



(21)申請案號：112135667

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 19 日

(51)Int. Cl. :

B01D71/70 (2006.01)

B01D61/36 (2006.01)

(30)優先權：2022/09/26 日本 2022-153132

2023/03/08 日本 2023-035973

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

日本

(72)發明人：矢野威 YANO, HIKARU (JP) ；仲野武史 NAKANO, TAKESHI (JP) ；小川知哉 OGAWA, TOMOYA (JP) ；村上晋平 MURAKAMI, SHINPEI (JP) ；池永曉惠 IKENAGA, AKIE (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 38 頁

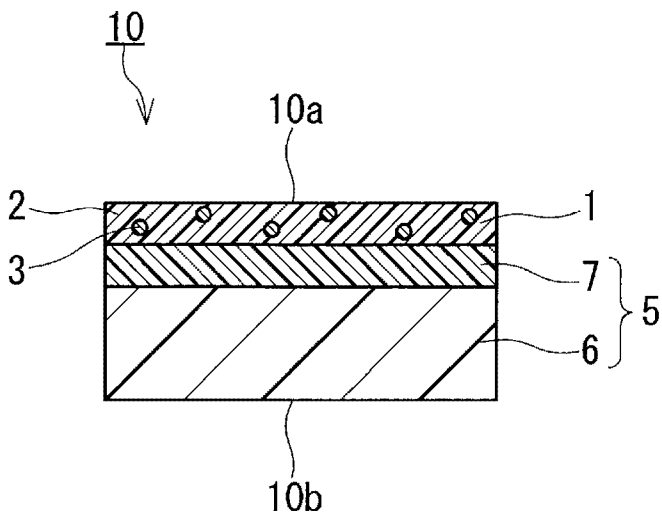
(54)名稱

滲透氣化膜

(57)摘要

本發明提供一種適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之新的滲透氣化膜。本發明之滲透氣化膜 10 具備分離功能層 1。分離功能層 1 具有包含聚矽氧樹脂之基質 2、及分散於基質 2 中且包含矽石之填料 3。滲透氣化膜 10 例如用於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離有機化合物。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:分離功能層

2:基質

3:填料

5:多孔性支持體

6:本體部

7:微多孔層

10:滲透氣化膜

10a:滲透氣化膜之分離功能層側之主面

10b:滲透氣化膜之多孔性支持體側之主面

【發明摘要】

【中文發明名稱】

滲透氣化膜

【中文】

本發明提供一種適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之新的滲透氣化膜。本發明之滲透氣化膜10具備分離功能層1。分離功能層1具有包含聚矽氧樹脂之基質2、及分散於基質2中且包含矽石之填料3。滲透氣化膜10例如用於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離有機化合物。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1: 分離功能層

2: 基質

3: 填料

5: 多孔性支持體

6: 本體部

7: 微多孔層

10: 滲透氣化膜

10a: 滲透氣化膜之分離功能層側之主面

10b: 滲透氣化膜之多孔性支持體側之主面

【發明說明書】

【中文發明名稱】

滲透氣化膜

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種滲透氣化膜。

【先前技術】

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

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

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻1]日本專利第4899122號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 業界尋求一種適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離

該有機化合物之新的滲透氣化膜。

[解決問題之技術手段]

【0006】 本發明提供一種滲透氣化膜，其係具備分離功能層者，且上述分離功能層具有包含聚矽氧樹脂之基質、及分散於上述基質中且包含矽石之填料。

[發明之效果]

【0007】 根據本發明，可提供一種適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之新的滲透氣化膜。

【圖式簡單說明】

【0008】 圖1係模式性地表示本發明之一實施方式之滲透氣化膜之剖視圖。

圖2係具備滲透氣化膜之膜分離裝置之概略剖視圖。

圖3係模式性地表示膜分離裝置之變化例之立體圖。

圖4係表示膜分離系統之一例之概略構成圖。

【實施方式】

【0009】 本發明之第1態樣之滲透氣化膜係具備分離功能層者，且上述分離功能層具有包含聚矽氧樹脂之基質、及分散於上述基質中且包含矽石之填料。

【0010】 本發明之第2態樣中，例如第1態樣之滲透氣化膜中，上述填料之漢森溶解度參數為 $20 \text{ MPa}^{1/2} \sim 27 \text{ MPa}^{1/2}$ 。

【0011】 本發明之第3態樣中，例如第1或第2態樣之滲透氣化膜中，上述填料具有經包含烴基之修飾基修飾過之表面。

【0012】 本發明之第4態樣中，例如第3態樣之滲透氣化膜中，上述

修飾基包含選自由有機矽烷基、及聚有機矽氧烷基所組成之群中之至少1種。

【0013】 本發明之第5態樣中，例如第1～第4態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，藉由下述試驗測得之上述填料之分散液之pH值為4.0～9.0。

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

【0014】 本發明之第6態樣中，例如第1～第5態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述填料之平均粒徑為1 μm以下。

【0015】 本發明之第7態樣中，例如第1～第6態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述分離功能層中之上述填料之含有率未達70 wt%。

【0016】 本發明之第8態樣中，例如第1～第7態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述聚矽氧樹脂係由加成型聚矽氧樹脂組合物、縮合型聚矽氧樹脂組合物、或UV硬化型聚矽氧樹脂組合物形成。

【0017】 本發明之第9態樣中，例如第1～第8態樣之任一態樣之滲透氣化膜係用於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離上述有機化合物。

【0018】 本發明之第10態樣中，例如第9態樣之滲透氣化膜中，上述有機化合物為微生物所生成之醱酵物。

【0019】 以下，對本發明之詳細情況進行說明，但以下之說明並不在將本發明限制於特定之實施方式。

【0020】 <滲透氣化膜之實施方式>

如圖1所示，本實施方式之滲透氣化膜10具備分離功能層1。典型而言，滲透氣化膜10係使有機化合物C優先地自包含揮發性有機化合物C之

水溶液S透過之膜(分離膜)。滲透氣化膜10亦可進而具備支持分離功能層1之多孔性支持體5。分離功能層1例如具有與多孔性支持體5直接相接之表面、及露出於滲透氣化膜10之外部之表面。滲透氣化膜10例如僅由分離功能層1及多孔性支持體5構成。

【0021】 (分離功能層)

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

【0022】 分離功能層1具有包含聚矽氧樹脂之基質2、及分散於基質2且包含矽石之填料3。填料3之全部或一部分嵌埋於基質2內。於基質2內，可使全部之填料3相互隔開，亦可使其部分地凝聚。

【0023】 如上所述，基質2包含聚矽氧樹脂。聚矽氧樹脂例如由聚矽氧樹脂組合物形成。聚矽氧樹脂係由加成型聚矽氧樹脂組合物、縮合型聚矽氧樹脂組合物、或UV硬化型聚矽氧樹脂組合物形成，較佳為由加成型聚矽氧樹脂組合物形成。加成型聚矽氧樹脂組合物可幾乎不使用可促進聚矽氧樹脂之水解之金屬種(尤其是錫)而硬化。因此，包含由加成型聚矽氧樹脂組合物形成之聚矽氧樹脂之分離功能層1幾乎不含可促進聚矽氧樹脂之水解之金屬種，存在對上述之水溶液S之耐久性較高之傾向。

【0024】 [加成型聚矽氧樹脂組合物]

加成型聚矽氧樹脂組合物係藉由加成反應而硬化之類型之聚矽氧樹脂組合物。加成型聚矽氧樹脂組合物例如包含具有烯基之聚有機矽氧烷P1與具有氫矽烷基(SiH)之聚有機矽氧烷P2。加成型聚矽氧樹脂組合物較佳為進而包含硬化觸媒(矽氫化觸媒)。再者，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可

為向市售之聚矽氧樹脂組合物中添加硬化觸媒而成者。其中，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可不包含硬化觸媒。

