

(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2018-522718

(P2018-522718A)

(43) 公表日 平成30年8月16日 (2018.8.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/44 (2006.01)	B O 1 D 71/44	4 D 0 0 6
B O 1 D 71/32 (2006.01)	B O 1 D 71/32	4 F 0 7 4
B O 1 D 69/10 (2006.01)	B O 1 D 69/10	4 F 1 0 0
B O 1 D 69/12 (2006.01)	B O 1 D 69/12	
B O 1 D 61/36 (2006.01)	B O 1 D 61/36	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-567614 (P2017-567614)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年7月1日 (2016.7.1)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成30年2月13日 (2018.2.13)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/040650		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02017/004492		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成29年1月5日 (2017.1.5)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/187,497		ム センター
(32) 優先日	平成27年7月1日 (2015.7.1)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 PVP含有かつ／又はPVL含有複合膜並びに使用方法

(57) 【要約】

第1の液体を、第1の液体及び第2の液体を含む混合物から選択的に浸透気化させるための複合膜。複合膜は、互いに反対側を向いた第1主面及び第2主面並びに複数の細孔を含む、多孔質基材を含む。多孔質基材内に厚さを有する層を形成するように、細孔充填ポリマーが、細孔の少なくともいくつかの中に配置されている。ポリマーは、第2の液体よりも第1の液体に対する透過性が高いが、第1の液体又は第2の液体に溶解しない。複合膜は、多孔質基材の厚さにわたる細孔充填ポリマーの量に関し、対称又は非対称であり得る。

【選択図】図1

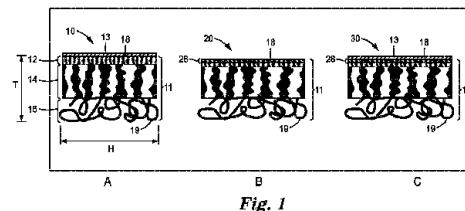


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アルコールとガソリンとの供給混合物からアルコールを選択的に浸透気化させるための複合膜であって、

互いに反対側を向いた第 1 主面及び第 2 主面、並びに複数の細孔を含む多孔質基材と、ポリマー組成物と、を含み、前記ポリマー組成物は、

(a) 細孔充填ポリマー組成物ではない PVP 含有ポリマー組成物、

(b) 75 重量%超の PVP を含む PVP 含有ポリマー組成物であって、前記多孔質基材中及び/若しくは前記多孔質基材上に存在する PVP 含有ポリマー組成物、

(c) 1 種以上のエチレン性不飽和モノマー及び/若しくはオリゴマー由来のポリマーを含まない 1 種以上の更なるポリマーを含む PVP 含有ポリマー組成物であって、前記多孔質基材中及び/若しくは前記多孔質基材上に存在する PVP 含有ポリマー組成物、又は

(d) 前記多孔質基材中及び/若しくは前記多孔質基材上に配置された PVL 含有ポリマー組成物であり、

前記ポリマー組成物は、厚さを有するポリマー層を形成し、

前記ポリマー組成物は、ガソリンよりもアルコールに対する透過性がより高い、複合膜

。

【請求項 2】

前記複合膜が非対称複合膜である、請求項 1 に記載の複合膜。

【請求項 3】

前記多孔質基材の前記第 1 主面における、又は、前記第 1 主面上の、又は、前記第 1 主面に隣接した、前記ポリマー組成物の量が、前記多孔質基材の前記第 2 主面における、又は、前記第 2 主面上の、又は、前記第 2 主面に隣接した、前記ポリマー組成物の量よりも多い、請求項 2 に記載の複合膜。

【請求項 4】

前記ポリマー層が連続層である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 5】

前記 PVP 含有ポリマー組成物又は前記 PVL 含有ポリマー組成物が、前記多孔質基材との接触前に形成される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 6】

前記 PVP 含有ポリマー組成物が PVP ホモポリマー又は PVP コポリマーを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 7】

前記 PVP 含有ポリマー組成物が PVP コポリマーを含む、請求項 6 に記載の複合膜。

【請求項 8】

前記 PVL 含有ポリマー組成物が PVL ホモポリマー又は PVL コポリマーを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 9】

前記多孔質基材がポリマー多孔質基材である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 10】

前記多孔質基材がナノ多孔質層を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 11】

前記多孔質基材がミクロ多孔質層を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 12】

前記多孔質基材がマクロ多孔質層を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 13】

前記多孔質基材が、互いに反対側を向いた一方の主面から他方の主面までで測定される

10

20

30

40

50

、5 μm ~ 最大 500 μm の範囲の厚さを有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 14】

前記多孔質基材が、0.5 ナノメートル (nm) ~ 最大 1000 μm の範囲の平均サイズを有する細孔を含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 15】

前記ポリマー組成物が、前記多孔質基材の前記第 1 主面の少なくとも一部を形成する細孔充填ポリマー層の形態の細孔充填ポリマー組成物である、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 16】

(a) 前記ポリマー組成物と混合されたイオン性液体、又は
(b) 前記複合膜上に配置された非晶質フッ素系フィルム
のうちの少なくとも 1 つを更に含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 17】

前記非晶質フッ素系フィルムが、プラズマ蒸着されたフッ素系フィルムである、請求項 16 に記載の複合膜。

【請求項 18】

前記非晶質フッ素系フィルムが、少なくとも 100 の T_g を有する非晶質ガラス状パーフルオロポリマーを含む、請求項 16 に記載の複合膜。

【請求項 19】

アルコールとガソリンとの混合物からアルコールを分離するためのカートリッジであって、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の複合膜を含む、カートリッジ。

【請求項 20】

エタノールとガソリンとの混合物からエタノールを分離するための方法であって、前記混合物を、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の複合膜に接触させることを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[背景]

分離膜は既知であるが、効果的な複合膜については、引き続き必要性がある。

【0002】

[発明の概要]

本開示は、複合膜と、分離手法におけるこのような膜の使用法とを提供する。概して、複合膜は、互いに反対側を向いた第 1 主面及び第 2 主面、並びに複数の細孔を含む多孔質基材（すなわち、1 つ以上の層を含み得る支持基材）と、多孔質基材中及び / 又は多孔質基材上に配置された（厚みを有する層を形成するように複数の細孔の少なくともいくつかの中に配置された）ポリマー組成物と、を含む。特定の実施形態において、層は連続層である。非対称である複合膜の場合、第 1 主面における、又は、第 1 主面に隣接した、ポリマーの量は、第 2 主面における、又は、第 2 主面に隣接した、ポリマーの量よりも多い。

【0003】

ポリマー組成物は、

(a) 細孔充填ポリマー組成物ではない PVP 含有ポリマー組成物、

(b) 75 重量パーセント（重量 %）超の PVP を含む PVP 含有ポリマー組成物であって、多孔質基材中及び / 若しくは多孔質基材上に配置されている PVP 含有ポリマー組成物、

(c) 1 種以上のエチレン性不飽和モノマー及び / 若しくはオリゴマー由来のポリマーを含まない 1 種以上の更なるポリマーを含む PVP 含有ポリマー組成物であって、多孔質基材中及び / 若しくは多孔質基材上に配置されている PVP 含有ポリマー組成物、又は

10

20

30

40

50

(d) 多孔質基材中及び／若しくは多孔質基材上に配置された P V L 含有ポリマー組成物である。

【0004】

このような膜は、ポリマー組成物が、第2の液体（例えば、ガソリン）よりも、第1の液体（例えば、アルコール）に対する透過性がより高いため、第1の液体を、第1の液体及び第2の液体を含む混合物から選択的に浸透気化させるのに、特に有用である。更に、ポリマー組成物は、第1の液体及び第2の液体、又はこれらの混合物に溶解しない。

【0005】

このような膜は、フレックス燃料機関等のシステムの一部であり得るカートリッジ中に含めることができる。

【0006】

本開示はまた、方法も提供する。例えば、本開示は、第1の液体（例えば、エタノール）を、第1の液体（例えば、エタノール）と第2の液体（例えば、ガソリン）との混合物から分離する方法を提供し、方法は、混合物を、本明細書に記載の複合膜（好ましくは、非対称複合膜）に接触させることを含む。

【0007】

用語「ポリマー」及び「ポリマー材料」としては、これらに限定されるものではないが、有機ホモポリマー、コポリマー（例えば、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー、ランダムコポリマー及び交互コポリマー等）、ターポリマー等、並びにこれらのブレンド及び修飾体が挙げられる。更に、特に具体的に限定されない限り、用語「ポリマー」は、材料の全ての可能な幾何学的配置を包含するものとする。これらの配置としては、これらに限定されるものではないが、アイソタクチック対称、シンジオタクチック対称、及びアタクチック対称が挙げられる。

【0008】

本明細書において、用語「含む (comprises)」及びその変化形は、これらの用語が明細書及び特許請求の範囲に記載されている場合、限定的な意味を有するものではない。このような用語は、記述されるステップ若しくは要素、又はステップの群若しくは要素の群を包含することを意味するが、いかなる他のステップ若しくは要素、又は他のステップの群若しくは要素の群も排除しないことを意味するものと理解されたい。「からなる (consisting of)」は、この語句「からなる」に続くあらゆるものを包含し、これらに限定されることを意味する。したがって、語句「からなる」は、列挙された要素が必要又は必須であり、他の要素が存在し得ないことを示す。「から本質的になる (consisting essentially of)」は、この語句の後に列挙されるあらゆる要素を含み、列挙された要素に関して本開示で規定された作用若しくは機能に干渉又は寄与しない、他の要素に限定されることを意味する。したがって、語句「から本質的になる」は、列挙された要素は必要又は必須であるが、他の要素は任意に使用されるものであり、列挙された要素の作用若しくは機能に実質的に影響を及ぼすか否かに応じて、存在する場合もある、又は、存在しない場合もあることを示す。

【0009】

用語「好ましい (preferred)」及び「好ましくは (preferably)」は、特定の状況下で特定の利益を供与し得る本開示の請求項を指す。しかしながら、同一又は他の状況下では、他の請求項もまた好ましい場合がある。更に、1つ以上の好ましい請求項についての詳細な説明は、他の請求項が有用でないことを意味するのではなく、かつ他の請求項を本開示の範囲から除外することを意図するものでもない。

【0010】

本出願では、「a」、「an」、及び「the」等の用語は、単数の実体のみを指すことを意図するものではなく、例示のために具体例の使用が可能な、一般的な部類を含むことを意図するものである。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つの (at least one)」と互換的に使用される。列挙が後続する「～のうちの少なくとも1つ」及び「～のうちの少なくとも1つを含む」という語句は、列挙内の項目のうちの

10

20

30

40

50

いずれか 1 つ、及び、列挙内の 2 つ以上の項目のいずれかの組み合わせを指す。

【0011】

本明細書で使用する場合、用語「又は」は、内容がそうでない旨を特に明示しない限り、概して「及び／又は」を含む通常の意味で使用される。

【0012】

用語「及び／又は」は、列挙された要素のうちの 1 つ若しくは全て、又は列挙された要素のうちの任意の 2 つ以上の組み合わせを意味する。

【0013】

更に本明細書において、全ての数は用語「約」によって修飾されるものとみなされ、特定の実施形態において、好ましくは、用語「正確に」によって修飾されるものとみなされる。本明細書において、測定された量に関連して使用するとき、用語「約」は、測定を行い、測定の目的及び使用された測定装置の精度に相応の水準の注意を払った当業者により期待される、測定量における変動を指す。本明細書において、「最大 (up to)」ある数 (例えば、最大 50 (up to 50)) は、その数 (例えば、50) を含む。

10

【0014】

また、本明細書では、端点による数値範囲の記載は、その範囲内に包含される全ての数及びその端点を含むものである (例えば、1 ~ 5 は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等を含む)。

【0015】

本明細書で使用する場合、用語「室温」は、温度 20 ~ 25 又は 22 ~ 25 を指す。

20

【0016】

本開示の上記の概要は、開示される各実施形態、又は本開示の全ての実施の記載を意図するものではない。以下の記載により、例示的な実施形態をより詳細に例示する。本出願の全体にわたる複数の箇所において、例の列挙を通して指針が提供され、これらの例は様々な組み合わせで用いることができる。いずれの場合も、記載の列挙は、代表的な群としてのみ役割を果たし、排他的な列挙と解釈してはならない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】図 1 の A、B 及び C は、本開示の例示的な多孔質基材及び非対称複合膜の断面の概略図である。多孔質基材の多孔質構造は正確な縮尺ではなく、また、実際の構造を表しているのではない。

30

【図 2】本開示の例示的な複合膜を含むモジュールの側面斜視図である。

【図 3】本開示の例示的な複合膜を含む例示的な燃料分離システムの図である。

【図 4】減圧浸透気化試験装置の図である。

【図 5】別の減圧浸透気化試験装置の図である。

【図 6】実施例 1 ~ 60 で用いた PAN350 (ポリアクリロニトリル) 基材 (Nano stone Water (旧名 Sepro Membranes Inc., Ocean side, CA) より) の SEM 断面像 (倍率 30,000 倍) である。層 1 はナノ多孔質層であり、層 2 はミクロ多孔質層である (マクロ多孔質層は示さず)。試料は、液体窒素中で凍結切断し、Hitachi S4500 FESEM 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて画像化した。

40

【0018】

[例示の実施形態の詳細な説明]

本開示は、多孔質基材と、多孔質基材中及び／又は多孔質基材上に配置され得るポリマー組成物と、を含む、複合膜 (好ましくは、非対称複合膜) を提供する。多孔質基材は、互いに反対側を向いた第 1 主面及び第 2 主面、並びに複数の細孔を有する。

【0019】

特定の実施形態において、ポリマー組成物は、細孔の少なくともいくつかの中に配置された細孔充填ポリマー組成物である。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、細孔

50

充填ポリマー組成物ではない。

【0020】

複合膜が非対称複合膜である特定の実施形態において、第1主面における、又は、第1主面に隣接した、ポリマー組成物の量は、第2主面における、又は、第2主面に隣接した、ポリマー組成物の量よりも多い。したがって、複合膜は、多孔質基材の厚さにわたるポリマー組成物の量に関し、非対称である。

【0021】

本開示の複合膜の形成に用いられるポリマー組成物は、

(a) 細孔充填ポリマー組成物ではないPVP含有ポリマー組成物、

(b) 75重量%超のPVPを含むPVP含有ポリマー組成物であって、多孔質基材中及び/若しくは多孔質基材上に配置されているPVP含有ポリマー組成物、

(c) 1種以上のエチレン性不飽和モノマー及び/若しくはオリゴマー由来のポリマーを含まない1種以上の更なるポリマーを含むPVP含有ポリマー組成物であって、多孔質基材中及び/若しくは多孔質基材上に配置されているPVP含有ポリマー組成物、又は

(d) 多孔質基材中及び/若しくは多孔質基材上に配置されたPVL含有ポリマー組成物のうちの少なくとも1つである。

【0022】

このような複合膜は、浸透気化、ガス分離、蒸気透過、ナノ濾過、有機溶媒ナノ濾過、及びこれらの組み合わせ(例えば、浸透気化と蒸気透過との組み合わせ)といった、様々な分離法に用いることができる。このような分離法は、第1の流体(すなわち、液体及び/又は蒸気)を、第1の流体(すなわち、液体及び/又は蒸気)と第2の流体(すなわち、液体及び/又は蒸気)との供給混合物から分離するために用いることができる。本開示の好ましい分離膜は、第1の流体を、第1の流体と第2の流体との供給混合物から分離するための浸透気化法において特に有用である。

