(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6944543号
(P6944543)

(45)発行日　令和3年10月6日(2021.10.6)　(24)登録日　令和3年9月14日(2021.9.14)

(51)Int.Cl.		F I	
B01D 71/56	(2006.01)	B01D	71/56
B01D 53/22	(2006.01)	B01D	53/22
B01D 71/52	(2006.01)	B01D	71/52
B01D 71/40	(2006.01)	B01D	71/40
C08F 283/06	(2006.01)	C08F	283/06

請求項の数 15　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2019-564505 (P2019-564505)
(86)(22)出願日　平成30年3月26日(2018.3.26)
(65)公表番号　特表2020-521628 (P2020-521628A)
(43)公表日　令和2年7月27日(2020.7.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2018/024299
(87)国際公開番号　WO2018/222255
(87)国際公開日　平成30年12月6日(2018.12.6)
審査請求日　令和3年3月26日(2021.3.26)
(31)優先権主張番号　15/608,403
(32)優先日　平成29年5月30日(2017.5.30)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

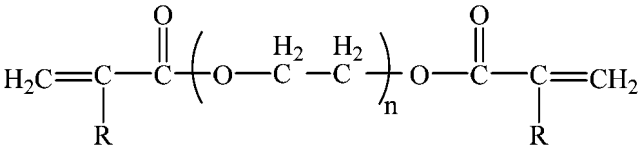
早期審査対象出願

(73)特許権者　316017181
サウジ　アラビアン　オイル　カンパニー
Ｓａｕｄｉ　Ａｒａｂｉａｎ　Ｏｉｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ
サウジアラビア国　３１３１１　ダーラン　ピーオー　ボックス　５０００
(74)代理人　100073184
弁理士　柳田　征史
(74)代理人　100123652
弁理士　坂野　博行
(74)代理人　100175042
弁理士　高橋　秀明

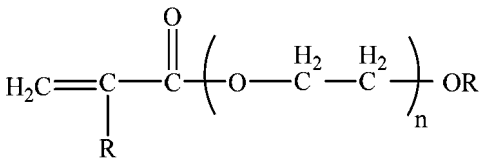
最終頁に続く

(54)【発明の名称】サワーガス分離用ポリマーブレンド膜

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガスを分離する方法であって、
ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーと、式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従う架橋したアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）との組成物から実質的になる膜を通してガス流を流すことであって、
【化１】



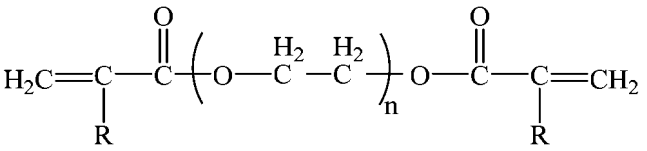
（Ｉ）



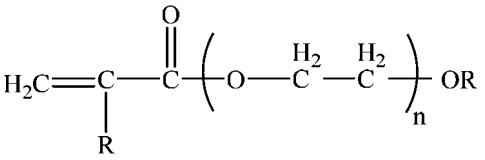
（ＩＩ）

式中、各ｎが、２～３０であり、各Ｒが独立して、－Ｈまたは－CH_3である、流すことと、
前記膜を介して前記ガス流を分離することと、

を含む、方法。
【請求項２】
ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーが、６０重量％～８０重量％の軟質セグメントと、４０重量％～２０重量％の硬質セグメントと、を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記分離されたガスが、メタンおよび二酸化炭素である、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記二酸化炭素の前記ガス分離膜への透過性が、メタンよりも少なくとも２４倍高い、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
ガス分離膜を作製する方法であって、
ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマー、式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従うアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）、および光開始剤を溶媒中に溶解して、ポリマー溶液を形成することと、
【化２】



（Ｉ）



（ＩＩ）

前記ポリマー溶液を金型に流し込むことと、
前記溶媒を除去して、フィルムを形成することと、
前記フィルムを光活性化剤に曝露して、式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従うアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）を架橋させて、前記ガス分離膜を形成することと、
を含む、方法。
【請求項６】
前記フィルムを前記金型から取り外すことをさらに含む、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記ガス分離膜を硬化させることをさらに含む、請求項５に記載の方法。
【請求項８】
ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーが、６０重量％～８０重量％の軟質セグメントと、４０重量％～２０重量％の硬質セグメントと、を含む、請求項５に記載の方法。
【請求項９】
前記光開始剤が、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（ＨＣＰＫ）、ベンゾフェノン、またはそれらの組み合わせを含む、請求項５に記載の方法。
【請求項１０】
前記光開始剤が、前記アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）の重量に基づいて０．５重量％～４．０重量％の量である、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記ポリマー溶液が、７０℃～１００℃の温度で形成される、請求項５に記載の方法。
【請求項１２】
前記ポリマー溶液が、３０℃～８０℃の温度で流し込まれる、請求項５に記載の方法。
【請求項１３】
前記フィルムが、３０秒～３００秒の時間にわたって、３００ｎｍ～３５０ｎｍの波長の紫外線に曝露される、請求項５に記載の方法。

【請求項１４】
前記溶媒が、水とアルコールとの混合物を含む、請求項５に記載の方法。
【請求項１５】
前記ポリマー溶液が、１重量％～１０重量％のポリエーテルブロックアミドコポリマーを含む、請求項５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【関連出願の相互参照】
【０００１】
本出願は、参照によって全体が組み込まれる、２０１７年５月３０日に出願された米国特許出願第１５／６０８，４０３号に対する優先権を主張する。
【技術分野】
【０００２】
本開示の実施形態は、概して、架橋ポリ（エチレングリコール）およびポリ（アミド－ｂ－エーテル）の膜、その膜を作製する方法、ならびにその膜を用いてガス流を分離する方法に関する。
【背景技術】
【０００３】
天然ガスは、発電用の液体燃料への依存度を減少させる可能性のあるエネルギー源である。ただし、多くの天然ガス貯留層は、酸性ガス（例えば、二酸化炭素、および硫化水素）、高価な重質炭化水素、不活性ガス、および他の多くの化合物の微量成分の複雑な混合物を含む。多くの天然ガス埋蔵量では、二酸化炭素（CO_2）および硫化水素（H_2S）が大量に存在する可能性がある。高濃度では、CO_2またはH_2Sと水との組み合わせは腐食性であるため、パイプラインまたは他の機器を破壊する可能性がある。さらに、CO_2の存在は、天然ガスの発熱量を低減する。したがって、天然ガス貯留層からの天然ガスまたは「生産ガス」は、流通および使用の前に処理される。これらのガスを大量に除去すると、膜後処理ユニット（酸性ガスアミン摺り洗浄および低温凝縮など）が減少し、供給ガスの品質と流れが増加する。
【０００４】
膜技術は、効率的なガス分離プロセスの不可欠な代替手段となっている。従来の酸性ガス分離法（例えば、酸性ガスアミン摺り洗浄など）と比較して、製造性、低材料コスト、堅牢な物理的特性、および良好な固有の輸送特性に起因して、ポリマー膜は、膜技術分野において大きな研究対象となっている。しかし、ガス分離用に設計されたポリマー膜は、透過性と選択性との間で相反関係があることが知られている。さらに、物理的な経年劣化や可塑化など、他の重要な材料上の課題がある。
【０００５】
酢酸セルロース（ＣＡ）、ポリイミド（ＰＩ）、およびポリスルホン（ＰＳＦ）などのガラス状ポリマーは、熱安定性が高いことに起因して、天然ガスからのサワーガス除去に使用される。ＣＡポリマー膜は、CO_2分離に使用され得、約３０の高純度ガス二酸化炭素／メタン（CO_2／CH_4）選択性を示す。しかし、高いCO_2圧力での、または相当量の高炭化水素汚染物質の存在下での可塑化の容易さに起因して、ＣＡなどのガラス状ポリマーは、CO_2／CH_4混合ガス選択性がはるかに低いことを示し、かつCO_2透過性が非常に低い（約５Ｂａｒｒｅｒ＝３．７５×10^{-17} $m^2 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$）ことを示し、これはいくつかの産業要件を満たさない。同様に、別の市販のポリイミドは、４０の高いCO_2／CH_4純ガス選択性を示すが、１２Ｂａｒｒｅｒ未満のさらに低いCO_2透過性（＝９．００×10^{-17} $m^2 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$）を示す。
【発明の概要】
【０００６】
高いCO_2透過性、高い熱安定性、および高いCO_2／CH_4純ガス選択性を有するポリマー膜を得るための継続的なニーズが存在する。本開示は、高いCO_2透過性、高い熱安定性、可塑化に対する耐性、および高いCO_2／CH_4純ガス選択性を達成する膜を提