【0025】 加成型聚矽氧樹脂組合物例如可藉由加熱處理進行聚有機矽氧烷P1之烯基與聚有機矽氧烷P2之氫矽烷基之反應(矽氫化反應)，而形成聚矽氧樹脂。該矽氫化反應中，聚有機矽氧烷P2作為交聯劑發揮功能。

【0026】 作為聚有機矽氧烷P1之烯基，可例舉乙烯基、己烯基等。聚有機矽氧烷P1中之烯基之個數例如為2以上。烯基例如位於聚有機矽氧烷P1之末端。

【0027】 聚有機矽氧烷P1例如為向聚二甲基矽氧烷、聚二乙基矽氧烷、聚甲基乙基矽氧烷等聚烷基烷基矽氧烷；聚烷基芳基矽氧烷；聚(二甲基矽氧烷-二乙基矽氧烷)等聚有機矽氧烷導入烯基而成者。

【0028】 聚有機矽氧烷P1之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。存在聚有機矽氧烷P1之重量平均分子量越大，則滲透氣化膜10之分離特性越提高之傾向。聚有機矽氧烷P1之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0029】 聚有機矽氧烷P2中之氫矽烷基之個數例如為2以上。氫矽烷基可位於聚有機矽氧烷P2之末端，亦可包含於聚有機矽氧烷P2之主鏈中。

【0030】 作為聚有機矽氧烷P2，例如可例舉：聚甲基氫矽氧烷、聚(二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷)、氫矽烷基末端聚二甲基矽氧烷等。

【0031】 聚有機矽氧烷P2之重量平均分子量例如為100以上，亦可為1萬以上。存在聚有機矽氧烷P2之重量平均分子量越大，則滲透氣化膜

10之分離特性越提高之傾向。聚有機矽氧烷P2之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0032】聚有機矽氧烷P2相對於聚有機矽氧烷P1之重量比率P2/P1例如為500 wt%以下，亦可為100 wt%以下、50 wt%以下、20 wt%以下、10 wt%以下、進而5 wt%以下。重量比率P2/P1之下限例如為0.01 wt%以上。

【0033】作為硬化觸媒，例如可例舉鉑系觸媒。換言之，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可包含具有鉑之硬化觸媒。鉑系觸媒之具體例為氯化鉑酸、鉑之烯烴錯合物、氯化鉑酸之烯烴錯合物等。如上所述，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可不包含硬化觸媒。

【0034】加成型聚矽氧樹脂組合物亦可包含照射紫外線(UV)等活性能量線時產生催化加成反應之觸媒活性種之化合物。根據包含該化合物之加成型聚矽氧樹脂組合物，例如可藉由UV之照射進行加成反應。

【0035】加成型聚矽氧樹脂組合物亦可除了上述之成分以外進而包含有機溶劑。作為有機溶劑，可例舉：環己烷、正己烷、正庚烷等烴系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、丁醇等醇系溶劑等。有機溶劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上。加成型聚矽氧樹脂組合物亦可為實質上不包含有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0036】[縮合型聚矽氧樹脂組合物]

縮合型聚矽氧樹脂組合物係藉由縮合反應而硬化之類型之聚矽氧樹脂組合物。縮合型聚矽氧樹脂組合物例如包含具有矽烷醇(SiOH)基之聚有機矽氧烷P3、及具有烷氧基、烯氧基、醯氧基、胺基、酮肟基、醯胺基

等官能基之矽烷化合物P4。縮合型聚矽氧樹脂組合物可進而包含硬化觸媒，亦可不進而包含硬化觸媒。再者，縮合型聚矽氧樹脂組合物亦可為向市售之聚矽氧樹脂組合物中添加硬化觸媒而成者。

【0037】縮合型聚矽氧樹脂組合物例如可藉由加熱處理進行聚有機矽氧烷P3之矽烷醇基與矽烷化合物P4之上述之官能基之反應(縮合反應)，而形成聚矽氧樹脂。該縮合反應中，矽烷化合物P4係作為交聯劑而發揮功能。

【0038】聚有機矽氧烷P3中之矽烷醇基之個數例如為2以上。矽烷醇基例如位於聚有機矽氧烷P3之末端。聚有機矽氧烷P3亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0039】聚有機矽氧烷P3例如為向上述關於聚有機矽氧烷P1所說明之聚有機矽氧烷中導入矽烷醇基而成者。

【0040】聚有機矽氧烷P3之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。聚有機矽氧烷P3之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0041】如上所述，矽烷化合物P4具有烷氧基、烯氧基、醯氧基、胺基、酮肟基、醯胺基等官能基。作為烷氧基，可例舉甲氧基、乙氧基等。作為烯氧基，可例舉異丙烯氧基等。作為醯氧基，可例舉乙醯氧基等。作為胺基，可例舉二甲基胺基、二乙基胺基、乙基甲基胺基等。作為酮肟基，可例舉丙酮肟基、甲基乙基酮肟基等。作為醯胺基，可例舉乙醯胺基、N-甲基乙醯胺基、N-乙基乙醯胺基等。矽烷化合物P4中之官能基之個數例如為2以上。詳細而言，矽烷化合物P4較佳為包含烷氧基矽烷基作為烷氧基。

【0042】矽烷化合物P4可為分子量1000程度以下之低分子化合物，亦可為具有聚矽氧烷骨架之高分子化合物。

【0043】作為硬化觸媒，例如可例舉錫系觸媒。作為錫系觸媒，可例舉：二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫等有機錫觸媒。

【0044】縮合型聚矽氧樹脂組合物亦可除了上述之成分以外進而包含有機溶劑。作為有機溶劑，可例舉關於加成型聚矽氧樹脂組合物而上述者。縮合型聚矽氧樹脂組合物亦可為不包含有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0045】[UV硬化型聚矽氧樹脂組合物]

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

【0046】根據藉由自由基聚合進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物，例如藉由UV照射，聚有機矽氧烷P5之烯基或丙烯醯基等中所含之雙鍵彼此進行自由基聚合反應，藉此可形成聚矽氧樹脂。

【0047】 作為聚有機矽氧烷P5之烯基，可例舉乙烯基、己烯基等。聚有機矽氧烷P5中之烯基之個數例如為2以上。烯基例如位於聚有機矽氧烷P5之末端。聚有機矽氧烷P5亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0048】 聚有機矽氧烷P5例如為向上述關於聚有機矽氧烷P1所說明之聚有機矽氧烷中導入烯基或丙烯醯基等具有雙鍵之取代基而成者。

【0049】 聚有機矽氧烷P5之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。聚有機矽氧烷P5之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0050】 根據藉由自由基加成進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物，例如藉由UV照射，使化合物P6中所含之能夠進行自由基加成之官能基與聚有機矽氧烷P5之烯基或丙烯醯基等中所含之雙鍵進行自由基加成。藉此，可進行自由基加成反應，而形成聚矽氧樹脂。

【0051】 化合物P6中，能夠進行自由基加成之官能基例如為硫醇基、烷基硫醇基等。作為烷基硫醇基，可例舉巯基甲基、巯基乙基等。化合物P6中之能夠進行自由基加成之官能基之個數例如為2以上。

【0052】 化合物P6亦可為包含能夠進行自由基加成之官能基之聚有機矽氧烷。上述之官能基例如位於聚有機矽氧烷之末端。聚有機矽氧烷亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0053】 化合物P6例如為向關於聚有機矽氧烷P1上述之聚有機矽氧烷中導入硫醇基等能夠進行自由基加成之官能基而成者。

【0054】 化合物P6之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。化合物P6之重

量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0055】 根據藉由離子聚合進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物，例如藉由UV照射，產生催化離子聚合之觸媒活性種，使聚有機矽氧烷P7中所含之能夠進行離子聚合之官能基彼此進行離子聚合反應。藉此，可形成聚矽氧樹脂。

