

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月18日(18.09.2014)

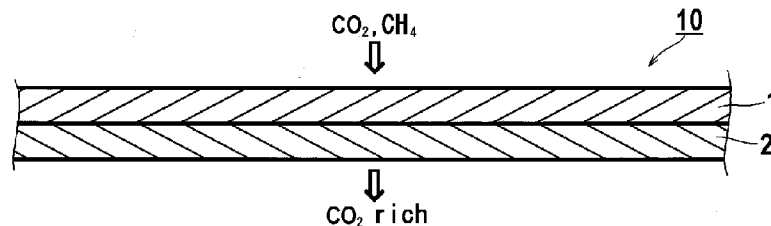


(10) 国際公開番号
WO 2014/141868 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/22 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 71/70* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054471
- (22) 国際出願日: 2014年2月25日(25.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-051871 2013年3月14日(14.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 永田 伊知郎(NAGATA, Ichirou); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(HIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GAS SEPARATION COMPOSITE MEMBRANE, GAS SEPARATION MODULE, GAS SEPARATION DEVICE AND GAS SEPARATION METHOD

(54) 発明の名称: ガス分離複合膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法



(57) Abstract: A gas separation composite membrane which has a gas separation layer that contains methyl cellulose on top of a gas-permeable supporting layer, and wherein the degree of substitution of methyl groups of the methyl cellulose is 1.0-2.8; a gas separation module; a gas separation device; and a gas separation method.

(57) 要約: メチルセルロースを含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、該メチルセルロースのメチル基の置換度が1.0~2.8である、ガス分離複合膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法。

WO 2014/141868 A1

明 細 書

発明の名称：

ガス分離複合膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法 技術分野

[0001] 本発明は、ガス分離複合膜、それを用いたガス分離モジュール、ガス分離装置、並びにガス分離方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子化合物からなる素材には、その素材ごとに特有の気体透過性がある。その性質に基づき、特定の高分子化合物から構成された膜によって、所望の気体成分を選択的に透過させて分離することができる。この気体分離膜の産業上の利用態様として、地球温暖化の問題と関連し、火力発電所やセメントプラント、製鉄所高炉等において、大規模な二酸化炭素発生源からこれを分離回収することが検討されている。そして、この膜分離技術は、比較的小さなエネルギーで達成できる環境問題の解決手段として着目されている。一方、天然ガスやバイオガス（生物の排泄物、有機質肥料、生分解性物質、汚水、ゴミ、エネルギー作物などの発酵、嫌気性消化により発生するガス）は主としてメタンと二酸化炭素を含む混合ガスであり、その二酸化炭素等の不純物を除去する手段として膜分離方法が検討されている（特許文献1）。

[0003] 膜分離方法を用いた天然ガスの精製では、より効率的にガスを分離するために、優れたガス透過性と分離選択性が求められる。これを実現するために種々の膜素材が検討されており、その一環としてセルロース誘導体を用いたガス分離膜の検討も行われてきた。例えば、特許文献2には、多孔性支持体上にシロキサン化合物層を形成し、さらにその上に気体分離性の高分子化合物層を設けた気体分離用複合膜が記載されており、気体分離性の高分子化合物としてエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、トリアセチルセルロースが例示されている。また、特許文献3には、エチルセルロースからなるガス分離層を有する気体分離用複合膜が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-297605号公報

特許文献2：特開昭61-129008号公報

特許文献3：特開昭61-120617号公報

発明の概要

[0005] しかし、膜素材としてセルロース誘導体を用いた場合、ガス中に微量に存在する水によって性能が大きく低下してしまい、実用化への障害となっている。そのため、より疎水性の高いセルロース素材を用いる方向でも検討がなされている。実際、上記特許文献2及び3に記載されるセルロース誘導体は、いずれも水に対する溶解性が低く、トルエン中にエチルセルロースを溶解してドープ液を調製し、このドープ液を水面展開法に付して成膜することで分離膜を得ている。また、上記トルエンのような有機溶剤の使用は、安全面や環境負荷の観点からみても望ましい方法とはいえない。

[0006] ところで、ガス分離膜の構造についてみると、実用的なガス分離膜とするためには、ガス分離層を薄層にして、十分なガス透過性と分離性を確保しなければならない。従来は単一素材を非対称膜とすることで、分離に寄与する部分をスキン層と呼ばれる薄層にして、高いガス透過性と分離選択性、さらには機械強度を満足させることが検討されていた。しかし、非対称膜では経時的に性能が大きく低下する問題があり、これらのすべてを単一素材で実現することは難しい。そのため、分離機能と、機械強度を付与するための機能とを、それぞれ異なる素材に担わせる複合膜が検討されてきているが、その性能は未だ十分とはいえない。

[0007] 本発明は、セルロース誘導体を用いてなるガス分離層を備えたガス分離複合膜であって、ガス透過性、ガス分離性、機械的強度及び耐久性のいずれにも優れるガス分離複合膜、並びに、当該ガス分離複合膜を用いたガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法を提供することを課題とする。

[0008] 本発明者らは従来の発想を転換し、セルロース誘導体の中でも親水性の高

いメチルセルロースに着目した。そして、特定のメチルセルロースを水に溶解して水系ドープ液を調製し、これを多孔質支持体上に塗布（キャスト）して成膜すると、薄膜のガス分離層を形成できることを見出した。さらに、当該ガス分離層を有するガス分離複合膜は、優れたガス透過性とガス分離性能を示し、機械的強度にも優れ、かつ、意外にも高圧高湿下においても膜性能が維持されることを見出した。

本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成させるに至ったものである。

[0009] 上記の課題は以下の手段により達成された。

<1>メチルセルロースを含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、該メチルセルロースのメチル基の置換度が1.0～2.8である、ガス分離複合膜。

<2>前記メチルセルロースのメチル基の置換度が1.6～2.0である、<1>に記載のガス分離複合膜。

<3>前記支持層が、ガス分離層側の多孔質層と、その逆側の不織布層とからなる、<1>又は<2>に記載のガス分離複合膜。

<4>前記多孔質層の分画分子量が100,000以下である、<3>に記載のガス分離複合膜。

<5>前記多孔質層とガス分離層との間にガス透過性のシロキサン化合物層を有する、<3>又は<4>に記載のガス分離複合膜。

<6>前記メチルセルロースの水溶液を用いて前記ガス分離層を形成する、<1>～<5>のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。

<7>二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるために用いられる、<1>～<6>のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。

<8>分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスである場合において、40℃、40気圧における二酸化炭素の透過速度が20GPU超であり、二酸化炭素とメタンの透過速度比（ R_{CO_2}/R_{CH_4} ）が1.5以上である

