジオール、好ましくは2~12個の炭素原子を有するジオール、例えば、ペンタン-1,5-ジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコールおよびチオジグリコールならびにオリゴ-およびポリ-アルキレングリコール、好ましくは、ジ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およびポリプロピレングリコール; トリオール、好ましくは、グリセロールおよび1,2

40

50



、6-ヘキサントリオール；ジオールのモノ-C<sub>1-4</sub>-アルキルエーテル、好ましくは2~12個の炭素原子を有するジオールのモノ-C<sub>1-4</sub>-アルキルエーテル、特に、2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)-エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)-エトキシ]-エタノールおよびエチレングリコールモノア릴エーテル；環状アミド、好ましくは、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、カプロラクタムおよび1,3-ジメチルイミダゾリドン；環状エステル、好ましくはカプロラクトン；スルホキシド、好ましくは、ジメチルスルホキシドおよびスルホラン。液体媒体は、水と1以上、特に1~8種の水溶性有機溶媒を含むことが好ましい。

10

## 【0044】

成分(i v)は、他の成分、例えば、界面活性剤、粘度向上剤、表面張力調整剤、殺生剤または他の構成成分を含有することができる。

これは組成物中の他の成分の存在を無視するものではないが(成分(i)、(i i)、(i i i)および(i v)の相対的比率を確定するにすぎないため)、(i)+(i i)+(i i i)+(i v)の部数は合計100になることが好ましい。(i)+(i i)+(i i i)+(i v)の部数が合計100になる場合、(i i)の部数は1~98、好ましくは2~60、より好ましくは2~40、特に2~20重量部である。

## 【0045】

上記因子を考慮に入れると、硬化性組成物は以下を含むことが好ましい：

20

- (i) 合計0~20部の単官能性化合物；
- (i i) 合計1~20部(好ましくは2~20部)の二官能性化合物；
- (i i i) 合計0~5部の多官能性化合物；
- (i v) 70~99部の不活性液体；
- (v) 0.01~5部の光開始剤；

ここにおいて、すべての部は重量に基づく。

## 【0046】

(i)+(i i)+(i i i)+(i v)+(v)の部数が合計100になることが好ましい。

適した架橋性基の例としては、エチレン不飽和基、例えば、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、ビニルアミド基、ア릴エーテル基、ア릴エステル基、ア릴アミン基、ア릴アミド基、スチリル基、マレイン基、フマル基、グルタコン基、イタコン基、シトラコン基、メサコン基、チグリン基、アングリカ基、セネシオ基およびエポキシ基、オキセタン基が挙げられる。

30

## 【0047】

好ましい架橋性基は(メタ)アクリル(CH<sub>2</sub>=CR-C(O)-)基、特に(メタ)アクリレート(CH<sub>2</sub>=CR-C(O)O-)基[式中、RはHまたはCH<sub>3</sub>である]である。

## 【0048】

架橋性基中の好ましいエチレン不飽和基は、非置換ではない(すなわち、RがHではない)。置換エチレン不飽和基は、立体障害に起因して非置換エチレン不飽和基より反応性が低く、その結果、硬化がより緩慢になる。高速での生産方法では、迅速な硬化が望ましい。

40

## 【0049】

硬化性組成物中の架橋性基の大部分が置換エチレン不飽和基である場合、硬化で高エネルギー放射線源、例えば、電子ビーム照射またはプラズマ処理を用いることが好ましい。

硬化性組成物は、置換エチレン不飽和化合物より多くの割合の非置換エチレン不飽和化合物を含む(または、まさに置換エチレン不飽和化合物を含まない)ことが好ましい。これは、このことがガス流束の改善をもたらす可能性があるためである。

## 【0050】

50

好ましい架橋性基はアクリレート基である。これは、アクリレート基の重合速度が、特に重合をもたらすのにUV光を用いる場合、速いためである。アクリレート基を有する多くの化合物は、商業的供給源から容易に入手することもできる。

【0051】

識別層の網状構造は、架橋性化合物の識別点(identity)およびそれらの官能性、例えば、それらが1分子あたりに含有する架橋性基の数により、かなりの程度まで決定される。

得られる識別層が、単官能性化合物の包含に完全に(または部分的にさえ)依存することなく、望ましい程度の柔軟性を確実に有するようにするためのアプローチの一つは、成分(ii)(二官能性化合物(1以上))内に大きな二官能性化合物および/または官能性(すなわち架橋性)基が離れている二官能性化合物を包含させることである。したがって、例えば、成分(ii)中の硬化性化合物として、高分子量二官能性化合物、例えば、線状であってもよい大きな分子の反対側の末端に2個の架橋性基が位置している二官能性化合物を用いることができる。このようにして、単官能性化合物を包含させることを必要とすることなく識別層において所望の柔軟性が達成されるが、所望の場合は単官能性化合物がさらに包含されていてもよい。

10

【0052】

所望の程度の柔軟性を識別層にもたらすのに適した高分子量二官能性化合物は、典型的には少なくとも500Da、より好ましくは少なくとも1000Da、特に少なくとも1200Da、さらに特に少なくとも1500Daの分子量を有する。20、40、または実に60kDa以上もの大きな分子量を用いてもよい。高分子量二官能性化合物の分子量は、100kDa未満であることが好ましい。

20

【0053】

硬化性組成物は、2以上の反応性基を含むポリマー、例えば、(メタ)アクリル化ポリエステル、(メタ)アクリル化ポリアミド、(メタ)アクリル化ポリウレタン、(メタ)アクリル化ポリアクリレート、エポキシ化ポリエステル、エポキシ化ポリウレタン、エポキシ化ポリアクリレートなどを含むこともできる。そのようなポリマーは、10000kDa未満の分子量を有することが好ましい。

【0054】

極性ガスおよび蒸気(例えば、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>など)を分離するためには、硬化性組成物は、以下でより詳細に記載するように、高いオキシエチレン含量を有することが好ましい。

30

【0055】

高いオキシエチレン含量を達成するために、オキシエチレン基に富む、例えば、少なくとも10個のオキシエチレン基、より好ましくは少なくとも15個、特に少なくとも25個または実に35個のオキシエチレン基を含む、単官能性、二官能性および/または多官能性化合物(特に二官能性化合物)を、硬化性組成物中に用いることができる。