【0056】 聚有機矽氧烷P7中，能夠進行離子聚合之官能基例如為環氧基。作為包含環氧基之取代基，可例舉：環氧基本身、縮水甘油基、縮水甘油氧基丙基等。聚有機矽氧烷P7中之能夠進行離子聚合之官能基之個數例如為2以上。能夠進行離子聚合之官能基例如位於聚有機矽氧烷P7之末端。聚有機矽氧烷P7亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0057】 聚有機矽氧烷P7例如為向關於聚有機矽氧烷P1上述之聚有機矽氧烷中導入環氧基等能夠進行離子聚合之官能基而成者。

【0058】 聚有機矽氧烷P7之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。聚有機矽氧烷P7之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0059】 UV硬化型聚矽氧樹脂組合物亦可除了上述之成分以外進而包含有機溶劑。作為有機溶劑，可例舉：環己烷、正己烷、正庚烷等烴系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、丁醇等醇系溶劑等。有機溶劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上。UV硬化型聚矽氧樹脂組合物亦可為實質上不包含有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0060】 基質2可包含聚矽氧樹脂作為主成分，亦可實質上僅由聚

矽氧樹脂構成。「主成分」意指以重量比計於基質2中含有最多之成分。

【0061】 分離功能層1中之基質2之含有率並無特別限定，例如為30 wt%～99 wt%，亦可為30 wt%～90 wt%。

【0062】 如上所述，填料3包含矽石。與包含沸石之填料相比，包含矽石之填料3存在耐水解性優異之傾向。進而，根據包含矽石之填料3，存在基質2中所含之聚矽氧樹脂之自由體積增加之傾向。若聚矽氧樹脂之自由體積增加，則存在滲透氣化膜10之分離特性、尤其是BuOH相對於水之分離係數 α 提高之傾向。聚矽氧樹脂之自由體積並無特別限定，例如為0.260 nm³以上，亦可為0.280 nm³以上、0.300 nm³以上、0.320 nm³以上、0.330 nm³以上、進而0.340 nm³以上。聚矽氧樹脂之自由體積之上限例如為0.400 nm³以下，亦可為0.380 nm³以下、進而0.360 nm³以下。聚矽氧樹脂之自由體積亦可為0.300 nm³～0.400 nm³。聚矽氧樹脂之自由體積可藉由下述之方法特定。

【0063】 矽石通常意指二氧化矽。填料3亦可為包含二氧化矽作為主成分之矽石填料。矽石填料例如不具有結晶結構。矽石填料例如可藉由使金屬矽與氧進行反應而製作。矽石填料亦可藉由溶膠凝膠法、沉澱法、水溶液濕式法等製作。填料3亦可實質上僅由二氧化矽構成。

【0064】 填料3、尤其是矽石填料不具有例如直徑2 nm以下之微孔。另一方面，填料3亦可具有直徑2 nm至50 nm之中孔、或直徑50 nm以上之大孔。

【0065】 填料3較佳為具有經包含烴基之修飾基修飾過之表面。換言之，填料3較佳為實施有利用修飾基進行之表面修飾。經表面修飾之填料3於聚矽氧樹脂中之分散性較高，適於抑制分離功能層1之製作時等之龜

裂之產生。

【0066】修飾基中所含之烴基之碳數並無特別限定，例如為1～25。烴基之碳數亦可為5以下。烴基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。作為烴基，例如可例舉甲基、乙基等烷基。

【0067】修飾基亦可進而包含矽原子，亦可於該矽原子上鍵結烴基。修飾基亦可包含選自由有機矽烷基、及聚有機矽氧烷基所組成之群中之至少1種。作為有機矽烷基，例如可例舉：三甲基矽烷基等三有機矽烷基；二甲基矽烷基等二有機矽烷基等。作為聚有機矽氧烷基，可例舉二甲基聚矽氧烷基等。

【0068】利用修飾基進行之表面修飾例如可藉由使存在於填料3之表面之烴基與公知之矽烷偶合劑進行反應而進行。

【0069】作為經表面修飾之矽石填料之具體例，可例舉：Japan Aerosil公司製造之商品名「AEROSIL(註冊商標)RX系列」(RX50、RX200、RX300等)、「AEROSIL(註冊商標)RY系列」(RY50、RY200、RY200S等)、「AEROSIL(註冊商標)NY系列」(NY50、NY50L等)、「AEROSIL(註冊商標)NAX系列」(NAX50等)、「AEROSIL(註冊商標)R系列」(R972、R974、R976等)等。

【0070】就於聚矽氧樹脂中之分散性之觀點而言，填料3較佳為藉由修飾基充分地進行表面修飾。換言之，較佳為存在於填料3之表面之烴基之個數較少。填料3是否藉由修飾基充分地進行表面修飾例如可根據填料3之分散液之pH值、或填料3之漢森(Hansen)溶解度參數(HSP值)進行判斷。再者，漢森溶解度參數係將由希爾布萊德(Hildebrand)導入之溶解度參數分割成分散項 δD 、極性項 δP 、氫鍵項 δH 之3種成分而成者。漢森溶解

度參數之詳細情況揭示於「Hansen Solubility Parameters; A Users Handbook (CRC Press, 2007)」等中。

【0071】本實施方式中，藉由下述試驗測得之填料3之分散液之pH值例如為4.0～9.0，亦可為6.0～8.0。分散液之pH值較佳為中性(pH值7.0附近)。於分散液之pH值為中性之情形時，可謂填料3藉由修飾基充分地進行表面修飾，存在於表面之羥基之個數較少。

試驗：混合水、甲醇及填料3而製備分散液，測定該分散液之pH值。此處，分散液中，填料3之含有率為4 wt%，水及甲醇之重量比為1：1，分散液之溫度為25℃。

【0072】填料3之HSP值例如為30 MPa^{1/2}以下，亦可為27 MPa^{1/2}以下、26 MPa^{1/2}以下、25 MPa^{1/2}以下、進而24 MPa^{1/2}以下。填料3之HSP值之下限值例如為20 MPa^{1/2}。填料3之HSP值可為20 MPa^{1/2}～27 MPa^{1/2}，亦可為20 MPa^{1/2}～25 MPa^{1/2}。填料3之HSP值可藉由如下方法而特定。首先，準備HSP值已知之20種溶劑。作為該溶劑，可使用丙酮、甲醇、乙醇、丁醇、乙腈、二甲基亞砷、二丙二醇、 γ -丁內酯、N-甲基-2-吡咯酮、四氫呋喃、苯胺、乙酸、苕醇、乙二醇、甘油、1-甲基咪唑、N-甲基甲醯胺、吡啶、水楊醛及2-胺基乙醇。

【0073】繼而，向所準備之溶劑20 mL中添加0.01 g之填料3，進行10分鐘之超音波處理。關於各溶劑，以目視判斷填料3是否分散。詳細而言，於添加有填料3之溶劑透明，無法以目視確認到不溶物之情形時，判斷為填料3分散於溶劑中。繼而，使用用以分析HSP值之軟體(例如HSPiP(Hansen Solubility Parameters in Practice，實踐中的漢森溶解度參數))，將分散有填料3之溶劑繪製成以分散項 δD 、極性項 δP 及氫鍵項 δH 作

為軸之三維圖，製作包含該溶劑之溶解球。可將溶解球之中心之 $\delta D(\text{MPa}^{1/2})$ 、 $\delta P(\text{MPa}^{1/2})$ 及 $\delta H(\text{MPa}^{1/2})$ 代入至下述式中，將所得之算出值 $\delta T(\text{MPa}^{1/2})$ 視為填料3之HSP值。

$$\delta T = (\delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2)^{1/2}$$

【0074】 填料3之形狀例如為粒子狀。本說明書中，「粒子狀」包含球狀、橢圓體狀、鱗片狀及纖維狀。填料3亦可為粉末狀。填料3之平均粒徑並無特別限定，例如為50 μm 以下，亦可為20 μm 以下、10 μm 以下、1 μm 以下、500 nm以下、100 nm以下、50 nm以下、30 nm以下、進而20 nm以下。包含平均粒徑較小之填料3之分離功能層1存在容易使施加於分離功能層1之應力分散，與多孔性支持體5之密接性較高之傾向。分離功能層1與填料3之平均粒徑之下限值並無特別限定，例如為1 nm，亦可為5 nm。

