

(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2018-519372
(P2018-519372A)

(43) 公表日 平成30年7月19日(2018.7.19)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 216/12 (2006.01)	C08F 216/12	4 D006
C07C 7/144 (2006.01)	C07C 7/144	4 H006
C07C 11/06 (2006.01)	C07C 11/06	4 J100
C07C 9/08 (2006.01)	C07C 9/08	
C08F 214/20 (2006.01)	C08F 214/20	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-558732 (P2017-558732)	(71) 出願人	516017868 コンパクト メンブレイン システムズ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 19804 デラウェア 州 ニューポート ウォーター ストリート 335
(86) (22) 出願日	平成28年5月6日 (2016.5.6)	(74) 代理人	100114775 弁理士 高岡 亮一
(85) 翻訳文提出日	平成29年12月8日 (2017.12.8)	(74) 代理人	100121511 弁理士 小田 直
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/031140	(74) 代理人	100202751 弁理士 岩堀 明代
(87) 國際公開番号	W02016/182889	(74) 代理人	100191086 弁理士 高橋 香元
(87) 國際公開日	平成28年11月17日 (2016.11.17)		
(31) 優先権主張番号	62/262,169		
(32) 優先日	平成27年12月2日 (2015.12.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/159,646		
(32) 優先日	平成27年5月11日 (2015.5.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/159,668		
(32) 優先日	平成27年5月11日 (2015.5.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルケンーアルカン分離膜における使用のためのコポリマー

(57) 【要約】

ある特定の過フッ化スルホニルフルオリドモノマー、環状のまたは環化可能な過フッ化モノマー、ならびにエチレンおよび／またはフッ化ビニルの1つまたは両方に由来するコポリマーが本明細書において説明される。これらのコポリマーの11族金属スルホン酸イオノマー、特に銀イオノマーは、オレフィン類をアルカン類から分離する膜において有用である。

【選択図】なし

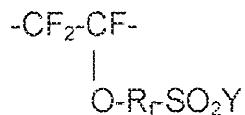
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ のモノマー、1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマー、ならびにフッ化ビニルおよびエチレンの1つまたは両方に由来する反復単位から本質的になるコポリマーであって、 R_f は2~20個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンまたはペルフルオロアルキレンを含有するエーテルであり、但し、 $C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ 由来の反復単位が全反復単位の少なくとも1モルパーセントであり、1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーに由来する単位が全反復単位の少なくとも1モルパーセントであり、ならびにエチレンおよびフッ化ビニルの両方に由来する反復単位が合計で、全反復単位の少なくとも1パーセントであることを条件とする、コポリマー。

【請求項 2】

$C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ に由来する前記反復単位は、式
【化 1】



を有し、式中Yはフッ素、-OH、または-OMであり、式中Mは一価の金属陽イオンである、請求項1に記載のコポリマー。

【請求項 3】

YはMであり、およびMは銀陽イオンAg⁺である、請求項2に記載のコポリマー。

【請求項 4】

前記環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーは、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)である、請求項1~3のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 5】

$C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ は、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 SO_2 F$ 、 $C F_2 = C F O C H_2 C F_2 C F_2 SO_2 F$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F_2 SO_2 F$ および $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 SO_2 F$ のうちの1つ以上である、請求項1~4のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 6】

式 $C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ を有するモノマーの1つのタイプのみからの反復単位が存在する、請求項5に記載のコポリマー。

【請求項 7】

$C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ 由来の反復単位は、ポリマー中に全反復単位の約10モルパーセント~約40モル存在し、1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーに由来する反復単位は、ポリマー中に全反復単位の約5モルパーセント~約30モル存在し、ならびにエチレンおよびフッ化ビニルに由来する全反復単位は、ポリマー中に全反復単位の約10モルパーセント~約60モル存在する、請求項1~3のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 8】

前記環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーは、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)であり、ならびに $C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ に由来する反復単位は、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 SO_2 F$ 、 $C F_2 = C F O C H_2 C F_2 C F_2 SO_2 F$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F_2 SO_2 F$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 SO_2 F$ および $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 SO_2 F$ の1つである、請求項7に記載のコポリマー。

【請求項 9】

10

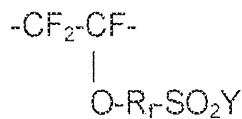
20

30

40

50

$\text{C F}_2 = \text{C F} (\text{O R}_f) \text{SO}_2 \text{F}$ に由来する前記反復単位は、式
【化 2】



を有し、式中 Y はフッ素、 -OH、または -OM である、式中 M は一価の金属陽イオンである、請求項 8 に記載のコポリマー。

【請求項 10】

10

Y は M であり、および M は銀陽イオン Ag^+ である、請求項 9 に記載のコポリマー。

【請求項 11】

式 $\text{C F}_2 = \text{C F} (\text{O R}_f) \text{SO}_2 \text{F}$ のモノマー、1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマー、ならびにフッ化ビニルおよびエチレンの1つまたは両方に由来する反復単位から本質的になり、 R_f は 2 ~ 20 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンまたはペルフルオロアルキレンを含有するエーテルである、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 12】