【0056】

硬化性組成物に用いられる硬化性化合物中のオキシエチレン基の最大数に具体的な制限はないが、複合膜が用いられる条件下でのポリオキシエチレン鎖の結晶化はできるだけ回避するべきである。これは、結晶化した形では、複合膜を通るガス流束率が大幅に低下しうるためである。

40

【0057】

高温での使用(例えば、煙道ガスまたは水蒸気の分離)では、室温以下で結晶化するマトリックスを有する識別層を、流束に悪影響を及ぼすことなく用いることができる。これは、膜の操作温度が、識別層中のポリオキシエチレン鎖の結晶化温度より高いためである。

【0058】

大量のオキシエチレン基を含有する硬化性化合物に由来する識別層における望ましくない結晶化の可能性は、オキシエチレン基を含まない1以上の硬化性化合物を硬化性組成物中に包含させることにより低下させることができる。

50

## 【 0 0 5 9 】

オキシエチレン基を含まない硬化性化合物が硬化性組成物中に存在すると、当然ながら識別層のオキシエチレン含量は低下し、該含量が少なすぎる場合、これは、極性および非極性ガスを分離する識別層の能力に悪影響を及ぼす可能性がある。目的が極性および非極性ガスを分離することではなければ問題ないが、極性/非極性ガス分離が目標である場合、膜の柔軟性に対する要求と、極性および非極性ガス間の高度の選択性に対する要求とを、うまく両立させる必要がある。

## 【 0 0 6 0 】

オキシエチレン基は、硬化性組成物中の不揮発性成分（通常は成分（i）、（ii）、（iii）および（v））の全重量の少なくとも70重量%を構成することが好ましいが、成分（iv）も、オキシエチレン基に富む化合物を含むことができる。好ましい上限は、不揮発性成分の全重量の96重量%である。

10

## 【 0 0 6 1 】

オキシエチレン基を含まない硬化性化合物が硬化性組成物中に存在することは、空気分離および炭化水素分離などの分野でとりわけ有用であることができ、例えば、ジビニルポリジメチルシロキサンのような架橋性シリコンポリマーは、硬化性組成物のための成分として有用であることを証明することができる。

## 【 0 0 6 2 】

架橋性化合物または単官能性化合物中に存在することができるオキシエチレン基は、中断されていない鎖または中断されている鎖を含んでもよい。オキシエチレン基の好ましい中断されていない鎖は、式  $-(CH_2CH_2O)_n-$  [式中、 $n$ は5~500である]のものである。オキシエチレン基の好ましい中断されている鎖は、式  $-(CH_2CH_2O)_n-q-R-(OCH_2CH_2)_q-$ のものであり、ここにおいて、 $q$ は1~ $n-1$ であり、 $n$ は5~500であり、 $R$ は  $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_x-$  [式中、 $x > 2$ （例えば $x$ は3~6である）である]、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ （ビスフェノールA）または  $-(C=O)-$  である。

20

## 【 0 0 6 3 】

硬化性組成物中のオキシエチレン基の重量%は、実施例に例示するように算出することができる。

30

適した単官能性化合物の例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

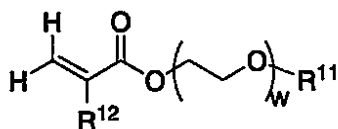
## 【 0 0 6 4 】

単官能性化合物の他の例は、以下の構造のものである [式中、 $w$ は1~100であり、 $R^{11}$ は、Hか、 $C_1-C_{10}$ のアルキル基か、芳香族基か、アルコキシ基か、エステル基であり、 $R^{12}$ はHまたはメチル基である]。

40

## 【 0 0 6 5 】

## 【 化 1 】



## 【 0 0 6 6 】

適した二官能性化合物の例としては、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、ポリ(エチレングリコール)ジアリルエー

50

テル、ビスフェノール A エトキシレートジアクリレート、ネオペンチルグリコールエトキシレートジアクリレート、プロパンジオールエトキシレートジアクリレート、ブタンジオールエトキシレートジアクリレート、ヘキサジオールエトキシレートジアクリレート、ポリ(エチレングリコール-コ-プロピレングリコール)ジアクリレート、ポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート、および、ポリエチレングリコールと他の構成単位、例えば、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、ポリスルホンとのコポリマーのジアクリレート、ならびにこれらの組合わせが挙げられる。

【0067】

適した多官能性化合物の例としては、グリセロールエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、ペンタエリトリールエトキシレートテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンエトキシレートテトラアクリレート、ジペンタエリトリールエトキシレートヘキサアクリレート、およびこれらの組合わせが挙げられる。

10

【0068】

組成物は、任意の適した手段により硬化することができる。好ましくは、組成物は放射線硬化性組成物であり、硬化は照射によりもたらされる。この態様において、照射は、組成物を重合させるのに必要な放射線の波長および強度を提供するあらゆる照射源によることができる。例えば、電子ビーム、紫外線、可視光線および赤外線を用いて組成物を硬化することができ、適した放射線を組成物に適合するように選択する。UV硬化では、水銀アーク灯がとりわけ効果的であるが、発光ダイオードを用いることもできる。

20

【0069】

組成物の硬化は、組成物を多孔質支持体層に施用して好ましくは7秒以内、より好ましくは5秒以内、もっとも好ましくは3秒以内に開始する。

好ましくは、組成物は放射線硬化性組成物であり、組成物に30秒未満、より好ましくは10秒未満、例えば5秒未満にわたり照射することにより硬化を達成する。これにより、放射線で硬化した識別層が生じる。

【0070】

硬化および重合という用語は、本文書の全体にわたり互換的に使用する。

赤外線による硬化は熱硬化としても知られる。したがって、硬化で赤外線を用い、組成物は、好ましくは、エチレン不飽和基を有するモノマーと1以上の熱反応性ラジカル開始剤とを含み、後者は、典型的には硬化性組成物中の硬化性成分100部あたり0.01~5部の量で存在し、ここにおいて、すべての部は重量に基づく。