【0075】 填料3之平均粒徑例如可藉由如下方法特定。首先，利用穿透式電子顯微鏡觀察分離功能層1之剖面。於所得之電子顯微鏡像中，藉由圖像處理算出特定之填料3之面積。將具有與所算出之面積相同之面積之圓之直徑視為該特定之填料3之粒徑(粒子之直徑)。分別算出任意個數(至少50個)之填料3之粒徑，將算出值之平均值視為填料3之平均粒徑。

【0076】 分離功能層1中之填料3之含有率例如為1 wt%以上，亦可為5 wt%以上、10 wt%以上、20 wt%以上、30 wt%以上、進而40 wt%以上。分離功能層1中之填料3之含有率之上限並無特別限定，例如未達70 wt%，亦可未達50 wt%。於填料3之含有率未達50 wt%之情形時，存在可於分離功能層1之製作時充分地抑制龜裂等缺陷之產生之傾向。再者，分離功能層1實質上不含例如包含矽石之填料3以外之其他填料(例如沸石粒

子)。

【0077】 基質2之每單位重量之填料3之表面積D1並無特別限定，例如為5 m²/g以上，亦可為10 m²/g以上、20 m²/g以上、30 m²/g以上、40 m²/g以上、進而50 m²/g以上。表面積D1之上限並無特別限定，例如為100 m²/g以下。表面積D1可基於填料3之藉由氮氣吸附獲得之BET比表面積D2(m²/g)、分離功能層1中所含之基質2之重量W1(g)、及分離功能層1中所含之填料3之重量W2(g)，藉由下述式而算出。

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

【0078】 分離功能層1之厚度例如為200 μm以下，亦可為100 μm以下、進而80 μm以下。分離功能層1之厚度可為1.0 μm以上，亦可為10 μm以上、進而30 μm以上。

【0079】 (多孔性支持體)

多孔性支持體5例如具備本體部6、及配置於本體部6上之微多孔層7。滲透氣化膜10中，微多孔層7位於本體部6與分離功能層1之間，與本體部6及分離功能層1之各者直接相接。多孔性支持體5典型而言為超過濾膜。

【0080】 本體部6例如為織布、不織布等纖維構造體，典型而言，為不織布。作為纖維構造體中所含之纖維，例如可例舉：木材紙漿、棉、麻(例如馬尼拉麻)等天然纖維；聚酯纖維、嫻縈、維尼綸、乙酸酯纖維、聚乙烯醇(PVA)纖維、聚醯胺纖維、聚烯烴纖維、聚胺基甲酸酯纖維等化學纖維(合成纖維)。本體部6例如為由聚酯纖維構成之不織布。本體部6例如具有1 μm～50 μm之平均孔徑。

【0081】 作為微多孔層7之材料，例如可例舉：聚偏二氟乙烯、聚

四氟乙烯等氟樹脂；聚砜、聚醚砜等聚芳基醚砜；聚醯亞胺等。微多孔層7例如具有 $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ 之平均孔徑。

【0082】 多孔性支持體5之厚度並無特別限定，例如為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上，亦可為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、進而 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上。多孔性支持體5之厚度例如為 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下，亦可為 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

【0083】 (滲透氣化膜之製作方法)

滲透氣化膜10例如可藉由在多孔性支持體5之微多孔層7上形成分離功能層1而製作。詳細而言，首先，準備包含分離功能層1之材料之塗佈液。塗佈液例如為聚矽氧樹脂組合物(加成型聚矽氧樹脂組合物、縮合型聚矽氧樹脂組合物、或UV硬化型聚矽氧樹脂組合物)與填料之混合物。本說明書中，關於聚矽氧樹脂組合物與填料之混合物，有時亦簡稱為聚矽氧樹脂組合物。繼而，藉由將塗佈液塗佈於多孔性支持體5上而獲得塗佈膜。藉由使塗佈膜硬化而形成分離功能層1。塗佈膜之硬化可於常溫或加熱環境下進行。塗佈膜之硬化亦可藉由UV等活性能量線之照射而進行。

【0084】 於藉由加熱使塗佈膜硬化之情形時，塗佈膜之加熱條件並無特別限定。例如塗佈膜之加熱溫度可為 80°C 以上，亦可為 90°C 以上、 100°C 以上、進而 120°C 以上。塗佈膜之加熱溫度越高，則聚矽氧樹脂組合物中之成分之硬化反應越充分地進行。塗佈膜之加熱溫度之上限值並無特別限定，例如為 200°C 。塗佈膜之加熱時間可根據所使用之聚矽氧樹脂組合物之組成等而適當調整。

【0085】 (滲透氣化膜之用途)

本實施方式之滲透氣化膜10適於自包含揮發性有機化合物C之水溶液S分離有機化合物C之用途。有機化合物C只要具有揮發性，則並無特別限

定。本說明書中，所謂「具有揮發性有機化合物」，意指例如大氣壓下(101.325 kPa)之沸點為20℃～260℃之有機化合物。再者，例如於水溶液中之濃度較高之情形時，有機化合物C產生包含水作為主成分之水相、及有機化合物C之含有率高於該水相之有機相。其中，有機化合物C亦可不產生水相與有機相。

【0086】 有機化合物C之碳數並無特別限定，例如為10以下，亦可為8以下、6以下、進而4以下。有機化合物C之碳數之下限值可為1，亦可為2。有機化合物C例如具有羥基、羰基、醚基、酯基等包含氧原子之官能基。有機化合物C中，包含氧原子之官能基之個數典型而言為1。

【0087】 作為有機化合物C，例如可例舉醇、酮、酯等，典型而言，為醇。醇可為僅由烷基及羥基構成之烷基醇，亦可為包含芳基及羥基之芳基醇。烷基醇可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。作為烷基醇，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、正戊醇等。作為芳基醇，例如可例舉苯酚等。

【0088】 酮可為僅由烷基及羰基構成之二烷基酮。作為二烷基酮，可例舉甲基乙基酮(MEK)、丙酮等。

【0089】 酯可為僅由烷基及酯基構成之脂肪酸烷基酯。作為脂肪酸烷基酯，可例舉乙酸乙酯等。

【0090】 再者，有機化合物C不限定於上述者。有機化合物C亦可為苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴。

【0091】 水溶液S可包含1種有機化合物C，亦可包含2種以上之有機化合物C。水溶液S中之有機化合物C之含有率例如為0.5 wt%以上，亦可為1 wt%以上、2 wt%以上、進而5 wt%以上。有機化合物C之含有率之上

限值並無特別限定，例如為50 wt%。

【0092】有機化合物C可為藉由微生物使碳源醱酵而生成之醱酵物，亦可為微生物所生成之醇(生物醇)。即，水溶液S亦可為包含作為醱酵物之有機化合物C之醱酵液。其中，水溶液S不限定於醱酵液，亦可為自化學工廠等排出之廢液或廢水。

【0093】水溶液S亦可除了水及有機化合物C以外，進而包含生成醱酵物之微生物、碳源、氮源、無機離子等其他成分。生成醱酵物之微生物典型而言為菌。作為碳源，可例舉澱粉等多糖類、或葡萄糖等單糖類。

【0094】(滲透氣化膜之特性)

本實施方式之滲透氣化膜10存在有機化合物C相對於水之分離係數較高之傾向。作為一例，滲透氣化膜10之正丁醇(BuOH)相對於水之分離係數 α 例如為25以上，亦可為30以上、35以上、進而40以上。分離係數 α 之上限值例如為100。