【0023】

特定の実施形態において、複合膜(好ましくは、非対称複合膜)は、多孔質基材及びポリマー組成物を含む。多孔質基材は、互いに反対側を向いた第1主面及び第2主面、並びに複数の細孔を含む。ポリマー組成物は、多孔質基材の表面上にのみ配置され得る、又は、複数の細孔の少なくとも一部中のみに配置され得る(細孔充填ポリマー層を形成する)、又は、ポリマー組成物は、表面上及び細孔の少なくとも一部中(細孔充填ポリマー層を形成する)に配置され得る。

【0024】

複合膜が非対称複合膜である特定の実施形態において、第1主面における、又は、第1主面に隣接した、ポリマー組成物の量は、第2主面における、又は、第2主面に隣接したポリマー組成物の量よりも多い。したがって、複合膜は、多孔質基材の厚さにわたるポリマー組成物(細孔充填ポリマー)の量に関し、非対称である。

【0025】

このような分離膜は、浸透気化、ガス分離、蒸気透過、ナノ濾過、有機溶媒ナノ濾過、及びこれらの組み合わせ(例えば、浸透気化と蒸気透過との組み合わせ)といった、様々な分離法に用いることができる。このような分離法は、第1の流体(すなわち、液体及び/又は蒸気)を、第1の流体(すなわち、液体及び/又は蒸気)と第2の流体(すなわち、液体及び/又は蒸気)との供給混合物から分離するために用いることができる。本開示の好ましい分離膜は、第1の液体を、第1の液体と第2の液体との供給混合物から分離するための浸透気化法において特に有用である。

【0026】

特定の実施形態において、本開示の分離膜は複合膜であり、かつ互いに反対側を向いた第1主面及び第2主面、並びに複数の細孔を含む多孔質基材(すなわち、1つ以上の多孔質層の形態であり得る支持基材)と、多孔質基材中及び/又は多孔質基材上に厚さを有する層を形成するポリマー組成物と、を含む。特定の実施形態において、ポリマー組成物層は、好ましくは連続層である。非対称複合膜において、第1主面における、又は、第1主

面に隣接した、ポリマー組成物の量は、第 2 主面における、又は、第 2 主面に隣接した、ポリマー組成物の量よりも多い。

【 0 0 2 7 】

図 1 は、多孔質基材の第 1 主面 1 8 上の層 1 3 中のみにポリマー組成物がコーティングされた多孔質基材 1 1 を含む、第 1 の例示的な非対称複合膜 1 0 (図 1 の A)、主面 1 8 に隣接した細孔充填ポリマー層 2 6 を形成する多孔質基材の細孔の一部中のみにポリマー組成物がコーティングされた多孔質基材 1 1 を含む、第 2 の例示的な非対称複合膜 2 0 (図 1 の B)、及び第 1 主面 1 8 上の層 1 3 中と、主面 1 8 に隣接した細孔充填ポリマー層 2 6 を形成する多孔質基材の細孔の一部中と、の両方にポリマー組成物がコーティングされた、例示的な非対称複合膜 3 0 (図 1 の C) の図を、全て鉛直断面図で示す。

10

【 0 0 2 8 】

図 1 に示した例示的な多孔質基材 1 1 は、ナノ多孔質層 1 2、ミクロ多孔質層 1 4、及びマクロ多孔質層 1 6 を含む 3 つの層を含み (図 1 の A)、第 1 主面 1 8 及び第 2 主面 1 9 を有する。本開示の複合膜における使用に好適な多孔質基材は、ナノ多孔質層 1 2 又はマクロ多孔質層 1 6 のいずれかを必要としないことを理解されたい。

【 0 0 2 9 】

多孔質基材 1 1 において、細孔は垂直方向に (すなわち、多孔質基材 1 1 の厚さ「 T 」にわたり) 相互連結している (図 1 参照)。特定の好ましい実施形態において、多孔質基材 1 1 の細孔は、水平方向に (例えば、精密濾過膜におけるように)、寸法「 H 」に沿って相互連結している (図 1 の A 参照)。このような実施形態において、細孔充填ポリマー組成物によって形成された細孔充填ポリマー層 2 6 (図 1 の B 及び C) は、好ましくは連続層である。多孔質基材 1 1 の細孔が、全ては水平方向に (寸法「 H 」に沿って) 相互連結していない場合、層 2 6 は不連続である (すなわち、細孔充填ポリマーは、多孔質基材内に複数の個別の領域を形成する)。寸法「 H 」は、概して多孔質基材の平面を指し、基材 (鉛直断面図で示した) の水平方向のスライス内の全ての様々な水平方向の寸法を例示している。層 2 6 が連続であるか又は不連続であるかを問わず、非対称複合膜の場合、第 1 主面 1 8 における又は第 1 主面 1 8 に隣接した細孔充填ポリマー組成物の量は、第 2 主面 1 9 における又は第 2 主面 1 9 に隣接したポリマーの量よりも多い。

20

【 0 0 3 0 】

図 1 の A について説明すると、ポリマー組成物は、コーティング 1 3 を、基材 1 1 のトップ面 1 8 上に形成する (すなわち、被覆する)。図 1 の C について説明すると、ポリマー組成物は、層 2 6 を形成する基材の細孔内に存在するのに加え、コーティング 1 3 を、基材 1 1 のトップ面 1 8 上に形成する (すなわち、被覆する)。このコーティング層 1 3 は、連続又は不連続であり得る。

30

【 0 0 3 1 】

したがって、特定の実施形態において、ポリマー組成物は、多孔質基材の第 1 主面 1 8 の少なくとも一部を形成する、細孔充填ポリマー層 2 6 (図 1 の C) の形態である。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、多孔質基材の第 1 主面をコーティングしている露出された主面と、多孔質基材の、互いに反対側を向いた第 1 主面と第 2 主面との間に配置された、露出された主面の反対側を向いた主面と、を有する細孔充填ポリマー層の形態である。特定の実施形態において、ポリマー組成物層の露出された主面は、多孔質基材の第 1 主面全てをコーティングしている。

40

【 0 0 3 2 】

本明細書で使用する場合、連続層は、実質的に連続的な層及び完全に連続的な層を指す。すなわち、本明細書で使用する場合、多孔質基材の第 1 主面をコーティング又は被覆しているポリマー組成物層について言及する場合はいずれも、多孔質基材の第 1 主面の全て、実質的に全て、又は一部のみをコーティングしているポリマー組成物層を包含する。複合膜が、所望量の第 1 の流体 (例えば、アルコール等の第 1 の液体) を、第 1 の流体 (例えば、第 1 の液体) と第 2 の流体 (例えば、ガソリン等の第 2 の液体) との混合物から選択的に分離 (例えば、浸透気化) できるように、多孔質基材の第 1 主面が十分にコーティ

50

ングされている場合、ポリマー組成物層は、多孔質基材の第1主面の実質的に全てをコーティングしている（すなわち、実質的に連続的である）ものとみなされる。特に、分離膜（ポリマー組成物の「連続層」を有する）の流束及び選択性は、膜が用いられる特定のシステムにとって十分である。

【0033】

特定の実施形態において、ポリマー組成物層（層13及び/又は細孔充填層26の両方）は、厚さが、10nm～最大50,000nm（50マイクロメートル）、又は最大20,000nmの範囲である。より具体的には、ポリマー組成物層の厚さは、1nmの増分で、10nm～20,000nmの任意の範囲を含み得る。例えば、ポリマー組成物層の厚さは、11nm～5999nm、又は20nm～6000nm、又は50nm～5000nm等の範囲であり得る。

10

【0034】

本開示の複合膜は、（a）ポリマー組成物と混合されたイオン性液体、又は（b）複合膜上、典型的には、膜の、供給混合物が流入する側に配置された非晶質フッ素系フィルムのうちの少なくとも1つを更に含む場合がある。このような複合膜は、イオン性液体又は非晶質フッ素系フィルムのいずれも含まない同じ複合膜に比べ、向上した性能（例えば、流束）及び/又は耐久性を示す。

【0035】

浸透気化

浸透気化は、供給側又は上流側にある液体及び「透過物」側又は下流側にある蒸気と接触した膜を含むプロセスである。通常、減圧及び/又は不活性ガスを膜の蒸気側に適用し、プロセスに対して駆動力をもたらす。典型的には、下流側の圧力が、透過物の飽和圧力よりも低い。

20

【0036】

蒸気透過は、液体の代わりに蒸気が膜の供給側に接触することを除き、浸透気化に極めて類似している。浸透気化分離に好適な膜は、典型的には、蒸気透過分離にも好適であるため、用語「浸透気化」の使用は、「浸透気化」及び「蒸気透過」の両方を包含し得る。

【0037】

浸透気化は、ガソリンの脱硫、有機溶媒の脱水、芳香化合物又は成分の単離、及び水溶液からの揮発性有機化合物の除去に用いることができる。本開示の特定の実施形態において、非対称複合膜は、アルコールとガソリンとの混合物からのアルコールの浸透気化に用いられる。

30

【0038】

本明細書に記載の分離膜は、ポリマー組成物が、第2の液体よりも、第1の液体に対する透過性がより高いため、第1の液体を、第1の液体及び第2の液体を含む混合物から選択的に浸透気化させるのに、特に有用である。

【0039】

特定の実施形態において、第1の液体は、第2の液体よりも極性の液体である。第2の液体は、無極性液体であり得る。

【0040】

特定の実施形態において、第1の液体は、水、アルコール（エタノール、メタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、又は1-ブタノール等）、又は有機硫黄含有化合物（チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ベンゾチオフェン、2-メチルチオフェン、又は2,5-ジメチルチオフェン）であり得る。

40

【0041】

特定の実施形態において、第2の液体は、ガソリン、脂肪族若しくは芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン、ヘキサン、又はシクロヘキサン）、又はエーテル（メチル-tert-ブチルエーテル、エチル-tert-ブチルエーテル等）であり得る。

【0042】

特定の実施形態において、第1の液体はアルコールであり、かつ第2の液体はガソリン

50

である。したがって、本開示の一実施形態において、アルコールとガソリンとの混合物からアルコールを選択的に浸透気化させるための非対称複合膜が提供される。この非対称複合膜は、互いに反対側を向いた第1主面及び第2主面、並びに複数の細孔を含む多孔質基材と、厚さを有する連続層を形成するように少なくとも一部の細孔中に配置された細孔充填ポリマーと、を含み、第1主面における又は第1主面に隣接したポリマーの量が、第2主面における又は第2主面に隣接した細孔充填ポリマーの量よりも多く、ポリマーは、ガソリンよりもアルコールに対する透過性がより高い。

【0043】

多孔質基材

多孔質基材自体は、非対称又は対称であり得る。多孔質基材は、1つの層又は複数の層を含む場合がある。例えば、2つ、3つ、4つ、又はより多くの層が存在する場合がある。いくつかの実施形態において、多孔質基材は疎水性である。他の実施形態において、多孔質基材は親水性である。

10

【0044】

多孔質基材が非対称である場合（ポリマー組成物と組み合わせられる前）、第1主面及び第2主面は、異なった細孔形態の多孔質構造を有する。例えば、多孔質基材は、その厚さにわたり、異なるサイズの細孔を有し得る。同様に、多孔質基材が対称である場合（ポリマー組成物と組み合わせられる前）、主面は、細孔形態が同一である多孔質構造を有する。例えば、多孔質基材は、その厚さにわたり、同じサイズの細孔を有し得る。

20

【0045】

図1のAについて説明すると、第1主面18及び第2主面19において細孔の形態が異なる、非対称の基材が示されている。より具体的には、基材全体が、その厚さ「T」にわたって異なるサイズの細孔を有するように、それぞれ細孔サイズが異なる3つの層が存在する。特定の実施形態において、ナノ多孔質層12だけが、多孔質基材として機能し得る。このような実施形態において、多孔質基材は対称であり得る。

【0046】

好適な多孔質基材としては、例えば、フィルム、多孔質膜、織布ウェブ、不織布ウェブ、及び中空糸等が挙げられる。例えば、多孔質基材は、フィルム、多孔質フィルム、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、織布材料、及び不織布材料を含む、1つ以上の層から製造され得る。上述の支持体のそれぞれに用いられ得る材料は、本質的に有機（下記に列挙する有機ポリマー等）、本質的に無機（アルミニウム、鋼、並びに焼結された金属及び/又はセラミック及びガラス等）、又はこれらの組み合わせであり得る。例えば、多孔質基材は、ポリマー材料、セラミック及びガラス材料、金属等、又はこれらの組み合わせ（すなわち、混合物及びコポリマー）から形成され得る。

30

【0047】

本開示の複合膜において、高温のガソリン環境に耐え、かつ複合膜に十分な機械的強度をもたらす材料が好ましい。互いに良好な接着性を有する材料が、特に望ましい。特定の実施形態において、多孔質基材は、好ましくは、ポリマー多孔質基材である。

【0048】

好適なポリマー材料としては、例えば、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、フッ素化ポリマー（例えば、ポリビニリデンフルオリド（PVDF）、エチレン-c o -クロロトリフルオロエチレンコポリマー（ECTFE）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE））、ポリビニルクロリド、ポリエステル（PET）、ポリアミド（例えば、各種のナイロン）、ポリイミド、ポリエーテル、ポリ（エーテルスルホン）、ポリ（スルホン）、ポリ（フェニレンスルホン）、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリ（ビニルアセテート）、ビニルアセテートのコポリマー、ポリ（ホスファゼン）、ポリ（ビニルエステル）、ポリ（ビニルエーテル）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート、セルロース及びその誘導体（セルロースアセテート及びセルロースナイトレート等）等、又はこれらの組み合わせ（すなわち、混合物又はコポリマー）が挙げら

40

50

れる。

【 0 0 4 9 】

好適なポリオレフィンとしては、例えば、ポリ（エチレン）、ポリ（プロピレン）、ポリ（１－ブテン）、エチレンとプロピレンとのコポリマー、オレフィンコポリマー（１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、及び１－デセンのコポリマー等）、ポリ（エチレン－ｃｏ－１－ブテン）、及びポリ（エチレン－ｃｏ－１－ブテン－ｃｏ－１－ヘキセン）等、又はこれらの組み合わせ（すなわち、混合物又はコポリマー）が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

好適なフッ素化ポリマーとしては、例えば、ポリビニリデンフルオリド（ＰＶＤＦ）、ポリビニルフルオリド、ビニリデンフルオリドのコポリマー（ポリ（ビニリデンフルオリド－ｃｏ－ヘキサフルオロプロピレン）等）、クロロトリフルオロエチレンのコポリマー（エチレン－ｃｏ－クロロトリフルオロエチレンコポリマー等）、及びポリテトラフルオロエチレン等、又はこれらの組み合わせ（すなわち、混合物又はコポリマー）が挙げられる。

10

【 0 0 5 1 】

好適なポリアミドとしては、例えば、ポリ（イミノ（１－オキソヘキサメチレン））、ポリ（イミノアジポイルイミノヘキサメチレン）、ポリ（イミノアジポイルイミノデカメチレン）、及びポリカプロラクタム等、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