、＜１＞～＜７＞のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

＜９＞＜１＞～＜８＞のいずれか１項に記載のガス分離複合膜を具備するガス分離モジュール。

＜１０＞＜９＞に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

＜１１＞＜１＞～＜８＞のいずれか１項に記載のガス分離複合膜を用いて二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させる、ガス分離方法。

[0010] 本明細書において、各置換基として説明される各基の「基」は、特に断わりのない限り無置換の形態及び置換基を有する形態のいずれも包含する意味に用いる。例えば、「アルキル基」は置換基を有してもよいアルキル基を意味する。

本明細書において、複数の置換基や連結基（以下、置換基等という。）を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、式中に同一の表示で表された複数の部分構造ないし繰り返し単位がある場合は、各部分構造ないし繰り返し単位は同一でも異なってもよい。

本明細書において化合物（樹脂を含む）との用語は、当該化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。

[0011] 本発明のガス分離複合膜は、ガス透過性能、ガス分離性能、及び機械的強度のいずれにも優れる。さらに、本発明のガス分離複合膜は、セルロース誘導体を有するにもかかわらず、水分にさらされてもガス透過性能ないし分離性能が低下しにくく、耐久性にも優れる。また、製造面においては歩留まりが高く、さらに、ガス分離層を有機溶剤を用いずに形成させることができるため、製造の際の安全面にも優れ、また環境負荷も低減できる。

[0012] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のガス分離複合膜の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明のガス分離複合膜の別の実施形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明について以下に詳細に説明する。

[0015] [ガス分離複合膜]

<構造>

本発明のガス分離複合膜（以下、単に「本発明の複合膜」ともいう。）は、ガス透過性の支持層（支持体）の上側に、後述する特定のメチルセルロースを含有してなるガス分離層が形成されている。

この複合膜は、多孔質の支持体の少なくとも表面に、上記のガス分離層をなす塗布液（ドープ）を塗布（本明細書において塗布とは浸漬により表面に付着される態様を含む意味である。）することにより形成することが好ましい。

図1は、本発明の好ましい実施形態であるガス分離複合膜10を模式的に示す縦断面図である。1はガス分離層、2は多孔質層からなる支持層である。図2は、本発明の好ましい実施形態であるガス分離複合膜20を模式的に示す断面図である。この実施形態では、ガス分離層1及び多孔質層2に加え、支持体として不織布層3が追加されている。

[0016] 本明細書において「支持層上側」とは、支持層とガス分離層との間に他の層が介在してもよい意味である。また、上下の表現については、特に断らない限り、分離対象となるガスが供給される方向を「上」とし、分離されたガスが出される方向を「下」とする。

[0017] 本発明の複合膜は、多孔質性の支持層の表面ないし内面にガス分離層を形成・配置するようにしてもよく、少なくとも表面に形成して簡便に複合膜とすることができる。多孔質性の支持体の少なくとも表面にガス分離層を形成することで、高分離選択性と高ガス透過性、更には機械的強度を兼ね備えるという利点を有する複合膜とすることができる。分離層の膜厚としては機械的強度、分離選択性を維持しつつ高ガス透過性を付与する条件において可能

な限り薄膜であることが好ましい。

[0018] 本発明の複合膜において、メチルセルロースを含むガス分離層の厚さは特に限定されないが、 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.03 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0019] (支持層)

支持層に好ましく適用される多孔質支持体（多孔質層）は、機械的強度及び高気体透過性の付与に合致する目的のものであれば、特に限定されるものではなく有機、無機どちらの素材であっても構わないが、好ましくは有機高分子の多孔質膜であり、その厚さは $1 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ である。この多孔質膜の細孔構造は、通常平均細孔直径が $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下であり、空孔率は好ましくは $20 \sim 90\%$ であり、より好ましくは $30 \sim 80\%$ である。また、多孔質層の分画分子量が $100,000$ 以下であることが好ましく、さらに、その気体透過率は 40°C 、 40 気圧において二酸化炭素透過速度 20 GPU 以上であることが好ましい（ 1 GPU は $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ である。）。

多孔質膜の素材としては、従来公知の高分子、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂、ポリスチレン、酢酸セルロース、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアラミドを挙げることができる。多孔質膜の形状に特に制限はなく、平板状、スパイラル状、管状、中空糸状などいずれの形状をとることもできる。

[0020] 本発明の複合膜においては、ガス分離層が形成される支持層の下部にさらに機械的強度を付与するために別の支持体（層）を設けてもよい。このような支持体としては、織布、不織布、ネット等が挙げられるが、製膜性およびコスト面から不織布が好適に用いられる。不織布としては、例えば、ポリエ

ステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、又はポリアミドからなる繊維からなるもの、あるいは複数の繊維を組み合わせるものを用いてもよい。不織布は、例えば、水に均一に分散した主体繊維とバインダー繊維とを円網や長網等で抄造し、ドライヤーで乾燥することにより製造できる。また、毛羽を除去したり機械的性質を向上させたり等の目的で、不織布を2本のロール挟んで圧熱加工を施すことも好ましい。

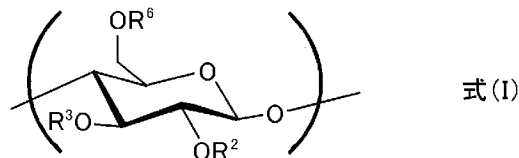
[0021] (ガス分離層)

本発明の複合膜のガス分離層は、特定のメチルセルロースを用いて形成される。本発明の複合膜のガス分離層に用いるメチルセルロースについて以下に説明する。

[0022] ーメチルセルロースー

本発明に用いるメチルセルロースは、下記式(Ⅰ)で表される繰り返し単位を有する。

[0023] [化1]



[0024] 式(Ⅰ)中、 R^2 、 R^3 及び R^6 は水素原子又はメチル基を示す。但し、 R^2 、 R^3 及び R^6 の少なくとも1つはメチル基である。

[0025] すなわち、本発明に用いるメチルセルロースは、セルロースが有する β -グルコース単位の水酸基($-OH$)の一部にメチル基が置換した構造($-OCH_3$)を有するセルロースエーテルである。

セルロースは、グルコースが β -1, 4-グリコシド結合によって結合した高分子化合物である。本発明で使用されるメチルセルロースの原料となるセルロースとしては、綿花リントや木材パルプ(広葉樹パルプ, 針葉樹

パルプ) などがあり、何れの原料セルロースから得られるセルロースでも使用でき、混合して使用してもよい。これらの原料セルロースについての詳細な記載は、例えば、丸澤、宇田著、「プラスチック材料講座(17) 繊維素系樹脂」, 日刊工業新聞社(1970年発行)や発明協会公開技報公技番号2001-1745号(7頁~8頁)に記載されている。

[0026] セルロースの水酸基の置換度は「DS (degree of substitution)」で表される。セルロースを構成する β -グルコース単位は水酸基を3つ有することから、DSは0.0~3.0の値をとる。本明細書において、メチルセルロースのDSを「メチル基の置換度」という。