前記分離を実施するための膜を使用する気流中のアルカン類からのアルケン類の分離のための過程であって、改善は、請求項 2、3、9 または 10 のいずれか一項のコポリマーの 10 族金属イオノマーの最少の1つの密な層を含む膜を使用することを含む、過程。

20

【請求項 13】

前記 11 族金属は銀である、請求項 12 に記載の過程。

【請求項 14】

請求項 2、3、9 または 10 のいずれか一項のコポリマーの 11 族金属イオノマーの少なくとも 1 つの密な層を含む、膜。

20

【請求項 15】

前記 11 族金属は銀である、請求項 14 に記載の膜。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルケン類およびアルカン類の分離のための膜において有用な、11 族金属イオノマーにされ得るコポリマーを説明する。

【0002】

政府の権利

DE - S C 0 0 0 4 6 7 2 および DE - S C 0 0 0 7 5 1 0 に関するエネルギー省の賞金の下での支援が提供された。米国政府は、本特許出願における権利を有する。

【背景技術】

【0003】

非多孔性だが透過性の膜は、長い間、種々のタイプの化学物質を分離するために使用されてきた。例えば、あるタイプの半透膜が、水を海水から、または酸素を窒素から、または二酸化炭素をメタンから、またはアルケン類をアルカン類から分離するために使用される。

40

【0004】

アルケン類からのアルカン類の分離は、フッ化ポリマーの銀イオノマーを用いて達成することができる。通常、おそらくフルオロポリマーは、フッ化していないポリマーよりも酸化に対して安定であるので、フッ化ポリマーの 11 族の金属イオノマーはしばしば、フッ化していないポリマーよりも安定である。また、フルオロ置換基を例えばスルホン酸またはカルボキシル基の近くに含有するポリマーは、非常に強い酸（時に「超酸」と呼ばれる）である傾向にあり、銀塩はより安定であり得る。

50

【0005】

製油所またはオレフィン重合プラントにおいて時に、アルケン類およびアルカン類からなる混合物を有し、アルケン類からアルカン類を分離することが所望である。これは、これらの2つのタイプの化合物が沸点において顕著に異なる場合、比較的容易であり得るが、類似の沸点を有するこのような化合物の分離は、特に沸点がより低温である場合、より困難で高価である。例えば、プロパンは -44.5 度で沸騰し、プロピレンは -47.8 度で沸騰する。低温蒸留法によるこれらの2つの化合物の分離は、高いエネルギーコストのため、非常に高価である。それゆえ、より安価な、あまりエネルギーを必要としない分離方法が望まれる。

【0006】

10

Erikssonらに対する米国特許第5,191,151号は、テトラフルオロエチレン(TFE)とスルホン酸に対して末端の前駆体基を含有するペルフルオロビニルエーテルからなるポリマーの銀イオノマーである膜を用いる、低級アルカン類(1~6個の炭素原子を含有する)からの低級アルケン類(2~4個の炭素原子を含有する)の分離を説明する。現に請求されるコポリマーは、Erikssonにおいて記載されていない。

【0007】

Fieringらに対する米国特許出願第2015/0025293号は、過フッ化ポリマーの銀イオノマーである膜の使用を説明する。現に請求されるコポリマーは、Fieringにおいて記載されていない。

20

【発明の概要】

【0008】

本発明は、式 $C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ のモノマー、1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマー、ならびにフッ化ビニルおよびエチレンのうちの1つまたは両方に由来する反復単位を含むコポリマーに関し、式中、 R_f は、2~20個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンまたはペルフルオロアルキレンを含有するエーテルであり、但し、 $C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ 由来の反復単位が全反復単位の少なくとも1モルパーセントであり、1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーに由来する単位が全反復単位の少なくとも1モルパーセントであり、ならびにエチレンおよびフッ化ビニルの両方に由来する反復単位が合計で、反復単位全体の少なくとも1パーセントであることを条件とする。

30

【0009】

また、 $-SO_2 F$ 基がスルホン酸または金属スルホン酸塩などの他の基へ変換されたコポリマー、このようなコポリマーを含む1つ以上の層を含む膜、およびこのような膜を用いてアルカン類からアルケン類を分離する方法も開示される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書において、ある特定の用語が使用され、それらの一部は以下に定義される。

【0011】

40

気体状態でのアルケンおよびアルカンの分離における「駆動力」が概して意味するのは、膜の第1の(「フィード」)側部上のアルケンの分圧が、膜の第2の(「生成物」)側部上のアルケンの分圧よりも高いことである。例えば、これは、いくつかの方法およびこれらの組み合わせによって達成され得る。1つは、第1の側部上のアルケンの分圧を増すために第1の側部を加圧することであり、第2は、第2の側部上のアルケンの分圧を下げるために窒素などの不活性ガスによって第2の側部を吹き流すことであり、第3は、第2の側部上のアルケンの分圧を下げるために、真空ポンプによって第2の側部の圧力を低下させることである。駆動力を適用することに関する当該技術分野におけるこれらのおよび他の公知の方法が使用され得る。