30

【0071】

熱反応性ラジカル開始剤の例としては、有機過酸化物、例えば、過酸化エチルおよび/または過酸化ベンジル；メチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド、ベンゾインなどのアシロイン；ある種のアゾ化合物、例えば、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$  -アゾビスイソプロピロニトリルおよび/または  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$  -アゾビス(4-シアノ吉草酸)；過硫酸塩；過酢酸エステル、例えば、過酢酸メチルおよび/または過酢酸tert-ブチル；過シュウ酸エステル(peroxalate)、例えば、過シュウ酸ジメチルおよび/または過シュウ酸ジ(tert-ブチル)；ジメチルチウラムジスルフィドなどのジスルフィド、およびメチルエチルケトンペルオキシドなどのケトンペルオキシドが挙げられる。約30~約150の範囲の温度が赤外線硬化で一般に採用される。約40~約110の範囲の温度が、より多く用いられる。

40

【0072】

硬化では紫外線を用いることが好ましい。適した波長は、組成物中に包含される任意の光開始剤の吸収波長と波長が適合するという条件で、例えばUV-A(400~>320nm)、UV-B(320~>280nm)、UV-C(280~200nm)である。

【0073】

適した紫外線源は、水銀アーク灯、炭素アーク灯、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀

50

灯、旋回流プラズマアーク灯、金属ハロゲン化物灯、キセノン灯、タングステン灯、ハロゲン灯、レーザーおよび紫外線発光ダイオードである。中圧または高圧水銀蒸気タイプの紫外線発光ランプがとりわけ好ましい。これに加えて、ランプの発光スペクトルを改変するために、金属ハロゲン化物などの添加剤が存在していてもよい。大抵の場合、200～450 nmに発光極大を有するランプがとりわけ適している。

【0074】

照射源のエネルギー出力は、好ましくは20～1000 W/cm、好ましくは40～500 W/cmであるが、所望の暴露線量を実現することができるならばこれより高いまたは低いことができる。暴露強度は、識別層の最終構造に影響を及ぼす硬化の程度を制御するために用いることができるパラメータの一つである。暴露線量は、High Energy UV Radiometer (EIT-Instrument MarketsからのUV Power Puck<sup>TM</sup>)により、該装置で示されたUV-B範囲で測定して、好ましくは少なくとも40 mJ/cm<sup>2</sup>、より好ましくは40～600 mJ/cm<sup>2</sup>、もっとも好ましくは70～220 mJ/cm<sup>2</sup>である。暴露時間は自由に選ぶことができるが、短いことが好ましく、典型的には2秒未満である。

10

【0075】

速いコーティング速度において所望の線量に到達させるためには、硬化性組成物が1より多くのランプに暴露されるように、1より多くのUVランプが必要である可能性がある。2以上のランプを施用する場合、すべてのランプが同等の線量をもたらすことができ、または各ランプが個々の設定を有することができる。例えば、第1のランプは、第2もしくは後続するランプより高い線量をもたらすことができ、または第1のランプの暴露強度はより低くてもよい。

20

【0076】

光開始剤は硬化性組成物中に包含されていることができ、通常、硬化で紫外線または可視光線を用いる場合は必須である。適した光開始剤は当分野で公知のもの、例えば、ラジカルタイプ、カチオンタイプまたはアニオンタイプの光開始剤である。

【0077】

ラジカルタイプIの光開始剤の例は、国際公開WO2007/018425号、14頁23行～15頁26行に記載されているとおりであり、これを本明細書中で参考として援用する。

30

【0078】

ラジカルタイプIIの光開始剤の例は、国際公開WO2007/018425号、15頁27行～16頁27行に記載されているとおりであり、これを本明細書中で参考として援用する。

【0079】

アクリレート、ジアクリレート、およびポリアクリレートには、タイプIの光開始剤が好ましい。特に、アルファ-ヒドロキシアルキルフェノン、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-tert-ブチル-)フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-[4'-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンおよびオリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-{4-(1-メチルビニル)フェニル}プロパノン]、ならびに、アルファ-アミノアルキルフェノン、アルファ-スルホニルアルキルフェノン、ならびに、アシルホスフィンオキシド、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシドおよびビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドが好ましい。

40

【0080】

光開始剤と成分(i)+(ii)+(iii)との比率は、重量に基づき、好ましくは0.0001～0.2対1、より好ましくは0.001～0.1対1である。

50

用いる光開始剤の量を最小限に抑えることが好ましい、言い換えれば、硬化段階（1以上）の後にすべての光開始剤が反応してしまっていることが好ましい。単一タイプの光開始剤を用いることができるが、いくつかの異なるタイプの組合わせを用いることもできる。いずれかの化合物がエポキシ、オキセタンまたは他の開環性複素環式基またはビニルエーテル基を有する場合、カチオン性光開始剤が非常に適している。好ましいカチオン性光開始剤は、ヘキサフルオロアルシネートイオン、六フッ化アンチモン（V）-イオン、六フッ化リン-イオンおよびテトラフルオロホウ酸塩イオンのような非求核性アニオンの有機塩である。市販されている例としては、UVI-6974、UVI-6970、UVI-6990（Union Carbide Corp.により製造されている）、CD-1010、CD-1011、CD-1012（Sartomer Corp.により製造されている）、Adekaoptomer SP-150、SP-151、SP-170、SP-171（Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.により製造されている）、Irgacure<sup>TM</sup> 250およびIrgacure<sup>TM</sup> 261（Ciba Specialty Chemicals Corp.）、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064（Nippon Soda Co., Ltd.）、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103およびBBI-103（Midori Chemical Co., Ltd.）が挙げられる。上記カチオン性光開始剤は、個別または2種以上の組合わせのいずれかで用いることができる。もっとも好ましいカチオン性光開始剤はトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、例えばUVI-6974（Union Carbideから）である。

#### 【0081】

硬化に紫外線を用いる場合、UV光源は、いくつかの波長において発光を有するものを選択することができる。UV光源と光開始剤（1以上）の組合わせは、十分な放射線が識別層（1以上）の内側深くまで透過して光開始剤を活性化するように最適化することができる。典型例は、Fusion UV Systemsにより供給されている出力600ワット/インチ（240W/cm）を有するH-電球であり、これは、約220nm、255nm、300nm、310nm、365nm、405nm、435nm、550nmおよび580nmに発光極大を有する。あるいは、異なる発光スペクトルを有するV-電球およびD-電球である。UV光源および光開始剤は、与えられるUV光の波長が光開始剤（1以上）の吸収に対応するように選択することが好ましい。光源と光開始剤の選択により最適な組合わせをもたらすことができる。多数のタイプの光開始剤を施用すると、より厚い層を同じ強度の照射で効率的に硬化することが可能になる。