DSは、 β -グルコース単位の2位、3位および6位に位置する3つの水酸基の水素原子がどの程度置換されているかを示すものである。例えば、3つの水酸基のうち1つの水素原子が置換された形態の β -グルコース単位からなるセルロース誘導体のDSは1.0となる。また、3つの水酸基のうち2つの水素原子が置換された形態の β -グルコース単位からなるセルロース誘導体のDSは2.0となり、3つの水酸基のすべての水素原子が置換された形態の β -グルコース単位からなるセルロース誘導体のDSは3.0である。また、 β -グルコース単位毎に置換度が異なる場合があり、DSは、各 β -グルコース単位における置換度の平均値となる。

なお、セルロースの水酸基がヒドロキシエチルセルロース等の水酸基を有する置換基で置換された場合、当該置換基が有する水酸基も当該置換基で置換されうる。この場合は、 β -グルコース単位当たりの置換基の数として「MS (moles of substitution)」が用いられる。

[0027] 本発明に用いるメチルセルロースのメチル基の置換度は1.0~2.8である。メチル基の置換度が大きすぎると結晶化しやすくなり、水に対する溶解性が悪くなる。逆に、メチル基の置換度が小さすぎると、ポリマー間の水素結合が強固となり、やはり水に対する溶解性に劣ることとなる。分離選択性をより向上させる観点から、当該メチル基の置換度は好ましくは1.4~2.4であり、より好ましくは1.6~2.0である。

[0028] セルロースに含まれる水酸基に置換された官能基の種類、並びに D S、M Sは、Cellulose Communication 6, 73-79(1999)に記載の方法を利用して、 $^1\text{H-NMR}$ により決定できる。

[0029] 本発明に用いるメチルセルロースの物性に特に制限はないが、メチルセルロースを2質量%の濃度で水に溶解して得た水溶液の20℃における粘度（溶液粘度）が、1～1000, 000 mPa・sであることが好ましく、5～100, 000 mPa・sであることがより好ましく、10～1, 000 mPa・sであることがさらに好ましい。溶液粘度が高ければ、メチルセルロース分子同士の絡み合いが増して膜の強度が向上するが、溶液粘度が高すぎると薄膜状に成膜するのが困難となる。一方、溶液粘度が小さい分には、支持体により強度を補うことができるのでさほど問題にはならない。

本発明に用いるメチルセルロースは、25℃における水への溶解度が0.1質量%以上であることが好ましく、0.1～30質量%であることがより好ましく、0.5～10質量%であることがさらに好ましい。

[0030] 本発明の複合膜において、そのガス分離層中のメチルセルロースの含有量は、20質量%以上であることが好ましく、50～100質量%であることがより好ましい。

[0031] —メチルセルロースの合成—

本発明に用いるメチルセルロースは、通常の方法で合成することができる。

例えば、出発物質とするセルロース原料を、水酸化ナトリウム水溶液中に加熱、攪拌しながら溶解し、その後、クロロメタンもしくはヨードメタンを用いて水酸基にメチル基を導入することができる。用いる試薬量、反応温度、反応時間等を適宜に調節すれば、所望のメチル基の置換度を有するメチルセルロースを得ることができる。

[0032] —その他の成分—

本発明の複合膜のガス分離層には、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することもできる。高分子化合物としては、例えば、アクリル重

合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル樹脂、アクリル樹脂、ゴム樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂が使用できる。また、これらは2種以上併用してもかまわない。

また、液物性調整のためにノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤や、有機フルオロ化合物などを添加することもできる

[0033] ーガス分離層の形成ー

ガス分離層は、好ましくは、上述のメチルセルロースを含有する塗布液を支持層上に塗布して形成する。塗布液中のメチルセルロースの含有量は特に限定されないが、0.1～30質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましい。メチルセルロースの含有量が低すぎると、多孔質支持層上に製膜した際に、容易に塗布液が下層に浸透してしまうがために分離に寄与する表層に欠陥が生じる場合がある。また、メチルセルロースの含有量が高すぎると、多孔質支持体上に製膜した際に分離層を薄くキャストすることが困難となり、十分な透過性が得られないことが懸念される。

[0034] 塗布液の媒体とする溶液としては、水または水と有機溶媒を組み合わせる用いることができる。有機溶媒としては特に限定されるものではないが、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の炭化水素化合物、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル化合物、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチ

ルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジブチルブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルシクロペンチルエーテル、ジオキサン等のエーテル化合物、N-メチルピロリドン、2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの有機溶剤は支持体を浸蝕するなどの悪影響を及ぼさない範囲で適切に選択されるものであるが、好ましくは、エステル化合物（好ましくは酢酸ブチル）、アルコール（好ましくはメタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール）、脂肪族ケトン（好ましくは、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン）、エーテル化合物（エチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル）が好ましく、さらに好ましくは脂肪族ケトン、アルコール、エーテル化合物である。また、これらは、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0035] 本発明の複合膜のガス分離層を形成する条件に特に制限はないが、乾燥温度については複合膜に含まれるポリマーのガラス転移点によりある程度制限される。本発明の複合膜において、ポリプロピレン支持体を用いた場合、乾燥温度は20～120℃が好ましく、30～110℃がより好ましく、40～100℃が特に好ましい。

[0036] 本発明においては、膜の形成時に空気や酸素などの気体を共存させてもよいが、不活性ガス雰囲気下であることが望ましい。

[0037] （支持層とガス分離層の間の他の層）

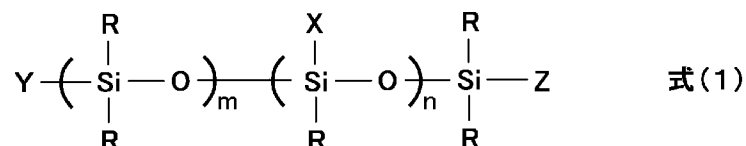
支持層とガス分離層との間に存在しうる他の層の好ましい例として、シロキサン化合物層が挙げられる。シロキサン化合物層を設けることで、支持体最表面の凹凸を平滑化することができ、分離層の薄層化が容易になる。シロ

キサン化合物層を形成するシロキサン化合物としては、主鎖がポリシロキサンからなるものと、主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物とが挙げられる。

[0038] ー主鎖がポリシロキサンからなるシロキサン化合物ー

シロキサン化合物層に用いる、主鎖がポリシロキサンからなるシロキサン化合物としては、下記式（１）もしくは（２）で表されるポリオルガノシロキサンの１種又は２種以上が挙げられる。また、これらのポリオルガノシロキサンは架橋反応物を形成していてもよい。当該架橋反応物としては、例えば、下記式（１）で表される化合物が、下記式（１）の反応性基Xと反応して連結する基を両末端に有するポリシロキサン化合物により架橋された形態の化合物が挙げられる。