【0012】

これは、算術的な関係

$$Q_a = F_a (P_{1a} - P_{2a})$$

50

によってある程度まで気体の分離について定量化され得、

式中、 Q_a は、膜を通じての成分「a」の流量であり、 F_a は、膜を通じての成分aの透過性であり、 P_{1a} は、第1の(フィード)側部上の分圧であり、および P_{2a} は、第2の(生成物)側部上の分圧である。

【0013】

1つ以上の11族金属イオノマーを含有する膜が意味するのは、金属イオノマーと11族の金属イオノマー層を物理的に支持または補強する1つ以上の他のポリマー層とからなる薄い非多孔性層を含む膜である。好ましくは11族の金属イオノマー層は厚さ約0.1μm～約1.0μmであり、より好ましくは厚さ約0.2μm～約0.5μmである。他の層(複数可)は好ましくは、分離されるべきアルケン類およびアルカン類に対して比較的透過性であるべきであり、それら自体はもしあるとしても、アルケン類およびアルカン類を分離する大きな傾向をもたない。

10

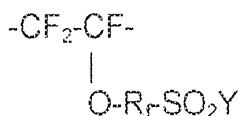
【0014】

本明細書で説明する11族の金属イオノマーは、式 $C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ の化合物、1つ以上の環状または環化可能な過フッ化モノマー、ならびにフッ化ビニル(VF)およびエチレン(E)のうちの1つまたは両方に由来する反復単位を含むコポリマーから調製され、ここで R_f は、2～20個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンまたはペルフルオロアルキレンを含有するエーテルである。結果的に生じるポリマーは、スルホン酸、金属スルホン酸塩などへ容易に変換され得るスルホニルフルロド(fluorode)基(-SO₂F)を含有し、例えば、それらのすべてが参照により本明細書により含まれる米国特許出願第14/334,605号、米国仮出願第62/159,646号、第62/159,668号、および第62/262,169号(それぞれ、現PCT出願)、A.van Zylら, Journal of Membrane Science, 133, (1997), 15～26ページ、O.I.Eriksenら, Journal of Membrane Science, 85(1993), 89～97ページ、ならびにA.J.van Zyl, Journal of Membrane Science, 137(1997), 175～185ページ、ならびに米国特許第5,191,151号を参照されたい。したがって、 $C F_2 = C F (O R_f) SO_2 F$ に由来するポリマー中の反復単位は、

20

【化1】

30



として表され得、式中、Yはフッ素、-OH、または-OMであり、式中Mは金属陽イオン、好ましくは一価の金属陽イオンである。好ましい金属陽イオンは、Na⁺および/またはK⁺などのアルカリ金属陽イオン、ならびにCu⁺および/またはAg⁺などの11族金属陽イオンである。11族金属陽イオンが好ましく、銀が特に好ましい。

40

【0015】

別のタイプの有用なモノマーは、環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーである。環状過フッ化モノマーが意味するのは過フッ化オレフィンであり、ここでオレフィンの二重結合は環にあり、または二重結合はエキソ二重結合であり、ここで二重結合の片端は環炭素原子にある。環化可能な過フッ化モノマーが意味するのは、2つのオレフィン結合を含有し、重合においてポリマーの主鎖に環状構造を形成する非環式過フッ化化合物である(例えば、参照により本明細書により含まれるJ.Schiers編, Modern Fluoropolymers, John Wiley & Sons, ニューヨーク, 1997, 541～555ページにおけるN.Sugiyama, Perfluoropolymers Obtained by Cyclopolymerization a

50

nd Their Applicationsを参照されたい)。このような環状および環化可能な過フッ化化合物は、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、ペルフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、ペルフルオロアルケニルペルフルオロビニルエーテル、および2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロイメントキシ(trifluoroimethoxy)-1,3-ジオキソールを含む。好ましくは、1つの環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーに由来する反復単位は、当該ポリマー中に存在する。もちろん、環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーに由来する反復単位の実際の構造は、使用される特定のモノマーによるだろう。

【0016】

エチレンおよびフッ化ビニルに由来する反復単位は、そのような類似のフッ化ポリマーでたいてい得られる反復単位であり、それぞれ-CH₂CH₂-および-CH₂CHF-である。

【0017】

ポリマー中に存在する反復単位の少なくとも1モルパーセント(好ましくは少なくとも約5モルパーセント)は、CF₂=CF(OR_f)SO₂F、および1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーのそれぞれに由来する。反復単位の少なくとも1モルパーセント(好ましくは少なくとも約5モルパーセント)は、EおよびVF由来の全反復単位に由来する。好ましくは、CF₂=CF(OR_f)SO₂F由来の反復単位は、ポリマー中に全反復単位の約10モルパーセント~約40モル存在し、より好ましくは約25モルパーセント~約40モルパーセントである。好ましくは、1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマー由来の反復単位は、ポリマー中に全反復単位の約5モルパーセント~約30モル存在し、より好ましくは約10モルパーセント~約25モルパーセントである。好ましくは、EおよびVF由来の全反復単位は、ポリマー中に全反復単位の約10モルパーセント~約60モル存在し、より好ましくは約20モルパーセント~約50モルパーセントである。ある好ましい形態において、ポリマー中の全ての反復単位はCF₂=CF(OR_f)SO₂F、1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマー、ならびにEおよびVFの1つまたは両方に由来する反復単位から実質的になる。ある好ましい形態において、コポリマー(copolymers)は、CF₂=CF(OR_f)SO₂F、1つ以上の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマー由来の反復単位、ならびにVFおよび/またはEの1つに由来する反復単位から実質的になる。

