202428345

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202428345 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：112135661 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 09 月 19 日

(51)Int. Cl.： *B01D71/70 (2006.01)* *B01D61/36 (2006.01)*

(30)優先權：2022/09/26 日本 2022-153130

2023/03/08 日本 2023-035969

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

(72)發明人：矢野威 YANO, HIKARU (JP) ；仲野武史 NAKANO, TAKESHI (JP) ；小川知哉 OGAWA, TOMOYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：5 共 43 頁

(54)名稱

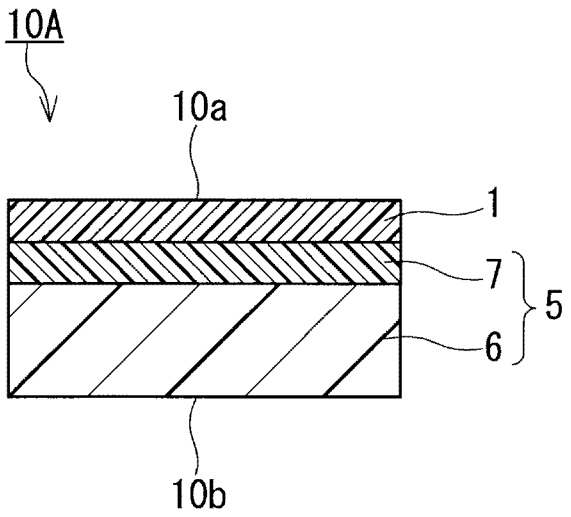
滲透氣化膜

(57)摘要

本發明提供一種適於長期進行自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之操作之滲透氣化膜。本發明之滲透氣化膜 10A 具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層 1。相對於實施下述試驗前之分離功能層 1 之楊氏模數 A1(MPa)的自實施該試驗後之分離功能層 1 之楊氏模數 A2(MPa)減去楊氏模數 A1 所得之值之比率 R 為-30%以上。

試驗：使分離功能層 1 於包含正丁醇及水之混合液體 L 中浸漬 3 週。自混合液體 L 中取出分離功能層 1，對分離功能層 1 進行乾燥。此處，混合液體 L 中之正丁醇之含有率為 1.0 wt%，混合液體 L 之溫度為 80℃。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:分離功能層

5:多孔性支持體

6:本體部

7:微多孔層

10A:滲透氣化膜

10a:滲透氣化膜之分離功能層側之主面

10b:滲透氣化膜之多孔性支持體側之主面

202428945

【發明摘要】

【中文發明名稱】

滲透氣化膜

【中文】

本發明提供一種適於長期進行自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之操作之滲透氣化膜。本發明之滲透氣化膜10A具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層1。相對於實施下述試驗前之分離功能層1之楊氏模數A1(MPa)的自實施該試驗後之分離功能層1之楊氏模數A2(MPa)減去楊氏模數A1所得之值之比率R為-30%以上。

試驗：使分離功能層1於包含正丁醇及水之混合液體L中浸漬3週。自混合液體L中取出分離功能層1，對分離功能層1進行乾燥。此處，混合液體L中之正丁醇之含有率為1.0 wt%，混合液體L之溫度為80℃。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1: 分離功能層

5: 多孔性支持體

6: 本體部

7: 微多孔層

10A: 滲透氣化膜

10a: 滲透氣化膜之分離功能層側之主面

10b: 滲透氣化膜之多孔性支持體側之主面

【發明說明書】

【中文發明名稱】

滲透氣化膜

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種滲透氣化膜。

【先前技術】

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

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

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻1]日本專利第4899122號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 根據本發明者等人之研究，包含聚矽氧樹脂之先前之滲透

氣化膜因長期進行自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之操作而容易劣化。推定滲透氣化膜之劣化起因於聚矽氧樹脂之水解。若滲透氣化膜發生劣化，則亦存在於滲透氣化膜產生龜裂，滲透氣化膜之分離性能大幅度降低之傾向。龜裂於向滲透氣化膜中添加填料之情形時尤為顯著地產生。

【0006】 因此，本發明之目的在於提供一種適於長期進行自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之操作之滲透氣化膜。

[解決問題之技術手段]

【0007】 本發明者等人進行銳意研究，結果新發現，可利用滲透氣化膜所具備之分離功能層之楊氏模數作為劣化之指標，從而完成本發明。

【0008】 本發明提供一種滲透氣化膜，其係具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層者，且

相對於實施下述試驗前之上述分離功能層之楊氏模數A1(MPa)的自實施該試驗後之上述分離功能層之楊氏模數A2(MPa)減去上述楊氏模數A1所得之值之比率R為-30%以上。