#### 【0082】

光開始剤が硬化性組成物に包含されていない場合、組成物は、電子ビーム暴露により、例えば50~300keVの暴露を用いて、有利に硬化することができる。硬化は、プラズマまたはコロナ暴露により達成することもできる。

#### 【0083】

硬化速度は、アミン相乗剤を組成物に包含させることにより上昇させることができる。アミン相乗剤は、反応性を向上させ、酸素阻害を妨害することが知られている。適したアミン相乗剤は、例えば、遊離アルキルアミン、例えば、トリエチルアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン；芳香族アミン、例えば、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、ならびに、ポリアリルアミンおよびその誘導体のようなポリマーアミンである。エチレン不飽和アミン（例えば（メタ）アクリル化アミン）のような硬化性アミン相乗剤が好ましい。これは、これらが、硬化により識別層中に組み入れられる能力を有するので、使用により生じる臭気がより少ないためである。アミン相乗剤の量は、組成物中の重合性化合物の重量に基づき、好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは0.3~3重量%である。

#### 【0084】

所望の場合、湿潤剤として、または表面張力を調整するために、界面活性剤または界面

活性剤の組合わせを組成物中に包含させてもよい。放射線硬化性界面活性剤などの市販の界面活性剤を利用することができる。該組成物での使用に適した界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、およびそれらの組合わせが挙げられる。

**【0085】**

好ましい界面活性剤は、国際公開WO2007/018425号、20頁15行～22頁6行に記載されているとおりであり、これを本明細書中で参考として援用する。フッ素系界面活性剤、特にZonyl（登録商標）FSN（E. I. Du Pontにより生産されている）が、とりわけ好ましい。

**【0086】**

ガス透過度は、識別層の膨潤性による影響および可塑化による影響を受ける。可塑化により、化合物は膜に浸透して可塑剤として働く。湿潤環境では、水（蒸気）が膨潤を引き起こす可能性があるが、ガス流中の不純物、例えば炭化水素化合物、アルコールなども、一因となりうる。過度の膨潤/可塑化は非極性ガスに対する極性ガスの選択性を低下させる可能性があり、膜に損傷を与える可能性がある。膨潤度は、架橋性化合物のタイプおよび比率、架橋の程度（暴露線量、光開始剤のタイプおよび量）、および他の構成成分（例えば、連鎖移動剤、相乗剤）により、制御することができる。一態様では、少なくとも2つの組成物を多孔質支持体層上にコーティングする（同時または連続して）。したがって、コーティングを、1回より多く、各コーティング段階の間に硬化を実施するか実施しないかのいずれかで、実施することができる。結果として、少なくとも1つの最上層と、最上層より多孔質支持体に近い少なくとも1つの最下層とを含む、複合膜が形成する。この態様では、最上層と最下層が、あらゆる介在層と一緒にあって識別層を構成し、多孔質支持体が複合膜に強度をもたらす。

**【0087】**

該組成物は、1個以上の官能性チオール基を有する重合性化合物を所望により含有していてもよい。これらの化合物は、酸素阻害に対する感受性がより低いことが知られ、また使用すると比較的均一なポリマー鎖長および架橋密度がもたらされる連鎖移動剤として、働くことができる。チオール化合物の例としては、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸アルキル、メルカプト-プロピルスルホネート、エチルジチオカルボナト-S-スルホプロピルエステル、ジメルカプトプロパンスルホネート、メルカプトベンゾイミダゾールスルホネートが挙げられる。好ましいチオール化合物は、メルカプトエタノール、メルカプトエチルエーテル、メルカプトベンゾイミダゾール、エチルジチオアセテート、ブタンチオール、およびエチレンジオキシジエタンチオールである。最適な量は、組成物に用いられている構成成分、連鎖移動剤のタイプ（反応性）および照射線量に大きく依存する。したがって、最適な濃度は、個別方式で日常的に決定する。連鎖移動剤のレベルが高いと、付着性の問題が生じることが見いだされた。多層識別層を作成する場合、連鎖移動剤は、表面構造への影響がもっとも大きいと予想される最上層に存在することが好ましい。レベルが非常に高い場合、架橋反応が過度に妨害されて、完全に重合しておらず、まだ湿っている識別層が生じる可能性がある。連鎖移動剤は、0.001～1.0 mmol / 重合性成分 1 g の量で存在することが好ましい。ほとんどの化合物で、好ましい範囲は0.005～0.1 mmol / 重合性成分 1 g である。識別層が1より多くの層からなる場合、上記範囲は、連鎖移動剤を含む層または複数層に当てはまる。

**【0088】**

組成物に包含されていてもよい他の添加剤は、達成すべき目的に応じて、可塑剤、例えば、（ポリ）アルキレングリコール、グリセロールエーテル、およびT<sub>g</sub>-値が低いポリマー格子など、ならびに、1以上の従来の添加剤、例えば、酸、pH調整剤、防腐剤、粘度向上剤、安定剤、分散剤、抑制剤、消泡剤、有機/無機塩、アニオン性、カチオン性、非イオン性および/または両性界面活性剤などである。

**【0089】**

粘度向上剤の例としては、以下が挙げられる：遊離酸または塩の形にあるポリ（メタ）アクリル酸；ポリアルキレンオキシド、例えば、ポリ（エチレンオキシド）およびポリ（プロピレンオキシド）；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ポリアルキル（メタ）アクリレート；ポリスチレン；ポリオレフィン；ポリエステル；ポリエーテル；ポリアミド、および前述のもののコポリマー。粘度増強剤の好ましい分子量（MW）は、10kD～20000kD、好ましくは100kD～10000kD、例えば、約1000kDまたは約8000kDである。粘度増強剤の好ましい濃度は、組成物中の他の成分の全重量に対し、0.01重量％～10重量％、より好ましくは0.02重量％～5重量％、特に0.03重量％～2重量％である。

【0090】

他の態様において、硬化性組成物は粘度向上剤を含まない（例えば、バインダーおよび高分子量架橋性化合物を含まない）。この態様では、不活性液体と硬化性組成物の両方の粘度は低く、さまざまな液体を支持体に施用したときに確実に乱流が生じないかほとんど生じないように段階を行うように、プロセスを実施することが好ましい。