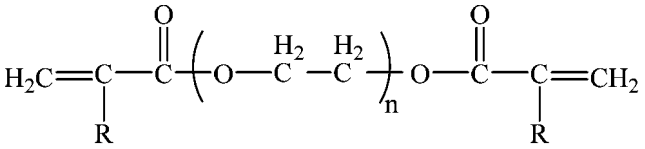
供する。

【０００７】

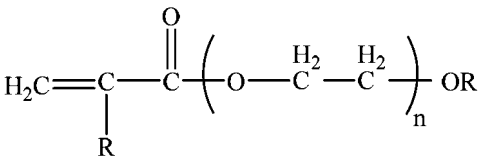
本開示の１つ以上の実施形態は、ガスを分離する方法およびガス分離膜を作製する方法を含む。実施形態において、ガスを分離するための方法は、ポリ（エーテル－ｂ－アミド）（ＰＥＢＡ）コポリマーと、式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従うアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）との架橋混合物を含む膜を通してガス流を流すことと、膜を介してガス流を分離することと、を含む。

【０００８】

【化１】



（Ｉ）



（ＩＩ）

【０００９】

式（Ｉ）および（ＩＩ）において、各ｎは、２～３０であり、各Ｒは独立して、－Ｈまたは－ＣＨ$_3$である。

【００１０】

いくつかの実施形態は、ガス分離膜を作製する方法を含む。実施形態において、ガス分離膜を作製する方法は、ポリエーテルブロックアミドコポリマー、式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従うアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）、および光開始剤を溶媒中に溶解して、ポリマー溶液を形成することと、ポリマー溶液を金型に流し込むことと、溶媒を除去して、フィルムを形成することと、フィルムを光活性化剤に曝露して、ガス分離膜を形成することと、を含む。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１Ａ】（３）ＰＥＢＡコポリマーであるニートＰｅｂａｘ（登録商標）、（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）およびポリ（エチレングリコール）ジアクリレート（ＰＥＧＤＡ）、ならびに（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）および架橋ＰＥＧＤＡ（ＸＬＰＥＧＤＡ）膜の積み重ねられたフーリエ変換赤外（ＦＴＩＲ）スペクトル（波数（ｃｍ$^{-1}$）の関数としての強度）である。

【図１Ｂ】（３）ＰＥＢＡコポリマーであるニートＰｅｂａｘ（登録商標）、（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）およびポリ（エチレングリコール）ジアクリレート（ＰＥＧＤＡ）、ならびに（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）および架橋ＰＥＧＤＡ（ＸＬＰＥＧＤＡ）膜の積み重ねられたフーリエ変換赤外（ＦＴＩＲ）スペクトル（波数（ｃｍ$^{-1}$）の関数としての強度）である。

【図１Ｃ】（３）ＰＥＢＡコポリマーであるニートＰｅｂａｘ（登録商標）、（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）およびポリ（エチレングリコール）ジアクリレート（ＰＥＧＤＡ）、ならびに（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）および架橋ＰＥＧＤＡ（ＸＬＰＥＧＤＡ）膜の積み重ねられたフーリエ変換赤外（ＦＴＩＲ）スペクトル（波数（ｃｍ$^{-1}$）の関数としての強度）である。

【図２】（３）ニートＰｅｂａｘ（登録商標）、（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＰＥＧＤＡ、および（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の引張ひずみ（％）の関数としてのメガパスカル（ｍＰａ）単位の引張応力のグラフである。

【図３Ａ】摂氏（℃）単位の温度の関数としての積み重ねられた示差走査熱量測定（ＤＳ

Ｃ）サーモグラフであり、ここで、図３Ａは、以下の積み重ねられた加熱曲線を示す：（３）ニートＰｅｂａｘ（登録商標）、（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＰＥＧＤＡ、および（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＸＬＰＥＧＤＡ膜。

【図３Ｂ】摂氏（℃）単位の温度の関数としての積み重ねられた示差走査熱量測定（ＤＳＣ）サーモグラフであり、ここで、図３Ｂは、以下の積み重ねられた冷却曲線を示す：（３）ニートＰｅｂａｘ（登録商標）、（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＰＥＧＤＡ、および（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＸＬＰＥＧＤＡ膜。

【図４Ａ】ニートＰｅｂａｘ（登録商標）膜の原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）顕微鏡写真である。

【図４Ｂ】ＰＥＢＡ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜のＡＦＭ顕微鏡写真である。

【図５】（３）ニートＰｅｂａｘ（登録商標）、（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＰＥＧＤＡ、および（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の摂氏単位の温度の関数としての重量損失パーセントの熱重量分析装置（ＴＧＡ）サーモグラムである。

【図６】（３）ニートＰｅｂａｘ（登録商標）および（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＸＬＰＥＧＤＡ膜のCO_2透過性（Ｂａｒｒｅｒ）対供給圧力（５０ポンド／平方インチ（ｐｓｉ）～５００ｐｓｉ）のグラフである。

【図７】相対CO_2透過性（P_p/P_{50psi}）対供給圧力（５０ｐｓｉ～５００ｐｓｉ）のグラフであり、ここで、相対CO_2透過性は、特定の圧力での透過性を５０ｐｓｉでの透過性で除算したものに等しい。

【図８Ａ】水中の（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＰＥＧＤＡ、および（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の分単位の時間の関数としての重量損失パーセントの膨潤耐性の曲線である。

【図８Ｂ】ヘキサン中の（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＰＥＧＤＡ、および（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の分単位の時間の関数としての重量損失パーセントの膨潤抵抗の曲線である。

【図９】（１）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＸＬＰＥＧＤＡ膜、（２）Ｐｅｂａｘ（登録商標）／ＰＥＧＤＡ、（３）ニートＰＥＢＡ、（４）市販の酢酸セルロース（ＣＡ）ポリマー、（５）ポリイミド（６ＦＤＩ－ｍＰＤ）、および（６）ＸＬＰＥＯ（架橋ポリエチレンオキシド）のCO_2/CH_4分離性能の散布プロットグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