試驗：使上述分離功能層於包含正丁醇及水之混合液體中浸漬3週。自上述混合液體中取出上述分離功能層，對上述分離功能層進行乾燥。此處，上述混合液體中之正丁醇之含有率為1.0 wt%，上述混合液體之溫度為80℃。

【0009】 進而，本發明提供一種滲透氣化膜，其係具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層者，且

上述分離功能層中之錫之含有率為1100 wtppm以下。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明，可提供一種適於長期進行自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之操作之滲透氣化膜。

【圖式簡單說明】

【0011】 圖1係模式性地表示本發明之一實施方式之滲透氣化膜之剖視圖。

圖2係模式性地表示滲透氣化膜之變化例之剖視圖。

圖3係具備滲透氣化膜之膜分離裝置之概略剖視圖。

圖4係模式性地表示膜分離裝置之變化例之立體圖。

圖5係表示膜分離系統之一例之概略構成圖。

【實施方式】

【0012】 本發明之第1態樣之滲透氣化膜係具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層者，且

相對於實施下述試驗前之上述分離功能層之楊氏模數A1(MPa)的自實施該試驗後之上述分離功能層之楊氏模數A2(MPa)減去上述楊氏模數A1所得之值之比率R為-30%以上。

試驗：使上述分離功能層於包含正丁醇及水之混合液體中浸漬3週。自上述混合液體中取出上述分離功能層，對上述分離功能層進行乾燥。此處，上述混合液體中之正丁醇之含有率為1.0 wt%，上述混合液體之溫度為80℃。

【0013】 本發明之第2態樣中，例如第1態樣之滲透氣化膜中，上述比率R為30%以下。

【0014】 本發明之第3態樣中，例如第1或第2態樣之滲透氣化膜中，上述楊氏模數A1為0.1 MPa以上。

【0015】 本發明之第4態樣中，例如第1～第3態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述分離功能層中之錫之含有率為1100 wtppm以下。

【0016】 本發明之第5態樣之滲透氣化膜係具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層者，且

上述分離功能層中之錫之含有率為1100 wtppm以下。

【0017】 本發明之第6態樣中，例如第1～第5態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述聚矽氧樹脂係由加成型聚矽氧樹脂組合物形成。

【0018】 本發明之第7態樣中，例如第6態樣之滲透氣化膜中，上述加成型聚矽氧樹脂組合物包含具有烯基之聚有機矽氧烷P1、及具有氫矽烷基之聚有機矽氧烷P2。

【0019】 本發明之第8態樣中，例如第6或第7態樣之滲透氣化膜中，上述加成型聚矽氧樹脂組合物包含具有鉑之硬化觸媒。

【0020】 本發明之第9態樣中，例如第1～第8態樣之任一態樣之滲透氣化膜中，上述分離功能層進而包含填料。

【0021】 本發明之第10態樣中，例如第9態樣之滲透氣化膜中，上述填料包含選自由沸石及矽石所組成之群中之至少1種。

【0022】 本發明之第11態樣中，例如第9或第10態樣之滲透氣化膜中，上述填料具有經包含烴基之修飾基修飾過之表面。

【0023】 本發明之第12態樣中，例如第11態樣之滲透氣化膜中，上述修飾基包含選自由有機矽烷基、及聚有機矽氧烷基所組成之群中之至少1種。

【0024】 本發明之第13態樣中，例如第1～第12態樣之任一態樣之滲透氣化膜係用於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離上述有機化合

物。

【0025】 本發明之第14態樣中，例如第13態樣之滲透氣化膜中，上述有機化合物為微生物所生成之醱酵物。

【0026】 以下，對本發明之詳細情況進行說明，但以下之說明並不旨在將本發明限制於特定之實施方式。

【0027】 ＜滲透氣化膜之實施方式＞

如圖1所示，本實施方式之滲透氣化膜10A具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層1。典型而言，滲透氣化膜10A係使有機化合物C優先地自包含揮發性有機化合物C之水溶液S透過之膜(分離膜)。滲透氣化膜10A亦可進而具備支持分離功能層1之多孔性支持體5。分離功能層1例如具有與多孔性支持體5直接相接之表面、及露出於滲透氣化膜10之外部之表面。滲透氣化膜10例如僅由分離功能層1及多孔性支持體5構成。