【0091】

上記添加剤（光開始剤、アミン相乗剤、界面活性剤、連鎖移動剤、可塑剤、従来の添加剤）は、当業者に公知のものから選択することができ、識別層中のオキシエチレン基の含量が少なくとも60重量％である限り、組成物およびその望ましい性質に基づき好ましくは0～20重量％の範囲で組成物中に包含されることができる。上記成分のいずれかを、単独または互いに組み合わせて用いることができる。それらは、水中で可溶化した後に加えるか、分散させるか、ポリマー分散させるか、乳化させることができ、または、油滴に転化することができる。

【0092】

本発明の方法は、所望の場合、さらなる段階、例えば、複合膜の洗浄および/または乾燥、ならびに多孔質層からの不活性溶媒の例えば蒸発による除去を、含有することができる。

【0093】

硬化に高い強度のUV光を用いる場合、かなりの量の熱が生じる可能性がある。したがって、過熱を防ぐために、冷却用空気をランプおよび/または多孔質支持体/複合膜に施用することができる。それでもなお、著しい線量のIR光がUVビームと一緒に照射される。一態様では、硬化を、IR反射性石英プレートに通してフィルタリングしたUV光を用いる照射により実施する。

【0094】

本発明の他の観点では、標的ガスを含有する供給ガスを標的ガスに富むガス流と標的ガスが減少したガス流とに分離するためのガス分離モジュールを提供する。該モジュールは、ハウジングと、本発明に従った複合膜を含む1以上のカートリッジとを含む。

【0095】

本発明のさらに他の観点では、本発明に従った複合膜を含むガス分離カートリッジを提供する。

複合膜（ガス分離要素とよぶこともできる）は、好ましくは管状の形にあり、または、より好ましくはシート状の形にある。管状の形の膜は、場合によっては中空繊維タイプであると言われる。シート状の形にある膜は、例えば、螺旋状に巻かれた(spiral-wound)カートリッジ、プレート・アンド・フレーム(plate-and-frame)カートリッジ、およびエンベロープ(envelope)カートリッジでの使用に適している。

【0096】

好ましいガス分離モジュールは、螺旋状に巻かれたカートリッジの形にある本発明に従った複合膜螺旋状に巻かれた膜を含む。そのような螺旋状に巻かれたカートリッジは、さらにスパーサーおよび外側不透過性支持体層を含むことが好ましく、該スパーサーは、複合膜の各側面および膜と不透過性支持体層の間に位置決めされ、これにより、膜の一方の側面上に供給流路、膜のもう一方の側面上に透過流路が定義される。ここにおいて、膜、

10

20

30

40

50



スペーサーおよび外側不透過性層は、コアの周囲に螺旋状に巻き付いている。

【0097】

スペーサーは、典型的には、必ずしもではないが、ガス流路における乱流を促進するのに有用なプラスチック製のメッシュまたはネットから作成される。螺旋状に巻かれたカートリッジの製造では、スペーサーの選択に注意する。過度に密なメッシュは、供給または透過流路に沿って圧力低下を引き起こす可能性があり、これは、カートリッジが使用中の場合は分離性能に悪影響を及ぼす。同様に、密なスペーサーは、複合膜の表面に隣接して濃度分極を生じさせる、流れのない境界層の形成を促進する可能性がある。同様の問題点は、プレート・アンド・フレーム・カートリッジの製造にも影響を及ぼす。

【0098】

メッシュスペーサーが組み込まれている螺旋状に巻かれたカートリッジにおいて、スペーサーは、複合膜を支持し供給および透過流路を開いたままにするのに十分な強度を有し、流路に沿った圧力低下および濃度分極の問題を制限するのに十分開いていることが好ましい。

【0099】

螺旋状に巻かれたカートリッジの製造に関するさらなる詳細は、米国特許公報US 3 4 1 7 8 7 0号、US 4 7 4 6 4 3 0号およびUS 5 0 9 6 5 8 4号に見いだすことができる。

【0100】

透過側面上で掃引ガスを用いてガス分離を実施するのにカートリッジを用いる場合、該カートリッジはまた、掃引ガスをカートリッジ内に通すことができる複合膜の透過側面への入口を包含することが好ましい。

【0101】

中空繊維カートリッジは通常スペーサーを必要としない。これは、複合膜が、注封化合物により間隔の開いた関係で保持されうるためである。

ここで中空繊維タイプのガス分離カートリッジに関し、ガス分離カートリッジは、以下を含むことが好ましい：

(a) 複合膜の壁および1以上のガス出口を含む管状ガス分離要素；

(b) ガス分離要素を収容するハウジング、該ハウジングは外壁および1以上のガス出口を含む；

(c) 要素の壁とハウジングの外壁の間のポイド；

(d) 供給ガスを管状ガス分離要素またはポイドのいずれかに導入するための1以上の入口；

ここにおいて：

(i) 複合膜は本発明の第1の観点で定義したとおりであり；そして

(ii) カートリッジは、標的ガスが管状ガス分離要素の内側とポイドの間を移動する実質的に唯一の経路が、複合膜の壁を通り抜けることであるように、構築する。

この好ましい中空繊維タイプのガス分離カートリッジでは、標的ガスを含有する供給ガスを、管状ガス分離要素またはハウジングポイドのいずれかの中に導入することができる。

【0102】

したがって、第1の態様では、標的ガスを含有する供給ガスを、1以上の入口に通して管状ガス分離要素の近端に導入する。その後、供給ガスはチューブ内を縦方向に通過し、標的ガスは供給ガス中の他のガスより容易に選択的複合膜を通して透過する。その後、標的ガスが減少したガス流を、管状ガス分離要素の遠端にある出口に通してカートリッジから出すことができる。その後、標的ガスに富むガス流を、ハウジングの遠端にある出口に通してカートリッジから出すことができる。

【0103】

第2の態様では、標的ガスを含有する供給ガスを、1以上の入口に通してハウジングの近端に導入する。その後、供給ガスはハウジング内を縦方向に通過し、標的ガスは供給ガス中の他のガスより容易に選択的複合膜を通して透過する。その後、標的ガスが減少した

10

20

30

40

50

ガス流を、ハウジングの遠端にある出口に通してカートリッジから出すことができる。その後、標的ガスに富むガス流を、管状ガス分離要素の遠端にある出口に通してカートリッジから出すことができる。