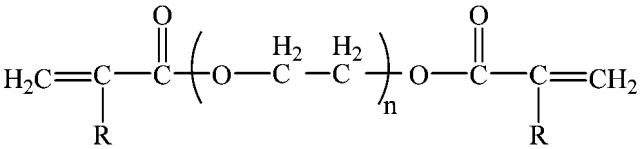
本開示の実施形態は、アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）ポリマーとポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーとのポリマー混合物を架橋することによって生成される膜、その膜を作製する方法、および生成されたガスをこれらの膜を使用して分離する方法に関し、ここで、炭化水素、および二酸化炭素およびメタンなどの温室効果ガスを分離する膜の選択性が改善している。

【００１３】

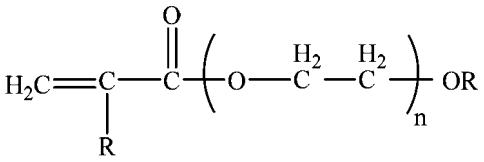
いくつかの実施形態において、ガス分離膜は、ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーとアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）（ＰＥＧ）との混合物を含み、ここで、アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）は、別のアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）ポリマー鎖と架橋されている。アクリレート末端ＰＥＧは、式（Ｉ）または（ＩＩ）に従うポリマーを含み得る：

【００１４】

【化２】



（Ｉ）



（ＩＩ）

【００１５】

式（Ｉ）または（ＩＩ）において、各Ｒは独立して、－ＣＨ$_3$（メチル）または－Ｈ（水素ラジカル）であり、下付き文字ｎは、２～３０の整数である。いくつかの実施形態において、下付き文字ｎは、２～１４の整数である。

【００１６】

１つ以上の実施形態において、ガス分離膜を作製する方法は、ポリ（エーテル－ｂ－アミド）（ＰＥＢＡ）コポリマー、式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従うアクリレート末端ＰＥＧ、および光開始剤を溶媒中に溶解して、ポリマー溶液を形成することを含む。ＰＥＢＡポリマー溶液中にアクリレート末端ＰＥＧ鎖を組み込んで架橋することによって、相互貫入ポリマーネットワークが形成される。ポリマー溶液は、金型に流し込むか配置される。いくつかの実施形態において、ポリマー溶液は、３０℃～８０℃の温度で流し込まれる。溶媒を除去すると、フィルムが形成される。任意に、フィルムは、金型から取り外され得る。次いで、フィルムは、光活性化剤に曝露されて、ガス分離膜が形成される。ガス分離膜は任意に硬化され得る。

【００１７】

「アクリレート末端」と使用される場合の「末端」という用語は、二重結合の炭素原子のうちの１つが、鎖の末端にあり、したがって、２つの水素原子に結合している炭素－炭素二重結合を指す。

【００１８】

いくつかの実施形態において、ポリ（エーテル－ｂ－アミド）（ＰＥＢＡ）コポリマーは、６０重量％～８０重量％の軟質セグメントと、４０重量％～２０重量％の硬質セグメントとを含み得る。そのようなポリマーは、Ａｒｋｅｍａ，Ｉｎｃ．，Ｄａｍｍａｍ，Ｋｉｎｇｄｏｍ ｏｆ Ｓａｕｄｉ Ａｒａｂｉａからの、Ｐｅｂａｘ（登録商標）１６５７、１０７４、５５１３、２５３３、および３０００などの様々なグレードとして市販されている。いくつかの実施形態において、ポリ（エーテル－ｂ－アミド）ブロックコポリマーは、Ｐｅｂａｘ１６５７である。

【００１９】

いくつかの実施形態において、式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従うアクリレート末端ＰＥＧは、２～３０個のエチレンオキシド繰り返し単位（ｎは２～３０である）または２～１４個のエチレンオキシド繰り返し単位（ｎは２～１４個である）を有する。「エチレンオキシド繰り返し単位」という用語は、式（Ｉ）および式（ＩＩ）における－（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）－または－（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ）－を指す。いくつかの実施形態において、アクリレート末端ＰＥＧは、約５００グラム／モル（ｇ／ｍｏｌ）～１０００ｇ／ｍｏｌ、６００～９００ｇ／ｍｏｌ、または約７００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量を有する。

【００２０】

２種類のポリマー、ＰＥＢＡおよびアクリレート末端ＰＥＧは、溶媒中で溶解され、７０℃～１００℃の温度で混合される。溶媒は、水、アルコール、ジメチルフラン、ジメチルアセトアミド、およびジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）などの様々な溶媒の混合物であり得る。１つ以上の実施形態において、溶媒は、水とアルコールとの混合物である。溶

媒が水とアルコールとの混合物である場合、水は脱イオン水であり、アルコールはエタノール、メタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、またはそれらの組み合わせから選択され得る。１つ以上の実施形態において、アルコールはエタノールである。いくつかの実施形態において、アルコール対水の体積の比は、６０／４０～８０／２０であり得る。他の実施形態において、水の体積は、６５％～７５％であり、アルコールの体積は、２５％～３５％である。特定の実施形態において、溶媒は、エタノール対脱イオン水が約６０／４０～８０／２０（体積／体積）である。別の特定の実施形態において、溶媒は、エタノール対脱イオン水が約７０／３０（体積／体積）である。

【００２１】

ＰＥＢＡおよびアクリレート末端ＰＥＧがアルコールおよび水溶媒中に溶解されると、ポリマー溶液が形成される。いくつかの実施形態において、ポリマー溶液は、体積あたり１．０重量パーセント（重量％／ｖ）～１０重量％／ｖの濃度のポリ（エーテル－ｂ－アミド）を含み、ここで、体積がミリリットルで測定され（または、濃度がミリリットルあたりのグラムで測定され、ＰＥＢＡの総重量に基づいてアクリレート末端ＰＥＧである。いくつかの実施形態において、ポリマー溶液は、２．０重量％／ｖ～５重量％／ｖのポリ（エーテル－ｂ－アミド）を含むか、ポリマー溶液は、約４．０重量％／ｖのポリ（エーテル－ｂ－アミド）を含有する。

【００２２】

いくつかの実施形態において、光開始剤は、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（ＨＣＰＫ）またはベンゾフェノンなどのケトン組成物を含み得る。光開始剤は、アクリレート末端ＰＥＧの総重量に基づいて、０．５重量％～５．０重量％、０．５重量％～３．０重量％、または１．０重量％～２重量％の量で添加され得る。

【００２３】

一実施形態において、フィルムは、光活性化剤に曝露されて、架橋が促進され、それによってガス分離膜が形成される。光活性化剤は、光開始剤を活性化し、光開始剤をアクリレート末端ＰＥＧと反応させる任意の光源であり得る。いくつかの実施形態において、光活性化剤は、３００ｎｍ～３５０ｎｍまたは３１５ｎｍ～３２０ｎｍの波長の紫外線である。１つ以上の実施形態において、フィルムは、３１８ｎｍの紫外線に曝露される。曝露時間は、３０秒～３００秒、または９０秒～１８０秒の範囲であり得る。光強度は、１１，０００ｍＷ／ｃｍ^2～１２，０００ｍＷ／ｃｍ^2（平方センチメートルあたりのミリワット）まで変化し得る。