【0028】 (分離功能層)

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

【0029】 本實施方式中，相對於實施下述試驗1前之分離功能層1之楊氏模數A1(MPa)的自實施該試驗1後之分離功能層1之楊氏模數A2(MPa)減去楊氏模數A1所得之值之比率R為-30%以上。

試驗1：使分離功能層1於包含正丁醇及水之混合液體L中浸漬3週。自混合液體L中取出分離功能層1，對分離功能層1進行乾燥。此處，混合液體L中之正丁醇之含有率為1.0 wt%，混合液體L之溫度為80℃。

【0030】 詳細而言，比率R可藉由下述式(1)算出。

比率R(%)＝100×(A2－A1)/A1　　(1)

【0031】 根據本發明者等人之研究，比率R為-30%以上之分離功能層1即便於長期與包含揮發性有機化合物C之水溶液S接觸之情形時，亦存在劣化得到抑制之傾向。該傾向例如起因於分離功能層1中所含之聚矽氧樹脂之水解得到抑制等。本實施方式之滲透氣化膜10A由於分離功能層1之劣化得到抑制，故而可謂適於長期進行自水溶液S分離有機化合物C之操作。

【0032】 就進一步抑制分離功能層1之劣化之觀點而言，比率R較佳為-25%以上，亦可為-20%以上、-15%以上、-10%以上、進而-5%以上。再者，於進行上述之試驗1期間，分離功能層1中進行聚矽氧樹脂之硬化反應之情形時，存在比率R超過0%之情況。就對滲透氣化膜10A抑制使用時之分離特性之變化，穩定品質之觀點而言，比率R之上限例如為50%以下，較佳為40%以下、30%以下、20%以下、進而10%以下。尤其於比率R為30%以下之情形時，存在於滲透氣化膜10A之長期使用時可充分地抑制分離功能層1之由硬化收縮引起之剝離之傾向。

【0033】 楊氏模數A1可藉由如下之方法測定。首先，自滲透氣化膜10A去除多孔性支持體5，製作分離功能層1之自支撐膜(單層膜)。其中，製作分離功能層1之自支撐膜之方法不限定於上述之方法。例如，亦可於剝離襯墊上製作組成及厚度與滲透氣化膜10A所具備之分離功能層1相同之層，並去除該剝離襯墊，藉此製作分離功能層1之自支撐膜。分離功能層1之自支撐膜視需要進行乾燥處理，設為乾燥狀態。再者，「乾燥狀態」意指分離功能層1中之水等液體之含有率為0.5 wt%以下。

【0034】 繼而，將分離功能層1之自支撐膜切成10 mm×60 mm之短

條狀，製作試片。將試片設置於市售之拉伸試驗機，於以下之測定條件下進行拉伸試驗。

・測定條件

溫度：25℃

拉伸方向：試片之長度方向

初期之夾頭間距離：20 mm

拉伸速度：300 mm/min

【0035】 繼而，基於拉伸試驗之結果，製作應力-應變曲線(S-S曲線)。可於S-S曲線之原點之位置畫出切線，根據該切線之梯度算出楊氏模數A1。

【0036】 楊氏模數A1並無特別限定，例如為0.1 MPa以上，亦可為0.3 MPa以上、0.5 MPa以上、1.0 MPa以上、3.0 MPa以上、5.0 MPa以上、8.0 MPa以上、進而10.0 MPa以上。楊氏模數A1之上限值並無特別限定，例如為50 MPa。

【0037】 楊氏模數A2可藉由如下之方法測定。首先，藉由上述之方法製作分離功能層1之自支撐膜。對分離功能層1之自支撐膜進行上述之試驗1。詳細而言，使分離功能層1於80℃之混合液體L中浸漬3週。自混合液體L中取出分離功能層1，對分離功能層1進行乾燥。分離功能層1之乾燥條件並無特別限定，例如乾燥溫度為20℃～60℃，乾燥時間為18小時～1日。藉此，獲得乾燥狀態之分離功能層1。

【0038】 繼而，將分離功能層1之自支撐膜切成10 mm×60 mm之短條狀，製作試片。將試片設置於市售之拉伸試驗機進行拉伸試驗，基於所得之結果，可算出楊氏模數A2。再者，拉伸試驗之條件、或楊氏模數A2