【0018】

他の有用なモノマーは、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびクロロトリフルオロエチレンを含む。

【0019】

CF₂=CF(OR_f)SO₂Fタイプの好ましい具体的なモノマーは、CF₂=CF(OR_f)SO₂Fタイプのモノマーについては、CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F、CF₂=CFOCH₂CF₂CF₂SO₂F、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂FおよびCF₂=CFOCF₂CF₂SO₂Fを含み、好ましい環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーは、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、ペルフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、ペルフルオロアルケニルペルフルオロビニルエーテル、および2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロイメントキシ-1,3-ジオキソールを含み、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)がより好ましい。好ましくは、これらの好ましいモノマーの各タイプの1つであるフッ化スルホニルおよび好ましい環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーは、VFおよびEの1つまたは両方と共に重合して好ましいコポリマーを形成する。本段落において説明する好ましいモノマーのうちのいずれかが、別の好ましいコモノマーならびにVFおよびEの1つまたは両方と組み合わされて好ましいコポリマーを形成できることが理解されるであろう。また好ましくは、VFおよびEの1つのみを使用してコポリマーを形成する。

10

20

30

40

50

【0020】

単一の $\text{C}_2\text{F} = \text{C}\text{F}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ タイプのモノマーおよび単一の環状のまたは環化可能な過フッ化モノマーを含有するポリマーは、これらもまた好ましく、当該コポリマーが V F および E の 1 つのみを含有するかどうか、 C 、 H および S についてのポリマーの元素分析を実施することによって、モルパーセント反復単位について分析できる。これは、 $\text{C}_2\text{F} = \text{C}\text{F}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ タイプのモノマーが当該コポリマー中の硫黄の唯一の源であり、 E または V F は、 Y が F である時、当該コポリマー中の水素の唯一の源であるからである。 E および V F の両方に由来する反復単位が当該コポリマー中に存在する場合、反復単位に由来する V F および E のモル定量 (molar ration) を容易に決定できる、元素分析 + H^1 NMR の組み合わせを使用して、当該コポリマー中の反復単位のモル比を決定できる。当該コポリマー中の反復単位の比を決定するための算出はすべて、標準的な、周知の、化学量論的方法を用いて実施できる。

10

【0021】

当該ポリマーは、典型的な液（しばしば、水）相遊離基重合によって生成でき、例えば、それらがすべて参照により本明細書により含まれる米国特許出願第 14 / 334,605 号、米国仮出願第 62 / 159,646 号、第 62 / 159,668 号、および第 62 / 262,169 号（それぞれ、現 PCT 出願 ）を参照されたい。

20

【0022】

好ましくは、本明細書において説明される種々の形態のコポリマー（Y が特に 11 族の金属陽イオンである時、実際に「 Y 」が何であるかを指す）は、いわゆる「ガラス状」のコポリマーである。そのことが意味するのは、当該コポリマーが、 10 / 分の加熱冷却速度を用いる ASTM 検査 D 3418 - 12e1 を用いる差次の走査熱量測定法によって測定される場合、および第 2 の熱について測定される場合、約 30 超の融点を有さず、融解熱が 3 J / g 以上であることである。また、ガラス状のコポリマーは、約 40 超、より好ましくは約 40 のガラス転移温度 (Tg) を有する。 Tg は、 10 / 分の加熱冷却速度で ASTM 検査 D 3418 - 12e1 により測定され、 Tg は、第 2 の熱における転移の中点（屈曲点）として取られる。好ましくは Tg は、約 220 未満であり、その理由は、例えば、 Tg が高過ぎる場合、コーティングまたは層を形成するためにポリマーを溶解することが困難であり得るからである。

30

【0023】

先に記載したように、本来形成されるスルホニルフルオリド含有ポリマーは、スルホン酸含有ポリマー、または当該ポリマーの金属スルホン酸塩、イオノマーを形成するよう改質され得る。 11 族の金属イオノマー、特に銀イオノマーは、アルカン類からのアルケン類の分離のための膜において特に有用であり、例えば、それらのすべてが参考により本明細書により含まれる米国特許出願第 14 / 334,605 号、米国仮出願第 62 / 159,646 号、第 62 / 159,668 号、および第 62 / 262,169 号（それぞれ、現 PCT 出願 ）、 A . van Zyl , Journal of Membrane Science , 133 , (1997) , 15 ~ 26 ページ、 O . I . Eriksen , Journal of Membrane Science , 85 (1993) , 89 ~ 97 ページ、ならびに A . J . van Zyl , Journal of Membrane Science , 137 (1997) , 175 ~ 185 ページ、ならびに米国特許第 5,191,151 号を参考されたい。本コポリマーの 1 つ以上の 11 族金属イオノマーの密な層を含有する膜は、アルケン類からのアルケン類の分離において優れた透過性および / または選択性を有することが示してきた。アルケン / アルカン混合物からのアルケン類の分離は、気相または液相のいずれかにある混合物を用いて実施できる。気相においておよび / または加湿した気流を用いてアルケン / アルカン混合物の膜分離を実施することが好ましい。このような分離を実施するために、駆動力が通常、膜に適用される。