[0039] [化2]



[0040] 式（１）中、Rは非反応性基であって、アルキル基（好ましくは炭素数１～１８、より好ましくは炭素数１～１２のアルキル基）又はアリール基（好ましくは炭素数６～１５、より好ましくは炭素数６～１２のアリール基、さらに好ましくはフェニル）を示す。

Xは反応性基であって、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、ヒドロキシル基、及び置換アルキル基（好ましくは炭素数１～１８、より好ましくは炭素数１～１２のアルキル基）から選ばれる基を示す。

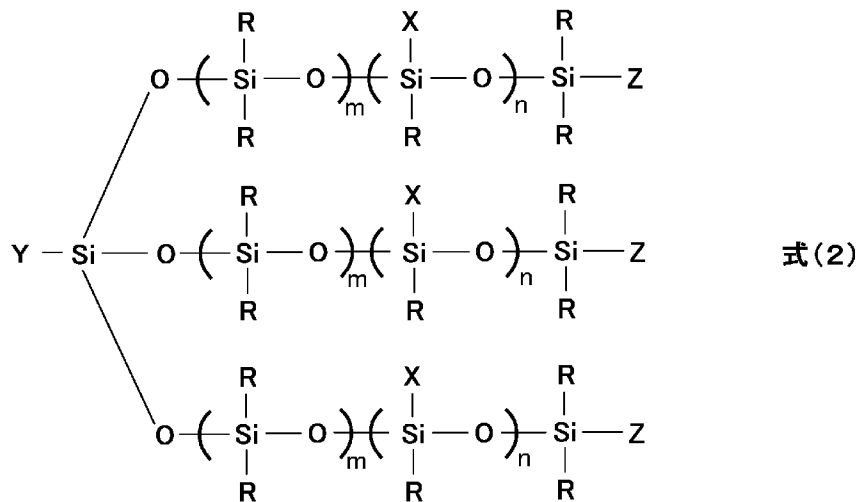
Y及びZは前記R又はXである。

本発明に用いるシロキサン化合物の粘度は、特に規定されるものではないが、２５℃における粘度が１０～１００，０００ｍPa・sであることが好ましく、２０～５０，０００ｍPa・sであることがより好ましい。

mは1以上の数であり、好ましくは1～100,000である。

nは0以上の数であり、好ましくは0～100,000である。

[0041] [化3]



[0042] 式(2)中、X、Y、Z、R、m及びnは、それぞれ式(1)のX、Y、Z、R、m及びnと同義である。

[0043] 上記式(1)及び(2)において、非反応性基Rがアルキル基である場合、当該アルキル基の例としては、メチル、エチル、ヘキシル、オクチル、デシル、及びオクタデシルを挙げることができる。また、非反応性基Rがフルオロアルキル基である場合、当該フルオロアルキル基としては、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}-$ が挙げられる。

[0044] 上記式(1)及び(2)において、反応性基Xが置換アルキル基である場合、当該アルキル基の例としては、炭素数1～18のヒドロキシアルキル基、炭素数1～18のアミノアルキル基、炭素数1～18のカルボキシアルキル基、炭素数1～18のクロロアルキル基、炭素数1～18のグリシドキシアルキル基、グリシジル基、炭素数7～16のエポキシシクロヘキシルアルキル基、炭素数4～18の(1-オキサシクロブタン-3-イル)アルキル基、メタクリロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基が挙げられる。

上記ヒドロキシアルキル基を構成するアルキル基の炭素数は1～10の整数であることが好ましく、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が挙げられる。

上記アミノアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であることが好ましく、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ が挙げられる。

上記カルボキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であることが好ましく、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ が挙げられる。

上記クロロアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であることが好ましく、好ましい例としては $-\text{CH}_2\text{Cl}$ が挙げられる。

上記グリシドキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であり、好ましい例としては、3-グリシジルオキシプロピルが挙げられる。

上記炭素数7～16のエポキシシクロヘキシルアルキル基の好ましい炭素数は8～12の整数である。

炭素数4～18の(1-オキサシクロブタン-3-イル)アルキル基の好ましい炭素数は4～10の整数である。

上記メタクリロキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であり、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ が挙げられる。

上記メルカプトアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であり、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ が挙げられる。

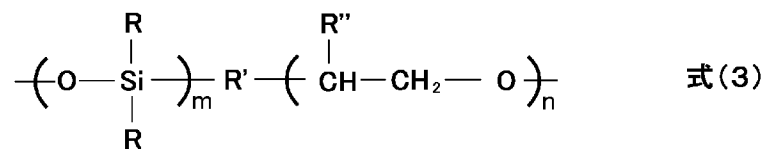
m及びnは、化合物の分子量が5000～10000、000になる数であることが好ましい。

[0045] 上記式(1)及び(2)において、反応性基含有シロキサン単位(式中、その数がnで表される構成単位)と反応性基を有さないシロキサン単位(式中、その数がmで表される構成単位)の分布に特に制限はない。すなわち、式(1)及び(2)中、 $(\text{Si}(\text{R})(\text{R})-\text{O})$ 単位と $(\text{Si}(\text{R})(\text{X})-\text{O})$ 単位はランダムに分布していてもよい。

[0046] ー主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物ー

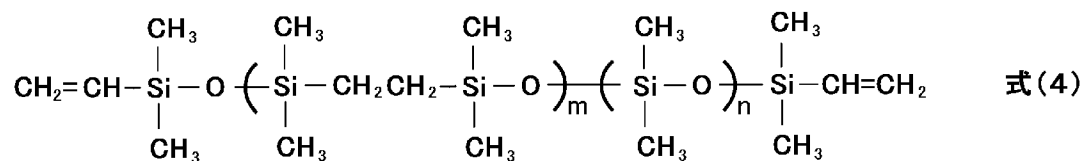
シロキサン化合物層に用いる、主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物としては、例えば、下記式（３）～（７）で表される化合物が挙げられる。

[0047] [化4]



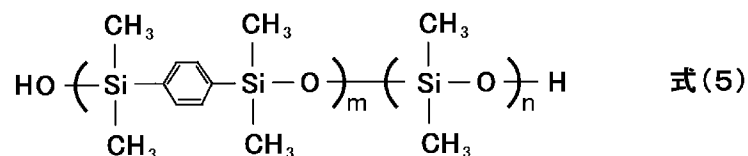
[0048] 式（３）中、R、m及びnは、それぞれ式（１）のR、m及びnと同義である。R' はーOー又はーCH₂ーであり、R' ' は水素原子又はメチルである。式（３）の両末端は アミノ基、水酸基、カルボン酸、トリメチルシリル、エポキシ、ビニル基、水素原子、置換アルキル基であることが好ましい。