之算出方法與關於楊氏模數A1而上述者相同。

【0039】 楊氏模數A2並無特別限定，例如為0.1 MPa以上，亦可為0.3 MPa以上、0.5 MPa以上、1.0 MPa以上、3.0 MPa以上、5.0 MPa以上、8.0 MPa以上、進而10.0 MPa以上。楊氏模數A2之上限值並無特別限定，例如為50 MPa。

【0040】 如上所述，分離功能層1包含聚矽氧樹脂。聚矽氧樹脂例如由聚矽氧樹脂組合物形成。聚矽氧樹脂亦可由縮合型聚矽氧樹脂組合物或UV硬化型聚矽氧樹脂組合物形成，但較佳為由加成型聚矽氧樹脂組合物形成。本實施方式中，分離功能層1較佳為由加成型聚矽氧樹脂組合物形成。加成型聚矽氧樹脂組合物可幾乎不使用可促進聚矽氧樹脂之水解之金屬種(尤其是錫)而硬化。因此，包含由加成型聚矽氧樹脂組合物形成之聚矽氧樹脂之分離功能層1幾乎不含可促進聚矽氧樹脂之水解之金屬種，適於將上述之比率R調整為較小之值。

【0041】 [加成型聚矽氧樹脂組合物]

加成型聚矽氧樹脂組合物係藉由加成反應而硬化之類型之聚矽氧樹脂組合物。加成型聚矽氧樹脂組合物例如包含具有烯基之聚有機矽氧烷P1、及具有氫矽烷基(SiH)之聚有機矽氧烷P2。加成型聚矽氧樹脂組合物較佳為進而包含硬化觸媒(矽氫化觸媒)。加成型聚矽氧樹脂組合物亦可為向市售之聚矽氧樹脂組合物中添加硬化觸媒而成者。其中，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可不含硬化觸媒。

【0042】 加成型聚矽氧樹脂組合物例如可藉由加熱處理進行聚有機矽氧烷P1之烯基與聚有機矽氧烷P2之氫矽烷基之反應(矽氫化反應)而形成聚矽氧樹脂。該矽氫化反應中，聚有機矽氧烷P2係作為交聯劑而發揮功

能。

【0043】 作為聚有機矽氧烷P1之烯基，可例舉乙烯基、己烯基等。聚有機矽氧烷P1中之烯基之個數例如為2以上。烯基例如位於聚有機矽氧烷P1之末端。

【0044】 聚有機矽氧烷P1例如為向以下之聚有機矽氧烷中導入烯基而成者：聚二甲基矽氧烷、聚二乙基矽氧烷、聚甲基乙基矽氧烷等聚烷基烷基矽氧烷；聚烷基芳基矽氧烷；聚(二甲基矽氧烷-二乙基矽氧烷)等。

【0045】 聚有機矽氧烷P1之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。存在聚有機矽氧烷P1之重量平均分子量越大，則滲透氣化膜10A之分離特性越提高之傾向。聚有機矽氧烷P1之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0046】 聚有機矽氧烷P2中之氫矽烷基之個數例如為2以上。氫矽烷基可位於聚有機矽氧烷P2之末端，亦可包含於聚有機矽氧烷P2之主鏈中。

【0047】 作為聚有機矽氧烷P2，例如可例舉：聚甲基氫矽氧烷、聚(二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷)、氫矽烷基末端聚二甲基矽氧烷等。

【0048】 聚有機矽氧烷P2之重量平均分子量例如為100以上，亦可為1萬以上。聚有機矽氧烷P2之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0049】 聚有機矽氧烷P2相對於聚有機矽氧烷P1之重量比率P2/P1例如為500 wt%以下，亦可為100 wt%以下、50 wt%以下、20 wt%以下、10 wt%以下、進而5 wt%以下。重量比率P2/P1之下限例如為0.01 wt%以

上。

【0050】 作為硬化觸媒，例如可例舉鉑系觸媒。換言之，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可包含具有鉑之硬化觸媒。鉑系觸媒之具體例為氯化鉑酸、鉑之烯烴錯合物、氯化鉑酸之烯烴錯合物等。如上所述，加成型聚矽氧樹脂組合物亦可不包含硬化觸媒。

【0051】 加成型聚矽氧樹脂組合物亦可包含照射紫外線(UV)等活性能量線時產生催化加成反應之觸媒活性種之化合物。根據包含該化合物之加成型聚矽氧樹脂組合物，例如可藉由UV之照射進行加成反應。