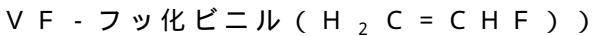
40

【0024】

実施例において、ある特定の略語を使用し、当該略語は、

50

H F P O - 酸化ヘキサフルオロプロピレン (H F P O 二量体ペルオキシドの調製については、参照により本明細書により含まれる米国特許第7,112,314号を参照されたい)。



である。

【0025】

アルケン / アルカン分離のための透過性および選択性の決定

10

透過性 (秒 / $\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg}$ の単位で報告される G P U) および選択性の決定のために、以下の手順を使用した。47mmの平板膜をより大きな平らなシートの3インチの合成膜から穿孔した。この47mm平板を次に、フィードポート、保持液ポート、吹き流し入口ポート、および透過液ポートからなるステンレス鋼交差流検査セルの中に配置する。4つのヘックスボルトを使用して、 13.85 cm^2 の総活量面積を有する検査セル中に膜をしっかりと固定した。

【0026】

このセルをフィードライン、保持液ライン、吹き流しライン、および透過液ラインから構成される検査装置の中に配置した。フィードは、オレフィン (アルケン) (プロピレン) ガスおよびパラフィン (アルカン) (プロパン) ガスの混合物からなった。各ガスは、個別のシリンダーから供給された。オレフィンについては、ポリマー等級のプロピレン (99.5容積%純度) を使用し、パラフィンについては、99.9容積%純度のプロパンを使用した。2つのガスを次に、それらの個々のマスフロー制御装置へと供給し、そこで任意の組成の混合物が生成され得る。標準的な混合組成物は、 $200 \text{ mL}/\text{min}$ の総ガス流量で 20容積%オレフィンおよび 80容積%パラフィンであった。混合したガスを、水発泡機を通じて供給してガス混合物を加湿し相対湿度を 90% 超にした。背圧調節装置を保持液ラインにおいて使用して、膜に対するフィード圧を制御する。フィード圧は通常、ガスが換気される背圧調節装置の後で 60 psig (0.41 MPa) で保持された。

20

【0027】

吹き流しラインは、純粋な加湿された窒素流からなった。シリンダーからの窒素をマスフロー制御装置へ接続した。マスフロー制御装置を $300 \text{ mL}/\text{min}$ の流量に設定した。この窒素を水発泡機へ供給して、相対湿度を 90% 超にした。発泡機の後で、窒素を膜の吹き流しポートへ供給して、透過液ポートを通じていかなる透過ガスも運搬した。

30

【0028】

透過液ラインは、膜を通じて透過したガスおよび吹き流しガスおよび水蒸気からなった。透過液を 3 方向弁へ接続し、それにより流量測定を実施できた。G S - G a s P r o 毛細カラム (0.32 mm、30 m) を備えた Varian (登録商標) 450 GC ガスクロマトグラフ (GC) を使用して、透過液流中のオレフィンおよびパラフィンの比を分析した。透過液側における圧力は典型的には、 $1.20 \sim 1.70 \text{ psig}$ ($8.3 \sim 11.7 \text{ kPa}$) であった。実験は室温で実施した。

40

【0029】

実験中、以下、すなわちフィード圧、透過液圧、温度、吹き流し流量 (窒素 + 水蒸気) および総透過液流量 (透過液 + 窒素 + 水蒸気)、を記録した。

【0030】

記録した結果から以下、すなわちフィード流およびフィード圧を基にした個々のフィード分圧全部；測定された透過液流、吹き流し流量、および GC からの組成を基にした個々の透過液流全部；透過液流量および透過液圧を基にした個々の透過液分圧全部、を決定した。これらから、個々の成分の経膜分圧を算出した。透過性についての式

$$Q_i = F_i / (A p_i)$$

(式中、 Q_i = 種「i」の透過性、 F_i = 種「i」の透過液流量、 p_i = 種「i」の経

50

膜分圧、およびAは膜の面積(13.85cm²)である)から、透過性(Q_i)を算出した。

【0031】

実施例1

PDD/VF/SEFVE(フィード比/100/100/150)コポリマーの合成および加水分解

150mLのステンレス鋼圧力容器中へ、5分間のアルゴンバージの後、磁気攪拌棒、3.66gのPDD、10.04gのSEFVE、12mLのVertrel(登録商標)XF、0.6mLのHFPO二量体ペルオキシド溶液(0.12M)を入れた後、0でフッ化ビニルガス0.69gを負荷した。この反応混合物を圧力容器中に密封し、水浴中で室温にて攪拌した。3時間の反応後に、反応容器を大気へ開き、10mLのアセトンおよび40mLのメタノールを反応混合物へ添加した。結果として生じるゲル様沈殿物をガラス皿へ移し、100にてオープン中で一晩乾燥させて、5.5gのPDD/VF/SEFVEターポリマーを無色の固体(Tg37)として生じた。