好適なポリイミドとしては、例えば、ポリ（ピロメリットイミド）、及びポリエーテルイミド等が挙げられる。

20

【 0 0 5 3 】

好適なポリ（エーテルスルホン）としては、例えば、ポリ（ジフェニルエーテルスルホン）、及びポリ（ジフェニルスルホン－ｃｏ－ジフェニレンオキシドスルホン）等、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

好適なポリエーテルとしては、例えば、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

このような材料は、感光性又は非感光性であり得る。感光性多孔質基材材料は光開始剤として作用し、充填されたポリマー又はコーティングされたポリマーが多孔質基材に共有結合できるように、ＵＶ線等の放射線源下で重合を開始するラジカルを生成する。好適な感光性材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルホン、ＰＥＥＫ、ポリイミド、ＰＰＳ、ＰＥＴ、及びポリカーボネートが挙げられる。感光性材料は、好ましくは、ナノ多孔質層用に用いられる。

30

【 0 0 5 6 】

好適な多孔質基材は、多種多様なサイズの細孔を有し得る。例えば、好適な多孔質基材は、ナノ多孔質膜、ミクロ多孔質膜、ミクロ多孔質不織布／織布ウェブ、ミクロ多孔質織布ウェブ、ミクロ多孔質繊維、及びナノ繊維ウェブ等を含み得る。いくつかの実施形態において、多孔質基材は、異なる細孔サイズ（例えば、ミクロ細孔、及びナノ細孔等）の組み合わせを有し得る。一実施形態において、多孔質基材はミクロ多孔質である。

40

【 0 0 5 7 】

いくつかの実施形態において、多孔質基材は、平均細孔サイズが１０マイクロメートル（ μm ）未満であり得る細孔を含む。他の実施形態において、多孔質基材の平均細孔サイズは、５ μm 未満、又は２ μm 未満、又は１ μm 未満であり得る。

【 0 0 5 8 】

他の実施形態において、多孔質基材の平均細孔サイズは、１０ｎｍ（ナノメートル）超であり得る。いくつかの実施形態において、多孔質基材の平均細孔サイズは、５０ｎｍ超、又は１００ｎｍ超、又は２００ｎｍ超である。

【 0 0 5 9 】

50

特定の実施形態において、多孔質基材は、平均サイズが $0.5 \text{ nm} \sim$ 最大 $1000 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲である細孔を含む。いくつかの実施形態において、多孔質基材は、平均細孔サイズが、 $10 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲、又は $50 \text{ nm} \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲、又は $100 \text{ nm} \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲、又は $200 \text{ nm} \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり得る。

【0060】

特定の実施形態において、多孔質基材は、ナノ多孔質層を含む。特定の実施形態において、ナノ多孔質層は、多孔質基材の第1主面に隣接している、又は、第1主面を画定している。特定の実施形態において、ナノ多孔質層は、サイズが $0.5 \text{ ナノメートル (nm)} \sim$ 最大 100 nm の範囲である細孔を含む。本開示に従い、ナノ多孔質層中の細孔のサイズは、 1 nm の増分で、 $0.5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の任意の範囲を含み得る。例えば、ナノ多孔質層中の細孔のサイズは、 $0.5 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ 、又は $1 \text{ nm} \sim 25 \text{ nm}$ 、又は $2 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 等の範囲であり得る。Molecular Weight Cut-Off (MWCO) が、細孔サイズと関連させるために、典型的には用いられる。すなわち、ナノ細孔の場合、デキストラン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、タンパク質、ポリスチレン、ポリ(メチルメタクリレート)等のポリマー標準物質(90%超の保持率)の分子量が、細孔サイズの特徴付けに用いられ得る。例えば、多孔質基材の一供給元は、ポリビニルアルコールを用いる ASTM E1343-90-2001 のような標準試験を用い、細孔サイズを評価している。

10

【0061】

特定の実施形態において、多孔質基材は、ミクロ多孔質層を含む。特定の実施形態において、ミクロ多孔質層は、多孔質基材の第1主面に隣接している、又は、第1主面を画定している。特定の実施形態において、ミクロ多孔質層は、サイズが $0.01 \text{ }\mu\text{m} \sim$ 最大 $20 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲である細孔を含む。本開示に従い、ミクロ多孔質層中の細孔のサイズは、 $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ の増分で、 $0.01 \text{ }\mu\text{m} \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ の任意の範囲を含み得る。例えば、ミクロ多孔質層中の細孔のサイズは、 $0.05 \text{ }\mu\text{m} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 、又は $0.1 \text{ }\mu\text{m} \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 、又は $0.2 \text{ }\mu\text{m} \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ 等の範囲であり得る。典型的には、ミクロ多孔質層中の細孔は、水銀ポロシメトリーにより平均又は最大細孔サイズについて、バブルポイント細孔サイズ測定法によって最大細孔について、走査型電子顕微鏡法(SEM)及び/又は原子間力顕微鏡法(AFM)により平均/最大細孔サイズについて測定することができる。

20

【0062】

特定の実施形態において、多孔質基材は、マクロ多孔質層を含む。特定の実施形態において、マクロ多孔質層は、多孔質基材の第1主面に隣接している、又は、第1主面を画定している。特定の実施形態において、マクロ多孔質層は、2つのミクロ多孔質層、例えば、3M Purification Inc. より入手される BLA020 膜の間に埋め込まれている。

30

【0063】

特定の実施形態において、マクロ多孔質層は、サイズが $1 \text{ }\mu\text{m} \sim 1000 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲である細孔を含む。本開示に従い、マクロ多孔質層中の細孔のサイズは、 $1 \text{ }\mu\text{m}$ の増分で、 $1 \text{ }\mu\text{m} \sim$ 最大 $1000 \text{ }\mu\text{m}$ の任意の範囲を含み得る。例えば、マクロ多孔質基材中の細孔のサイズは、 $1 \text{ }\mu\text{m} \sim 500 \text{ }\mu\text{m}$ 、又は $5 \text{ }\mu\text{m} \sim 300 \text{ }\mu\text{m}$ 、又は $10 \text{ }\mu\text{m} \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ 等の範囲であり得る。典型的には、マクロ多孔質層中の細孔のサイズは、走査型電子顕微鏡法、若しくは光学顕微鏡法により、又は不織材用細孔サイズ計を用いて測定することができる。

40

【0064】

マクロ多孔質層は、少なくとも、マクロ細孔が、ミクロ多孔質構造又はナノ多孔質構造に比べてより低い蒸気輸送抵抗性をもたらすだけでなく、マクロ多孔質層は更なる剛性及び機械的強度ももたらすことができるため、典型的には好ましい。

【0065】

選択された多孔質基材の厚さは、膜の意図する用途によって決まり得る。概して、多孔質基材の厚さ(図1のA中の「T」)は、 $10 \text{ マイクロメートル (}\mu\text{m)}$ 超であり得る。

50

いくつかの実施形態において、多孔質基材の厚さは、1,000 μm 超、又は5,000 μm 超であり得る。最大の厚さは、使用目的によって異なるが、多くの場合、10,000 μm 以下であり得る。

【0066】

特定の実施形態において、多孔質基材は、互いに反対側を向いた第1主面及び第2主面と、互いに反対側を向いた一方の主面から他方の主面までで測定される5 μm ~ 最大500 μm の範囲の厚さと、を有する。本開示に従い、多孔質基材の厚さは、25 μm の増分で、5 μm ~ 500 μm の任意の範囲を含み得る。例えば、多孔質基材の厚さは、50 μm ~ 400 μm 、又は100 μm ~ 300 μm 、又は150 μm ~ 250 μm 等の範囲であり得る。

10

【0067】

特定の実施形態において、ナノ多孔質層は、厚さが0.01 μm ~ 最大10 μm の範囲である。本開示に従い、ナノ多孔質層の厚さは、50 nm の増分で、0.01 μm ~ 10 μm の任意の範囲を含み得る。例えば、ナノ多孔質層の厚さは、50 nm ~ 5000 nm、又は100 nm ~ 3000 nm、又は500 nm ~ 2000 nm 等の範囲であり得る。

【0068】

特定の実施形態において、ミクロ多孔質層は、厚さが5 μm ~ 最大300 μm の範囲である。本開示に従い、ミクロ多孔質層の厚さは、5 μm の増分で、5 μm ~ 300 μm の任意の範囲を含み得る。例えば、ミクロ多孔質層の厚さは、5 μm ~ 200 μm 、又は10 μm ~ 200 μm 、又は20 μm ~ 100 μm 等の範囲であり得る。

20

【0069】

特定の実施形態において、マクロ多孔質層は、厚さが25 μm ~ 最大500 μm の範囲である。本開示に従い、マクロ多孔質層の厚さは、25 μm の増分で、25 μm ~ 500 μm の任意の範囲を含み得る。例えば、マクロ多孔質基材の厚さは、25 μm ~ 300 μm 、又は25 μm ~ 200 μm 、又は50 μm ~ 150 μm 等の範囲であり得る。

【0070】

特定の実施形態において、多孔質基材内には、任意の組み合わせの1~4つのうちのいずれかの層が存在し得る。各層の個々の厚さは、5 nm ~ 1500 μm の厚さの範囲であり得る。

30

【0071】

特定の実施形態において、各層は、多孔度が0.5% ~ 最大95%の範囲であり得る。

【0072】

ポリマー組成物

概して、ポリマー組成物は、使用中にポリマー組成物が接触する液体に不溶である。より具体的には、ポリマー組成物は、第2の液体よりも第1の液体に対する透過性がより高い。特定の実施形態において、ポリマー組成物は、第1の液体、第2の液体、又はこれらの混合物に溶解しない。本明細書で使用する場合、問題にならない量のポリマーが液体に可溶であっても、ポリマー組成物は、第1の液体（特に、アルコール）、第2の液体（特に、ガソリン）、又はこれらの混合物には不溶であるとみなされる。最終用途の状況で、複合膜の有用性及び耐用期間が悪影響を受けなければ、ポリマー組成物の溶解度は問題にならない。

40

【0073】

特定の実施形態において、ポリマー組成物は、ポリビニルラクタム含有（PVL含有）ポリマー組成物である（実施形態「d」）。「PVL含有」は、ポリマー組成物が、他の構成成分、特にポリマー構成成分を含み得ることを意味する。「PVL含有」はまた、PVLポリマーが、PVLホモポリマー又はPVLコポリマー（2種以上の異なるモノマーを含む）であり得ることも意味する。PVL含有ポリマー組成物としては、ポリビニル - プロピオラクタム、ポリビニル - バレオラクタム、ポリビニル - カプロラクタム、又はこれらの組み合わせが挙げられる。したがって、本明細書で使用する場合、PVL含有ポリマーは、ポリビニルピロリドンを除く。

50

【 0 0 7 4 】

特定の実施形態において、ポリマー組成物は、ポリビニルピロリドン含有（PVP含有）ポリマー組成物であり得る。「PVP含有」は、ポリマー組成物が、他の構成成分、特にポリマー構成成分を含み得ることを意味する。PVPポリマーは、他のポリマー構成成分と、1つ又は両方が架橋された場合に、相互貫入ネットワーク（IPN）を形成することができる。「PVP含有」はまた、PVPポリマーが、PVPホモポリマー又はPVPコポリマーであり得ることを意味する。例示的なPVP含有コポリマーは、PVPグラフトPVAコポリマーである。

【 0 0 7 5 】

特定の実施形態において、PVP含有ポリマー組成物又はPVL含有ポリマー組成物は、多孔質基材との接触前に形成される。

10

【 0 0 7 6 】

特定の実施形態において、PVP含有ポリマー組成物又はPVL含有ポリマー組成物は、分子量が少なくとも1,000ダルトン、かつ最大10,000,000ダルトンであるポリマーを含む。

【 0 0 7 7 】

PVL含有ポリマー組成物は、多孔質基材中及び/又は多孔質基材上に配置され得る。

【 0 0 7 8 】

特定の実施形態において、PVP含有ポリマーは、細孔充填ポリマー組成物ではない（実施形態「a」）。これは、PVP含有ポリマー組成物が、多孔質基材の細孔中に著しく貫入することはないという意味である。すなわち、ポリマー組成物の大部分は、基材のトップ上にある。PVPを重合性化合物とブレンドする場合、PVP組成物を最初にコーティングした後、重合性化合物をコーティングし、硬化することができる。

20

【 0 0 7 9 】

特定の実施形態において、PVP含有ポリマー組成物は、75重量%超のPVPを含む（実施形態「b」）。このようなPVP含有ポリマー組成物は、多孔質基材中及び/又は多孔質基材上に配置され得る。

【 0 0 8 0 】

特定の実施形態において、PVP含有ポリマー組成物は、1種以上の更なるポリマーを含むが、1種以上のエチレン性不飽和モノマー及び/又はオリゴマー由来のポリマーを含まない（実施形態「c」）。このようなPVP含有ポリマー組成物は、多孔質基材中及び/又は多孔質基材上に配置され得る。

30

【 0 0 8 1 】

1種以上のエチレン性不飽和モノマー及び/又はオリゴマー由来のポリマーを含まないPVP含有ポリマー組成物（実施形態「c」）において、このようなモノマー及び/又はオリゴマーとしては、（メタ）アクリレート含有モノマー及び/又はオリゴマーが挙げられる。PVP含有ポリマー組成物内に含まれないポリマーを生成する（メタ）アクリレート含有モノマー及び/又はオリゴマーとしては、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、シリコーンジアクリレート、シリコーンヘキサ - アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ヒドロキシルメタクリレート、1H, 1H, 6H, 6H - パーフルオロヒドロキシルジアクリレート、ウレタンジアクリレート、ウレタンヘキサ - アクリレート、ウレタントリアクリレート、ポリマー4官能アクリレート、ポリエステルペンタ - アクリレート、エポキシジアクリレート、ポリエステルトリアクリレート、ポリエステルテトラ - アクリレート、アミン - 修飾ポリエステルトリアクリレート、アルコキシ化脂肪族ジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリアクリレート、及び2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸（AMPS）が挙げられる。PVP含有ポリマー組成物内に含まれないポリマーを生成する他の（メタ）アクリレート含有モノマー及び/又はオリゴマーとしては、（メタ）アクリレート含有モノマー及び/又はオリゴマーは、ポリエチレ

40

50

ングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、シリコーンジアクリレート、シリコーンヘキサ - アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシシラトリメチロールプロパントリアクリレート、ヒドロキシシラメタクリレート、1 H, 1 H, 6 H, 6 H - パーフルオロヒドロキシシラジアクリレート、及びポリエステルテトラ - アクリレートが挙げられる。PVP含有ポリマー組成物内に含まれないポリマーを生成する（メタ）アクリレート含有モノマー及び/又はオリゴマーとしては、以下のうちの1種以上が挙げられる：

（a）ジ（メタ）アクリル含有化合物、例えば、ジプロピレングリコールジアクリレート、エトキシシラ（10）ビスフェノールAジアクリレート、エトキシシラ（3）ビスフェノールAジアクリレート、エトキシシラ（30）ビスフェノールAジアクリレート、エトキシシラ（4）ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビバルアルデヒド修飾トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール（200）ジアクリレート、ポリエチレングリコール（400）ジアクリレート、ポリエチレングリコール（600）ジアクリレート、プロポキシシラネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、及びトリプロピレングリコールジアクリレート等；