【0052】 加成型聚矽氧樹脂組合物亦可除了上述之成分以外進而包含有機溶劑。作為有機溶劑，可例舉：環己烷、正己烷、正庚烷等烴系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、丁醇等醇系溶劑等。有機溶劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上。加成型聚矽氧樹脂組合物亦可為實質上不包含有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0053】 [縮合型聚矽氧樹脂組合物]

縮合型聚矽氧樹脂組合物係藉由縮合反應而硬化之類型之聚矽氧樹脂組合物。縮合型聚矽氧樹脂組合物例如包含具有矽烷醇(SiOH)基之聚有機矽氧烷P3、及具有烷氧基、烯氧基、醯氧基、胺基、酮肟基、醯胺基等官能基之矽烷化合物P4。縮合型聚矽氧樹脂組合物亦可進而包含硬化觸媒。其中，用於縮合型聚矽氧樹脂組合物之硬化觸媒通常包含可促進聚矽氧樹脂之水解之金屬種(尤其是錫)。因此，本實施方式中，縮合型聚矽氧樹脂組合物較佳為不含硬化觸媒。

【0054】 縮合型聚矽氧樹脂組合物例如可藉由加熱處理進行聚有機

矽氧烷P3之矽烷醇基與矽烷化合物P4之上述官能基之反應(縮合反應)而形成聚矽氧樹脂。該縮合反應中，矽烷化合物P4係作為交聯劑而發揮功能。

【0055】 聚有機矽氧烷P3中之矽烷醇基之個數例如為2以上。矽烷醇基例如位於聚有機矽氧烷P3之末端。聚有機矽氧烷P3亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0056】 聚有機矽氧烷P3例如為向上述關於聚有機矽氧烷P1所說明之聚有機矽氧烷中導入矽烷醇基而成者。

【0057】 聚有機矽氧烷P3之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。聚有機矽氧烷P3之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0058】 如上所述，矽烷化合物P4具有烷氧基、烯氧基、醯氧基、胺基、酮肟基、醯胺基等官能基。作為烷氧基，可例舉甲氧基、乙氧基等。作為烯氧基，可例舉異丙烯氧基等。作為醯氧基，可例舉乙醯氧基等。作為胺基，可例舉二甲基胺基、二乙基胺基、乙基甲基胺基等。作為酮肟基，可例舉丙酮肟基、甲基乙基酮肟基等。作為醯胺基，可例舉乙醯胺基、N-甲基乙醯胺基、N-乙基乙醯胺基等。矽烷化合物P4中之官能基之個數例如為2以上。詳細而言，矽烷化合物P4較佳為包含烷氧基矽烷基作為烷氧基。

【0059】 矽烷化合物P4可為分子量1000程度以下之低分子化合物，亦可為具有聚矽氧烷骨架之高分子化合物。

【0060】 縮合型聚矽氧樹脂組合物亦可除了上述之成分以外進而包含有機溶劑。作為有機溶劑，可例舉關於加成型聚矽氧樹脂組合物而上述者。縮合型聚矽氧樹脂組合物亦可為不包含有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0061】 [UV硬化型聚矽氧樹脂組合物]

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

【0062】 根據藉由自由基聚合進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物，例如藉由UV照射，聚有機矽氧烷P5之烯基或丙烯醯基等中所含之雙鍵彼此進行自由基聚合反應，藉此可形成聚矽氧樹脂。

【0063】 作為聚有機矽氧烷P5之烯基，可例舉乙烯基、己烯基等。聚有機矽氧烷P5中之烯基之個數例如為2以上。烯基例如位於聚有機矽氧烷P5之末端。聚有機矽氧烷P5亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0064】 聚有機矽氧烷P5例如為向關於聚有機矽氧烷P1上述之聚有機矽氧烷中導入烯基或丙烯醯基等具有雙鍵之取代基而成者。

【0065】 聚有機矽氧烷P5之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。聚有機矽

氧烷P5之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0066】 根據藉由自由基加成進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物，例如藉由UV照射，使化合物P6中所含之能夠進行自由基加成之官能基與聚有機矽氧烷P5之烯基或丙烯醯基等中所含之雙鍵進行自由基加成。藉此，可進行自由基加成反應，而形成聚矽氧樹脂。

【0067】 化合物P6中，能夠進行自由基加成之官能基例如為硫醇基、烷基硫醇基等。作為烷基硫醇基，可例舉巰基甲基、巰基乙基等。化合物P6中之能夠進行自由基加成之官能基之個數例如為2以上。