【００２４】

本開示の別の実施形態において、ガスを分離する方法は、膜を通してガス流を流すことと、ポリエーテルブロックアミドコポリマーと上に詳述された式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従うアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）との架橋混合物から生成された膜に通してガス流を分離することとを含む。

【００２５】

ガス流には、メタン、二酸化炭素、および相当量の硫化水素（H_2S）を有する天然ガスを含む他のサワーガス成分が含まれ得る。二酸化炭素（CO_2）のガス分離膜への透過性は、メタンよりも少なくとも２４倍高い。

【００２６】

CO_2透過性の増加に加えて、ガス分離膜は、他の構造的な利点がある。例えば、圧力の増加に伴って、CO_2透過性は、他のガス分離膜と同じほどには増加することはなく、CO_2透過性の増加が約５０％より少ない。これは、本開示のガス分離膜がより可塑化耐性であることを示している。加えて、ガス分離膜は、同様の組成を有する非架橋膜と比較して、膨張または浸出しない。いくつかの実施形態において、ガス分離膜は、非架橋ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーよりも１００％超の重量損失の低減を達成する。他の実施形態において、ガス分離膜は、非架橋ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーよりも２５０％、５００％、７５０％、または１０００％超の重量損失の低減を達成する。

【００２７】

ガス分離膜は膨張または浸出しないため、持続可能な還流が維持され得る。一定の供給圧力および透過圧力は、主要な操作パラメーターの１つである。膜の組成（損失の低いＭＷポリマーなど）および形状（高圧下で厚さが変化するなど）が数か月または数年の操作中に変化する場合、ガスプラントは、安定した透過性（還流）を維持するために頻繁に圧力を調整する必要がある。

【実施例】

【００２８】

以下の実施例は、上記の本開示の１つ以上の追加の特徴を例示する。これらの実施例は、本開示の範囲または添付の特許請求の範囲を決して限定することを意図するものではないことを理解されたい。

発明の実施例１

ポリ（アミド－ｂ－エーテル）Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の調製

Ｐｅｂａｘ１６５７を６０℃の真空オーブンで２４時間乾燥させた。０．８ｇの乾燥Ｐｅｂａｘ１６５７の試料を２０ｍＬ（４重量％／ｖ）エタノール／脱イオン（ＤＩ）水（７０／３０ｖ／ｖ）の混合物中に溶解した。反応混合物を８５℃の逆流下で少なくとも６時間激しく撹拌して、均一な溶液を得た。ＰｅｂａｘポリマーをＡｒｋｅｍａ　Ｉｎｃ．から得た。Ｐｅｂａｘが完全に溶解した後、Ｐｅｂａｘ１６５７の重量に基づいて、１重量パーセント（重量％）～８０重量％の範囲（好ましくは５重量％～８０重量％の範囲）の、表１に記載のポリエチレングリコールジアクリレート（ＰＥＧＤＡ）の異なる量（７５０ｇ／ｍｏｌ）を、Ｐｅｂａｘ溶液に添加し、６０℃でさらに２時間機械的に攪拌して、ポリマー溶液が完全に均一になるようにした。ＰＥＧＤＡに基づく、ＨＣＰＫ（１－ヒドロキシシクロヘキシル（フェニル）メタノンビス［２－（１－ヒドロキシシクロヘキシル）フェニル］メタノン光開始剤）のＰＥＧＤＡ（特定の量については表１を参照）の重量に基づいて２重量％を溶液に添加し、６０℃で２時間機械的に攪拌した。

【００２９】

【表１】

表１：ＰＥＧＤＡおよび光開始剤の可変量

Pebax 重量	エタノール/H2O (70/30)	PEGDA 重量 (Pebax の重量に基づく)		2 重量%HCPK (PEGDA の重量に基づく)
0.8 g	20 mL	5%	0.04 g	0.8 mg
0.8 g	20 mL	10%	0.08 g	1.6 mg
0.8 g	20 mL	20%	0.16 g	3.2 mg
0.8 g	20 mL	40%	0.32 g	6.4 mg
0.8 g	20 mL	60%	0.48 g	9.6 mg
0.8 g	20 mL	80%	0.64 g	12.8 mg

【００３０】

得られた混合物を使用して、調製されたポリマー混合物から気泡を除去した後、高密度フィルムを調製した。溶液を予熱した（５０～６０℃）ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）平底ペトリ皿に注いだ。溶媒蒸発のために、高密度フィルムを室温で一晩乾燥させた。次いで、それをＰＴＦＥペトリ皿から取り出して、さらに架橋した。

【００３１】

得られたＰｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ膜を、ＵＶ架橋剤装置（モデル１３－２４５－２２１、Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ）で３１８ｎｍのＵＶ光に３０秒～３００秒間曝露することによって光重合した。架橋膜を真空オーブンに入れて、４０℃～６０℃で少なくとも４８時間さらに乾燥させた。高密度フィルムの平均厚さは、３０～７０μｍであった。

比較膜１

ポリ（アミド－ｂ－エーテル）（Ｐｅｂａｘ）膜の調製
Ｐｅｂａｘ１６５７を６０℃の真空オーブンで２４時間乾燥させた。０．８ｇの乾燥Ｐｅｂａｘ１６５７の試料を２０ｍＬのエタノール／脱イオン（ＤＩ）水（７０／３０ｖ／ｖ）の混合物中に溶解した。反応混合物を８５℃の逆流下で少なくとも６時間激しく撹拌して、均一な溶液を得た。得られたＰｅｂａｘ溶液を５０～６０℃に置いて、気泡を除去し、次いで、予熱した（５０～６０℃）ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）平底ペトリ皿に注いで、高密度フィルムを調製した。高密度フィルムを、溶媒蒸発用のカバーを付けて室温で一晩乾燥させ、次いで、６０℃の真空オーブンで４８時間乾燥させた。その後、透過試験のために膜をペトリ皿から簡単に剥がした。
比較膜２
ブレンドしたポリ（アミド－β－エーテル）膜の調製（Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ）
Ｐｅｂａｘ１６５７を６０℃の真空オーブンで２４時間乾燥させた。０．８ｇの乾燥Ｐｅｂａｘ１６５７の試料を２０ｍＬのエタノール／脱イオン（ＤＩ）水（７０／３０ｖ／ｖ）の混合物中に溶解した。反応混合物を８５℃の逆流下で少なくとも６時間激しく撹拌して、均一な溶液を得た。
【００３２】
Ｐｅｂａｘが完全に溶解した後、Ｐｅｂａｘ１６５７の重量に基づいて、５重量パーセント（重量％）～８０重量％の範囲（好ましくは５重量％～８０重量％の範囲）の異なる量のポリエチレングリコールジアクリレート（ＰＥＧＤＡ）（ＭＷ＝７５０）を、Ｐｅｂａｘ溶液に添加し、６０℃でさらに２時間機械的に攪拌して、ポリマー溶液が完全に均一になるようにした。
【００３３】
得られたＰｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ混合物を５０～６０℃に置いて、気泡を除去し、次いで、予熱した（５０～６０℃）ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）平底ペトリ皿に注いで、高密度フィルムを調製した。高密度フィルムを、ゆっくりと溶媒を蒸発するためのカバーを付けて室温で一晩乾燥させ、次いで、６０℃の真空オーブンで４８時間乾燥させた。その後、透過試験のために膜をペトリ皿から簡単に剥がした。
研究
Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜の合成の成功およびＰＥＧＤＡの架橋反応の完了を、フーリエ変換赤外－減衰全反射（ＦＴＩＲ－ＡＴＲ）分光法によって確認した（図１Ａ～１Ｃを参照）。３つの膜を研究した：比較例３（ニートＰｅｂａｘ）、比較例２（Ｐｅｂａｘ／非架橋ＰＥＧＤＡ（Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ））、および発明の実施例１（Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ）。Ｐｅｂａｘのポリアミドセグメントは、－Ｃ－Ｏ－Ｃ、Ｈ－Ｎ＝Ｏ、Ｏ－Ｃ＝Ｏ、および－Ｎ－Ｈ官能基に起因する１０９９ｃｍ$^{-1}$、１６４０ｃｍ$^{-1}$、１７３１ｃｍ$^{-1}$、および３２９３ｃｍ$^{-1}$周りのいくつかの特性ピークを示した。ＰＥＧＤＡは、可塑剤が水素結合（Ｈ結合）などの分子間力を減少させるという点で、可塑剤の挙動の特性を示した。図１Ａ～１Ｂにおいて、Ｏ－Ｃ＝Ｏおよび－Ｎ－Ｈに関連する特性ピークは、Ｐｅｂａｘ１６５７の１７３２ｃｍ$^{-1}$および３３０２ｃｍ$^{-1}$からＰｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡの約１７２４ｃｍ$^{-1}$および３３００ｃｍ$^{-1}$のより低い波数にシフトした。このシフトは、ポリマーアミドセグメントのＮ－ＨとＰＥＯの酸素原子との間の分子内Ｈ結合が減少したことを示した。これによって、ＰＥＧＤＡは、膜のＨ結合の弱化および結晶化度の低下をもたらすポリマーマトリックスにおける可塑剤の挙動を示した。
【００３４】
図１Ｃにおいて、Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡブレンド膜に対する特性的なアクリル吸収（１４０９ｃｍ$^{-1}$、１１９０ｃｍ$^{-1}$、８１０ｃｍ$^{-1}$）を点線でマークし、これは、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜においてＵＶ架橋後に消失した。消失は、アクリレートの二重結合が反応し、架橋ＰＥＧ構造の形成、およびポリマー膜マトリックス内の相互貫入ポリマーネットワークのさらなる形成につながることを示した。
【００３５】