（b）トリ（メタ）アクリル含有化合物、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシラトリアクリレート（例えば、エトキシシラ（3）トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシラ（6）トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシラ（9）トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシラ（20）トリメチロールプロパントリアクリレート）、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシシラトリアクリレート（例えば、プロポキシシラ（3）グリセリルトリアクリレート、プロポキシシラ（5.5）グリセリルトリアクリレート、プロポキシシラ（3）トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシシラ（6）トリメチロールプロパントリアクリレート）、及びトリメチロールプロパントリアクリレート等；

（c）より高官能性の（メタ）アクリル含有化合物（すなわち、3官能超）、例えば、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、エトキシシラ（4）ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びカプロラクトン修飾ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等；

（d）オリゴマー（メタ）アクリル化合物、例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、シリコーンアクリレート、以上のポリアクリルアミド類似体、及びこれらの組み合わせ等（このような化合物は、例えば、Sartomer Company (Exton, PA)、UCB Chemicals Corporation (Smyrna, GA)、及びAldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)等の供給業者より広く入手可能である）；

（e）パーフルオロアルキルメタ（アクリル）含有化合物、例えば、1 H, 1 H, 6 H, 6 H - パーフルオロヒドロキシシラジアクリレート、1 H, 1 H - 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルアクリレート、及び（パーフルオロシクロヘキシル）メチルアクリレート等；

（f）帯電したメタ（アクリル）含有化合物、例えば、アクリル酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸（AMPS）、及び[3 - （メタクリロイルアミノ）プロピル]トリメチルアンモニウムクロリド溶液等；並びに

（g）極性重合性化合物、例えば、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（HEMA）、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルピロリドン、（メタ）アクリルアミド及びグリセロールメタクリレート等。

【0082】

ポリマー組成物は、架橋されている場合がある。ポリマー組成物は、多孔質（基材）膜（例えば、ナノ多孔質層の形態であり得る）にグラフト化されている場合がある。又は、

10

20

30

40

50

ポリマー組成物は、多孔質基材（例えば、ナノ多孔質層）に架橋され、かつグラフト化されている場合がある。

【 0 0 8 3 】

特定の実施形態において、ポリマー組成物は、アルコール（例えば、エタノール）の存在下で膨張し得るが、ガソリンの存在下では膨張しない。ポリマー組成物がアルコールの存在下で膨張する場合、その結果得られたアルコール膨張ポリマーはゲルと呼ばれる場合がある。

【 0 0 8 4 】

任意に使用されるイオン性液体

特定の実施形態において、本開示の分離膜は、ポリマー組成物に混合された 1 種以上のイオン性液体を更に含む。

10

【 0 0 8 5 】

このような複合膜は、イオン性液体を含まない同じ分離膜に比べ、向上した性能（例えば、流束）を示す。向上した性能は、良好なエタノール選択性を維持しながらも流束が増加することによって実証することができる。

【 0 0 8 6 】

イオン性液体（すなわち、液体のイオン性化合物）は、分離条件下で液体である化合物である。イオン性液体は、ポリマー組成物との混合、基材への塗布、保存、又は運送中は、液体であっても、又は、液体でなくてもよい。特定の実施形態において、所望のイオン性液体は、100 未満の温度で、また、特定の実施形態においては、室温で液体である。

20

【 0 0 8 7 】

イオン性液体は、陽イオン（複数可）及び陰イオン（複数可）が不完全に配位した塩である。イオンのうちの少なくとも 1 種は有機であり、かつイオンのうちの少なくとも 1 種は、非局在化した電荷を有する。これにより、安定な結晶格子の形成を防止し、その結果、所望の温度、多くの場合室温、また、少なくとも定義によれば、100 未満において、液体として存在するような材料が得られる。

【 0 0 8 8 】

特定の実施形態において、イオン性液体は、第四級アンモニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、オキサゾリウム、チアゾリウム、トリアゾリウム、ピリジニウム、ピペリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、ピロリジニウム、ホスホニウム、トリアルキルスルホニウム、ピロール、及びグアニジウムから選択される 1 種以上の陽イオンを含む。

30

【 0 0 8 9 】

特定の実施形態において、イオン性液体は、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{CN})_4^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_4^-$ 、 BF_4^- 、 Ac^- 、 SCN^- 、 HSO_4^- 、 CH_3SO_4^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 、及び $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4^-$ から選択される 1 種以上の陰イオンを含む。

【 0 0 9 0 】

特定の実施形態において、イオン性液体は、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ($\text{Emim} - \text{BF}_4$)、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート ($\text{Emim} - \text{TFSa}$)、3 - メチル - N - ブチル - ピリジニウムテトラフルオロボレート、3 - メチル - N - ブチル - ピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、N - ブチル - ピリジニウムテトラフルオロボレート、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - ブチル - 3 - エチルイミダゾリウムクロリド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムブロミド、1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムクロリド、1 - メチル - 3 - ヘキシルイミダゾリウムク

40

50

ロリド、1 - メチル - 3 - オクチルイミダゾリウムクロリド、1 - メチル - 3 - デシルイミダゾリウムクロリド、1 - メチル - 3 - ドデシルイミダゾリウムクロリド、1 - メチル - 3 - ヘキサデシルイミダゾリウムクロリド、1 - メチル - 3 - オクタデシルイミダゾリウムクロリド、1 - エチルピリジニウムブロミド、1 - エチルピリジニウムクロリド、1 - ブチルピリジニウムクロリド、及び1 - ベンジルピリジニウムブロミド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムアイオダイド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムナイトレート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムブロミド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアイオダイド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムナイトレート、1 - ブチルピリジニウムブロミド、1 - ブチルピリジニウムアイオダイド、1 - ブチルピリジニウムナイトレート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムエチルサルフェート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(Bmim-Tf₂N)、並びにこれらの組み合わせから選択される。

【0091】

任意に使用されるフッ素系フィルム

特定の実施形態において、本開示の複合膜は、分離膜上に配置された非晶質フッ素系フィルムを更に含む。典型的には、フィルムは、分離膜の、供給混合物が流入する側に配置される。

【0092】

特定の実施形態において、このような分離膜は、非晶質フッ素系フィルムを含まない同じ分離膜に比べ、向上した耐久性を示す。向上した耐久性は、機械的損傷(例えば、摩耗、かき傷、腐食、又は膜を折りたたんだ際のひび割れの発生)の低下、付着物の低下、化学的腐食の低下、及び/又は分離条件下におけるガソリン若しくはエタノール/ガソリン混合物への暴露後の性能低下の軽減によって実証することができる。

【0093】

特定の実施形態において、このような分離膜は、非晶質フッ素系フィルムを含まない同じ分離膜に比べ、向上した性能を示す。向上した性能は、流束の増加によって実証することができる。

【0094】

特定の実施形態において、このような非晶質フッ素系フィルムは、典型的には、厚さが少なくとも0.001 µm、又は少なくとも0.03 µmである。特定の実施形態において、このような非晶質フッ素系フィルムは、典型的には、厚さが最大5 µm、又は最大0.1 µmである。

【0095】

特定の実施形態において、非晶質フッ素系フィルムは、米国特許出願公開第2003/0134515号に記載のような、プラズマ蒸着されたフッ素系フィルムである。

【0096】

特定の実施形態において、プラズマ蒸着されたフッ素系フィルムは、以下から選択される1種以上のフッ素化合物から誘導される：直鎖状、分枝状、又は環状の飽和パーフルオロカーボン；直鎖状、分枝状、又は環状の不飽和パーフルオロカーボン；直鎖状、分枝状、又は環状の飽和部分フッ素化炭化水素；直鎖状、分枝状、又は環状の不飽和部分フッ素化炭化水素；フッ化カルボニル；パーフルオロハイポフルオリド；パーフルオロエーテル化合物；酸素含有フッ化物；フッ化ハロゲン；硫黄含有フッ化物；窒素含有フッ化物；ケイ素含有フッ化物；無機フッ化物(フッ化アルミニウム及びフッ化銅等)；及び希ガス含有フッ化物(二フッ化キセノン、四フッ化キセノン、及び六フッ化クリプトン等)。

【0097】

特定の実施形態において、プラズマ蒸着されたフッ素系フィルムは、CF₄、SF₆、

10

20

30

40

50

C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 C_5F_{12} 、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 、 C_8F_{18} 、 C_2F_4 、 C_3F_6 、 C_4F_8 、 C_5F_{10} 、 C_6F_{12} 、 C_4F_6 、 C_7F_{14} 、 C_8F_{16} 、 CF_3COF 、 $CF_2(COF)_2$ 、 C_3F_7COF 、 CF_3OF 、 C_2F_5OF 、 CF_3COOF 、 CF_3OCF_3 、 $C_2F_5OC_2F_5$ 、 $C_2F_4OC_2F_4$ 、 OF_2 、 SOF_2 、 SOF_4 、 NOF 、 ClF_3 、 IF_5 、 BrF_5 、 BrF_3 、 CF_3I 、 C_2F_5I 、 N_2F_4 、 NF_3 、 NOF_3 、 SiF_4 、 SiF_4 、 Si_2F_6 、 XeF_2 、 XeF_4 、 KrF_2 、 SF_4 、 SF_6 、モノフルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,2,4-トリフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ペンタフルオロピリジン、及びペンタフルオロトルエンから選択される1種以上のフッ素化合物から誘導される。

10

【0098】

特定の実施形態において、プラズマ蒸着されたフッ素系フィルムは、1種以上のフッ素化合物と組み合わせた1種以上の炭化水素化合物から誘導される。好適な炭化水素化合物の例としては、アセチレン、メタン、ブタジエン、ベンゼン、メチルシクロペンタジエン、ペンタジエン、スチレン、ナフタレン、及びアズレンが挙げられる。

【0099】

典型的には、フルオロカーボンフィルムのプラズマ蒸着は、圧力、出力、ガス濃度、ガスの種類、及び電極の相対的サイズ等の処理条件に応じ、毎秒1ナノメートル(nm /秒)~100 nm /秒の範囲の速度で実施される。概して、蒸着速度は、出力、圧力、及びガス濃度が増加するのに従って増加する。プラズマは、典型的には、RF電気出力レベルが少なくとも500ワット、かつ多くの場合、最大8000ワットによって発生され、典型的な移動ウェブ速度は少なくとも毎分1フィート(fpm) (毎分0.3メートル(m /分))、かつ多くの場合、最大300 fpm (90 m /分)である。例えば、フッ素化合物及び任意に使用される炭化水素化合物の、ガス流量は、典型的には、少なくとも10 (毎分標準立方センチメートル) scm 、かつ多くの場合、最大5000 scm である。いくつかの実施形態において、フッ素化合物は、アルゴン、窒素、ヘリウム等の不活性ガスによって運搬される。

20

【0100】

特定の実施形態において、非晶質フッ素系フィルムは、 T_g (ガラス転移温度) が少なくとも100 である非晶質ガラス状パーフルオロポリマーを含む。

30

【0101】

好適な非晶質ガラス状パーフルオロポリマーの例としては、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール(PDD)とポリテトラフルオロエチレン(TFE)とのコポリマー(商標名TEFLON(登録商標) AF2400及びTEFLON AF1600でDuPont Companyより入手可能なコポリマー等)、2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソール(TTD)とTFEとのコポリマー(商標名HYFLON AD60及びHYFLON AD80でSolvay Companyより入手可能なコポリマー等)、及びTFEと環状パーフルオロ-ブテニルビニルエーテルとのコポリマー(商標名CYTOPでAsahi Glass(Japan)より入手可能なコポリマー等)が挙げられる。

40

【0102】

特定の実施形態において、このような非晶質ガラス状パーフルオロポリマーは、パーフルオロ-ジオキソールホモポリマー、又は、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール(PDD)とポリテトラフルオロエチレン(TFE)とのコポリマー、及び2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソール(TTD)とTFEとのコポリマー等のコポリマーである。

【0103】

特定の実施形態において、このような非晶質ガラス状パーフルオロポリマーは、溶液から析出される。非晶質ガラス状パーフルオロポリマーの析出に用いるための例示的な溶媒としては、3M Companyより、商標名FLUORINERT FC-87、FC

50

- 72、FC-84、及びFC-770、並びにNOVEC HFE-7000、HFE-7100、HFE-7200、HFE-7300、及びHFE-7500で入手可能なものが挙げられる。

【0104】

複合膜の製造方法

特定の実施形態において、本明細書に記載のポリマー組成物は、典型的には、好適な量の液体（例えば、脱イオン水又は有機溶媒）中の所望の（予備重合）PVP含有ポリマー又はPVL含有ポリマーの溶液又は分散体から塗布される。有機溶媒が用いられる場合、溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ジブチルセバケート、グリセロールトリアセテート、アセトン、メチルエチルケトン等を含み得る。

10

【0105】

コーティング溶液若しくは分散体の濃度、PVP含有ポリマー若しくはPVL含有ポリマー及び添加剤の分子量及び/又は粒径、並びに基材の細孔構造を注意深く選択することにより、ポリマー組成物が実質的に表面上に留まるように、又は、基材の細孔に貫入するように、又は、これら両方の組み合わせとなるように制御することができる。問題にならない量のみが洗い落とされ、廃棄されるように、塗布されたポリマー組成物の全てを、後に乾燥、硬化（例えば、UV又は電子線照射）、架橋、又はグラフト化することが好ましい。

【0106】

予備重合ポリマーのコーティングプロセスは、*in situ*で重合される重合性組成物の塗布を含むコーティングプロセスよりも、より制御可能であり得る。

20

【0107】

典型的には、重合性細孔充填ポリマー組成物（*in situ*で重合される）は、ディップコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、スロットコーティング等の各種の手法により、選択された多孔質基材に塗布することができる。特定の状況において、未重合の細孔充填材料を後に重合及び除去することにより、廃棄物が発生し、ポリマー組成物の配置に対する制御が低下する場合がある。例えば、「ディップ及び絞り出し（*dip and squeeze*）」法では、コーティングされる基材を、コーティング溶液のパンに通過させた後、基材を一对のニップロールの間を通過させることにより、過剰のコーティング溶液を絞り出す。完成した膜上に留まるために、典型的には、必要とされるよりも過剰の溶液が、塗布される。過剰の溶液は、多くの場合、多孔質基材（例えば、基材のマクロ多孔質層）に貫入するが、ここでは、溶液が有益な分離をもたらすことはない。過剰なポリマーの塗布により、流束が低下する場合がある。したがって、特定の状況では、所望される程度の選択性をもたらすのに丁度十分で、流束が著しく低下しないポリマーを塗布することが目的となる。特定の状況では、重合性材料の塗布により、生産費用が増大し、廃棄物が増加し、ポリマーの量及び配置の制御が困難となる場合がある。

30

【0108】

予備重合ポリマーを塗布する方法を用いることにより、コーティングプロセスの多くの態様が、より容易に制御可能となり得る。これには、例えば、塗布するコーティング組成物の量、塗布するコーティング組成物の場所、塗布された後のコーティングの移動（一表面上、両表面上、又は基材中への貫入）；架橋及び/又はグラフト化の量及び深さ；架橋されない、硬化されない、又は基材にグラフト化されないコーティング組成物の量；廃棄物の量を挙げることができる。したがって、予備重合ポリマーを塗布することによってこれらのステップのそれぞれを制御することは、最終的な膜の流束、選択性、及び耐久性の一貫性に影響を及ぼし得る。