[0049] [化5]



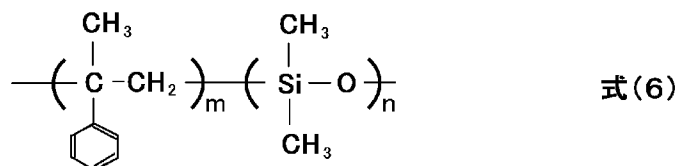
[0050] 式（４）中、m及びnは、それぞれ式（１）におけるm及びnと同義である。

[0051] [化6]



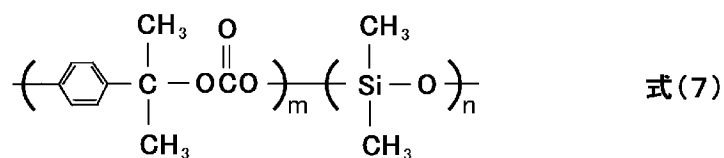
[0052] 式（５）中、 m 及び n は、それぞれ式（１）における m 及び n と同義である。

[0053] [化7]



[0054] 式（６）中、 m 及び n は、それぞれ式（１）における m 及び n と同義である。式（６）の両末端はアミノ基、水酸基、カルボン酸、トリメチルシリル、エポキシ、ビニル基、水素原子、又は置換アルキル基が結合していることが好ましい。

[0055] [化8]



[0056] 式（７）中、 m 及び n は、それぞれ式（１）における m 及び n と同義である。式（７）の両末端はアミノ基、水酸基、カルボン酸、トリメチルシリル、エポキシ、ビニル基、水素原子、又は置換アルキル基が結合していることが好ましい。

[0057] 上記式（３）～（７）において、シロキサン構造単位と非シロキサン構造単位とは、ランダムに分布していてもよい。

[0058] 主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物は、全繰り返し構造単位の合計モル数に対して、シロキサン構造単位を５０モル％以上含有することが好ましく、７０モル％以上含有することがさらに好ましい。

[0059] シロキサン化合物層に用いるシロキサン化合物の質量平均分子量は、薄膜化と耐久性の両立の観点から、５０００～１０００，０００であることが好

ましい。質量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定することができる。

[0060] さらに、シロキサン化合物層を構成するシロキサン化合物の好ましい例を以下に列挙する。

ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリスルホンーポリヒドロキシスチレンーポリジメチルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサンーメチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサンージフェニルシロキサンーメチルビニルシロキサン共重合体、メチルー3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサンーメチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサンーメチルフェニルシロキサンーメチルビニルシロキサン共重合体、ジフェニルシロキサンージメチルシロキサン共重合体末端ビニル、ポリジメチルシロキサン末端ビニル、ポリジメチルシロキサン末端H、及びジメチルシロキサンーメチルヒドロシロキサン共重合体から選ばれる1種又は2種以上。なお、これらは架橋反応物を形成している形態も含まれる。

[0061] 本発明の複合膜において、シロキサン化合物層の厚さは、平滑性およびガス透過性の観点から、0.01～5 μm であることが好ましく、0.05～1 μm であることがより好ましい。

また、シロキサン化合物層の40℃、40気圧における気体透過率は二酸化炭素透過速度で100 GPU以上であることが好ましく、300 GPU以上であることがより好ましく、1000 GPU以上であることがさらに好ましい。

[0062] <用途及び分離能>

本発明の複合膜は、ガス分離回収、ガス分離精製に好適に用いることができる。例えば、水素、ヘリウム、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、酸素、窒素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、メタン、エタンなどの炭化水素、プロピレンなどの不飽和炭化水素、テトラフルオロエタンなどのパーフルオロ化合物などのガスを含有する気体混合物から特定の気体を効率よく

分離し得るガス分離膜とすることができる。特に二酸化炭素／炭化水素（メタン）を含む気体混合物から二酸化炭素を選択分離するガス分離膜とすることが好ましい。

[0063] とりわけ、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスである場合においては、40℃、40気圧における二酸化炭素の透過速度が20GPU超であることが好ましく、20～300GPUであることがより好ましく、22～100GPUであることがより好ましい。40℃、40気圧における二酸化炭素とメタンとの透過速度比（ R_{CO_2}/R_{CH_4} ）は15以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、20～60であることが特に好ましい。なお、 R_{CO_2} は二酸化炭素の透過速度、 R_{CH_4} はメタンの透過速度を示す。

[0064] [ガス混合物の分離方法]

本発明のガス分離方法では、二酸化炭素及びメタンを含む混合ガスから二酸化炭素を選択的に透過させることを含む方法である。ガス分離の際の圧力は10～100気圧であることが好ましく、20～70気圧であることがより好ましい。また、ガス分離温度は、-30～90℃であることが好ましく、15～70℃であることがさらに好ましい。

[0065] [ガス分離モジュール・ガス分離装置]

本発明のガス分離膜は、多孔質支持体とガス分離層と組み合わせた複合膜であり、更にはこれを用いてガス分離モジュールを調製することができる。モジュールの例としては、スパイラル型、中空糸型、プリーツ型、管状型、プレート&フレーム型などが挙げられる。

また、本発明のガス分離複合膜又はガス分離膜モジュールを用いて、ガスを分離回収又は分離精製させるための手段を有するガス分離装置を得ることができる。本発明のガス分離複合膜は、例えば、特開2007-297605号公報に記載のような吸収液と併用した膜・吸収ハイブリッド法としての気体分離回収装置に適用してもよい。

実施例

[0066] 以下に実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0067] [合成例]

＜ポリマーの合成＞

（合成例１：メチルセルロース（P-001）の合成）

オートクレーブ（耐圧硝子工業製、簡易型オートクレーブTEM-D3000M）に解砕パルプ100g、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム220g／水150mL、セルロースの無水グルコース単位あたり8.9モル当量）を量り取り、窒素雰囲気下、45℃で1時間攪拌した（第一工程）。放冷後、ドライアイス／メタノールバスで-40℃に冷却し、さらに、トルエン150mL、クロロメタン360g（セルロースの無水グルコース単位あたり12当量）、60℃で1時間、100℃で3時間攪拌した（第二工程）。室温に戻した後、系内の残存ガスを排気し、メタノール12L中へ激しく攪拌しながら投入することで白色固体を得た（第三工程）。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量のイソプロパノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を100℃で6時間真空乾燥することによりメチルセルロース（P-001、DS1.2）を白色粉体として得た（収量92g）。得られたメチルセルロースを2%水溶液としたときの粘度は40～48mPa・sであった。

[0068] （合成例２：メチルセルロース（P-002）の合成）

合成例１において第二工程の反応温度を60℃で1時間、120℃で6時間に変更した以外は同様にしてメチルセルロース（P-002、DS2.6）を白色粉体として得た（収量120g）。得られたメチルセルロースを2%水溶液としたときの粘度は20～25mPa・sであった。