膜の機械的特性（引張強度および伸びなど）を、Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｉｎｓｔｒｏｎ装置によって特徴付けした。図２において、応力－ひずみ曲線をプロットし、結果を表２にまとめた。Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜は、ニートＰｅｂａｘおよびＰｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡブレンド膜と比較して、引張強度の大幅な増加（例えば、５１％の増加および９６％の増加）を示した。Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡは、相互貫入ポリマーネットワークを形成したが、他の膜は、相互貫入ポリマーネットワークを有さなかった。したがって、引張強度の増加は、相互貫入ポリマーネットワークに起因した。相互貫入ポリマーネットワークは、実際の工業用供給流の下でのクリープおよび可塑化に対する膜の機械的耐性を潜在的に高めることができる。

【００３６】

【表２】

表２：３つのポリマー膜の機械的特性

膜	引張応力 (Mpa)	引張ひずみ (%)	ヤング率 (Mpa)
Pebax	12.70 ± 1.71	470.70 ± 16.80	89.00 ± 4.70
Pebax/PEGDA	9.77 ± 1.20	391.54 ± 13.20	44.24 ± 3.50
Pebax/XLPEGDA	19.22 ± 1.50	182.42 ± 12.80	61.65 ± 6.40

【００３７】

膜の熱特性を、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって特徴付けた。ニートＰｅｂａｘおよび調製したブレンド膜のサーモグラフ、図３Ａ（加熱曲線）、および図３Ｂ（冷却曲線）を図３Ａ～３Ｂに示した。ニートＰｅｂａｘのおよび調製したブレンド膜のガラス転移温度（T_g）、ポリアミド硬質（ＰＡ）およびポリエーテル軟質（ＰＥ）セグメントの融解温度（T_m）を表３に示す。－５１．０１℃のガラス転移温度（T_g）を有していたニートＰｅｂａｘ膜と比較して、Ｐｅｂａｘ膜へのＰＥＧＤＡの添加によってT_gが－５３．０５℃に低下した。理論に拘束されるものではないが、T_gの減少は、ＰＥＧＤＡによって引き起こされた鎖移動性の増加の結果であると考えられた。同様に、ＰＥＧＤＡをＰｅｂａｘマトリックス中で架橋した後、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜のT_gは、－５３．９７℃に低下した。ＰｅｂａｘマトリックスへのＰＥＧＤＡの添加によって、Ｐｅｂａｘの硬質セグメントおよび軟質セグメントの両方の融解温度（T_m）も低下した。さらに、Ｐｅｂａｘ膜マトリックスへのＰＥＧＤＡの組み込みによって、硬質セグメントおよび軟質セグメントの両方の結晶化度（X_c）が減少する。ブレンド膜の結晶含有量の低減は、ポリマー鎖が硬質セグメントにＨ結合を形成するのを妨げるＰｅｂａｘとＰＥＧＤＡとの間の分子間相互作用に起因した（図１Ａ～１Ｃを参照）。

【００３８】

【表３】

表３：３つのポリマー膜の熱特性

膜	T_g (°C)	T_m (PE) (°C)	T_m (PA) (°C)	X_c (PE) (%)	X_c (PA) (%)
ニート Pebax 膜	-51.10	18.79	205.48	28.16	27.50
Pebax/PEGDA ブレンド膜	-53.05	8.51	201.84	14.83	19.48
Pebax/XLPEGDA ブレンド膜	-53.97	14.16	202.10	20.42	19.75

【００３９】

前述のように、Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡブレンド膜の－Ｎ－Ｈ－Ｃ＝Ｏおよび－Ｎ－Ｈピークの、ＦＴＩＲ－ＡＴＲスペクトルの１７２４ｃｍ－１および３３００ｃｍ－１でのより低い波数へのシフト（図１Ａおよび１Ｂ）は、１７３２ｃｍ－１および３３０２ｃｍ

－１でのニートＰｅｂａｘ膜と比較して、水素結合が除去され、その結果、Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡブレンド膜の結晶化度が低下することを証明した（表３）。しかし、Ｐｅｂａｘマトリックスでの ＰＥＧＤＡのＵＶ架橋後、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜の－Ｎ－Ｈ－Ｃ＝Ｏ特性ピークは、１７３２ｃｍ$^{-1}$に戻り、これは、Ｐｅｂａｘの硬質セグメントと軟質セグメントとの間の分子内水素結合が回復したことを示している。さらに、Ｎ－Ｈ特性ピークは、おそらくＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜における新しい水素結合の形成に起因して、Ｐｅｂａｘの３３０２ｃｍ$^{-1}$からＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡの約３３０８ｃｍ$^{-1}$へ、はるかに高い波数へシフトする。それによって、Ｐｅｂａｘマトリックスの架橋ＰＥＧＤＡは、Ｐｅｂａｘマトリックスの非架橋ＰＥＧＤＡと比較して、より低下した可塑剤の挙動を示し、これは、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の水素結合の強化および結晶化度の増加につながる。