【0095】分離係數 α 可藉由如下方法測定。於使包含BuOH及水之混合液體與滲透氣化膜10之一面(例如滲透氣化膜10之分離功能層側之主面10a)接觸之狀態下，將鄰接於滲透氣化膜10之另一面(例如滲透氣化膜10之多孔性支持體側之主面10b)之空間減壓至15 hPa。藉此，獲得透過滲透氣化膜10之透過流體。測定透過流體中之水之重量比率及BuOH之重量比率。上述之操作中，混合液體中之BuOH之含有率為1.0 wt%。與滲透氣化膜10接觸之混合液體之溫度為30℃。鄰接於滲透氣化膜10之另一面之空間被減壓至15 hPa。分離係數 α 可根據以下之式算出。其中，下述式中， X_A 及 X_B 分別為混合液體中之BuOH之重量比率及水之重量比率。 Y_A 及 Y_B 分別為透過滲透氣化膜10之透過流體中之BuOH之重量比率及水之重

量比率。

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

【0096】 上述之分離係數 α 之測定條件中，透過滲透氣化膜10之BuOH之流束並無特別限定，例如為 $0.01(\text{g}/\text{min}/\text{m}^2) \sim 10.0(\text{g}/\text{min}/\text{m}^2)$ 。

【0097】 本實施方式之滲透氣化膜10存在分離功能層1與多孔性支持體5之密接力較大之傾向。滲透氣化膜10例如藉由下述試驗測得之剝離強度A為0.15 N/20 mm以上。

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

【0098】 詳細而言，上述之試驗係藉由如下方法進行。首先，將作為評價對象之滲透氣化膜10切成寬20 mm×長150 mm，製作試片。繼而，將試片所具備之多孔性支持體5之表面整體經由雙面膠帶(例如日東電工公司製造，No.5000NS)重疊於丙烯酸系樹脂製試驗板，使2 kg之輥往返1次，使該等壓接在一起。丙烯酸系樹脂製試驗板例如具有寬150 mm×長150 mm之尺寸。繼而，於自試片之一端部向另一端部之方向，用手將分離功能層1自多孔性支持體5僅剝離90 mm。使用市售之拉伸試驗機，以夾頭固持所剝離之分離功能層1與試片之一端部附近，以剝離角度 180° 、拉伸速度300 mm/min將剩餘之分離功能層1自多孔性支持體5剝離。將此時之剝離力之平均值特定為剝離強度A。再者，拉伸試驗機中，初期之夾頭間距離為150 mm。試驗係於 25°C 之氛圍下進行。

【0099】 剝離強度A較佳為0.2 N/20 mm以上，亦可為0.3 N/20 mm以上、0.4 N/20 mm以上、0.5 N/20 mm以上、進而0.6 N/20 mm以上。剝

離強度A之上限值並無特別限定，例如為20 N/20 mm。

【0100】 <膜分離裝置之實施方式>

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

【0101】 滲透氣化膜10配置於槽22之內部。於槽22之內部，滲透氣化膜10將第1室23與第2室24隔開。滲透氣化膜10自槽22之一對壁面之一者向另一者延伸。

【0102】 第1室23具有入口23a及出口23b。第2室24具有出口24a。入口23a係用以向供給空間(第1室23)供給水溶液S之開口。出口24a係用以自透過空間(第2室24)排出透過流體S1之開口。出口23b係用以自供給空間(第1室23)排出未透過滲透氣化膜10之水溶液S(非透過流體S2)之開口。入口23a、出口23b及出口24a之各者例如形成於槽22之壁面。

【0103】 膜分離裝置20適於流通式(連續式)之膜分離方法。其中，膜分離裝置20亦可用於批次式之膜分離方法。

【0104】 (膜分離裝置之運轉方法)

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

【0105】 繼而，於使水溶液S與滲透氣化膜10之一面接觸之狀態下，對鄰接於滲透氣化膜10之另一面(例如主面10b)之空間進行減壓。詳

細而言，通過出口24a，對第2室24內進行減壓。第2室24內之減壓例如可藉由真空泵等減壓裝置進行。第2室24之壓力例如為50 kPa以下，亦可為20 kPa以下、10 kPa以下、5 kPa以下、3 kPa以下、進而2 kPa以下。再者，本說明書中，只要未特別言及，則「壓力」意指絕對壓力。

【0106】藉由對第2室24內進行減壓，可於滲透氣化膜10之另一面側獲得有機化合物C之含有率較高之透過流體S1。換言之，將透過流體S1供給至第2室24。於第2室24內，透過流體S1典型而言為氣體。透過流體S1通過出口24a向膜分離裝置20之外部排出。

【0107】另一方面，水溶液S中之有機化合物C之含有率自第1室23之入口23a向出口23b緩緩降低。於第1室23中處理過之水溶液S(非透過流體S2)通過出口23b向膜分離裝置20之外部排出。非透過流體S2典型而言為液體。

【0108】如上所述，滲透氣化膜10可使水溶液S中所含之有機化合物C優先地透過。因此，與供給至膜分離裝置20之水溶液S相比，藉由膜分離裝置20之運轉所得之透過流體S1中之有機化合物C之含有率較高。

【0109】＜膜分離裝置之變化例＞

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

【0110】中心管26具有圓筒形狀。於中心管26之表面形成有用以使透過流體S1向中心管26之內部流入之複數個孔或狹縫。作為中心管26之材料，例如可例舉：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂(ABS樹脂)、聚苯醚

樹脂(PPE樹脂)、聚砜樹脂(PSF樹脂)等樹脂；不鏽鋼、鈦等金屬。中心管26之內徑例如處於20～100 mm之範圍。

【0111】 積層體27除了滲透氣化膜10以外，進而包含供給側流路材28及透過側流路材29。積層體27捲繞於中心管26之周圍。膜分離裝置25亦可進而具備外裝材(未圖示)。

【0112】 作為供給側流路材28及透過側流路材29，例如可使用包含聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚苯硫醚(PPS)或乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)之樹脂製之網狀物、梭織物或針織物。

【0113】 膜分離裝置25例如可利用如下方法運轉。首先，向所捲繞之積層體27之一端供給水溶液S。對中心管26之內部之空間進行減壓。藉此，使透過積層體27之滲透氣化膜10之透過流體S1向中心管26之內部移動。透過流體S1通過中心管26向外部排出。經膜分離裝置25處理過之水溶液S(非透過流體S2)自所捲繞之積層體27之另一端向外部排出。

【0114】 <膜分離系統之實施方式>

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

【0115】 膜分離系統100除了膜分離裝置20以外，進而具備槽30。槽30儲藏應供給至膜分離裝置20之水溶液S。槽30亦可為用以藉由碳源之微生物醱酵生成有機化合物C之醱酵槽。

【0116】 膜分離系統100進而具備水溶液供給路徑70、非透過流體排出路徑71、及透過流體排出路徑72。水溶液供給路徑70係運轉時用以自槽30向膜分離裝置20供給水溶液S之路徑，連接於槽30之出口31、及膜

分離裝置20之入口23a。水溶液供給路徑70中，例如配置有控制水溶液S之流量之泵50。

【0117】 非透過流體排出路徑71係運轉時用以自膜分離裝置20排出非透過流體S2之路徑，連接於膜分離裝置20之出口23b。非透過流體排出路徑71中，例如配置有控制非透過流體S2之流量之泵51。再者，非透過流體排出路徑71中亦可不配置泵51。亦可以非透過流體排出路徑71連接於槽30之入口32，運轉時將非透過流體S2送至槽30之方式構成。即，亦可為運轉時將非透過流體S2於槽30中混合於水溶液S中而循環水溶液供給路徑70及非透過流體排出路徑71之構成。於將非透過流體S2送至槽30之情形時，於槽30內混合水溶液S及非透過流體S2，水溶液S中之有機化合物C之含有率降低。於槽30為醱酵槽之情形時，藉由使水溶液S中之有機化合物C之含有率降低，可抑制微生物醱酵停止，藉此可連續地進行醱酵物之製造。