【0104】

管状ガス分離要素の内側とボイドの間を移動する（流れの方向に関わらず）標的ガスの好ましくは少なくとも95%、より好ましくはすべてが、複合膜の壁を通して上記のようになる。

【0105】

したがって、好ましいカートリッジの形状としては、プレート・アンド・フレームタイプ、螺旋状に巻かれたタイプ、中空繊維タイプ、管状タイプおよびエンベロープタイプが挙げられる。カートリッジの形状に関するさらなる情報は、S. P. NunesおよびK. - V. Peinemannにより編集された“Membrane Technology in the Chemical Industry”の76~78頁および101~103頁、ならびにR. Bakerにより編集された“Membrane Technology and Applications”（第2版）の139~155頁に見出すことができる。

10

【0106】

本明細書では、ガス、特に極性および非極性ガスを分離するための本発明の複合膜の有用性を強調しているが、他の目的、例えば、スチール生産における鉄鉱石の直接還元用の還元ガスの提供、有機溶媒の脱水（例えばエタノール脱水）、パーペレーション、および蒸気分離にも該複合膜を用いることができることは、理解されるであろう。

20

【0107】

本発明の複合膜は、他の膜または所望の場合は他のガス分離技術、例えば、溶媒吸収（例えば、Salexol、Rectisol、Sulfinol、Benfield）、アミン吸収（例えば、DEA、MDEA）、物理的吸着、例えば、圧力スイング吸着、極低温技術などと併せて、用いることができる。該複合膜は、標的ガスを含有する供給ガスを、標的ガスに富むガス流と標的ガスが減少したガス流に分離するのにとりわけ適している。例えば、極性および非極性ガスを含む供給ガスを、極性ガスに富むガス流と極性ガスが減少したガス流に分離することができる。多くの場合、膜は、非極性ガス、例えば、アルカン、 $H_2$ 、 $N_2$ および水蒸気に比べ、極性ガス、例えば、 $CO_2$ 、 $H_2S$ 、 $NH_3$ 、 $SO_x$ および窒素酸化物、特に $NO_x$ に対し、高い透過性を有する。

30

【0108】

標的ガスは、例えば、複合膜の利用者にとって価値があり、利用者が収集したいと考えるガスであることができる。あるいは、標的ガスは、望ましくないガス、例えば、環境を保護するために利用者がガス流から分離したいと考える汚染物質または‘温室効果ガス’であることができる。複合膜は、極性ガス（ $CO_2$ 、 $H_2S$ ）を除去することによる天然ガス（主にメタンを含む混合物）の精製；合成ガスの精製；および、水素および煙道ガスからの $CO_2$ の除去に、とりわけ有用である。煙道ガスは、典型的には、暖炉、オープン、炉、ボイラー、燃焼機関および発電所から生じる。煙道ガスの組成は何を燃やしているかに依存するが、通常、それらは、空気に由来する窒素を主として（典型的には3分の2より多い）含有するほか、燃焼に由来する二酸化炭素（ $CO_2$ ）、ならびに水蒸気および酸素を含有する。煙道ガスは、少ない百分率の汚染物質、例えば、粒状物質、一酸化炭素、窒素酸化物および硫酸化物も含有する。最近になって、 $CO_2$ の分離および捕獲は、環境問題（地球温暖化）に関連して関心を集めている。

40

【0109】

本発明の複合膜は、以下のものの分離にとりわけ有用である： $CO_2$ および $N_2$ を含む供給ガスの、供給ガスより $CO_2$ に富むガス流と供給ガスより $CO_2$ が少ないガス流への分離； $CO_2$ および $CH_4$ を含む供給ガスの、供給ガスより $CO_2$ に富むガス流と供給ガスより $CO_2$ が少ないガス流への分離； $CO_2$ および $H_2$ を含む供給ガスの、供給ガスより $CO_2$ に富むガス流と供給ガスより $CO_2$ が少ないガス流への分離、 $H_2S$ および $CH$

50

4 を含む供給ガスの、供給ガスより H<sub>2</sub>S に富むガス流と供給ガスより H<sub>2</sub>S が少ないガス流への分離；ならびに、H<sub>2</sub>S および H<sub>2</sub> を含む供給ガスの、供給ガスより H<sub>2</sub>S に富むガス流と供給ガスより H<sub>2</sub>S が少ないガス流への分離。

【0110】

複合膜は、CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> 選択率 ( CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> ) > 10 を有することが好ましい。選択率は、膜を、体積で 50 : 50 の CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の混合物に 2000 kPa の供給圧力で暴露することを含む方法により、決定することが好ましい。

【0111】

複合膜は、CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 選択率 ( CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> ) が > 35 であり、さらに特に 40 を超えることが好ましい。選択率は、膜を、2000 kPa の供給圧力で CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> に別個に暴露することを含む方法により、決定することが好ましい。

10

【0112】

ここで、本発明を以下の限定的ではない実施例により例示する。実施例において、部および百分率はすべて、特記しない限り重量に基づく ( “ Comp ” は比較例を意味する)。

【実施例】

【0113】

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 2

以下の実施例を、以下に記載するように硬化性組成物を多孔質支持体層に施用することにより調製する。

20

( a ) 多孔質支持体層

これらの実施例に用いた多孔質支持体層を以下のように略す：

【0114】

【表 1】

略語	説明
GMT-L-6 および GMT-NC-5	ドイツの GMT Membrantechnik GmbH からの限外濾過ポリアクリロニトリル膜
Versapor	Pall からの精密濾過アクリルコポリマー膜
Supor200	Pall からの精密濾過ポリエーテルスルホン膜
PAN200	Sepron からの限外濾過ポリアクリロニトリル膜
GR70PP	Alfa Laval からの限外濾過ポリスルホン膜

30

【0115】

( b ) 硬化性組成物

硬化性組成物について言及する場合、以下の略語を用いる ( EO はオキシエチレンの略語である )：

【0116】

【表 2】

略語	説明	MWT (合計)	EO MWT	%EO
PEG600DA	Aldrich からのポリ (エチレングリコール) ジアクリレート	700	574	82.0
CD9038	Sartomerからのエトキシ化(30)ビスフェノールAジアクリレート	1660	1320	79.5%
CD553	Sartomer からのメトキシポリ(エチレングリコール) (550)モノアクリレート	636	528	83.0%
AQTWB	Aquacalk™ TWB - Sumitomoからの架橋ポリ(オキシアルキレン)			95%*
Additol™ HDMAP	Cytec Surface Specialtiesからの光開始剤			0%
Zonyl™ FSN-100	DuPontからの水溶性エトキシ化非イオン性フッ素系界面活性剤			約60%*