【００４０】

ニートＰｅｂａｘ（図４Ａ）およびＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ（図４Ｂ）ブレンド膜の表面形態を、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）によって観察した。Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜で観察されたナノ構造は、ニートＰｅｂａｘと比較した場合、より小さなナノファイバーによる証拠としては組織化されていなかった。組織化の減少は、ポリマー鎖の移動性の増加のために、ミクロ相分離ナノ構造の形成がより顕著になることを示した。

【００４１】

ニートＰｅｂａｘ、Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ、およびＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜の熱安定性を熱重量分析装置（ＴＧＡ）で測定し、ＴＧＡの結果を図５に示す。修正されたＰｅｂａｘ膜、Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ、およびＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜の両方は、約３７７～３９２℃の温度で１段階の分解パターンを有し、これは、産業用途に十分である３００℃を超える安定性を示した。

【００４２】

【表４】

表４：３つのポリマー膜の熱安定性

膜	開始温度 (°C)	5%減量時の温度 (°C)	10%減量時の温度 (°C)	600°C での残留物 (%)
ニート Pebax 膜	404.10	369.50	388.40	2.52
Pebax/PEGDA ブレンド膜	392.10	348.40	374.90	2.97
Pebax/XLPEGDA ブレンド膜	379.30	345.00	367.50	4.30

【００４３】

表４に示すように、修正されたＰｅｂａｘ膜（Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡおよびＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜）の全体的な熱安定性は、ニートＰｅｂａｘ膜の熱安定性よりもわずかに低かった。Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ膜およびＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の５％および１０％の重量損失温度での開始分解温度は、ＵＶ架橋後に減少を示した。開始分解の減少は、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の相互貫入ネットワークのさらなる証拠であった。高温（６００℃）での残留重量は、架橋ＰＥＧＤＡネットワークの量が多いため、ＵＶ架橋後のＰＥＧＤＡ含有量の増加とともに増加した。

【００４４】

ニートＰｅｂａｘ、Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ、およびＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜の膜透過性およびCO_2／CH_4（α_{CO_2/CH_4}）の理想的な選択性を測定し、結果を表５に記録した。純ガスの測定値を２５℃および１００ｐｓｉの供給圧力で記録した。ＰｅｂａｘマトリックスにＰＥＧＤＡが存在することは、システム内のＥＯユニットの含有量が高いため、ＥＯユニットの極性エーテル酸素がCO_2と良好に相互作用することを意味する。

【００４５】

【表５】
表５：３つのポリマー膜の純ガス透過

膜	試料	P_{CO_2} (Barrer)	P_{CH_4} (Barrer)	α_{CO_2/CH_4}
ニート Pebax 膜	3	60.59	2.61	23.21
Pebax/PEGDA ブレンド膜	2	128.89	6.94	18.57
Pebax/XLPEGDA ブレンド膜	1A	82.55	3.29	25.06
	1B	146.28	5.05	28.97
	1C	75.27	3.007	25.03
	1D	122.14	5.06	24.14
	1E	109.98	4.17	26.37
	1F	93.76	3.29	28.50

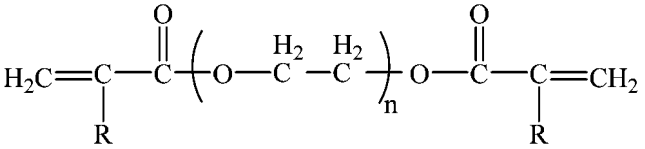
【００４６】
表５の結果は、ＰＥＧＤＡを添加した同じ供給圧力下で、Ｐｅｂａｘマトリックスの$ＣＯ_2$の透過性はニートＰｅｂａｘ膜の透過性よりも高いが、Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ膜の$ＣＯ_2$／$ＣＨ_4$選択性は減少したことを示した。しかし、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜は、ニートＰｅｂａｘと比較して、３６％～１４０％超の優れた$ＣＯ_2$透過性を有し、ニートＰｅｂａｘ膜と比較して、$ＣＯ_2$／$ＣＨ_4$選択性を８％～２５％改善した。分離性能、$ＣＯ_2$透過性、および$ＣＯ_2$／$ＣＨ_4$選択性の増加は、ＵＶ架橋後の膜マトリックスの鎖移動性および鎖充填の変化におそらく起因する。
【００４７】
Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の可塑化耐性を研究するために、膜を異なる圧力（５０～５００ｐｓｉ）の$ＣＯ_2$で調整した。一般に、高圧でのポリマーの可塑化に起因して、供給圧力の増加とともに$ＣＯ_2$透過性が増加し、この傾向は、図６で明らかであった。２５℃での適用$ＣＯ_2$圧力の増加に伴う$ＣＯ_2$相対透過率（$Ｐ_ｐ$／$Ｐ_{５０ｐｓｉ}$）の変化を研究し、膜の可塑化耐性を相対的に比較するために使用した。図７において、ニートＰｅｂａｘ膜は、$ＣＯ_2$透過性において、５０ｐｓｉの$ＣＯ_2$供給圧力下と比較して、３００ｐｓｉおよび５００ｐｓｉの供給圧力下で８８％および１６０％の増加を示した。より高い$ＣＯ_2$供給圧力でのこの大幅な$ＣＯ_2$透過性の増加は、Ｐｅｂａｘブロックコポリマーの$ＣＯ_2$可塑化に起因するものである。しかし、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜の$ＣＯ_2$透過性において、５０ｐｓｉ未満の場合と比較して、３００ｐｓｉおよび５００ｐｓｉの$ＣＯ_2$供給圧力では約３０％および８４％しか増加しないことが観察され、これは、ニートＰｅｂａｘ膜と比較して、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜が$ＣＯ_2$可塑化耐性を大幅に強化することを示した。この強化は、ブレンド膜マトリックスにおける相互貫入ネットワーク構造の形成に起因し得る。
【００４８】
$ＣＯ_2$透過性および可塑化耐性は、表６に記録した結果によってさらに明らかであった。表６において、ニートＰｅｂａｘおよびＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜の$ＣＯ_2$透過性および$ＣＯ_2$／$ＣＨ_4$（α_{CO_2/CH_4}）の理想的な選択性を様々な圧力で測定し、結果を記録した。
【００４９】
【表６】
表６：Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡおよびＰｅｂａｘの混合ガス透過

	P_{CO_2} (Barrer)			α_{CO_2/CH_4}		
	200 psi	500 psi	800 psi	200 psi	500 psi	800 psi
Pebax	48.8	56.1	61.2	13.1	11.7	10.7
Pebax/XLPEGDA	83.9	79.2	83.8	15.7	15.4	13.9