40

【0109】

イオン性液体は、コーティング組成物中に混合し、1回のパスで多孔質支持体に塗布することができる、又は、溶媒に溶解したイオン性液体は、PVP含有ポリマー若しくはPVL含有ポリマーでコーティングされた膜上にオーバーコーティングすることができる。イオン性液体は、PVP含有ポリマー又はPVL含有ポリマー層中に拡散し得る。

50

【 0 1 1 0 】

非晶質フルオロカーボンフィルムは、PVP含有ポリマー組成物若しくはPVL含有ポリマー組成物を基材中又は基材上にコーティングした後に塗布することができる。フルオロカーボンフィルムは、溶液中から形成する、又は、プラズマフッ素化によって蒸着することができる。

【 0 1 1 1 】

市販の多孔質基材は、基材の細孔に充填されるかつ／又はコーティングされる、グリセロール等の保湿剤を含んで供給される場合がある。典型的には、これは、例えば、乾燥工程及び保存中に小さい細孔が潰れるのを防止するために行われている。保湿剤は、使用前に洗い落とされる場合、又は、洗い落とされない場合がある。しかしながら、典型的には、保湿剤は、細孔に細孔充填コーティング溶液を充填する工程によって洗い落とされる。基材は、保湿剤なしで入手及び使用することが好ましい。市販の多孔質基材はまた、水及び／又は防腐剤（複数可）による湿潤状態で供給される場合もある。乾燥基材の使用が好ましい。

10

【 0 1 1 2 】

使用

本開示の複合膜、特に非対称複合膜は、様々な分離法において用いることができる。このような分離法としては、浸透気化、蒸気透過、ガス分離、ナノ濾過、有機溶媒ナノ濾過、及びこれらの組み合わせ（例えば、浸透気化と蒸気透過との組み合わせ）が挙げられる。本開示の複合膜、特に非対称複合膜は、浸透気化法において特に有用である。浸透気化は、ガソリンの脱硫、有機溶媒の脱水、芳香成分の単離、及び水溶液からの揮発性有機化合物の除去に用いることができる。

20

【 0 1 1 3 】

本開示の好ましい方法は、複合膜、特に、非対称複合膜の、浸透気化、特に、アルコールとガソリンとの混合物からのアルコールの浸透気化における使用を伴う。

【 0 1 1 4 】

周知の分離手法を、本開示の複合膜と共に用いることができる。例えば、ナノ濾過法は、米国特許出願公開第2013/0118983号（Livingstonら）、米国特許第7,247,370号（Childsら）、及び米国特許出願公開第2002/0161066号（Remigyら）に記載されている。浸透気化法は、米国特許第7,604,746号（Childsら）及び欧州特許第0811420号（Apostelら）に記載されている。ガス分離法は、Journal of Membrane Sciences, vol. 186, pages 97~107（2001）に記載されている。

30

【 0 1 1 5 】

浸透気化分離速度は、典型的には、減少分離（depletionseparation）の間、一定ではない。浸透気化速度は、選択された材料（例えば、エタノール）の供給濃度がより高いときの方が、選択された材料の供給濃度がより低い分離の終了間際よりも高く、この速度は、典型的には、濃度に対して直線的ではない。高供給濃度において、分離速度は高く、選択された材料の供給濃度及び流束は急速に低下するが、この濃度及び流束は、減少の限度に達すると非常にゆるやかに変化する。

40

【 0 1 1 6 】

本開示の分離法で用いられる典型的な条件としては、燃料温度が-20 ~（又は20 ~若しくは室温~）最大120（又は最大95）、燃料圧力が1平方インチ当たり10ポンド（psi）（69 kPa）~最大400 psi（2.76 MPa）（又は最大100 psi（690 kPa））、燃料流量が毎分0.1リットル（L/分）~最大20 L/分、かつ減圧が20 トール（2.67 kPa）~最大周囲気圧（すなわち、760 トール（101 kPa））であることが挙げられる。

【 0 1 1 7 】

複合膜の性能は、主として、多孔質（支持）膜の細孔中又は細孔上に配置されたポリマ

50

一組成物の特性によって決まる。

【0118】

浸透気化膜の性能は、その選択性及びその比流束の関数として表すことができる。選択性は、通常、透過物中の透過性が良好な方の成分濃度の、透過性が乏しい方の成分濃度に対する比を、分離される供給混合物中の対応する濃度比で除算して求められる：

$$= (y_w / y_i) / (x_w / x_i)$$

[式中、 y_w 及び y_i は、それぞれ透過物中の各成分の含量であり、 x_w 及び x_i は、それぞれ供給混合物中の各成分の含量である]。供給物成分に比較的一貫性がある場合、透過物濃度が分離性能として定義されることがある。

【0119】

膜透過流束は、供給物の組成の関数である。膜透過物流束は、膜面積当たり及び単位時間当たりの透過物量、例えば、毎時1平方メートル当たりのキログラム数 ($\text{kg} / \text{m}^2 / \text{時}$) として求められる。

【0120】

本開示の特定の実施形態において、PVP含有ポリマー組成物又はPVL含有ポリマー組成物は、少なくとも30%～最大100%の範囲のアルコール選択性を呈する。これに関連して、「アルコール選択性」は、非対称複合膜の流出側まで拡散する、ガソリン/アルコール混合物中のアルコールの量を意味する。本開示に従い、細孔充填ポリマーのアルコール選択性は、1%の増分で、30%～100%の任意の範囲を含み得る。例えば、アルコール選択性は、31%～最大99%、又は40%～100%、又は50%～95%等の範囲であり得る。

【0121】

特定の実施形態において、複合膜中のポリマー組成物は、 $10 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{時}$ の増分で、少なくとも $0.3 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ ～最大 $30 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ の範囲の(例えば、アルコール/ガソリン混合物からの)平均アルコール透過物流束を呈する。E10(エタノール10%)からE2(エタノール2%)標準への平均エタノール流束は、 $0.2 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ ～ $20 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ の範囲を含む。このような流束測定に用いられる好ましい処理条件としては、供給温度が -20 ～ (又は 20 ～) 最大 120 (又は最大 95)、透過減圧が 20 トール (2.67 kPa)～最大 760 トール (101 kPa)、供給圧力が 10 psi (69 kPa)～最大 400 psi (2.76 MPa) (又は最大 100 psi (690 kPa))、かつ供給ガソリン中のエタノール濃度が2%～最大20%であることが挙げられる。

【0122】

本開示の特定の実施形態において、複合膜中のPVP含有ポリマー組成物又はPVL含有ポリマー組成物は、 $10 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{時}$ の増分で、以下に列挙した上限及び下限の間の平均エタノール透過物流束を呈し得る(実施例の項の方法1及び/又は方法2による)。特定の実施形態において、平均エタノール透過物流束は、少なくとも $310 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{時}$ 、又は少なくとも $350 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{時}$ 、又は少なくとも $500 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{時}$ であり得る。特定の実施形態において、平均エタノール透過物流束は、最大 $30 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ 、又は最大 $20 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ 、又は最大 $10 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ であり得る。例えば、平均エタノール透過物流束は、 $310 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{時}$ ～最大 $20 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ 、又は $350 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{時}$ ～最大 $30 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ 、又は $500 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{時}$ ～最大 $10 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{時}$ 等の範囲であり得る。PVP含有ポリマー組成物又はPVL含有ポリマー組成物は、非対称複合膜が5リットルの容積のカートリッジ中に組み込まれる場合、カートリッジが所望量の流束をもたらし、システム要件を満たすように、 $320 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{時}$ の平均エタノール透過物流束を呈することが望ましい場合がある。システム要件は、エタノール流束を必要とする内燃機関によって規定される。一例は、「Research Engine System Making Effective Use of Bio-ethanol-blended Fuels」と題する、Japan Society of Automotive Engineers 技術論文 JSAE 20135048 である。

【0123】

このような流束測定に用いられる好ましい処理条件としては、供給温度が $-20 \sim$ （又は $20 \sim$ ）最大 120 （又は最大 95 ）、透過減圧が 20 トル（ 2.67 kPa ） ~ 760 トル（ 101 kPa ）、供給圧力が 10 psi （ 69 kPa ） \sim 最大 400 psi （ 2.76 MPa ）（又は最大 100 psi （ 690 kPa ））、かつ供給ガソリン中のエタノール濃度が $2\% \sim$ 最大 20% であることが挙げられる。

【0124】

本開示の複合膜は、カートリッジ（すなわち、モジュール）、特に、アルコールとガソリンとの混合物からアルコールを分離するためのカートリッジ中に組み込むことができる。好適なカートリッジとしては、例えば、スパイラル型モジュール、プレート及びフレームモジュール、管型モジュール、中空系モジュール、及びブリーツ型カートリッジ等が挙げられる。

10

【0125】

図2は、支管122と、支管122上に巻かれた、本開示の例示的な複合膜124と、を含む、例示的なモジュール120（具体的には、スパイラル型モジュール）の図である。使用中、分離される液体の混合物（例えば、アルコールとガソリンとの混合物）は、モジュール120に流入し、矢印126の方向に沿って複合膜124中に流入する。混合物が複合膜層を流れるのにつれ、細孔充填ポリマーへの透過性がより低い液体（例えば、ガソリン）は、PVP含有ポリマー又はPVL含有ポリマーによって吸収されず、一方、透過性がより高い液体（例えば、アルコール）はPVP含有ポリマー又はPVL含有ポリマーに吸収されてPVP含有ポリマー又はPVL含有ポリマーを通過した後、支管122の中央から、矢印128の方向に沿って流出する。例えば、アルコール/ガソリン混合物から分離された高濃度のアルコール（典型的には少量のガソリンを含む）は、蒸気及び/又は液体として、矢印128の方向に沿って支管122の中央から流出する。その結果得られた、複合膜に流入する混合物中に存在していたものよりも低濃度のアルコールを含む混合物は、矢印129の方向に沿って複合膜から流出する。

20

【0126】

特定の実施形態において、例示的なカートリッジは、容積が 200 ミリリットル（ mL ）又は $500 \text{ mL} \sim$ 最大 5.000 リットル（ L ）の範囲である。本開示に従い、カートリッジの容積は、 10 mL の増分で、 200 mL 又は $500 \text{ mL} \sim 5.000 \text{ L}$ の任意の範囲を含み得る。例えば、カートリッジの容積は、 $210 \text{ mL} \sim$ 最大 4.990 L 、又は $510 \text{ mL} \sim$ 最大 4.990 L 、又は $300 \text{ mL} \sim$ 最大 5.000 L 、又は $600 \text{ mL} \sim$ 最大 5.000 L 、又は $1.000 \text{ L} \sim$ 最大 3.000 L 等の範囲であり得る。特定の実施形態において、カートリッジは、容積が 1.000 L である。特定の実施形態において、カートリッジは、容積が 0.800 L である。

30

【0127】

本開示の複合膜（例えば、非対称複合膜）を含むカートリッジは、フレックス燃料機関等の機関中で、又は、機関と共に使用され得る燃料分離システム中に組み込むことができる。例示的な燃料分離システムを図3に示す。このシステムは、膜浸透気化法（PV法）を用いて高エタノール分画のガソリンを、エタノールを含有するガソリンから分離する。典型的には、ガソリンは、主燃料貯蔵タンク133から、熱交換器131（機関冷却装置132に連結されている）を通過した後、膜分離ユニット130の入口に入れられる。膜分離ユニット130からの低エタノール分画燃料は、ラジエーター134を通過して冷却された後、主燃料貯蔵タンク133に戻される。膜分離ユニット130から流出するエタノールを多く含んだ蒸気は、典型的には、凝縮器136を通過し、ここで、蒸気は、真空ポンプ138によってもたらされる陰圧下で凝縮された後、エタノールタンク139に集められる。

40

【0128】

特定の実施形態において、燃料分離システムは、本開示の複合膜を含む、直列又は並列であり得る1つ以上のカートリッジを含む。

50

【 0 1 2 9 】

例示的な実施形態

実施形態 1 は、第 1 の流体（例えば、第 1 の液体）を、第 1 の流体（例えば、第 1 の液体）及び第 2 の流体（例えば、第 2 の液体）を含む供給混合物から選択的に分離する（例えば、浸透気化させる）ための複合膜であって、複合膜が、互いに反対側を向いた第 1 主面及び第 2 主面、並びに複数の細孔を含む多孔質基材と、ポリマー組成物と、を含み、ポリマー組成物が、

（ a ）細孔充填ポリマー組成物ではない P V P 含有ポリマー組成物、

（ b ） 7 5 重量 % 超の P V P を含む P V P 含有ポリマー組成物であって、多孔質基材中及び / 若しくは多孔質基材上に存在する P V P 含有ポリマー組成物、

（ c ） 1 種以上のエチレン性不飽和モノマー及び / 若しくはオリゴマー由来のポリマーを含まない 1 種以上の更なるポリマーを含む P V P 含有ポリマー組成物であって、多孔質基材中及び / 若しくは多孔質基材上に存在する P V P 含有ポリマー組成物、又は

（ d ）多孔質基材中及び / 若しくは多孔質基材上に配置された P V L 含有ポリマー組成物のうちの少なくとも 1 つであり、

ポリマー組成物が、厚さを有するポリマー層を形成し、

ポリマー組成物が、第 2 の流体（例えば、第 2 の液体）よりも第 1 の流体（例えば、第 1 の液体）に対する透過性がより高い、複合膜である。

【 0 1 3 0 】

実施形態 2 は、ポリマー組成物が多孔質基材の第 1 主面上にポリマー層を形成し、ポリマー組成物の大部分が多孔質基材の表面上にある、実施形態 1 に記載の複合膜である。

【 0 1 3 1 】

実施形態 3 は、ポリマー組成物（ b ）、（ c ）、及び（ d ）のうちの 1 つ又は全てが、多孔質基材内に厚さを有する層を形成するように細孔の少なくともいくつかの中に配置された細孔充填ポリマー組成物である、実施形態 1 又は 2 に記載の複合膜である。

【 0 1 3 2 】

実施形態 4 は、細孔充填ポリマー組成物が、多孔質基材の第 1 主面の少なくとも一部を形成する細孔充填ポリマー層の形態である、実施形態 3 に記載の複合膜である。

【 0 1 3 3 】

実施形態 5 は、ポリマー組成物の量に関して非対称又は対称である、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 3 4 】

実施形態 6 は、多孔質基材の第 1 主面における、又は、第 1 主面上の、又は、第 1 主面に隣接したポリマー組成物の量が、多孔質基材の第 2 主面における、又は、第 2 主面上の、又は、第 2 主面に隣接したポリマー組成物の量よりも多い、実施形態 5 に記載の複合膜である。

【 0 1 3 5 】

実施形態 7 は、細孔充填ポリマー組成物が、多孔質基材の第 1 主面をコーティングしている露出された主面と、多孔質基材の、互いに反対側を向いた第 1 主面と第 2 主面との間に配置された、露出された主面の反対側を向いた主面と、を有する細孔充填ポリマー層の形態である、実施形態 3 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 3 6 】