[0069] （合成例３：メチルセルロース（P-003）の合成）

合成例１において第一工程の水酸化ナトリウム量を75g（セルロースの無水グルコース単位あたり3.0モル当量）、第二工程のクロロメタン量を120g（セルロースの無水グルコース単位あたり4当量）、反応温度を6

0℃で1時間、120℃で6時間に変更した以外は同様にしてメチルセルロース（P-003、DS0.8）を白色粉体として得た（収量66g）。

[0070]（合成例4：メチルセルロース（P-004）の合成）

合成例1において第二工程のクロロメタンをヨードメタン1020g（セルロースの無水グルコース単位あたり12当量）、反応温度を60℃で1時間、120℃で6時間に変更した以外は同様にしてメチルセルロース（P-004、DS2.95）を白色粉体として得た（収量130g）。

[0071]（合成例5：エチルセルロース（P-005）の合成）

オートクレーブ（耐圧硝子工業製、簡易型オートクレーブTEM-D3000M）に解砕パルプ100g、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム150g／水300mL、セルロースの無水グルコース単位あたり6.1モル当量）を量り取り、窒素雰囲気下、45℃で1時間攪拌した（第一工程）。放冷後、ドライアイス／メタノールバスで-40℃に冷却し、さらに、トルエン300mL、クロロエタン720g（セルロースの無水グルコース単位あたり18当量）、60℃で1時間、100℃で11時間攪拌した（第二工程）。室温に戻した後、系内の残存ガスを排気し、メタノール/水（6L/6L）へ激しく攪拌しながら投入することで白色固体を得た（第三工程）。白色固体を吸引ろ過によりろ別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を100℃で6時間真空乾燥することによりエチルセルロース（P-005、DS2.1）を白色粉体として得た（収量97g）。

[0072]（合成例6：ヒドロキシエチルセルロース（P-006）の合成）

オートクレーブ（耐圧硝子工業製、簡易型オートクレーブTEM-D3000M）に解砕パルプ100g、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム70g／水74mL、セルロースの無水グルコース単位あたり2.8モル当量）を量り取り、窒素雰囲気下、45℃で1時間攪拌した（第一工程）。放冷後、ドライアイス／メタノールバスで-40℃に冷却し、さらに、t-ブタノール980mL、イソプロピルアルコール50mL、アセトン30mL、水60mL、エチレンオキシド400g（セルロースの無水グルコース単位あたり

12当量)を加えて、60℃で1時間、90℃で6時間攪拌した(第二工程)。室温に戻した後、系内の残存ガスを排気し、さらに、無水酢酸300mL、トリエチルアミン150mLを加えて、50℃で6時間攪拌した。室温に戻した後、水12Lへ激しく攪拌しながら投入することで褐色固体を得た(第三工程)。得られた褐色固体を熱水6Lで洗浄する操作を3回、さらにメタノール2L/水6L混合溶媒で洗浄する操作を3回繰り返すことで灰白色固体を得た。得られた灰白色固体を吸引濾過によりろ別し、100℃で6時間真空乾燥することによりヒドロキシエチルセルロース(P-006、MS2.0)を灰白色粉体として得た(収量100g)。

[0073] 上記各合成例で得たセルロース誘導体の他、メチルセルロース(東京化成株式会社製、製品番号:M0290、DS:1.8、2%水溶液の粘度:13~18mPa·s(13~18cps))、酢酸セルロース(L-70、DS:2.5ダイセル社製)、酢酸セルロース(LT-35、DS:2.9、ダイセル社製)、酢酸セルロース(LL-10、DS:1.8、ダイセル社製)を用意した。

得られた上記の各セルロース誘導体について、セルロースの水酸基に導入された置換基の種類、並びにDS、MSを、Cellulose Communication 6,73-79(1999)に記載の方法を参照して¹H-NMRにより決定した。

[0074] <複合膜の作製>

(実施例1)

50ml透明バイアル瓶に、メチルセルロース(東京化成株式会社製、製品番号:M0290、DS:1.8、2%水溶液の粘度:13~18mPa·s)0.15g、純水(和光純薬株式会社製、製品番号:165-08245)9.85gを混合して60分攪拌し、1.5質量%メチルセルロース溶液を調製した。10cm四方の清浄なガラス板上に、ポリアクリロニトリル多孔質膜(PAN、GMT社製、分画分子量:100,000以下)を整置し、前記ポリマー液を、アプリケータを用いて多孔質支持膜表面に薄くキャストし、ポリプロピレン製の蓋をして一晩静置したのち、送風乾燥機にて70

℃で2時間乾燥させ、複合膜（A-001）を作製した。

[0075] （実施例2～3）

下表に記載の条件で、実施例1と同様の手法を用いて複合膜（A-002～003）を作製した。

[0076] （実施例4）

実施例1において、1.5質量%メチルセルロース溶液を0.75質量%メチルセルロース溶液に代え、さらに、支持体として平滑層（ポリジメチルシロキサン）付ポリプロピレン（以下、「PDMS付PP」という。）を用いた以外は、実施例1と同様の手法を用いて複合膜（A-004）を作製した。PDMS付PPは、特開昭61-120617号公報の実施例1に記載の手法と同様の方法で作製した。

（実施例5および6）

下表に記載の条件で、実施例4と同様の手法を用いて複合膜（A-005～006）を作製した。

（実施例7）

下表に記載の条件で、実施例1と同様の手法を用いて複合膜（A-007）を作製した。

[0077] （比較例1）

実施例1において、メチルセルロース（M0290）をメチルセルロース（P-003）に代えた以外は、実施例1と同様の手法を用いて複合膜の作製を試みたが、ポリマーの溶解性が悪く、作製できなかった。

（比較例2）

下表に記載の条件で、比較例1と同様の手法を用いて複合膜の作製を試みたが、比較例1同様に、ポリマーの溶解性が悪く、作製できなかった。

（比較例3～7）

下表に記載の条件で、実施例1と同様の手法を用いて複合膜を作成し、複合膜B-001～005を得た。

[0078] ＜溶解性の評価＞

セルロース誘導体が塗布液に十分に溶解すれば、支持体上にセルロース誘導体を製膜できる。下表に記載のとおり、各セルロース誘導体ごとに溶解性の高い溶媒を選択し、各セルロース誘導体が1.5質量%の濃度になるよう溶液を調製し、下記評価基準により溶解性を評価した。結果を下表に示す。

[0079] (溶解性の評価基準)