10

【0032】

250mLの丸底ガラスフラスコ中へ、前の段落において合成したターポリマー3.75g、20mLの脱イオン水、60mLのメタノール、1.85gの炭酸アンモニウムおよび磁気攪拌棒を入れた。反応混合物を攪拌し、50~60で維持した。一晩の反応後、透明な溶液を得た。80mLの2.0M塩酸を当該混合物へ添加して、混合物中のメタノールを加熱下で蒸発させて、ゲル様沈殿物を形成した。液体を静かに移し、50mLの2.0M塩酸を添加し、30分間攪拌した。液体を静かに移し、80mLの脱イオン水を添加した後、30分間攪拌した。液体のデカントの後、水洗浄を2回反復し、固体残渣を60にて真空オープン中で3時間乾燥させた。遊離スルホン酸基を含有する茶色がかった固体(2.7g)を得た。

20

【0033】

実施例2

PDD/VF/SEFVE(フィード比/100/200/150)コポリマーの合成および加水分解

150mLのステンレス鋼圧力容器中へ、5分間のアルゴンバージの後、磁気攪拌棒、3.66gのPDD、10.04gのSEFVE、15mLのVertrel(登録商標)XF、0.6mLのHFPO二量体ペルオキシド溶液(0.12M)を入れた後、0でフッ化ビニルガス1.38gを負荷した。この反応混合物を圧力容器中に密封し、水浴中で室温にて攪拌した。5.5時間の反応後に、反応容器を大気へ開き、10mLのアセトンおよび40mLのメタノールを反応混合物へ添加した。結果として生じるゲル様沈殿物をガラス皿へ移し、100にてオープン中で一晩乾燥させて、9.1gのPDD/VF/SEFVEターポリマーを無色の固体(Tg18)として生じた。分析値:実測値:C, 24.92、H, 0.55、S, 5.01。固有粘度(25のNovac(登録商標)HFE-7200における)、0.389dL/g。元素分析から、ポリマー組成は、21%PDD、43%VFおよび37%SEFVEと概算された。

30

【0034】

250mLの丸底フラスコ中へ、前の段落において合成したターポリマー5.8g、20mLの脱イオン水、80mLのメタノール、2.0gの炭酸アンモニウムおよび磁気攪拌棒を入れた。反応混合物を攪拌し、50~60で維持した。一晵の反応後、透明な溶液を得た。80mLの2.0M塩酸を当該混合物へ添加して、混合物中のメタノールを加熱下で蒸発させて、ゲル様沈殿物を形成した。液体を静かに移し、50mLの2.0M塩酸を添加し、30分間攪拌した。液体を静かに移し、80mLの脱イオン水を添加した後、30分間攪拌した。液体のデカントの後、水洗浄を2回反復し、固体残渣を60にて真空オープン中で3時間乾燥させた。遊離スルホン酸基を含有する茶色がかった固体(4.6g)を得た。

40

【0035】

50

実施例 3

P D D / V F / P P S F (フィード比 / 1 0 0 / 1 0 0 / 1 5 0) コポリマーの合成および加水分解

150 mL のステンレス鋼圧力容器中へ、5 分間のアルゴンバージの後、磁気攪拌棒、3.66 g の P D D 、6.3 g の P P S F 、12 mL の V e r t r e l (登録商標) X F 、0.6 mL の H F P O 二量体ペルオキシド溶液 (0.12 M) を入れた後、0 でフッ化ビニリデンガス 0.96 g を負荷した。この反応混合物を圧力容器中に密封し、水浴中で室温にて攪拌した。一晩の反応後に、反応容器を大気へ開き、10 mL のアセトンおよび 40 mL のメタノールを反応混合物へ添加した。結果として生じるゲル様沈殿物をガラス皿へ移し、100 にてオーブン中で一晩乾燥させて、6.0 g の P D D / V F / P P S F ターポリマーを無色の固体 (T g 58) として生じた。

10

【 0 0 3 6 】

250 mL の丸底フラスコ中へ、前の段落において合成したターポリマー 4.0 g 、20 mL の脱イオン水、60 mL のメタノール、1.5 g の炭酸アンモニウムおよび磁気攪拌棒を入れた。反応混合物を攪拌し、50 ~ 60 で維持した。一晩の反応後に、透明な溶液を得た。80 mL の 2.0 M 塩酸を当該混合物へ添加して、混合物中のメタノールを加熱下で蒸発させて、ゲル様沈殿物を形成した。液体を静かに移し、50 mL の 2.0 M 塩酸を添加し、30 分間攪拌した。液体を静かに移し、80 mL の脱イオン水を添加した後、30 分間攪拌した。液体のデカントの後、水洗浄を 2 回反復し、固体残渣を 60 にて真空オーブン中で 3 時間乾燥させた。遊離スルホン酸基を含有する茶色がかった固体 (3.0 g) を得た。