実施形態 8 は、細孔充填ポリマー層の露出された主面が、多孔質基材の第 1 主面全てをコーティングしている、実施形態 7 に記載の複合膜である。

【 0 1 3 7 】

実施形態 9 は、第 1 の流体（例えば、第 1 の液体）がアルコールである、実施形態 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 3 8 】

実施形態 1 0 は、第 2 の流体（例えば、第 2 の液体）が、ガソリン、脂肪族若しくは芳香族炭化水素、又はエーテルである、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の複合膜であ

10

20

30

40

50

る。

【 0 1 3 9 】

実施形態 1 1 は、第 1 の流体（例えば、第 1 の液体）がアルコールであり、かつ第 2 の流体（例えば、第 2 の液体）がガソリンである、実施形態 1 0 に記載の複合膜である。

【 0 1 4 0 】

実施形態 1 2 は、ポリマー層が連続層を形成する、実施形態 1 ~ 1 1 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 4 1 】

実施形態 1 3 は、PVP 含有ポリマー組成物又は PVL 含有ポリマー組成物が、多孔質基材との接触前に形成される、実施形態 1 ~ 1 2 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

10

【 0 1 4 2 】

実施形態 1 4 は、PVP 含有ポリマー組成物が PVP ホモポリマー又は PVP コポリマーを含む、実施形態 1 ~ 1 3 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 4 3 】

実施形態 1 5 は、PVP 含有コポリマーが、PVP グラフト PVA である、実施形態 1 4 に記載の複合膜である。

【 0 1 4 4 】

実施形態 1 6 は、PVL 含有ポリマー組成物が PVL ホモポリマー又は PVL コポリマーを含む、実施形態 1 ~ 1 3 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 4 5 】

実施形態 1 7 は、PVL 含有ポリマー組成物が、ポリビニル - - プロピオラクタム、ポリビニル - - バレロラクタム、ポリビニル - - カプロラクタム、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 1 6 に記載の複合膜である。

20

【 0 1 4 6 】

実施形態 1 8 は、多孔質基材がポリマー多孔質基材である、実施形態 1 ~ 1 7 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 4 7 】

実施形態 1 9 は、多孔質基材がセラミック多孔質基材である、実施形態 1 ~ 1 7 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 4 8 】

実施形態 2 0 は、多孔質基材が非対称又は対称である、実施形態 1 ~ 1 9 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

30

【 0 1 4 9 】

実施形態 2 1 は、多孔質基材がナノ多孔質層を含む、実施形態 1 ~ 2 0 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 5 0 】

実施形態 2 2 は、ナノ多孔質層が、多孔質基材の第 1 主面に隣接している、又は、第 1 主面を画定している、実施形態 2 1 に記載の複合膜である。

【 0 1 5 1 】

実施形態 2 3 は、多孔質基材がミクロ多孔質層を含む、実施形態 1 ~ 2 2 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

40

【 0 1 5 2 】

実施形態 2 4 は、ミクロ多孔質層が、多孔質基材の第 2 主面に隣接している、又は、第 2 主面を画定している、実施形態 2 3 に記載の複合膜である。

【 0 1 5 3 】

実施形態 2 5 は、多孔質基材がマクロ多孔質層を含む、実施形態 1 ~ 2 4 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 5 4 】

実施形態 2 6 は、マクロ多孔質層が、多孔質基材の第 2 主面に隣接している、又は、第 2 主面を画定している、実施形態 2 5 に記載の複合膜である。

50

【 0 1 5 5 】

実施形態 27 は、多孔質基材が、互いに反対側を向いた一方の主面から他方の主面まで測定される、 $5\text{ }\mu\text{m}$ ~ 最大 $500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する、実施形態 1 ~ 26 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 5 6 】

実施形態 28 は、ナノ多孔質層が、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ~ 最大 $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する、実施形態 21 又は 22 に記載の複合膜である。

【 0 1 5 7 】

実施形態 29 は、ミクロ多孔質層が、 $5\text{ }\mu\text{m}$ ~ 最大 $300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する、実施形態 23 又は 24 に記載の複合膜である。

10

【 0 1 5 8 】

実施形態 30 は、マクロ多孔質層が、 $25\text{ }\mu\text{m}$ ~ 最大 $500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する、実施形態 25 又は 26 に記載の複合膜である。

【 0 1 5 9 】

実施形態 31 は、多孔質基材が、 0.5 ナノメートル (nm) ~ 最大 $1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の平均サイズを有する細孔を含む、実施形態 1 ~ 30 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 6 0 】

実施形態 32 は、ナノ多孔質層が、 0.5 ナノメートル (nm) ~ 最大 100 nm の範囲のサイズを有する細孔を含む、実施形態 21、22、及び 28 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

20

【 0 1 6 1 】

実施形態 33 は、ミクロ多孔質層が、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ~ 最大 $20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のサイズを有する細孔を含む、実施形態 23、24、及び 29 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 6 2 】

実施形態 34 は、マクロ多孔質層が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ ~ 最大 $1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のサイズを有する細孔を含む、実施形態 25、26、及び 30 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 6 3 】

実施形態 35 は、ポリマー組成物中のポリマーが架橋されている、又は、多孔質基材にグラフト化されている、又は、両方である、実施形態 1 ~ 34 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

30

【 0 1 6 4 】

実施形態 36 は、ポリマー組成物中のポリマーが架橋されている、かつ / 又は、ナノ多孔質基材にグラフト化されている、実施形態 1 ~ 35 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 6 5 】

実施形態 37 は、PVP 含有ポリマー組成物 (c) が、1 種以上の (メタ) アクリレート含有モノマー及び / 又はオリゴマー由来のポリマーを含まない 1 種以上の更なるポリマーを含む、実施形態 1 ~ 36 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 6 6 】

実施形態 38 は、ポリマー組成物がアルコールの存在下では膨張するが、ガソリンの存在下では膨張しない、実施形態 1 ~ 37 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

40

【 0 1 6 7 】

実施形態 39 は、ポリマー層が、 10 nm ~ 最大 $20,000\text{ nm}$ の範囲の厚さを有する、実施形態 1 ~ 38 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 6 8 】

実施形態 40 は、ポリマー組成物が、少なくとも 30% ~ 最大 100% の範囲のアルコール選択性を呈する、実施形態 1 ~ 39 のいずれか 1 つに記載の複合膜である。

【 0 1 6 9 】

実施形態 41 は、ポリマー組成物が、少なくとも 20 ~ 最大 120 の範囲の供給温

50

度、少なくとも20トール(2.67kPa)~最大760トール(101kPa)の範囲の透過減圧、少なくとも69kPa~最大2.76MPaの範囲の供給圧力、及び供給ガソリン/アルコール混合物中の少なくとも2%~最大20%の範囲のアルコール濃度を用い、少なくとも310g/m²/時~最大30kg/m²/時の範囲の平均アルコール透過(例えば、アルコール/ガソリン混合物からのアルコール)流束を呈する、実施形態1~40のいずれか1つに記載の複合膜である。

【0170】

実施形態42は、ポリマー組成物が、ポリマー添加剤、微粒子、及び光開始剤から選択される1種以上の添加剤を含む、実施形態1~41のいずれか1つに記載の複合膜である。

10

【0171】

実施形態43は、

(a)ポリマー組成物と混合されたイオン性液体、又は

(b)複合膜上に配置された非晶質フッ素系フィルムのうちの少なくとも1つを更に含む、実施形態1~42のいずれか1つに記載の複合膜である。

【0172】

実施形態44は、非晶質フッ素系フィルムが、プラズマ蒸着されたフッ素系フィルムである、実施形態43に記載の複合膜である。

【0173】

実施形態45は、非晶質フッ素系フィルムが、少なくとも100のT_gを有する非晶質ガラス状パーフルオロポリマーを含む、実施形態43に記載の複合膜である。

20

【0174】

実施形態46は、アルコールとガソリンとの混合物からアルコールを分離するためのカートリッジであって、実施形態1~45のいずれか1つに記載の複合膜を含む、カートリッジである。

【0175】

実施形態47は、200ミリリットル(mL)~又は500mL~最大5.000リットル(L)の範囲の容積を有する、実施形態48に記載のカートリッジである。

【0176】

実施形態48は、実施形態46又は47に記載の、直列又は並列であり得る1つ以上のカートリッジを含む、燃料分離システムである。

30

【0177】

実施形態49は、第1の液体を、第1の液体と第2の液体との混合物から分離する方法であって、混合物を、実施形態1~45のいずれか1つに記載の複合膜に接触させることを含む、方法である。

【0178】

実施形態50は、第1の流体(例えば、第1の液体)がアルコールであり、かつ第2の流体(例えば、第2の液体)がガソリンである、実施形態49に記載の方法である。

【0179】

実施形態51は、以下の条件下、すなわち、少なくとも20~最大120の範囲の供給温度、少なくとも20トール(2.67kPa)~最大760トール(101kPa)の範囲の透過減圧、少なくとも69kPa~最大2.76MPaの範囲の供給圧力、及び供給ガソリン/アルコール混合物中の少なくとも2%~最大20%の範囲のアルコール濃度で実施される、実施形態50に記載の方法である。

40

【実施例】

【0180】

本発明の目的及び利点を以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において詳述する特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に限定するものと解釈してはならない。これらの実施例は、単に例示のためのものに過ぎず、添付の特許請求の範囲の限定を意図するものではない。

50

【0181】

材料

SR259、PEG200ジアクリレート、Sartomer Company (Ex
ton, PA) より

PAN350、ポリアクリロニトリル基材、Nanostone Water (旧名S
epro Membranes Inc., Oceanside, CA)、入手状態で用
いた

PHOTO1173、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、TCI - EP、
Tokyo Kogyo Co. Ltd (Tokyo, Japan)

MPrOH、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、Alfa Aesar (Ward H
ill, MA) 10

SR344、PEG400ジアクリレート、Sartomer Company (Ex
ton, PA)

SR399、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、Sartomer Com
pany (Exton, PA)

K - 90、ポリビニルピロリドン、PVP、MW 360 K、Spectrum Ch
emical MFG. Corp (Gardena, CA)

K - 12、ポリビニルピロリドン、PVP、MW3500、Spectrum Che
mical MFG. Corp (Gardena, CA)

HEA、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、Sigma Aldrich (Mil
waukee, WI) 20

V7154、Pitzcol 7154、ポリビニルピロリドン (PVP) グラフトポ
リビニルアルコール (PVA)、PVP - g - PVA、(PVP / PVA = 50 / 50)
、Daiichi Kogyo Seiyaku (Japan) より入手

K90、Pitzcol K - 90、ポリビニルピロリドン (PVP)、Daiich
i Kogyo Seiyaku (Japan)

TC - 310、Orgatix TC - 310、乳酸チタン、 $Ti(OH)_2[OCH$
 $(CH_3)COOH]_2$ 、Matsumoto Fine Chemical Co. L
td. (Japan) より入手

PVA、ポリビニルアルコール、MW66 K、Wako Pure Chemical
(Japan) 30

V0078、Pitzcol 0078、PVP - g - PVA (PVP / PVA = 80
/ 20)、Daiichi Kogyo Seiyaku (Japan)

【0182】

試験手順

方法 1

エタノール / ガソリン混合物からエタノール及びガソリンを分離する膜の能力は、図 4
に示した試験装置及び以下の手法を用いて測定した。膜試料をステンレス鋼セル (Sep
a CF II、General Electric Co. (Fairfield, C
T) より入手) 上に固定した。有効膜表面積は、 140 cm^2 であった。E10 ガソリン 40
(エタノール 10%) の供給材料を熱交換器で加熱し、膜セルを通し、流量 $500\text{ mL} /$
分でポンプにより給送した。膜セルの入口及び出口における供給材料の流入温度及び流出
温度を、熱電対によって測定した。透過物を、液体窒素で冷却した冷却トラップ中に集め
た。膜セルの減圧は、真空ポンプに連結した調整器によって制御した。試験は、以下の条
件下、すなわち、70 の供給材料温度及び 200 トールの減圧で実施した。総透過物質
量流束は、

【数 1】

$$\text{流束} = \frac{m}{A \times t}$$

[式中、 m は、透過物のキログラム (kg) 単位の質量であり、 A は、平方メートル (m^2) 単位の有効膜面積であり、 t は、時間 (時) 単位の透過物を集める継続時間である] のように算出した。透過物及び供給材料のエタノール含量は、ガスクロマトグラフィー (GC) により、*Agilent Model 7890C* ガスクロマトグラフを用いて測定した。アルコール含量は、濃度既知のエタノールを GC に注入し、 GC から得られた面積を測定することによって得た検量線を用いて求めた。次に、透過物及び供給材料のレスポンス面積 (*response area*) の測定値を GC から得た後、検量線を用い、エタノール濃度 ($\%$) を求めた。エタノール質量流束を、膜質量流束に透過物中のエタノール濃度を乗算して算出した。

【 0 1 8 3 】

10

各透過物の採取は 10 分間継続し、各膜につき 5 回分の測定値を得た。最後の 3 回の測定の前平均データを、膜性能を表すために用いた。

【 0 1 8 4 】

方法 2

エタノール / ガソリン混合物からエタノールを分離する膜の能力は、上記の方法 1 のように測定した。ただし、試験装置は、ガソリン約 1 . 1 リットルを含む最初の試験容器を入れた後、連続モードで動作させた。試験は 120 分間実施し、供給流の流量は 500 mL / 分に維持した。膜透過物側の減圧は 200 トール (26 . 7 kPa) に設定し、膜セルの入口及び出口の平均ガソリン温度を 70 に維持した。透過物の試料を 5 ~ 10 分ごとに採取し、供給エタノール含量を 10 分ごとにモニターした。2 % の $EtOH$ 含量に達する時間を、エタノール減少曲線の傾向線を延長することによって求めた。平均エタノール流束を、以下のように算出した。

20

【 数 2 】

$$\text{流束} = m(c_0 - 2\%) / t / A$$

式中、 m は、供給ガソリンの最初に加えた質量であり、 c_0 は、最初のエタノール濃度であり、 t は、供給エタノールが 2 % に達する時間であり、 A は、試験セルの有効膜面積である。平均透過エタノールは、採取した透過物の全てから算出した。

【 0 1 8 5 】

30

方法 3

膜試料の 76 mm の円板を 1 つカットし、図 5 に示したとおり、メッシュ支持体により、耐溶媒性攪拌セル (*EMD - Millipore* より入手) 中に固定した。E10 ガソリン約 100 グラムを、セル中に入れた。E10 ガソリン (供給物と呼ぶ) は、1 つの赤外線ランプにより、最大 70 まで加熱した。窒素により、セルに 300 kPa まで圧力をかけて E10 ガソリンの沸騰を防止し、かつ 216 トールの減圧を、ダイアフラム真空ポンプにより、透過物側に適用した。透過蒸気を、液体窒素トラップを用いて凝縮した。各試料を、45 分間試験した。膜のエタノール選択性は、透過物中のエタノール含量により求め、エタノール流束は、供給ガソリン中の最終エタノール濃度によって求めた。他の手段において、最終エタノール含量がより低いことは、固定された操作時間 45 分間及び出発 E10 ガソリン重量 100 グラムに対し、エタノール流束がより高いことを示した。