【0068】 化合物P6亦可為包含能夠進行自由基加成之官能基之聚有機矽氧烷。上述之官能基例如位於聚有機矽氧烷之末端。聚有機矽氧烷亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0069】 化合物P6例如為關於聚有機矽氧烷P1於上述之聚有機矽氧烷中導入硫醇基等能夠進行自由基加成之官能基而成者。

【0070】 化合物P6之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。化合物P6之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0071】 根據藉由離子聚合進行硬化反應之UV硬化型聚矽氧樹脂組合物，例如藉由UV照射，產生催化離子聚合之觸媒活性種，使聚有機矽氧烷P7中所含之能夠進行離子聚合之官能基彼此進行離子聚合反應。藉此，可形成聚矽氧樹脂。

【0072】 聚有機矽氧烷P7中，能夠進行離子聚合之官能基例如為環氧基。作為包含環氧基之取代基，可例舉：環氧基本身、縮水甘油基、縮水甘油氧基丙基等。聚有機矽氧烷P7中之能夠進行離子聚合之官能基之個

數例如為2以上。能夠進行離子聚合之官能基例如位於聚有機矽氧烷P7之末端。聚有機矽氧烷P7亦可導入甲基或乙基等烷基、苯基等作為側鏈之取代基。

【0073】 聚有機矽氧烷P7例如為向上述關於聚有機矽氧烷P1所說明之聚有機矽氧烷中導入環氧基等能夠進行離子聚合之官能基而成者。

【0074】 聚有機矽氧烷P7之重量平均分子量例如為1000以上，亦可為1萬以上、10萬以上、20萬以上、30萬以上、進而40萬以上。聚有機矽氧烷P7之重量平均分子量之上限值並無特別限定，例如為100萬。

【0075】 UV硬化型聚矽氧樹脂組合物亦可除了上述之成分以外進而包含有機溶劑。作為有機溶劑，可例舉：環己烷、正己烷、正庚烷等烴系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；甲醇、乙醇、丁醇等醇系溶劑等。有機溶劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上。UV硬化型聚矽氧樹脂組合物亦可為實質上不包含有機溶劑等溶劑之無溶劑型。

【0076】 分離功能層1可包含聚矽氧樹脂作為主成分，亦可實質上僅由聚矽氧樹脂構成。「主成分」意指以重量比計於分離功能層1中含有最多之成分。

【0077】 分離功能層1較佳為可促進聚矽氧樹脂之水解之金屬種之含有率較低。尤其於分離功能層1中之錫之含有率為1100 wtppm以下之情形時，即便分離功能層1與水接觸，亦幾乎不進行聚矽氧樹脂之水解，容易將上述之比率R調整為較高之值。

【0078】 根據本發明之另一態樣，提供一種滲透氣化膜10A，其係具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層1者，且

分離功能層1中之錫之含有率為1100 wtppm以下。

【0079】 分離功能層1中之錫之含有率較佳為1000 wtppm以下，亦可為800 wtppm以下、500 wtppm以下、300 wtppm以下、100 wtppm以下、80 wtppm以下、50 wtppm以下、30 wtppm以下、10 wtppm以下、5 wtppm以下、進而1 wtppm以下。分離功能層1亦可實質上不含錫。錫等各金屬種之含有率例如可藉由原子吸光法測定。分離功能層1中之各金屬種之含有率亦可根據用以製作分離功能層1之材料中之各金屬種之含有率算出。

【0080】 分離功能層1之厚度例如為200 μm以下，亦可為100 μm以下、進而80 μm以下。分離功能層1之厚度可為1.0 μm以上，亦可為10 μm以上、進而30 μm以上。

【0081】 (多孔性支持體)

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

【0082】 本體部6例如為織布、不織布等纖維構造體，典型而言，為不織布。作為纖維構造體中所含之纖維，例如可例舉：木材紙漿、棉、麻(例如馬尼拉麻)等天然纖維；聚酯纖維、嫘縈、維尼綸、乙酸酯纖維、聚乙烯醇(PVA)纖維、聚醯胺纖維、聚烯烴纖維、聚胺基甲酸酯纖維等化學纖維(合成纖維)。本體部6例如為由聚酯纖維構成之不織布。本體部6例如具有1 μm～50 μm之平均孔徑。

【0083】 作為微多孔層7之材料，例如可例舉：聚偏二氟乙烯、聚

四氟乙烯等氟樹脂；聚碸、聚醚碸等聚芳基醚碸；聚醯亞胺等。微多孔層7例如具有0.01 μm～0.4 μm之平均孔徑。

【0084】 多孔性支持體5之厚度並無特別限定，例如為10 μm以上，亦可為50 μm以上、進而100 μm以上。多孔性支持體5之厚度例如為300 μm以下，亦可為200 μm以下。