AA：孔径0.45 μm のフィルターでろ過できる

A：孔径0.45 μm のフィルターでろ過することはできないが、ろ紙でろ過した際にろ紙上に固形物が残らない

B：ろ紙でろ過した際にろ紙上に固形物が残る

[0080] <膜厚の測定>

ガス分離層を薄層に形成することができれば、高いガス透過性能が得られる。分離層の薄層化の度合を調べるため、作製したガス分離複合膜の分離層において、無作為に10箇所選抜して膜厚を測定して平均膜厚を算出し、この平均膜厚をガス分離層の膜厚とした。結果を下表に示す。

[0081] <成膜性の評価>

前記実施例、比較例に記載のガス分離膜の各々を50サンプル作製し、各サンプルの水素の透過率を測定し、ガス透過率値が $1 \times 10^6 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ を越えたサンプルをピンホール有りの膜（サンプルエラー）として判断し、サンプルエラー率を求めた。このサンプルエラー率から下記評価基準により製膜性を評価した。結果を下表に示す。

(成膜性の評価基準)

AA：エラー率2%以下

A：エラー率2%超5%以下

B：エラー率5%超

[0082] <密着性（耐折り曲げ性）の評価>

本発明のガス分離膜はモジュール又はエレメントと呼ばれる膜が充填されたパッケージとして使用することが望ましい。ガス分離膜をモジュールとして使用する場合は膜表面積を大きくするために高密度に充填される。平膜で

はスパイラル状に折り曲げて充填するため、支持層とガス分離層とが折り曲げによっても剥離しない十分な密着性が要求される。そこで、得られた複合膜を180度折り曲げては戻す操作を50回実施した後、再度ガス透過率を測定し、メタンガスの透過性の変化から支持層とガス分離層との間の密着性を下記評価基準により評価した。結果を下表に示す。

[0083] (密着性(耐折り曲げ性)の評価基準)

A: 折り曲げ前後においてメタンガスの透過率がほとんど変化しなかった

B: 折り曲げ後にメタンガスの透過率が明らかに上昇した。

[0084] <ガス透過率の測定>

得られた複合膜について、高圧測定用ステンレス製メンブレンセル(DENNISEN社製)を用いて、40℃の温度条件下、二酸化炭素(CO₂)とメタン(CH₄)の混合ガス(体積比1:1)を用いて、ガス供給側の圧力を全圧40気圧としてCO₂とCH₄のガス透過率を測定した。膜のガス透過性は、TCD検知式ガスクロマトグラフィーによりガス透過率(Permeance)および分離選択性(ガス透過率比(CO₂/CH₄))を算出することにより比較した。ガス透過率(Permeance)の単位はGPU(ジーピーユー)単位(1GPU=1×10⁻⁶cm³(STP)/(s・cm²・cmHg))で表した。結果を下表に示す。

[0085] <湿熱経時試験>

実施例及び比較例において作製したガス分離複合膜を80℃、90%湿度条件下(いすゞ製作所低温恒温恒湿器、水晶)で24時間保存した後、前記と同様にガス透過率を測定した。結果を下表に示す。

[0086]

[表1]

表1

セルロース誘導体			複合膜										
セルロース誘導体の種類	置換度 (DS or MS)	溶解性の高い溶媒 への溶解性	複合膜No.	支持体	溶液濃度 (質量%)	成膜の可否	ガス分離層 膜厚 (μm)	成膜性	密着性	CO ₂ 透過率 (GPU)	分離選択性 (CO ₂ /CH ₄)	湿熱経時試験	
												CO ₂ 透過率 (GPU)	分離選択性 (CO ₂ /CH ₄)
メチルセルロース(M0290)	1.8 (DS)	AA (純水)	実施例1	PAN	1.5 (純水)	可	0.1	AA	A	30	30	32	30
メチルセルロース(P-001)	1.2 (DS)	A (純水)	実施例2	PAN	1.5 (純水)	可	0.1	AA	A	25	38	24	30
メチルセルロース(P-002)	2.6 (DS)	AA (純水)	実施例3	PAN	1.5 (純水)	可	0.1	AA	A	42	22	40	25
メチルセルロース(M0290)	1.8 (DS)	AA (純水)	実施例4	PDMS付PP	0.75 (純水)	可	0.05	AA	A	70	30	71	30
メチルセルロース(P-001)	1.2 (DS)	A (純水)	実施例5	PDMS付PP	0.75 (純水)	可	0.1	AA	A	32	35	30	34
メチルセルロース(P-002)	2.6 (DS)	AA (純水)	実施例6	PDMS付PP	0.75 (純水)	可	0.08	AA	A	55	23	53	22
メチルセルロース(M0290)	1.8 (DS)	AA (純水)	実施例7	PAN	0.75 (純水)	可	0.05	A	A	65	20	63	18
メチルセルロース(P-003)	0.8 (DS)	B (純水)	比較例1	PAN	1.5 (純水)	否	-	-	-	-	-	-	-
メチルセルロース(P-004)	2.95 (DS)	B (純水)	比較例2	PAN	1.5 (純水)	否	-	-	-	-	-	-	-
エチルセルロース(P-005)	2.1 (DS)	AA (テトラヒドロフラン)	比較例3	PAN	1.5 (テトラヒドロフラン)	可	0.1	A	A	81	5	15	7
ヒドロキシエチルセルロース(P-006)	2.0 (MS)	AA (テトラヒドロフラン)	比較例4	PAN	1.5 (テトラヒドロフラン)	可	0.1	A	A	64	8	13	6
酢酸セルロース(L-70)	2.5 (DS)	AA (塩化メチレン)	比較例5	PAN	1.5 (塩化メチレン)	可	0.1	A	B	100	4	10	2
酢酸セルロース(LT-35)	2.9 (DS)	AA (塩化メチレン)	比較例6	PAN	1.5 (塩化メチレン)	可	0.1	A	B	110	3	15	2
酢酸セルロース(LL-10)	2.2 (DS)	AA (塩化メチレン)	比較例7	PAN	1.5 (塩化メチレン)	可	0.1	A	B	106	3	12	2

[0087] 表1に示されるように、本発明で規定するメチルセルロース以外のメチルセルロースを用いてガス分離層を形成しようとしても、これらのメチルセルロースは水への溶解性が十分でなく、成膜することができなかった（比較例1及び2）。

また、特定のエチルセルロースやヒドロキシエチルセルロースを用いてガス分離層を形成した場合には、成膜性と密着性のいずれも良好であったが、 CO_2 透過性ないし分離選択性（ CO_2/CH_4 ）に劣る結果となった（比較例3及び4）。

また、酢酸セルロースを用いてガス分離層を形成した場合には、密着性に劣る結果となり、分離選択性も劣っていた。（比較例5～7）。

これに対し、本発明で規定するメチルセルロースを用いてガス分離層を形成した場合には、成膜性と密着性のいずれも良好であり、かつ、 CO_2 透過性ないし分離選択性（ CO_2/CH_4 ）のいずれにも優れていた（実施例1～3、7）。