40

【 0 1 8 6 】

方法 4

膜試料を、温度設定 80 のオートクレーブのチャンバ中に浸漬した。140 時間の露出時間後、圧力を解除し、試料を取り出し、周囲条件で乾燥した。高温のガスに暴露した膜の性能を、方法 1 と同様に評価した。

【 0 1 8 7 】

コーティング 1

コーティング溶液を、203 $mm \times 254$ mm の PA350 のナノ多孔質側に、May er ロッド # 7 を用いて塗布した。コーティングした試料を約 2 分間乾燥させた後、UV

50

硬化させた（アルミニウム反射体を備えた 600 ワット Fusion UV-H バルブ、ライン速度 12.2 m/分）。

【0188】

コーティング 2

スロットダイを用い、コーティング溶液を、所定の流量で、移動する多孔質基材（PAN350）上に塗布した。コーティングした基材を、2つのオープン（それぞれ長さ 3.05 メートルのオープン）に通した後、UV 硬化させた（Fusion UV-H バルブ、300 ワット、アルミニウム反射体を備えた）。基材のライン速度は 3.05 m/分に設定し、コーティング幅は 203 mm であり、オープン温度は 200 °F に設定した。

【0189】

実施例

実施例 1～3 は、いずれのポリマー添加剤も含まない溶液から調製した膜を例示する

【0190】

実施例 1

溶媒 MPrOH 中に 10.0 重量%の SR259 及び 2%の光開始剤 Photo1173 を含むコーティング溶液を、混合した。上記の溶液を用い、コーティング 1 により、膜を作製した。膜は過剰な総流束を示し、エタノール選択性は示さなかった。

【0191】

実施例 2

膜を実施例 1 と同様に調製した。ただし、MPrOH 中に 10 重量%の SR344 及び 2%の Photo1173 を含むコーティング溶液を用いた。この場合もまた、膜は過剰な総流束を示し、エタノール選択性は示さなかった。

【0192】

実施例 3

膜を実施例 1 と同様に調製した。ただし、コーティング 1 による、MPrOH 中に 10 重量%の SR399 及び 2%の Photo1173 を含むコーティング溶液を用いた。膜は、実施例 1～2 の膜と同じ過剰な総流束は示さなかったが、極めて低いエタノール選択性を示した。

【0193】

実施例 4～14 は、ポリマー添加剤を含む溶液から調製した膜を例示する

【0194】

実施例 4

膜を実施例 1 と同様に調製した。ただし、MPrOH 中に 9 重量%の SR259、1 重量%の K-90、及び 2%の Photo1173 を含むコーティング溶液を用いた。試験結果を下記の表 1 に報告する。目標厚を、コーティング溶液中の固体含量と、Mayer ロッドによりもたらされた湿潤厚と、から算出した。この膜は、優れたエタノール流束及びエタノール選択性を示した。膜の耐久性能を方法 4 に従って試験した。結果を下記の表 5 に報告する。高温のガソリンに 140 時間暴露した後、性能の変化は顕著ではなかった。

【0195】

実施例 5

コーティング溶液を実施例 4 と同様に調製し、ロールツーロール処理（コーティング 2）による膜の作製に用いた。複合膜の目標コーティング厚は 1.0 µm であった。この試験結果を下記の表 1 に報告する。

【0196】

実施例 6

膜を実施例 5 と同様に調製した。ただし、この目標コーティング厚は 3.0 µm であった。試験結果を下記の表 1 に報告する。膜を方法 2 に従って試験した。結果を下記の表 2 に報告する。

【0197】

10

20

30

40

50

実施例 7

膜を実施例 4 と同様に調製した。ただし、2 重量%の分子量 1 . 3 M M の P V P (S i g m a A l d r i c h (M i l w a u k e e , W I) より入手)を用いた。試験結果を下記の表 1 に報告する。P V P 含量を増加させるとエタノール選択性は増加したが、エタノール流束は低下した。

【 0 1 9 8 】

実施例 8

膜を実施例 4 と同様に調製した。ただし、2 重量%の K - 1 2 を用いた。試験結果を下記の表 1 に報告する。膜は過剰な透過流束を示し、エタノール選択性は示さなかった。1 つの可能性は、非常に低分子量の P V P は、P A 3 5 0 支持体の細孔中に貫入する傾向があったことである。その結果、連続コーティング層が形成されず、コーティング後、膜は多孔質のままであり得る。

10

【 0 1 9 9 】

実施例 9 ~ 1 1 は、膜性能に対する光開始剤又は溶媒残留物の影響を例示する。

【 0 2 0 0 】

実施例 9

膜を実施例 4 と同様に調製した。ただし、M P r O H 中に 2 重量%の K - 9 0 、 8 重量%の S R 2 5 9 及び 2 %の P h o t o 1 1 7 3 を含む溶液をコーティングした。試験結果を下記の表 1 に報告する。

【 0 2 0 1 】

20

実施例 1 0

膜を実施例 9 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液に光開始剤は加えなかった。試験結果を下記の表 1 に報告する。

【 0 2 0 2 】

実施例 1 1

膜を実施例 9 と同様に、コーティング 1 により調製した。ただし、膜を周囲条件で 3 0 分間乾燥し、溶媒残留物を更に低下させた後に U V 硬化させた。試験結果を下記の表 1 に報告する。

実施例 1 2 ~ 1 4 は、膜性能に対するアクリルアミドモノマーの影響を例示する。

【 0 2 0 3 】

30

実施例 1 2

膜を実施例 4 と同様に調製した。ただし、M P r O H 中に 1 重量%の K - 9 0 、 9 重量%の S R 2 5 9 及び 1 . 2 重量%の H E A 、 2 %の P h o t o 1 1 7 3 を含む溶液を用いた。試験結果を下記の表 1 に報告する。

【 0 2 0 4 】

実施例 1 3

膜を実施例 1 2 と同様に調製した。ただし、2 . 6 重量%の H E A をコーティング溶液に加えた。試験結果を下記の表 1 に報告する。

【 0 2 0 5 】

実施例 1 4

膜を実施例 1 2 と同様に調製した。ただし、6 . 0 重量%の H E A をコーティング溶液に加えた。試験結果を下記の表 1 に報告する。

40

【 0 2 0 6 】

アクリルアミドモノマーの添加により、エタノール選択性の増加を示したが、エタノール流束は若干損なわれた。

【 0 2 0 7 】

実施例 1 5 ~ 1 7 は、P V P ポリマーのみから調製した膜を例示する。

【 0 2 0 8 】

実施例 1 5

膜を実施例 4 と同様に調製した。ただし、M P r O H 中に 2 重量%の K - 9 0 及び 2 %

50

の P h o t o 1 1 7 3 を含む溶液（他のいずれの重合性モノマーも含まない）を、コーティング目標厚 0.32 μm で用いた。試験結果を下記の表 1 に示す。膜の耐久性能もまた、方法 4 に従って試験した。結果を下記の表 5 に報告する。高温のガソリンに 140 時間暴露した後、性能の変化は顕著ではなかった。

【0209】

実施例 16

膜を実施例 15 と同様に調製した。ただし、ロールツーロール処理（コーティング 2）を、コーティング目標厚 0.2 μm で用いた。試験結果を下記の表 1 に報告する。

【0210】

実施例 17

膜を実施例 15 と同様に調製した。ただし、コーティング及びオープン乾燥後、UV 照射はなかった。試験結果を下記の表 1 に報告する。驚くべきことに、UV 照射がなくても、PVP 複合膜は、中等度のエタノール選択性及び優れたエタノール流束を示した。

【0211】

実施例 18 ~ 23 は、膜性能に対する UV 線量の影響を例示する。

【0212】

実施例 18 ~ 20

実施例 17 で調製した膜からの 3 つの試料を、600 ワット Fusion UV（アルミニウム反射体を備えた H - バルブ）により、ライン速度 12.2 m / 分で、それぞれ 1 回のパス（実施例 18）、2 回のパス（実施例 19）及び 3 回のパス（実施例 20）で照射した。試験結果を下記の表 1 に報告する。UV 線量の増加に伴い、エタノール選択性が増加するのに対し、エタノール流束は低下する。

【0213】

実施例 21 ~ 23

膜を、実施例 17 と同様に調製した。ただし、コーティング厚は、1.0 μm を目標とした。この膜からの 3 つの試料を、実施例 18 ~ 20 と同様に、それぞれ 1 回のパス（実施例 21）、2 回のパス（実施例 22）及び 3 回のパス（実施例 23）で UV 照射した。方法 1 による試験結果を、下記の表 1 に報告する。PVP の厚さを増加させることにより、エタノール選択性は増加し、エタノール流束に対する影響は最小限であった。

【0214】

実施例 24 ~ 28 は、膜性能に対する EB 照射の影響を例示する。

【0215】

実施例 24 ~ 28

実施例 17 で調製した膜からの試料を、電子線（EB）により、表 3 に示した様々な線量及び出力レベルで照射した。高 EB 線量及び高 EB 出力下では、膜はエタノール選択性を失う傾向があった（実施例 25）。EB 照射により、エタノール流束は低下し、エタノール選択性はわずかにのみ増加した。

10

20

30

【表 1】

表 1

実施例	目標乾燥コーティング厚 (μm)	総透過流束 ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{時}$)	供給EtOH (重量%)	透過EtOH	EtOH流束 ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{時}$)
1	1.6	100超	—	10.4%	—
2	1.6	100超	—	11.7%	—
3	1.6	6.43	10.8%	13.3%	0.85
4	1.6	6.43	9.0%	73.6%	4.73
5	1.0	6.86	10.0%	67.75%	4.66
6	3.0	8.57	9.6%	66.3%	5.68
7	1.6	3.71	8.1%	77.8%	2.88
8	1.6	100超	—	—	—
9	1.6	10.29	8.9%	59.9%	6.16
10	1.6	13.57	7.8%	50.4%	6.83
11	1.6	14.43	8.6%	46.3%	6.67
12	1.8	2.57	9.3%	94.8%	2.44
13	2.1	2.57	9.2%	100.2%	2.58
14	2.6	1.39	10.1%	97.7%	1.36
15	0.32	9.14	8.0%	60.6%	5.54
16	0.2	8.43	8.3%	60.9%	5.12
17	0.2	14.43	8.7%	48.8%	7.03
18	0.2	10.00	—	54.77%	5.47
19	0.2	4.86	—	76.72%	3.70
20	0.2	6.00	—	73.73%	4.40
21	1.0	8.00	8.3%	59.38%	4.74
22	1.0	7.00	—	68.37%	4.78
23	1.0	7.14	—	66.97%	4.78

10

20

【表 2】

表 2

実施例	平均透過EtOH	平均EtOH流束($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{時}$)
5	62.5%	2.32

30

【表 3】

表 3

実施例	EB線量 (Mrad)	EB出力レベル (keV)	総透過流束 ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{時}$)	供給EtOH (重量%)	透過EtOH	EtOH流束 ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{時}$)
17	—	—	14.43	8.7%	48.8%	7.03
24	5	300	10.14	8.5%	51.50%	5.22
25	10	300	100超	—	—	—
26	5	200	9.00	8.0%	53.50%	4.81
27	10	200	12.14	—	46.49%	5.62
28	10	110	9.71	8.4%	53.87%	5.23

40

【0216】

実施例 29 ~ 44 は、PVP コポリマー又は PVP ポリマーブレンドから調製した膜を例示する。

【0217】

実施例 29

水中の 5.0 重量%の PVP グラフト PVA、V7154 を、Mayer ロッドを用い、目標厚 0.2 μm で、PAN350 試料上にコーティングすることにより、膜を調製した。コーティングした複合膜を、方法 3 による性能評価前に、対流式オープン中、80 で 1 分間乾燥した。試験結果を下記の表 4 に報告する。膜のエタノール選択性は 72.7 % まで上昇したが、45 分間の分離後、供給物中のエタノール含量は 6.1 % 程度の高さに留まった。これは、エタノール流束が低かったことを意味する。

50

【0218】

実施例30

膜を実施例29と同様に調製した。ただし、70質量部のV7154及び30質量部のK90(Pitzzol K-90)を用いて5重量%のコーティング溶液を配合し、目標コーティング厚は0.1 μ mであった。試験結果を下記の表4に報告する。より多くのPVP構成成分を加えた後、エタノール流束は顕著に増加し、最終的なエタノール供給物含量は非常に低かった。

【0219】

実施例31

膜を、実施例30と同様に調製した。ただし、目標コーティング厚は1.0 μ mであった。試験結果を下記の表4に報告する。膜性能は、0.1~1.0 μ mのコーティング厚の影響を受けないことが明らかである。

10

【0220】

実施例32

膜を、実施例30と同様に調製した。ただし、目標コーティング厚は0.3 μ mであった。試験結果を下記の表4に報告する。

【0221】

実施例33

膜を実施例32と同様に調製した。ただし、更に5.15質量部のTC-310をコーティング溶液に加えた。コーティングした膜を、性能評価前に、対流式オープン(80)中で1時間焼いた。実施例32に比べ、TC-310の添加により、エタノール選択性は増加したが、エタノール流束は低下した。

20

【0222】

実施例34

膜を実施例29と同様に調製した。ただし、60質量部のV7154及び40質量部のK90を用いて5重量%のコーティング溶液を配合し、目標コーティング厚は0.3 μ mであった。試験結果を下記の表4に報告する。

【0223】

実施例35

膜を実施例34と同様に調製した。ただし、更に4.43質量部のTC-310をコーティング溶液に加えた。コーティングした膜を、性能評価前に、対流式オープン(80)中で1時間焼いた。試験結果を下記の表4に報告する。

30

【0224】

実施例36

55質量部のV7154及び45質量部のK90を混合して5重量%のコーティング溶液を配合し、更に4.06質量部のTC-310をコーティング溶液に加えた。上記の溶液を、PA350上に、乾燥コーティング厚0.3 μ mを目標とし、Mayerロッドを用いて塗布した。コーティングした膜を、性能評価前に、対流式オープン(80)中で1時間乾燥し、かつ焼いた。試験結果を下記の表4に報告する。

【0225】

実施例37

膜を実施例36と同様に調製した。ただし、コーティングした膜は、UV(600ワットFusionシステム、Hバルブ及びアルミナ反射体を備え、ライン速度が14.4m/分)により、4回のパスで照射した。UV照射した膜を、性能評価前に、対流式オープン(80)中で1時間焼いた。試験結果を下記の表4に報告する。実施例36の膜に比べ、UV照射により、エタノール選択性が増加した。

40

【0226】

実施例38

膜を実施例36と同様に調製した。ただし、70質量部のK90及び30質量部のPVAを用いて5重量%のコーティング溶液を配合し、更に4.43質量部のTC-310を

50

コーティング溶液中に加えた。コーティングした膜を、性能評価前に、対流式オーブン（80）中で1時間焼いた。試験結果を下記の表4に報告する。

【0227】

実施例39

膜を実施例38と同様に調製した。ただし、コーティングした膜は、UV（600ワットFusionシステム、Hバルブ、アルミナ反射体を備え、ライン速度が14.4m/分）により、4回のパスで照射した。UV照射した膜を、性能評価前に、対流式オーブン（80）中で1時間焼いた。試験結果を下記の表4に報告する。