【0085】 (滲透氣化膜之製作方法)

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

【0086】 於藉由加熱使塗佈膜硬化之情形時，塗佈膜之加熱條件並無特別限定。例如，塗佈膜之加熱溫度可為80℃以上，亦可為90℃以上、100℃以上、進而120℃以上。塗佈膜之加熱溫度越高，則聚矽氧樹脂組合物中之成分之硬化反應越充分地進行。於該情形時，存在進行上述之試驗1時，可抑制比率R大幅度超過0%之傾向。塗佈膜之加熱溫度之上限值並無特別限定，例如為200℃。塗佈膜之加熱時間可根據所使用之聚矽氧樹脂組合物之組成適當調整。

【0087】 (滲透氣化膜之用途)

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

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

【0088】 有機化合物C之碳數並無特別限定，例如為10以下，亦可為8以下、6以下、進而4以下。有機化合物C之碳數之下限值可為1，亦可為2。有機化合物C例如具有羥基、羰基、醚基、酯基等包含氧原子之官能基。有機化合物C中，包含氧原子之官能基之個數典型而言為1。

【0089】 作為有機化合物C，例如可例舉醇、酮、酯等，典型而言，為醇。醇可為僅由烷基及羥基構成之烷基醇，亦可為包含芳基及羥基之芳基醇。烷基醇可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。作為烷基醇，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、正戊醇等。作為芳基醇，例如可例舉苯酚等。

【0090】 酮可為僅由烷基及羰基構成之二烷基酮。作為二烷基酮，可例舉甲基乙基酮(MEK)、丙酮等。

【0091】 酯可為僅由烷基及酯基構成之脂肪酸烷基酯。作為脂肪酸烷基酯，可例舉乙酸乙酯等。

【0092】 再者，有機化合物C不限定於上述者。有機化合物C亦可為苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴。

【0093】 水溶液S可包含1種有機化合物C，亦可包含2種以上之有機化合物C。水溶液S中之有機化合物C之含有率例如為0.5 wt%以上，亦可為1 wt%以上、2 wt%以上、進而5 wt%以上。有機化合物C之含有率之上

限值並無特別限定，例如為50 wt%。

【0094】 有機化合物C可為藉由微生物使碳源醱酵而生成之醱酵物，亦可為微生物所生成之醇(生物醇)。即，水溶液S亦可為包含作為醱酵物之有機化合物C之醱酵液。其中，水溶液S不限定於醱酵液，亦可為自化學工廠等排出之廢液或廢水。

【0095】 水溶液S亦可除了水及有機化合物C以外，進而包含生成醱酵物之微生物、碳源、氮源、無機離子等其他成分。生成醱酵物之微生物典型而言為菌。作為碳源，可例舉澱粉等多糖類、或葡萄糖等單糖類。

【0096】 (滲透氣化膜之特性)

滲透氣化膜10A中，有機化合物C相對於水之分離係數並無特別限定。作為一例，滲透氣化膜10A之正丁醇(BuOH)相對於水之分離係數$\alpha 1_{BuOH}$例如為10以上，亦可為15以上、20以上、25以上、30以上、進而40以上。分離係數$\alpha 1_{BuOH}$之上限值例如為100。

【0097】 分離係數$\alpha 1_{BuOH}$可藉由如下之方法測定。於使包含BuOH及水之混合液體與滲透氣化膜10A之一面(例如滲透氣化膜10A之分離功能層側之主面10a)接觸之狀態下，將鄰接於滲透氣化膜10A之另一面(例如滲透氣化膜10A之多孔性支持體側之主面10b)之空間減壓至15 hPa。藉此，可獲得透過滲透氣化膜10A之透過流體。測定透過流體中之水之重量比率及BuOH之重量比率。上述之操作中，混合液體中之BuOH之含有率為1.0 wt%。與滲透氣化膜10A接觸之混合液體之溫度為30℃。鄰接於滲透氣化膜10A之另一面之空間被減壓至15 hPa。分離係數$\alpha 1_{BuOH}$可根據以下之式算出。其中，下述式中，X_A及X_B分別為混合液體中之BuOH之重量比率及水之重量比率。Y_A及Y_B分別為透過滲透氣化膜10A之透過流體中之