さらに、支持体とガス分離層との間にシロキサン化合物層を設けた場合には、ガス分離層をより薄膜化することができ、分離選択性を低下させることなく、 CO_2 透過性を向上させることができた（実施例4～6）。

さらに、実施例1～7の複合膜は、高温高湿条件下でも性能が低下しなかった。これは、本発明の複合膜が、長期間にわたって安定した性能を発揮していることを示している。

[0088] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0089] 本願は、2013年3月14日に日本国で特許出願された特願2013-051871に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

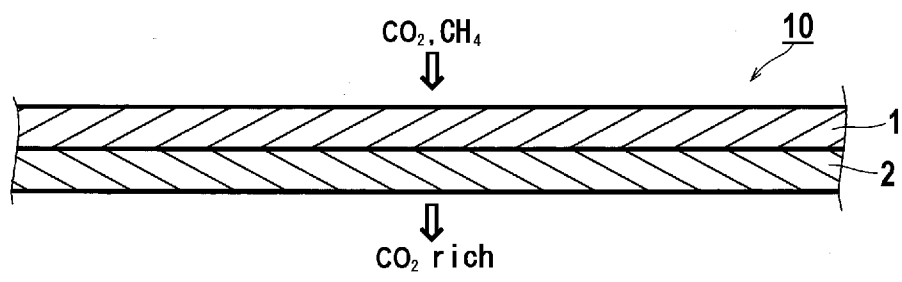
符号の説明

- [0090] 1 ガス分離層
2 多孔質層
3 不織布層
10、20 ガス分離複合膜

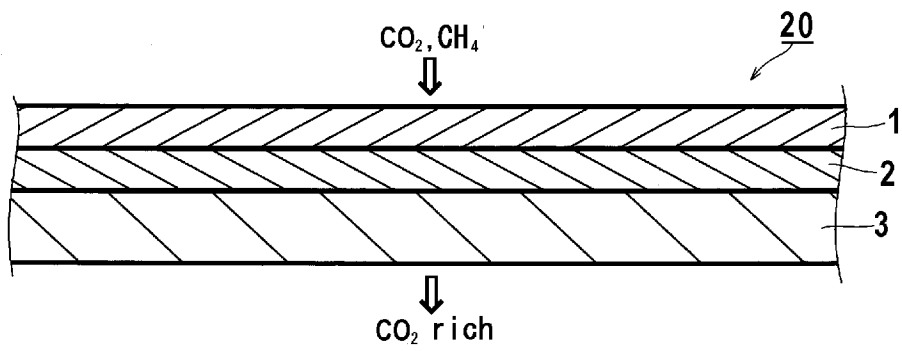
請求の範囲

- [請求項1] メチルセルロースを含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、該メチルセルロースのメチル基の置換度が1.0～2.8である、ガス分離複合膜。
- [請求項2] 前記メチルセルロースのメチル基の置換度が1.6～2.0である、請求項1に記載のガス分離複合膜。
- [請求項3] 前記支持層が、ガス分離層側の多孔質層と、その逆側の不織布層とからなる、請求項1又は2に記載のガス分離複合膜。
- [請求項4] 前記多孔質層の分画分子量が100,000以下である、請求項3に記載のガス分離複合膜。
- [請求項5] 前記多孔質層とガス分離層との間にガス透過性のシロキサン化合物層を有する、請求項3又は4に記載のガス分離複合膜。
- [請求項6] 前記メチルセルロースの水溶液を用いて前記ガス分離層を形成する、請求項1～5のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。
- [請求項7] 二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるために用いられる、請求項1～6のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。
- [請求項8] 分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスである場合において、40℃、40気圧における二酸化炭素の透過速度が20G P U超であり、二酸化炭素とメタンの透過速度比 (R_{CO_2}/R_{CH_4}) が15以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載のガス分離複合膜を具備するガス分離モジュール。
- [請求項10] 請求項9に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。
- [請求項11] 請求項1～8のいずれか1項に記載のガス分離複合膜を用いて二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させる、ガス分離方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/22(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/70(2006.01)i, C10L3/10(2006.01)i

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)

B01D71/22, B01D53/22, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/70, C10L3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-514546 A (Chevron USA Inc.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims 1, 4, 27 to 31; paragraphs [0026], [0028], [0079] & US 2002/0053284 A1 & US 2002/0056369 A1 & EP 1335788 A & WO 2002/024310 A1 & DE 60144104 D & AU 9288601 A & AT 499150 T	1-11
A	JP 2010-513021 A (UOP L.L.C.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims 1, 3; paragraphs [0002], [0007], [0009], [0013] & US 2008/0143014 A1 & US 2010/0244306 A1 & WO 2008/076599 A1	1-11

☒ 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
14 March, 2014 (14.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-293343 A (Nakano Vinegar Co., Ltd.), 09 November 1993 (09.11.1993), claims 1, 3; paragraphs [0001], [0041], [0045] (Family: none)	1-11
A	JP 61-129008 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 17 June 1986 (17.06.1986), claims; example 5; Effects of the Invention (Family: none)	1-11
A	JP 61-120617 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 June 1986 (07.06.1986), claims; Industrial Field of Invention; examples 1, 2 (Family: none)	1-11
A	JP 63-296822 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 December 1988 (02.12.1988), claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D71/22(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/70(2006.01)i, C10L3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D71/22, B01D53/22, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/70, C10L3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-514546 A（シェブロン ユー．エス．エー． インコーポ レイテッド）2004.05.20, 【請求項 1】、【請求項 4】、【請求項 27】～ 【請求項 31】、【0026】、【0028】、【0079】 & US 2002/0053284 A1 & US 2002/0056369 A1 & EP 1335788 A & WO 2002/024310 A1 & DE 60144104 D & AU 9288601 A & AT 499150 T	1 - 1 1
A	JP 2010-513021 A（ユーオーピー エルエルシー）2010.04.30, 【請 求項 1】、【請求項 3】、【0002】、【0007】、【0009】、【0013】 & US 2008/0143014 A1 & US 2010/0244306 A1 & WO 2008/076599 A1	1 - 1 1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡田 三恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

3 7 6 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-293343 A (株式会社中塾酢店) 1993. 11. 09, 【請求項 1】、【請求項 3】、【0001】、【0041】、【0045】 (ファミリーなし)	1 — 1 1
A	JP 61-129008 A (三洋化成工業株式会社) 1986. 06. 17, 特許請求の範囲、実施例 5、発明の効果 (ファミリーなし)	1 — 1 1
A	JP 61-120617 A (松下電器産業株式会社) 1986. 06. 07, 特許請求の範囲、産業上の利用分野、実施例 1、2 (ファミリーなし)	1 — 1 1
A	JP 63-296822 A (松下電器産業株式会社) 1988. 12. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 — 1 1