【0228】

実施例40

膜を実施例36と同様に調製した。ただし、91質量部のV0078及び9質量部のPVAを用いて5重量%のコーティング溶液を配合し、更に4.02質量部のTC-310をコーティング溶液中に加えた。コーティングした膜を、性能評価前に、対流式オーブン（80）中で1時間焼いた。試験結果を下記の表4に報告する。

【0229】

実施例41

膜を実施例40と同様に調製した。ただし、コーティングした膜は、UV（600ワットFusionシステム、Hバルブ、アルミナ反射体を備え、ライン速度が14.4m/分）により、4回のパスで照射した。UV照射した膜を、性能評価前に、対流式オーブン中で1時間（80）焼いた。試験結果を下記の表4に報告する。

【0230】

実施例42

膜を実施例29と同様に調製した。ただし、60質量部のV7154及び40質量部のK90を用いて5重量%のコーティング溶液を配合し、目標コーティング厚は0.3μmであった。コーティングした膜は、UV（600ワットFusionシステム、Hバルブ、アルミナ反射体を備え、ライン速度が14.4m/分）により、4回のパスで照射した。試験結果を下記の表4に報告する。

【0231】

実施例43

膜を実施例42と同様に調製した。ただし、更に4.38質量部のTC-310をコーティング溶液に加えた。試験結果を下記の表4に報告する。

【0232】

実施例44

100質量部のV0078を混合して5重量%のコーティング水溶液を配合し、更に2.99質量部のTC-310をコーティング溶液中に加えた。上記の溶液を、PAN350上に、乾燥コーティング厚0.3μmを目標とし、Mayerロッドを用いて塗布した。コーティングした膜は、UV（600ワットFusionシステム、Hバルブ、アルミナ反射体を備え、ライン速度が14.4m/分）により、4回のパスで照射した。UV照射した膜を、性能評価前に、対流式オーブン（80）中で1時間焼いた。試験結果を下記の表4に報告する。

10

20

30

40

【表 4】

表 4

実施例	TC-310 重量%	PVP構成成分 百分率(%)	UV照射	目標コーティング厚 (μm)	最終EtOH (%)	透過EtOH (%)
29	0	50.0	無	0.2	6.1	72.7
30	0	65.0	無	0.1	2.6	55.2
31	0	65.0	無	1.0	2.8	57.7
32	0	65.0	無	0.3	2.4	58.9
33	4.9	61.8	無	0.3	4.1	70.2
34	0	70.0	無	0.3	2.4	58.9
35	4.2	67.0	無	0.3	3.1	61.5
36	3.9	69.7	無	0.3	2.3	54.5
37	3.9	69.7	有	0.3	3.0	63.4
38	4.2	67.0	無	0.3	2.4	54.7
39	4.2	67.0	有	0.3	2.6	60.9
40	3.9	70.0	無	0.3	2.3	56.8
41	3.9	70.0	有	0.3	2.5	59.5
42	0	70.0	有	0.3	2.3	58.1
43	4.2	67.0	有	0.3	2.8	63.3
44	2.9	77.7	有	0.3	1.4	32.5

10

【表 5】

表 5

実施例	浸漬温度 ($^{\circ}\text{C}$)	浸漬時間 (時間)	総透過流束 ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{時}$)	供給EtOH	透過EtOH %	EtOH流束 ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{時}$)
4	—	—	6.43	9.03%	73.64%	4.73
	70	100	5.29	8.01%	79.48%	4.21
	80	140	5.00	8.33%	71.69%	3.59
	80	140	6.71	7.16%	71.49%	4.80
15	—	—	9.14	7.99%	60.61%	5.54
	80	140	8.00	8.10%	64.42%	5.15

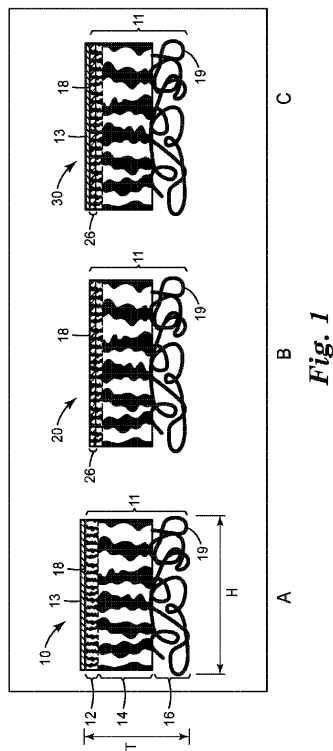
20

【0233】

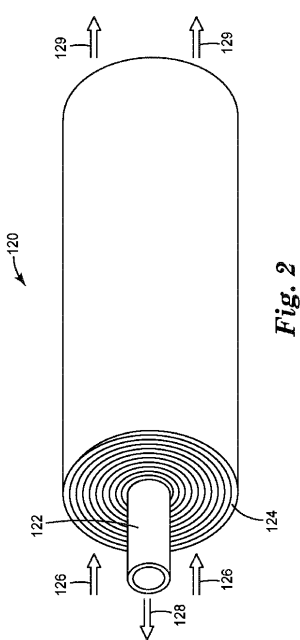
本明細書で言及した特許、特許文献、及び刊行物の完全な開示内容は、それぞれが個々に組み込まれたかのように、それらの全容が参照により組み込まれる。当業者には、本開示の範囲及び趣旨を逸脱することのない、本開示に対する様々な改変及び変更が明らかとなるであろう。本開示は、本明細書に記載した例示的な実施形態及び実施例によって不当に制限されるものではないこと、並びにこのような実施例及び実施形態は、以下のような本明細書に記載の特許請求の範囲によってのみ限定されることを意図した本開示の範囲内の例示としてのみ示されることを理解されたい。

30

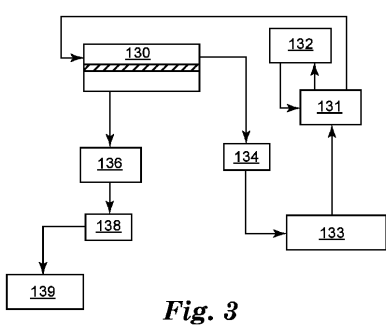
【 図 1 】



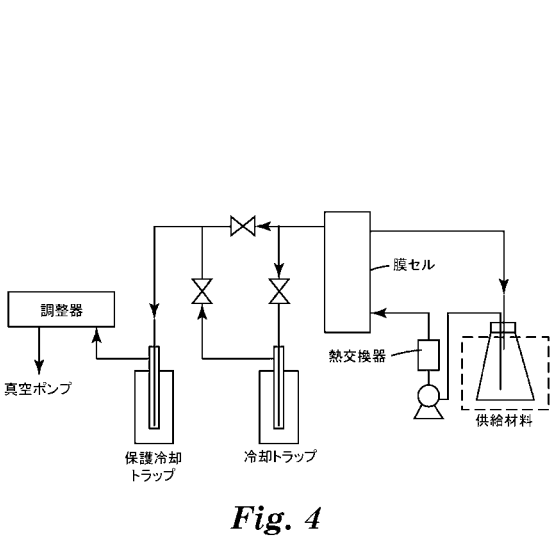
【 図 2 】



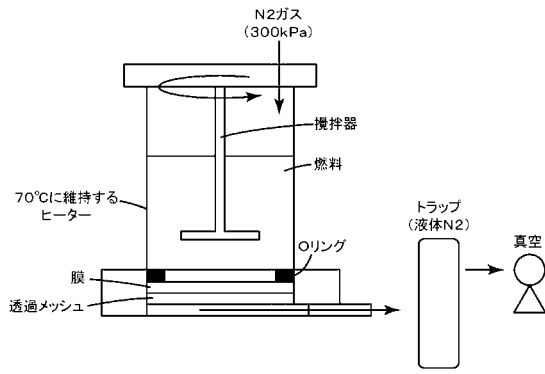
【 図 3 】



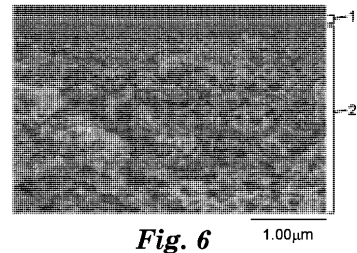
【 図 4 】



【 図 5 】

*Fig. 5*

【 図 6 】

*Fig. 6*

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2016/040650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D61/36 B01D67/00 B01D69/12 B01D71/44 B01D71/78
B01D69/10

ADD.

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 F02D

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 practicable, 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,P	WO 2015/103063 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 9 July 2015 (2015-07-09) the whole document -----	1-20
X	US 5 611 930 A (NGUYEN QUANG T [FR] ET AL) 18 March 1997 (1997-03-18) the whole document -----	1-15,19
Y		16-18,20
X	WO 03/008078 A2 (UNIV MCMASTER [CA]; CHILDS RONALD F [CA]; MIKA ALICJA M [CA]; GE JIJUN) 30 January 2003 (2003-01-30) cited in the application the whole document -----	1-15,19
X	US 2012/132589 A1 (HAMAD ESAM ZAKI [SA] ET AL) 31 May 2012 (2012-05-31) paragraph [0056]; figure 1 -----	1,3,6,8, 11,16,19
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2016

Date of mailing of the international search report

20/09/2016

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

Marti, Pedro

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/040650

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/038110 A1 (SULZER CHEMTECH AG) 29 March 2012 (2012-03-29) the whole document	1-15,19
X	US 5 700 374 A (STEINHAUSER HERMANN A [DE] ET AL) 23 December 1997 (1997-12-23) the whole document	1-15,19
X	US 2008/223785 A1 (MILLER JEFFREY T [US] ET AL) 18 September 2008 (2008-09-18) paragraph [0046] - paragraph [0047] paragraph [0058] - paragraph [0064]; examples 3-24	1-9, 11-14, 16,19
X	US 2004/026321 A1 (MINHAS BHUPENDER S [US] ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12) paragraph [0053] - paragraph [0054]	1,19
Y	JP S60 255106 A (NIPPON CHEMIPHAR CO) 16 December 1985 (1985-12-16) abstract	16-18
Y	WO 2014/113020 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; CORNING INC [U]) 24 July 2014 (2014-07-24) the whole document	20
A	US 2013/125816 A1 (DAVID MOSES M [US] ET AL) 23 May 2013 (2013-05-23) cited in the application the whole document	1-20
A	HEITMANN S ET AL: "Influencing the Pervaporative Recovery of n-Butanol by Using Ionic Liquids", PROCEDIA ENGINEERING, vol. 44, 1 January 2012 (2012-01-01), pages 1343-1344, XP028515534, ISSN: 1877-7058, DOI: 10.1016/J.PROENG.2012.08.779 [retrieved on 2012-11-08] the whole document	1-20
A	WO 2013/010860 A1 (GAMBRO LUNDIA AB [SE]; HORNUNG MARKUS [DE]; KRAUSE BERND [DE]; TRZASKU) 24 January 2013 (2013-01-24) the whole document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/040650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015103063 A1	09-07-2015	CA 2935535 A1 CN 105873667 A WO 2015103063 A1	09-07-2015 17-08-2016 09-07-2015
US 5611930 A	18-03-1997	AT 148998 T DE 69217551 D1 DE 69217551 T2 EP 0592706 A1 JP H06277473 A US 5611930 A	15-03-1997 27-03-1997 05-06-1997 20-04-1994 04-10-1994 18-03-1997
WO 03008078 A2	30-01-2003	AU 2002354839 A1 CA 2454323 A1 DE 60212637 T2 EP 1409119 A2 JP 4989843 B2 JP 2004534647 A US 2005011826 A1 WO 03008078 A2	03-03-2003 30-01-2003 24-05-2007 21-04-2004 01-08-2012 18-11-2004 20-01-2005 30-01-2003
US 2012132589 A1	31-05-2012	US 2012132589 A1 WO 2012074766 A1	31-05-2012 07-06-2012
WO 2012038110 A1	29-03-2012	CA 2811533 A1 CN 103249475 A EP 2618918 A1 JP 5851508 B2 JP 2013538126 A US 2013184503 A1 WO 2012038110 A1 ZA 201208789 B	29-03-2012 14-08-2013 31-07-2013 03-02-2016 10-10-2013 18-07-2013 29-03-2012 29-01-2014
US 5700374 A	23-12-1997	DE 4410763 C1 EP 0674940 A2 JP 3447416 B2 JP H07265675 A US 5700374 A	11-05-1995 04-10-1995 16-09-2003 17-10-1995 23-12-1997
US 2008223785 A1	18-09-2008	NONE	
US 2004026321 A1	12-02-2004	CA 2430676 A1 EP 1357987 A1 JP 2004517174 A NO 20032927 A US 2002111524 A1 US 2004026321 A1 WO 02053253 A1	11-07-2002 05-11-2003 10-06-2004 21-08-2003 15-08-2002 12-02-2004 11-07-2002
JP S60255106 A	16-12-1985	NONE	
WO 2014113020 A1	24-07-2014	JP 2016511809 A US 2015353853 A1 WO 2014113020 A1	21-04-2016 10-12-2015 24-07-2014
US 2013125816 A1	23-05-2013	AT 357475 T AU 2002366335 A1 BR 0214907 A CA 2469115 A1	15-04-2007 30-06-2003 30-11-2004 26-06-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/040650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		DE 60219070 T2	13-12-2007
		EP 1453897 A2	08-09-2004
		ES 2282500 T3	16-10-2007
		JP 4308014 B2	05-08-2009
		JP 2005511877 A	28-04-2005
		KR 20040080438 A	18-09-2004
		KR 20090003361 A	09-01-2009
		KR 20090130157 A	17-12-2009
		MX PA04005626 A	06-12-2004
		US 2003134515 A1	17-07-2003
		US 2011100220 A1	05-05-2011
		US 2011100298 A1	05-05-2011
		US 2013125816 A1	23-05-2013
		WO 03051969 A2	26-06-2003

WO 2013010860 A1	24-01-2013	EP 2545985 A1	16-01-2013
		WO 2013010860 A1	24-01-2013

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)	
B 3 2 B	5/18	(2006.01)	B 3 2 B	5/18		
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	A	
C 0 8 J	9/42	(2006.01)	C 0 8 J	9/42	C E R	
			C 0 8 J	9/42	C E Z	

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

(74)代理人 100211018

弁理士 財部 俊正

(72)発明者 ツォウ, ジンシェン

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター

(72)発明者 水野 一彦

東京都品川区北品川6丁目7番29号

(72)発明者 デーヴィッド, モーゼス エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,
スリーエム センター

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA25 GA28 GA41 HA01 HA21 HA41 HA61 HA71 KA67
MA01 MA02 MA03 MA09 MA18 MA25 MA31 MB01 MC02 MC03
MC04 MC07 MC09 MC11 MC16 MC18 MC22 MC24 MC27 MC28
MC29 MC30 MC32 MC37 MC39 MC40X MC45 MC46 MC47 MC48
MC49 MC54 MC55 MC58 MC59 MC61 MC62 MC63 MC87 MC88
NA03 NA10 NA46 PB02 PB13 PB32 PB68 PB70
4F074 AA49 CC50Z CE16 CE17 CE43 CE54 CE56 CE98 DA19 DA20
DA43
4F100 AK00B AK00C AK02B AK02C AK17D AK21 AK25 AK27 AL01B AL01C
AL05B AL05C BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A BA10B BA10C BA10D
BA25B BA25C DJ00A EH46 EH66D GB56 JA05D JA12D JD02B JD02C
YY00A