【0118】 透過流體排出路徑72係運轉時用以自膜分離裝置20排出透過流體S1之路徑，連接於膜分離裝置20之出口24a。透過流體排出路徑72中，例如配置有減壓裝置52。減壓裝置52可對膜分離裝置20之透過空間內進行減壓。減壓裝置52較佳為真空泵等真空裝置。真空泵典型而言為氣體輸送式之真空泵，可例舉往復運動式之真空泵或旋轉式之真空泵等。作為往復運動式之真空泵，可例舉隔膜型或搖動活塞型之真空泵。作為旋轉式之真空泵，可例舉：液封泵；油旋轉泵(旋轉泵)；機械增壓泵；羅茨型、爪型、螺桿型、渦輪型、渦旋型等各種乾泵等。作為減壓裝置52之泵亦可具備用以改變轉速等之可變速機構。可變速機構之例為驅動泵之馬達之變流器(inverter)。藉由以可變速機構控制泵之轉速等，可適當地調整

膜分離裝置20之透過空間之壓力。

【0119】 透過流體排出路徑72中亦可進而配置用以冷卻透過流體S1之熱交換器。根據熱交換器，可使氣體之透過流體S1凝結。熱交換器例如為於防凍液等冷卻介質與氣體之透過流體S1之間產生熱交換之氣-液熱交換器。熱交換器可位於膜分離裝置20與減壓裝置52之間(較減壓裝置52更上游側)，亦可位於減壓裝置52與下述之回收部40之間(較減壓裝置52更下游側)。

【0120】 膜分離系統100進而具備回收部40。回收部40可回收自膜分離裝置20輸送之透過流體S1，例如儲藏透過流體S1。回收部40例如為儲藏透過流體S1之槽。於回收部40之入口41連接有透過流體排出路徑72。

【0121】 膜分離系統100亦可進而具備控制膜分離系統100之各構件之控制器60。控制器60例如為包含A/D轉換電路、輸入輸出電路、運算電路、記憶裝置等之DSP(Digital Signal Processor，數位信號處理器)。控制器60中儲存有用以適當地運轉膜分離系統100之程式。

【0122】 膜分離系統100之各路徑只要未特別言及，則例如由金屬製或樹脂製之配管構成。

[實施例]

【0123】 以下，藉由實施例及比較例進一步詳細地說明本發明，但本發明並不限定於此。

【0124】 (例1)

首先，向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T，甲苯溶液，固形物成分30 wt%)65 g中添加矽石填料(Japan Aerosil公司製造，

AEROSIL RX50)10.5 g、作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)77.1 g、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)0.65 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)。矽石填料具有經三甲基矽烷基(TMS)修飾過之表面。繼而，藉由將塗佈液塗佈於多孔性支持體上而獲得塗佈膜(厚度500 μm)。作為多孔性支持體，使用日東電工公司製造之RS-50(PVDF微多孔層與PET不織布之積層體)。塗佈膜形成於RS-50之PVDF微多孔層上。

【0125】 繼而，將塗佈膜於90℃下加熱20分鐘使其硬化，藉此製作厚度50 μm 之分離功能層。分離功能層中之填料之含有率為35 wt%。藉此，獲得例1之滲透氣化膜。

【0126】 (例2)

除了如表2所示變更填料之種類以外，藉由與例1相同之方法獲得例2之滲透氣化膜。

【0127】 (例3)

向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T，甲苯溶液，固形物成分30 wt%)50 g中添加矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL RX50)15 g、作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)87 g、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)0.5 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)，除此以外，藉由與例1相同之方法獲得例3之滲透氣化膜。

【0128】 (例4)

向聚矽氧樹脂組合物(Momentive Performance Materials Japan公司製造，YSR3022)65 g中添加矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL

RX50)10.5 g、作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)82.3 g、及作為硬化觸媒之錫系觸媒(Momentive Performance Materials Japan公司製造，YC6831)1.95 g，製作塗佈液(縮合型聚矽氧樹脂組合物)，除此以外，藉由與例1相同之方法獲得例4之滲透氣化膜。

【0129】 (例5)

除了如表2所示變更填料之種類以外，藉由與例4相同之方法獲得例5之滲透氣化膜。

【0130】 (例6)

向聚矽氧樹脂組合物(Momentive Performance Materials Japan公司製造，YSR3022)50 g中添加矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL RX50)15g、作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)91.0 g、及作為硬化觸媒之錫系觸媒(Momentive Performance Materials Japan公司製造，YC6831)1.5 g，製作塗佈液(縮合型聚矽氧樹脂組合物)，除此以外，藉由與例1相同之方法獲得例6之滲透氣化膜。

【0131】 (例7)

除了如表2所示變更填料之種類以外，藉由與例6相同之方法獲得例7之滲透氣化膜。

【0132】 (例8)

向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T，甲苯溶液，固形物成分30 wt%)100 g中添加作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)54 g、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)1 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)，除此以外，藉由與例1相同之方法獲得例8之滲透氣化膜。

【0133】 (例9)

向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T，甲苯溶液，固形物成分30 wt%)50 g中添加矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL RX200)3.75 g、作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)42.0 g、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)0.5 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)，除此以外，藉由與例1相同之方法獲得例9之滲透氣化膜。

【0134】 (例10)

除了如表2所示變更填料之種類以外，藉由與例9相同之方法獲得例10之滲透氣化膜。

【0135】 (例11)

向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T，甲苯溶液，固形物成分30 wt%)50 g中添加矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL R972)1.15 g、作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)31.6 g、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)0.5 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)，除此以外，藉由與例1相同之方法獲得例11之滲透氣化膜。

【0136】 [聚矽氧樹脂之自由體積]

藉由以下之方法特定出例1～3及8～11之滲透氣化膜中所含之聚矽氧樹脂之自由體積。首先，於剝離襯墊上製作組成及厚度與滲透氣化膜所具備之分離功能層相同之層。作為剝離襯墊，使用經剝離處理之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜(三菱化學公司製造，MRE38)。上述之層係於剝離襯墊之剝離面上製作。繼而，藉由去除剝離襯墊製作分離功能層之自支撐膜。

【0137】 繼而，以上述之自支撐膜夾住正電子束源，測定該自支撐膜之正電子壽命光譜。該測定中，使用 ^{22}Na 之密封放射源作為正電子束源，使用高速響應型光電倍增管(BaF_2 閃爍器)作為檢測器。進而，將計數值設為約6 Mcount，將測定時間設為24小時(即，約70 count/sec)。繼而，根據所得之正電子壽命光譜分析與聚矽氧樹脂之自由體積相關之正電子偶素之壽命值。分析中使用軟體(PALSfit 3.171)。繼而，使用Tao-Eldrup之式，將上述之壽命值換算成自由體積空孔徑(將自由體積假定為球體時之該球體之直徑)，算出自由體積。

【0138】 再者，例8之分離功能層僅由聚矽氧樹脂構成，另一方面，例1~3、9~11之分離功能層係由聚矽氧樹脂與矽石填料構成。因此，根據上述之測定方法，關於例1~3、9~11，獲得聚矽氧樹脂之自由體積與矽石填料之自由體積之合計值。因此，例1~3、9~11中，亦對所使用之矽石填料本身進行上述之測定方法，藉此特定出矽石填料之自由體積。基於所得之結果與分離功能層中之矽石填料之含有率(vol%)，特定出聚矽氧樹脂之自由體積。再者，分離功能層中之矽石填料之含有率(vol%)可根據矽石填料之含有率(wt%)及矽石填料之密度(g/cm^3)算出。

【0139】 [基質之每單位重量之填料之表面積D1]

關於例1~7、9~11之滲透氣化膜，特定出填料之藉由氮氣吸附獲得之BET比表面積D2(m^2/g)、分離功能層中所含之基質(聚矽氧樹脂)之重量W1(g)、及分離功能層中所含之填料之重量W2(g)，基於上述之算出式算出基質之每單位重量之填料之表面積D1(m^2/g)。

【0140】 [填料之HSP值]