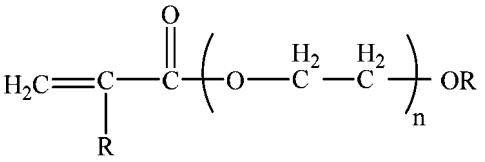
【００５０】
表６の結果は、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜のCO_2透過性が一定のままであり、圧力が増加するにつれて透過性が増加することによって示されるように時間とともに可塑化するニートＰｅｂａｘよりも高いことを示した。さらに、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡブレンド膜は、ニートＰｅｂａｘと比較した場合、CO_2／CH_4混合ガスの選択性が大幅に改善したことを示した。
【００５１】
ラボのテストにおいて、実際の湿ったガス流と同様に、低分子量のＰＥＧポリマー鎖（例えば、分子量が１００，０００未満のポリマー）が膨潤したポリマーマトリックスから浸出して、膜の重量が減少する。図８Ａおよび８Ｂにおいて、水およびヘキサンでの膨潤試験によって、湿潤供給条件での膜の化学的安定性を試験した。これらのテストは、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜が、非架橋膜Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡよりも１００％超の重量損失の低減を有し、場合によっては最大１０００％の重量損失の低減を有することを示した。Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜が相互貫入ネットワークを有するため、低分子量のＰＥＧ鎖は、膜マトリックスから浸出しなかった。したがって、これらの条件下では、架橋手順が浸出を大幅に低減した。これは、持続可能な操作還流につながる可能性がある。
【００５２】
ニートＰｅｂａｘ、Ｐｅｂａｘ／ＰＥＧＤＡ、およびＰｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜を２つのガラス状ポリマー膜、酢酸セルロース（ＣＡ）、およびポリイミド（６ＦＤＩ－ｍＰＤ）、および１つのゴム状膜、ＸＬＰＥＧと比較することによって、CO_2／CH_4分離性能を研究した。分離性能の結果を図９に示す。結果は、Ｐｅｂａｘ／ＸＬＰＥＧＤＡ膜が他の膜と比較してより良好な性能を有し、サワーガス分離に使用できることを示した。
【００５３】
本開示の主題を詳細に、およびその具体的な実施形態を参照して説明したが、本明細書に開示される様々な詳細は、本明細書に付随する図面の各々に特定の要素が例示されている場合であっても、これらの詳細が本明細書に記載された様々な実施形態の必須構成要素である要素に関することを意味するものではないことに留意すべきである。さらに、添付の特許請求の範囲で定義される実施形態を含むが、これらに限定されない本開示の範囲から逸脱することなく、修正および変更が可能であることは明らかである。より具体的には、本開示のいくつかの態様が本明細書において特に有利であると特定されるが、本開示は必ずしもこれらの態様に限定されないことが考えられる。
【００５４】
他に定義されない限り、本開示で使用される全ての技術および科学用語は、当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書で使用される専門用語は、特定の実施形態のみを説明するためのものであり、限定することを意図するものではない。本明細書および添付の特許請求の範囲で使用される場合、単数形「１つの（ａ）」、「１つの（ａｎ）」、および「その（ｔｈｅ）」は、文脈上他に明白に示されていない限り、複数形も含むことが意図される。
【００５５】
当業者には、特許請求される主題の趣旨および範囲から逸脱することなく、本明細書に記載される実施形態に対して様々な修正および変更がなされ得ることが明らかであろう。したがって、本明細書は、本明細書に記載された様々な実施形態の改変および変形を包含するが、かかる改変および変形は、添付の特許請求の範囲およびそれらの等価物の範囲内に入るものとすることが意図される。
以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。
実施形態１
ガスを分離する方法であって、
ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーと、式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従うアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）との架橋混合物を含む膜を通してガス流を流すこ

とであって、

【化３】



（Ｉ）



（ＩＩ）

式中、各ｎが、２～３０であり、各Ｒが独立して、－Ｈまたは－ＣＨ$_3$である、流すことと、

前記膜を介して前記ガス流を分離することと、

を含む、方法。

実施形態２

ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーが、６０重量％～８０重量％の軟質セグメントと、４０重量％～２０重量％の硬質セグメントと、を含む、実施形態１に記載の方法。

実施形態３

光開始剤が、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（ＨＣＰＫ）、ベンゾフェノン、またはそれらの組み合わせを含む、実施形態１に記載の方法。

実施形態４

前記光開始剤が、前記アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）の重量に基づいて、０．５重量％～５．０重量％の量である、実施形態４に記載の方法。

実施形態５

前記分離されたガスが、メタンおよび二酸化炭素である、実施形態１に記載の方法。

実施形態６

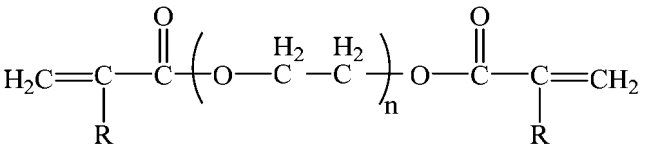
前記二酸化炭素の前記ガス分離膜への透過性が、メタンよりも少なくとも２４倍高い、実施形態６に記載の方法。

実施形態７

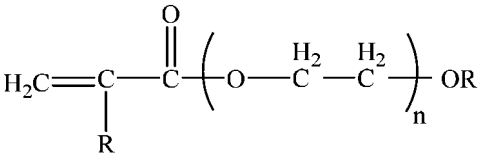
ガス分離膜を作製する方法であって、

ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマー、式（Ｉ）または式（ＩＩ）に従うアクリレート末端ポリ（エチレングリコール）、および光開始剤を溶媒中に溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

【化４】



（Ｉ）



（ＩＩ）

前記ポリマー溶液を金型に流し込むことと、

前記溶媒を除去して、フィルムを形成することと、

前記フィルムを光活性化剤に曝露して、前記ガス分離膜を形成することと、

を含む、方法。

実施形態８
前記フィルムを前記金型から取り外すことをさらに含む、実施形態７に記載の方法。
実施形態９
前記ガス分離膜を硬化させることをさらに含む、実施形態７に記載の方法。
実施形態１０
ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーが、６０重量％～８０重量％の軟質セグメントと、４０重量％～２０重量％の硬質セグメントと、を含む、実施形態７に記載の方法。
実施形態１１
前記光開始剤が、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（ＨＣＰＫ）、ベンゾフェノン、またはそれらの組み合わせを含む、実施形態７に記載の方法。
実施形態１２
前記光開始剤が、前記アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）の重量に基づいて０．５重量％～４．０重量％の量である、実施形態１１に記載の方法。
実施形態１３
前記ポリマー溶液が、７０℃～１００℃の温度で形成される、実施形態７に記載の方法。
実施形態１４
前記ポリマー溶液が、３０℃～８０℃の温度で流し込まれる、実施形態７に記載の方法。
実施形態１５
前記フィルムが、３０秒～３００秒の時間にわたって、３００ｎｍ～３５０ｎｍの波長の紫外線に曝露される、実施形態７に記載の方法。
実施形態１６
前記溶媒が、水とアルコールとの混合物を含む、実施形態７に記載の方法。
実施形態１７
前記ポリマー溶液が、１重量％～１０重量％のポリエーテルブロックアミドコポリマーを含む、実施形態７に記載の方法。
実施形態１８
ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマー、アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）の混合物を含み、前記アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）が、アクリレート末端ポリ（エチレングリコール）に架橋されている、ガス分離膜。
実施形態１９
前記ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーが、６０重量％～８０重量％の軟質セグメントと、４０重量％～２０重量％の硬質セグメントと、を含む、前記ガス分離膜。
実施形態２０
前記ガス分離膜が、非架橋ポリ（エーテル－ｂ－アミド）コポリマーよりも１００％超の重量損失の低減を達成する、前記ガス分離膜。