\* 推定値

【 0 1 1 7 】

実施例に用いる硬化性組成物は、以下の表 1 に記載するとおりである：

【 0 1 1 8 】

10

20

【表 3】

表1

成分	% EO	硬化性組成物 A	硬化性組成物 B	硬化性組成物 C	硬化性組成物 D
PEG600DA	82.0	8.5	0	0	0
CD9038	79.5	0	10	8	2
CD553	83.0	0	0	0	6
Aquacalk TWB	95	1.5	0	2	2
Additol HDMAP	0	0.1	0.5	0.5	1
イソプロパ ノール	該当 無し	4.5	6	6	6
Zonyl™ FSN-100	60	0.3	0.3	0.3	0.3
水	該当 無し	85.9	83.2	83.2	82.7
35°Cにおける 粘度(mPa. s)		19.1	1.67	20.2	36.5
オキシエチ レンの全体 的重量%		82.5%	75.3%	78.1%	76.5%

量はすべて重量%で表している。

## 【0119】

硬化性組成物 A 中のオキシエチレンの重量%EO含量は  $\{ (8.5 \times [0.82]) + (1.5 \times 0.95) + (0.1 \times 0) + (0.3 \times 0.6) \} / 10.4 \times 100\% = 82.5\%$  であった。

## 【0120】

硬化性組成物 B において、オキシエチレンの重量%は  $\{ (10 \times 0.795) + (0.5 \times 0) + (0.3 \times 0.6) \} / 10.8 \times 100\% = 75.3\%$  であった。

硬化性組成物 C において、オキシエチレンの重量%は  $\{ (8 \times 0.795) + (2 \times 0.95) + (0.5 \times 0) + (0.3 \times 0.6) \} / 10.8 \times 100\% = 78.1\%$  であった。

## 【0121】

硬化性組成物 D において、オキシエチレンの重量%は  $\{ (2 \times 0.795) + (6 \times 0.83) + (2 \times 0.95) + (1 \times 0) + (0.3 \times 0.6) \} / 11.3 \times 100\% = 76.5\%$  であった。

## 実施例 1

ある長さの多孔質支持体層 (GM-L-6) を添え継ぎしてガイドとしての積層紙のロールにし、これをウェブとして複合膜製造ユニットに通して供給した。該ウェブを 30 m/min の速度で移動させた。40 の硬化性組成物 A を、スライドビードコーティング機を含む組成物施用ステーションにより、そのスロットの 1 つだけを用いて、移動している多孔質支持体層に連続的に施用した。コーティングした支持体を照射源 (100% 強度

で作動する D - 電球を取り付けた Fusion UV Systems からの Light Hammer LH6) の下に通した後、40 および相対湿度 8% の乾燥帯域に通した。その後、乾燥した複合膜を収集ステーションに移動させた。

【0122】

得られた複合膜の横断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により検査し、識別層が 1.5  $\mu\text{m}$  の厚さを有することを見いだした。

実施例 2

スライドビードコーティング機の 2 つのスロットを用いた点を除き、実施例 1 の方法を繰り返した：一方のスロットでは、多孔質支持体に厚さ 100  $\mu\text{m}$  の不活性液体 (水) の下側層を施用して、これにより細孔を不活性液体で満たし、もう一方のスロットでは、湿潤した多孔質支持体に厚さ 15  $\mu\text{m}$  の硬化性組成物 C の層を施用した。得られた識別層は、0.925  $\mu\text{m}$  の厚さを有していることが見いだされた。

実施例 3 ~ 6 および比較例 1 および 2

表 2 の 2 列目に記載した多孔質支持体層を用い、硬化性組成物 C の層の湿潤厚さが 3 列目に示したとおりである点を除き、実施例 2 を繰り返した。得られた識別層の乾燥厚さを 4 列目に示す：

【0123】

【表 4】

表 2

実施例	多孔質支持体層	硬化性組成物 ( $\mu\text{m}$ での厚さ)	識別層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )
3	GMT-L-6	C (6)	0.20
4	GMT-L-6	C (4)	0.25
5	GMT-NC-5	C (15)	0.8
6	PAN200	C (15)	0.8
Comp. 1	Versapor	C (15)	形成しなかった
Comp. 2	GR70PP	C (15)	0.9

【0124】

表 2 への注記：

Versapor は、 $154 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$  の  $\text{CO}_2$  ガス流束を有する。

【0125】

GR70PP は、 $< 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$  の  $\text{CO}_2$  ガス流束を有する。

実施例 7 ~ 18

硬化性組成物 A または C の代わりに硬化性組成物 B または D を用いた点を除き、実施例 1 ~ 6 を繰り返すことができる。

試験および結果

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 および 2 で調製した支持体層および複合膜を、以下のように試験した。

(A1) 多孔質支持体層の  $\text{CO}_2$  ガス流束の測定

多孔質支持体層の被験試料を、面積が  $13.8 \text{ cm}^2$  である Millipore 膜セル中に取り付けた。室温および  $2.07 \text{ kPa}$  の供給圧力で  $\text{CO}_2$  ガスを多孔質支持体材料の一方の側面に施用し、膜のもう一方の側面を通して透過するガスの流量 ( $\text{Jsc}_{\text{CO}_2}$ ) を、デジタル式流量計を用いて測定した。その後、 $2.07 \text{ kPa}$  の供給圧力における  $\text{m}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$  での支持体の  $\text{CO}_2$  ガス流束 ( $\text{Qsc}_{\text{CO}_2}$ ) を、以下の

計算により決定した：

$$Q_{sCO_2} = J_{sCO_2} / (A \times p)$$

[ 式中、

$J_{sCO_2}$  は、 $CO_2$  の  $m^3 / s$  での流量であり；  
 $A$  は  $m^2$  での膜の面積であり；そして、  
 $p$  は  $kPa$  での供給圧力である ]。