關於例1~7、9~11中使用之填料，利用上述之方法特定出HSP值。

HSP值之分析中使用HSPiP。再者，將填料相對於各溶劑之分散性之測定結果示於表1。

【0141】

[表1]

	RX50	RY50	RX200	RY200	R972
丙酮	×	×	○	○	×
甲醇	×	×	×	○	×
乙醇	×	×	○	×	×
丁醇	○	○	×	×	○
乙腈	×	×	×	×	×
二甲基亞砷	×	×	○	×	○
二丙二醇	○	○	○	○	○
γ-丁內酯	×	×	○	○	○
N-甲基-2-吡咯啉酮	○	○	○	○	○
四氫呋喃	○	○	○	○	×
苯胺	×	×	×	×	×
乙酸	×	×	○	×	×
苶醇	×	×	×	×	×
乙二醇	×	×	×	×	×
甘油	×	×	×	×	×
1-甲基咪唑	○	×	○	×	○
N-甲基甲醯胺	×	×	○	○	○
吡啶	○	×	×	×	○
水楊醛	×	×	×	×	×
2-胺基乙醇	×	×	×	×	○

○：無不溶物、×：有不溶物

【0142】 [填料之分散液之pH值]

關於例1～7、9～11中使用之填料，利用上述之方法製作分散液，測定該分散液之pH值。

【0143】 [PV性能]

關於例1～11之滲透氣化膜，藉由以下之方法測定正丁醇(BuOH)相對於水之分離係數 α 。首先，將滲透氣化膜切成直徑74 mm之尺寸，製作

平膜狀之試片。將該試片設置於批次式之膜分離裝置(單元)。向該單元之供給空間供給包含正丁醇(BuOH)及水之混合液體。混合液體中之BuOH之含有率為1.0 wt%。

【0144】 繼而，將單元浸漬於水浴中，將混合液體之溫度調節至30℃。繼而，使用配置於單元內之攪拌器，一面攪拌混合液體，一面將透過空間內之壓力減壓至15 hPa。藉此，使混合液體透過滲透氣化膜，獲得氣體之透過流體。藉由利用液體氮之冷凍阱將氣體之透過流體冷卻，使透過流體凝結。使用氣相層析法，分析液體之透過流體之組成，基於所得之結果算出分離係數 α 。

【0145】 [密接性]

關於例1～3及8～11之滲透氣化膜，藉由上述之方法測定剝離強度A。作為拉伸試驗機，使用島津製作所製造之Autograph AGS-50NX。

【0146】

[表2]

	基質			填料								PV 性能	密接性
	聚矽氧樹脂組合物	硬化反應	自由體積 [nm ³]	種類	微孔	表面修飾基	含有率 [wt%]	表面積 D1[m ² /g]	HSP值 [MPa ^{1/2}]	分散液 pH值	平均一次粒徑 [nm]	分離係數 α	剝離強度 A[N/20 mm]
例1	KS847T	加成型	0.329	RX50	無	TMS	35	27	23.4	6	40	39.6	0.39
例2	KS847T	加成型	0.336	RY50	無	PDMS	35	27	22.6	6	40	40.8	0.18
例3	KS847T	加成型	0.269	RX50	無	TMS	50	50	23.4	6	40	32.2	0.61
例4	YSR3022	縮合型	-	RX50	無	TMS	35	27	23.4	6	40	40.6	-
例5	YSR3022	縮合型	-	RY50	無	PDMS	35	27	22.6	6	40	31.7	-
例6	YSR3022	縮合型	-	RX50	無	TMS	50	50	23.4	6	40	39.5	-
例7	YSR3022	縮合型	-	RY50	無	PDMS	50	50	22.6	6	40	38.9	-
例8	KS847T	加成型	0.258	-	-	-	-	-	-	-	-	20.2	0.12
例9	KS847T	加成型	0.341	RX200	無	TMS	20	50	23.7	6	12	36.4	0.24
例10	KS847T	加成型	0.344	RY200	無	PDMS	20	50	24.8	6	12	38.5	0.18
例11	KS847T	加成型	0.339	R972	無	DMS	7	10	25.8	6	16	30.3	0.18

【0147】 表1及2中之簡稱如下所述。

KS847T：聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T)

YSR3022：聚矽氧樹脂組合物(Momentive Performance Materials Japan公司製造，YSR3022)

RX50：矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL RX50，表面修飾基：三甲基矽烷基(TMS))

RY50：矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL RY50，表面修飾基：二甲基聚矽氧烷(PDMS)基)

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

RY200：矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL RY200，表面修飾基：二甲基聚矽氧烷(PDMS)基)

R972：矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL R972，表面修飾基：二甲基矽烷基(DMS))

【0148】 根據表2可知，與例8相比，具有包含聚矽氧樹脂之基質、及包含矽石之填料之例1~7、9~11之滲透氣化膜之正丁醇相對於水之分離係數 α 為較高之值。根據該結果，可謂例1~7、9~11之滲透氣化膜適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物。再者，根據例1~3及8~11之結果，可知藉由包含矽石之填料之添加，聚矽氧樹脂之自由體積增加。進而，根據例1~3及8~11之結果，可知藉由填料之添加，分離功能層與多孔性支持體之密接性提高。

[產業上之可利用性]

【0149】 本實施方式之滲透氣化膜適於自包含揮發性有機化合物之

水溶液分離該有機化合物。

【符號說明】

【0150】

1: 分離功能層

2: 基質

3: 填料

5: 多孔性支持體

6: 本體部

7: 微多孔層

10: 滲透氣化膜

10a: 滲透氣化膜之分離功能層側之主面

10b: 滲透氣化膜之多孔性支持體側之主面

20、25: 膜分離裝置

22、30: 槽

23: 第1室

23a、32、41: 入口

23b、31、24a: 出口

24: 第2室

26: 中心管

27: 積層體

28: 供給側流路材

29: 透過側流路材

40: 回收部

50、51: 泵

52: 減壓裝置

60: 控制器

70: 水溶液供給路徑

71: 非透過流體排出路徑

72: 透過流體排出路徑

100: 膜分離系統

S: 水溶液

S1: 透過流體

S2: 非透過流體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種滲透氣化膜，其係具備分離功能層者，且

上述分離功能層具有包含聚矽氧樹脂之基質、及分散於上述基質中且包含矽石之填料。

【請求項2】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述填料之漢森溶解度參數為 $20 \text{ MPa}^{1/2} \sim 27 \text{ MPa}^{1/2}$ 。

【請求項3】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述填料具有經包含烴基之修飾基修飾過之表面。

【請求項4】

如請求項3之滲透氣化膜，其中上述修飾基包含選自由有機矽烷基、及聚有機矽氧烷基所組成之群中之至少1種。

【請求項5】

如請求項1之滲透氣化膜，其中藉由下述試驗測得之上述填料之分散液之pH值為4.0～9.0，

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

【請求項6】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述填料之平均粒徑為1 μm 以下。

【請求項7】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述分離功能層中之上述填料之含有率未達70 wt%。

【請求項8】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述聚矽氧樹脂係由加成型聚矽氧樹脂組合物、縮合型聚矽氧樹脂組合物、或UV硬化型聚矽氧樹脂組合物形成。