【図１Ａ】

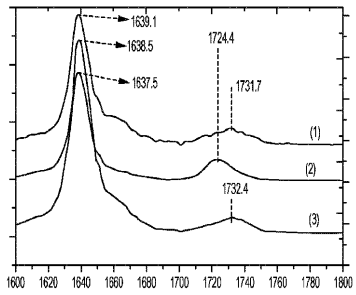


FIG. 1A

【図１Ｂ】

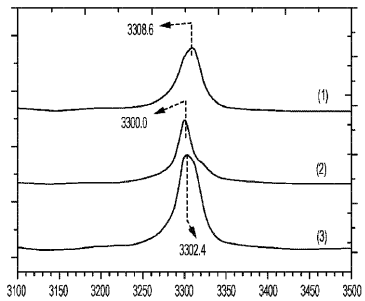


FIG. 1B

【図１Ｃ】

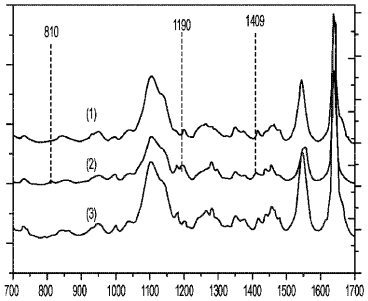


FIG. 1C

【図２】

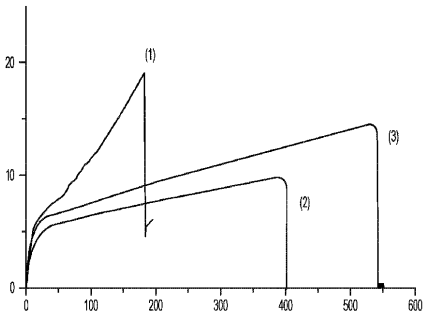


FIG. 2

【図３Ａ】

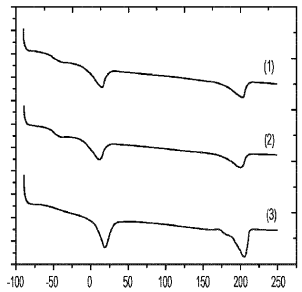


FIG. 3A

【図３Ｂ】

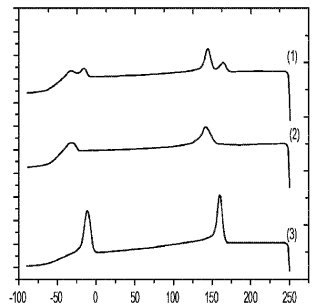
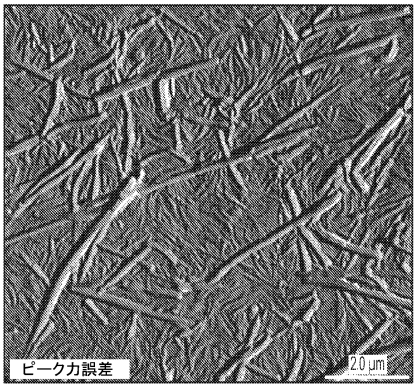
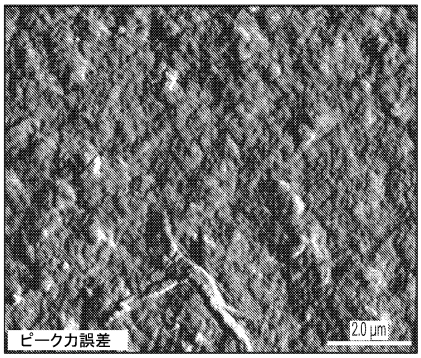


FIG. 3B

【図４Ａ】



【図４Ｂ】



【図５】

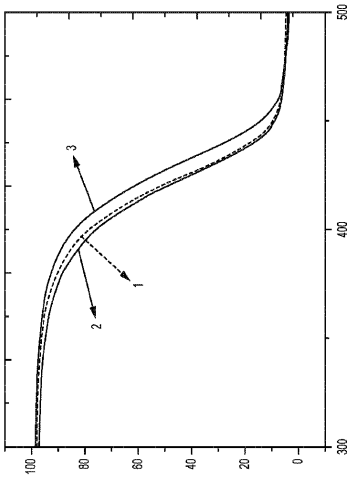


FIG. 5

【図６】

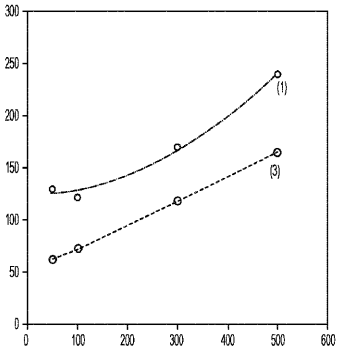


FIG. 6

【図７】

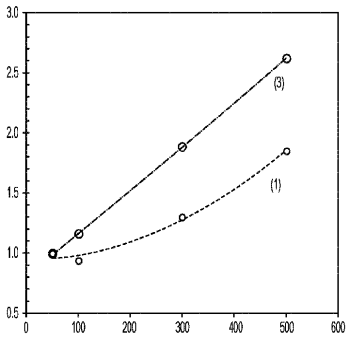


FIG. 7

【図８Ａ】

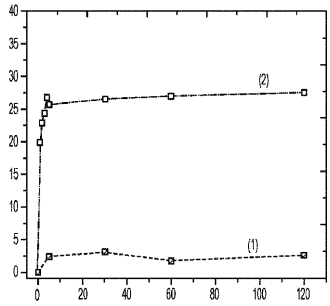


FIG. 8A

【図８Ｂ】

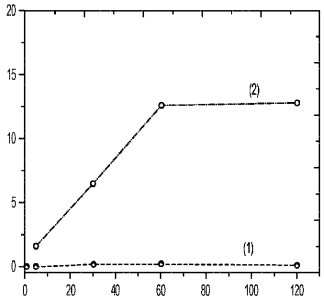


FIG. 8B

【図９】

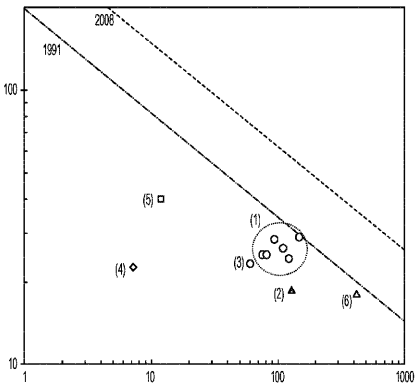


FIG. 9

フロントページの続き

(72)発明者　ヤン，ジュンイエン
サウジアラビア国　３１３１１　ダーラン　ポスト　オフィス　ボックス　５０００　ケアオブ　サウジ　アラビアン　オイル　カンパニー

審査官　関根　崇

(56)参考文献　特表２０２０－５３２４１９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１７－５１３７９６（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２４６０３（ＪＰ，Ａ）
Ali Ghadimi（外4名），Preparation of alloyed poly(ether block amide)/poly(ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO2/H2(syngas application)，Journal of Membrane Science，2014年，Vol.458，pp.14-26
S.Sridhar（外3名），Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO2/CH4 separation，Colloids and Srufaces，2007年，Vol.297，pp.267-274
Haiqing Lin（外7名），Transport and structural characteristics of crosslinked poly(ethylene oxide) rubbers，Journal of Membrane Science，2006年，Vol.276，pp.145-161

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｄ　７１／５６
Ｂ０１Ｄ　５３／２２
Ｂ０１Ｄ　７１／５２
Ｂ０１Ｄ　７１／４０
Ｃ０８Ｆ　２８３／０６