20

【 0 0 3 7 】

実施例 4

膜の形成および検査

イソプロパノール中の実施例 1 由来の 0.200 g のポリマーおよび 20 重量 % の硝酸銀を用いて溶液を調製して、2 % ポリマー溶液を形成した。 F l u o r i n e r t (登録商標) 770 (3 M Corp. , 3M C e n c e r , ミネソタ州セントポール (S t y . P a u l) 市 , 米国から入手可能) 中の T e f l o n (登録商標) A F 2 4 0 0 (D u P o n t Co , デラウェア州ウィルミントン市 , 1 9 8 9 8 , 米国) (T e f l o n (登録商標) A F についてのさらなる情報については、参照により本明細書により含まれる P . R . R e s n i c k ら , T e f l o n A F A m o r p h o u s F l u o r o p o l y m e r s , J . S c h i e r s 編 , M o d e r n F l u o r o p o l y m e r s , John Wiley & Sons , ニューヨーク , 1 9 9 7 , p . 3 9 7 ~ 4 2 0) の 0.3 重量 % 溶液を、 N a n o s t o n e W a t e r , 1 0 2 5 0 V a l l e y V i e w R d . , ミネソタ州エデンブレーリー地区 , 5 3 3 4 4 , 米国によって製造された P A N 3 5 0 膜 (P A N 3 5 0 膜は、ポリアクリロニトリル製であると考えられており、これは微孔膜であると考えられている) 上にコーティングすることによって基盤を調製した。銀イオノマーのコーティングは、30 % 未満の相対湿度で実施した。同様の膜を実施例 2 および 3 に由来するポリマーから形成した。透過性および選択性の結果を表 1 に示す。

30

【 表 1 】

表 1

ポリマーの由来	透過性 (G P U)		選択性
	プロパン	プロピレン	
実施例 1	2.70	125.81	46.7
実施例 2	4.65	282.44	60.8
実施例 3	2.5	161.56	75.3

【 0 0 3 8 】

50

実施例 5

P D D / エチレン / S E F V E コポリマーの合成および加水分解

A c e G l a s s 圧力チューブ (6 0 m L) を含む圧力容器を、ヒュームフードの中で組み立てた。圧力チューブは、P T F E # 2 5 ならびに # 7 A c e スレッド上部添加ポートおよび側部添加ポートをそれぞれ有していた。上部ポートプラグを通じる孔を通し、上部ポートを 1 / 4 " のステンレス鋼ユニオンクロス (P a r k e r (登録商標)) へ接続した。交差固定を通じて熱電対を装着し、これはまた、反応器を 3 方向ステンレス鋼入口弁へ、および 1 / 4 " ステンレス鋼配管を圧力ゲージおよびリリーフ (1 0 0 p s i g) へ接続した。この反応器を磁気的に攪拌し、8 0 p s i g の窒素で漏逸検査をした後稼働させた。ポリカーボネート安全遮蔽を、加圧時に反応器の前に配置した。P e r k a d o x (登録商標) 1 6 (1 5 0 m g) および V e r t r e l (登録商標) H F E - 4 3 1 0 (1 8 m L) を、側部ポートを通じて添加した。反応器を、液体窒素を用いて - 4 0 未満に冷却した。S E F V E (1 0 . 5 g) および P D D (7 . 5) g を、注射器によって側部ポートを通じて添加した。攪拌した反応器を脱気し、その間、煮沸を示す発泡 (脱気) が観察されるまで短期間排気することによって冷却した。反応器をアルゴンで埋め戻した。脱気をさらに 2 回反復し、反応器は最後の脱気後に真空下のままだった。反応器を油浴加熱で加温するにつれて、エチレンを徐々に添加した。反応器を 4 3 ~ 4 5 で 5 時間攪拌した際、5 0 p s i g エチレンの一定圧を維持した。反応器を減圧して、内容物を窒素でバージした後、タール処理した 2 5 0 m L の広口ジャー中へ移した。ジャーを緩くキャップし、真空オーブン乾燥 (6 5) によって過剰量のモノマーおよび溶媒を一定重量まで注意深く除去した (収量 = 7 . 8 g) 。ポリマーは無色透明だった。固有粘度を 2 5 の N o v e c (登録商標) H F E - 7 2 0 0 における U b b e l o h d e 粘度計によって測定し、0 . 2 8 d L / g であった。反射 F T I R 分光法は、1 4 6 6 c m ⁻¹ および 2 8 5 0 ~ 2 9 6 0 c m ⁻¹ で吸光度を示し、これは、それぞれポリマー中の S O ₂ F 基および C H 基を示した。分析値 : 実測値 : C , 2 5 . 6 7 、 H , 0 . 7 9 、 S , 4 . 4 7 。元素分析から、当該ポリマー組成は、2 8 % P D D 、4 2 % エチレンおよび 3 0 % S E F V E と概算された。