( A 2 )  $CO_2 / N_2$  選択率の決定方法

複合膜の  $CO_2$  ガス流束 ( $Q_{CO_2}$ ) および  $N_2$  ガス流束 ( $Q_{N_2}$ ) を、上記 ( A 1 ) に記載した方法と類似の方法を用いるが、 $2000 kPa$  の供給圧力で、別個に決定した。

10

【 0 1 2 6 】

その後、選択率 ( $CO_2 / N_2$ ) を、以下の計算により決定した：

$$CO_2 / N_2 = Q_{CO_2} / Q_{N_2}$$

( A 3 )  $CO_2 / CH_4$  選択率の決定方法

供給ガスが体積で  $50 : 50$  の  $CO_2$  と  $CH_4$  の混合物であり、供給圧力が  $2000 kPa$  であった点を除き、一般的方法 ( A 1 ) に従った。複合膜を通して透過するガスをガスクロマトグラフィーにより分析して、 $CO_2 / CH_4$  の比を決定した。

【 0 1 2 7 】

その後、選択率 ( $CO_2 / CH_4$ ) を、以下の計算により決定した：

$$CO_2 / CH_4 = ( I_{pCO_2} \times I_{fCH_4} ) / ( I_{pCH_4} \times I_{fCO_2} )$$

20

[ 式中、

$I_{pCO_2}$  は、透過ガスからの  $CO_2$  ピークの面積であり；  
 $I_{pCH_4}$  は、透過ガスからの  $CH_4$  ピークの面積であり；  
 $I_{fCO_2}$  は、供給ガスからの  $CO_2$  ピークの面積であり；そして  
 $I_{fCH_4}$  は、供給ガスからの  $CH_4$  ピークの面積である ]。

【 0 1 2 8 】

試験結果を以下の表 3 および 4 に示す：

【 0 1 2 9 】

【 表 5 】

30

表 3

実施例	多孔質支持体層	多孔質支持体層の $CO_2$ ガス流束 $Q_{sCO_2}$ ( $\times 10^{-5} m^3/m^2 \cdot s \cdot kPa$ )	オキシエチレン基 (wt%)	識別層の厚さ ( $\mu m$ )	複合膜の $CO_2$ ガス流束 $Q_{CO_2}$ ( $\times 10^{-6} m^3/m^2 \cdot s \cdot kPa$ )	$CO_2/N_2$ 選択率
1	GMT-L-6	34.5	82.5	1.5	0.32	63
2	GMT-L-6	34.5	78.1	0.925	0.45	62
3	GMT-L-6	34.5	78.1	0.20	1.02	51
4	GMT-L-6	34.5	78.1	0.25	1.29	49
5	GMT-NC-5	15.8	78.1	0.8	0.34	71
C1	Versapor	154.0	78.1	<0.1	>3.0	<2.0
C2	GR7OPP	<1.5	78.1	0.9	0.003	71

40

【 0 1 3 0 】

表 3 から、複合膜が  $2.07 kPa$  の供給圧力において  $154 \times 10^{-5} m^3 (STP) / m^2 \cdot s \cdot kPa$  のガス流束を有する多孔質支持体を含む比較例 1 は、 $CO_2 / N_2$  選択率が低かったことがわかる。複合膜が  $2.07 kPa$  の供給圧力において  $< 1.5 \times 10^{-5} m^3 (STP) / m^2 \cdot s \cdot kPa$  の  $CO_2$  ガス流束を有する多孔質支持体を含

50

む比較例 2 では、流束率が非常に低いという問題が生じた。しかしながら、本発明に従った複合膜は、 $\text{CO}_2 / \text{N}_2$  選択率を低下させることなく良好な流束率を有していた。

【 0 1 3 1 】

選択した実施例では、混合  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  ガス選択率を、混合ガス技術を用いて決定した。

【 0 1 3 2 】

【表 6】

表 4

実施例	多孔質支持体層	混合 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 選択率
2	GMT-L-6	14.5
3	GMT-L-6	10.5
4	GMT-L-6	12.5
5	GMT-NC-5	14.3
C1	Versapor	1.2



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/GB2009/050336
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D71/52 B01D69/10 B01D69/12 B01D67/00 B01D53/22		
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) B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08 024602 A (CHIKYU KANKYO SANGYO GIJUTSU; AGENCY IND SCIENCE TECHN) 30 January 1996 (1996-01-30) cited in the application abstract paragraphs [0013] - [0038]; examples; tables 1,2 the whole document -& DATABASE WPI Week 199614 Thomson Scientific, London, GB; AN 1996-133982 XP002494462 & JP 08 024602 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY) 30 January 1996 (1996-01-30) abstract ----- -/-	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  15 June 2009		Date of mailing of the international search report  26/06/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Verissimo, Sónia

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2009/050336

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>HIRAYAMA Y ET AL: "Permeation properties to CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> of poly(ethylene oxide)-containing and crosslinked polymer films"</p> <p>JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 160, no. 1, 15 July 1999 (1999-07-15), pages 87-99, XP004169762 ISSN: 0376-7388 paragraphs [0001], [0002]; figure 1; table 1 the whole document</p>	1-15
A	<p>LIN H ET AL: "Materials selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures"</p> <p>JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 739, no. 1-3, 4 April 2005 (2005-04-04), pages 57-74, XP004841565 ISSN: 0022-2860 paragraph [04.4]; tables 3,4 the whole document</p>	1-15
A	<p>US 5 556 449 A (BAKER RICHARD W [US] ET AL) 17 September 1996 (1996-09-17) cited in the application column 14 - column 17; examples 11-19,27 the whole document</p>	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2009/050336

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 8024602	A	30-01-1996 JP 2615375 B2	28-05-1997
US 5556449	A	17-09-1996 NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 伊丹 雄二郎

オランダ国 5 0 4 7 ティーケイ, ティルバーグ, アウデンスタールト 1, 9 0 1 5 6

Fターム(参考) 4D006 GA25 GA28 GA41 GA44 HA01 HA21 HA41 HA61 HA91 JA04A  
 JA04C JA35A LA06 MA01 MA02 MA03 MA09 MA21 MA28 MA30  
 MA31 MB03 MB04 MB06 MB15 MC18 MC23 MC35 MC39 MC49  
 MC54 MC58 MC62 MC71 NA42 NA46 PA01 PB18 PB19 PB22  
 PB63 PB64 PB65 PB66 PB67 PB68 PB70