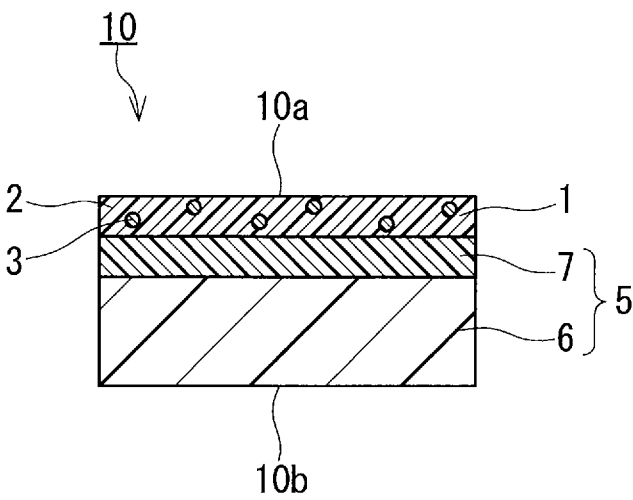
【請求項9】

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

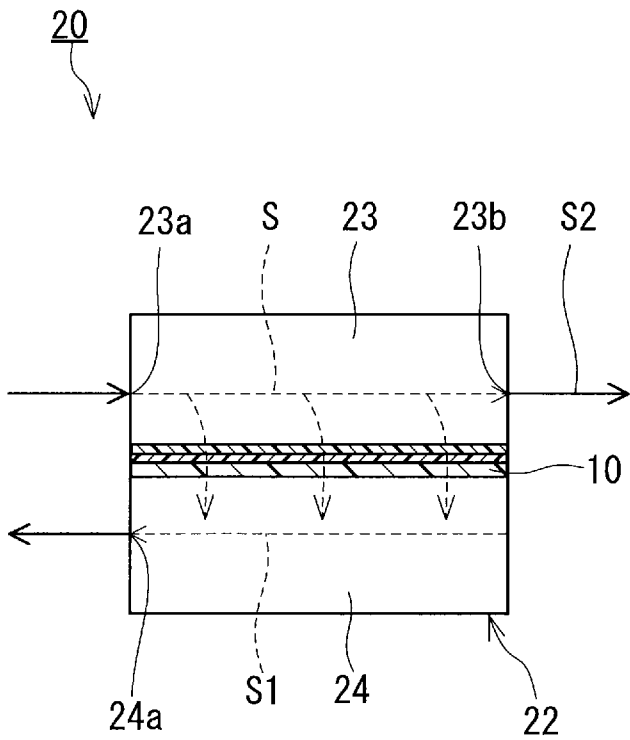
【請求項10】

如請求項9之滲透氣化膜，其中上述有機化合物為微生物所生成之醱酵物。

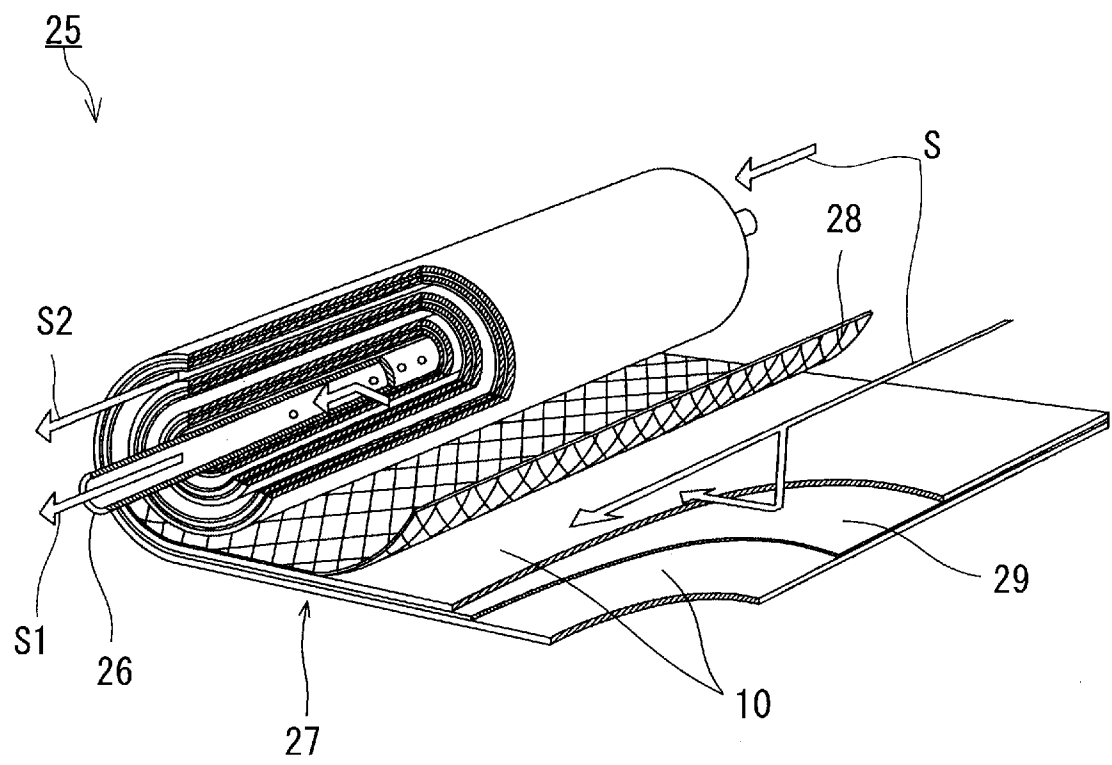
【發明圖式】



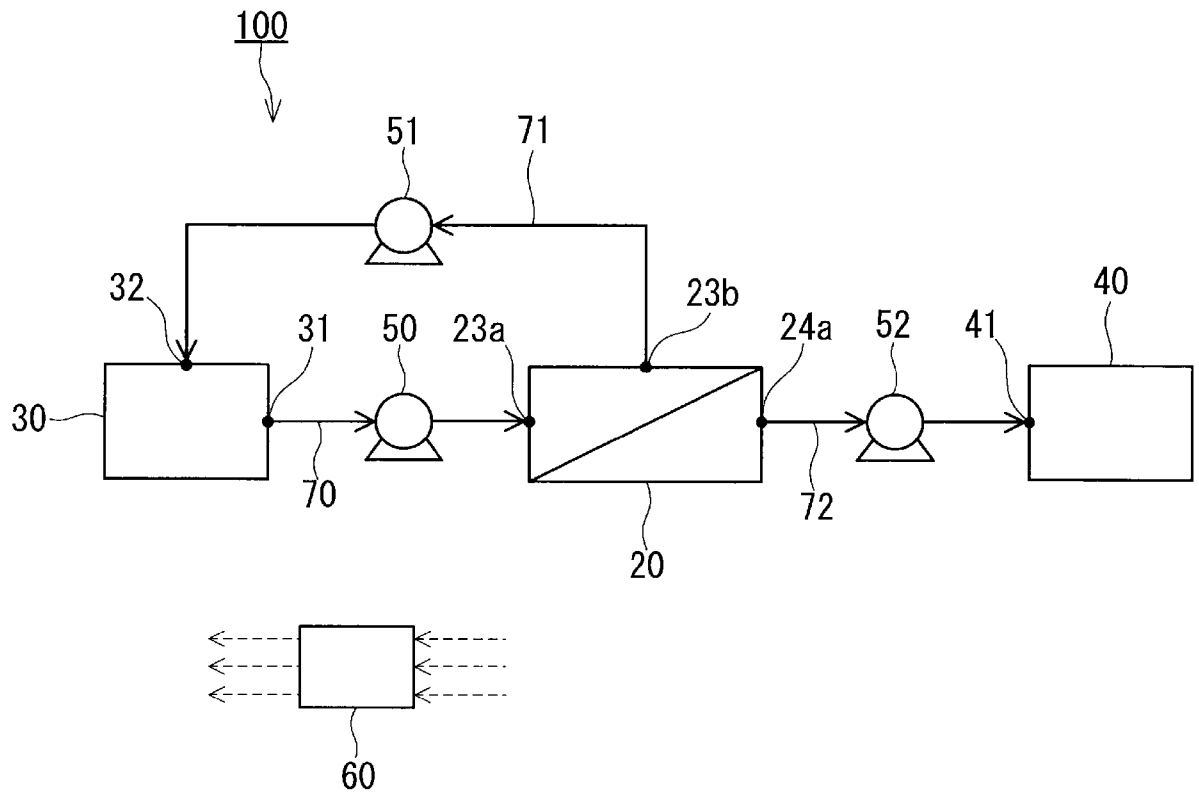
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】