【 0 0 3 9 】

ポリマーの加水分解。4 . 0 4 g のポリマーを、7 5 m L のメタノールおよび 8 m L の N o v e c (登録商標) H F E - 7 2 0 0 の混合物中に溶解した 2 . 5 g の K O H で加水分解した。ポリマーは、6 0 まで 3 時間加熱して加水分解されると溶解した。結果として生じた溶液は透明で、ごくわずかに黄色であった。溶液を大皿中へ注ぎ、溶媒を緩徐に蒸発させた。ポリマーを当該皿から取り出し、漏斗上で水を用いて洗浄し、3 回連続部分の 1 M 硝酸で酸交換し、水で洗浄して過剰量の酸を除去した。白色のポリマーを真空オーブンで乾燥させ (5 0) 、反射 F T I R は、1 4 6 6 c m ⁻¹ で S O ₂ F 吸光度が消失することを示した。1 . 5 g の加水分解および酸交換したポリマーをイソプロパノール中であるそ 5 % に溶解して、1 . 5 g の A m b e r l y s t (登録商標) 1 5 イオン交換樹脂とともに 1 . 5 時間緩徐に回転粉碎して、完全な酸交換を確実にした。溶液を注射器濾過し (1 μ m のガラスファイバー) 、濾過した溶液の固体含有量を、ホットプレート乾燥 (1 1 0) によって重量分析で測定した。過剰量のイソプロパノールを用いて溶液の一定分量を希釈し (約 3 倍) 、フェノールフタレイン終了点まで 0 . 0 2 0 0 M の水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。等価の重量は、ポリマー遊離酸について 1 1 5 7 g / モルであった。

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 16/31140
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)		
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:	
3.	<input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 5-6 and 11-15 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:		
1.	<input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.	
2.	<input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.	
3.	<input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4.	<input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
Remark on Protest <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees. 		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 16/31140
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07C 7/144; B01D 69/14; B01D 71/32 (2016.01) CPC - B01D67/0093; B01D71/32; B01D69/142; B01D71/76; C07C7/144; B01D71/36 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8): C07C 7/144; B01D 69/14; B01D 71/32 (2016.01) CPC: B01D67/0093; B01D71/32; B01D69/142; B01D71/76; C07C7/144; B01D71/36</small>		
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 95/50; 585/818; 585/843-844 (Keyword limited, terms below)</small>		
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase, Google Patents, Google Scholar (NPL); Keywords: fluoropolymer/fluorinated polymer/copolymer/ionomer, SEFVE/PPSF, perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole), silver, exchange, alkane/alkene gas separation</small>		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015/0025293 A1 (Feiring et al.) 22 January 2015 (22.01.2015) para [0001], [0014], [0015], [0039]-[0047], [0063], [0069], [0071], [0072]	1-4, 7-10
Y	US 2015/0119577 A1 (Campos et al.) 30 April 2015 (30.04.2015) para [0010], [0017]-[0018]	1-4, 7-10
A	US 2012/0097612 A1 (Nemser et al.) 26 April 2012 (26.04.2012) entire document	1-4, 7-10
A	US 2003/0104150 A1 (Bonnet et al.) 05 June 2003 (05.06.2003) entire document	1-4, 7-10
A	US 2001/0025819 A1 (Bowser) 04 October 2001 (04.10.2001) entire document	1-4, 7-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 27 June 2016 (27.06.2016)	Date of mailing of the international search report 08 AUG 2016	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer: Lee W. Young <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 210/02 (2006.01)	C 0 8 F 210/02	
C 0 8 F 228/00 (2006.01)	C 0 8 F 228/00	
C 0 8 F 216/06 (2006.01)	C 0 8 F 216/06	
B 0 1 D 53/22 (2006.01)	B 0 1 D 53/22	
B 0 1 D 71/26 (2006.01)	B 0 1 D 71/26	
B 0 1 D 71/32 (2006.01)	B 0 1 D 71/32	
C 0 8 F 8/12 (2006.01)	C 0 8 F 8/12	

(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,R0,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,D0,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

(72)発明者 シャングアン , ニング

アメリカ合衆国 , ニュージャージー州 0 8 0 0 3 , チェリー ヒル , 1 6 1 2 メイフラワー
レーン

(72)発明者 ロウゼンバーグ , ロバート , ダニエル

アメリカ合衆国 , デラウェア州 1 9 8 1 0 , ウィルミントン , 2 1 0 3 アンソン ロード

(72)発明者 フェイリング , アンドリュー , エドワード

アメリカ合衆国 , デラウェア州 1 9 8 0 6 , ウィルミントン , 1 2 0 3 シャルクロス アベニ
ュー

F ターム(参考) 4D006 GA01 GA41 HA41 KE02Q KE06Q MA03 MB01 MC22X MC28X MC74X
NA46 PA01 PB13 PB18 PB68 PC80
4H006 AA02 AD19
4J100 AC23R AC24S AC25S AC26S AC31S AE38P AE38Q AE38R AE39P AR31Q
BA02R BA56H BA57P BA57R BB11Q BC58Q CA05 CA31 EA03 EA05
FA03 FA18 FA28 GB01 GC22 GC35 HA08 HC42 HE08 HE13
JA15