BuOH之重量比率及水之重量比率。

分離係數$\alpha 1_{BuOH}=(Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$

【0098】上述之分離係數$\alpha 1_{BuOH}$之測定條件中，透過滲透氣化膜10A之BuOH之流束並無特別限定，例如為0.01(g/min/m^2)～10.0(g/min/m^2)。

【0099】本實施方式中，分離功能層1即便於長期與包含揮發性有機化合物C之水溶液S接觸之情形時，亦存在劣化得到抑制之傾向。因此，滲透氣化膜10A即便於長期與水溶液S接觸之情形時，亦存在分離性能難以降低之傾向。作為一例，自分離係數$\alpha 2_{BuOH}$減去分離係數$\alpha 1_{BuOH}$所得之值相對於分離係數$\alpha 1_{BuOH}$之比率R1為-30%以上，其中分離係數$\alpha 1_{BuOH}$係實施下述試驗2前之滲透氣化膜10A之BuOH相對於水之分離係數，分離係數$\alpha 2_{BuOH}$係實施該試驗2後之滲透氣化膜10A之BuOH相對於水之分離係數。

試驗2：使滲透氣化膜10A於包含正丁醇及水之混合液體L中浸漬3週。自混合液體L中取出滲透氣化膜10A，對滲透氣化膜10A進行乾燥。此處，混合液體L中之正丁醇之含有率為1.0 wt%，混合液體L之溫度為80℃。

【0100】詳細而言，比率R1可藉由下述式(2)算出。

$$比率R1(\%)=100\times(\alpha 2_{BuOH}-\alpha 1_{BuOH})/\alpha 1_{BuOH} \quad (2)$$

【0101】比率R1較佳為-25%以上，亦可為-20%以上、-15%以上、-10%以上、進而-5%以上。比率R1之上限例如為50%以下，亦可為40%以下、30%以下、20%以下、進而10%以下。

【0102】再者，分離係數$\alpha 2_{BuOH}$除了使用實施試驗2後之滲透氣化

膜10A以外，可藉由與分離係數$\alpha 1_{BuOH}$相同之方法測定。分離係數$\alpha 2_{BuOH}$例如為10以上，亦可為15以上、20以上、25以上、30以上、進而40以上。分離係數$\alpha 2_{BuOH}$之上限值例如為100。

【0103】 進而，滲透氣化膜10A之異丙醇(IPA)相對於水之分離係數$\alpha 1_{IPA}$例如為5以上，亦可為10以上、進而15以上。分離係數$\alpha 1_{IPA}$之上限值例如為100。

【0104】 分離係數$\alpha 1_{IPA}$除了使用IPA之含有率為5 wt%之混合液體以外，可藉由與分離係數$\alpha 1_{BuOH}$相同之方法測定。

【0105】 進而，本實施方式中，自分離係數$\alpha 2_{IPA}$減去分離係數$\alpha 1_{IPA}$所得之值相對於分離係數$\alpha 1_{IPA}$之比率R2為-30%以上，其中分離係數$\alpha 1_{IPA}$係實施上述之試驗2前之滲透氣化膜10A之IPA相對於水之分離係數，分離係數$\alpha 2_{IPA}$係實施該試驗2後之滲透氣化膜10A之IPA相對於水之分離係數。

【0106】 詳細而言，比率R2可藉由下述式(3)算出。

$$比率R2(\%)=100\times(\alpha 2_{IPA}-\alpha 1_{IPA})/\alpha 1_{IPA} \quad (3)$$

【0107】 比率R2較佳為-25%以上，亦可為-20%以上、-15%以上、-10%以上、進而-5%以上。比率R2之上限例如為50%以下，亦可為40%以下、30%以下、20%以下、進而10%以下。

【0108】 再者，分離係數$\alpha 2_{IPA}$除了使用實施試驗2後之滲透氣化膜10A以外，可藉由與分離係數$\alpha 1_{IPA}$相同之方法測定。分離係數$\alpha 2_{IPA}$例如為5以上，亦可為10以上、進而15以上。分離係數$\alpha 2_{IPA}$之上限值例如為100。

【0109】 ＜滲透氣化膜之變化例＞

圖2係模式性地表示滲透氣化膜之變化例之剖視圖。如圖2所示，滲透氣化膜10B中，分離功能層1具有包含聚矽氧樹脂之基質2、及分散於基質2中之填料3。除了以上，滲透氣化膜10B之構造與滲透氣化膜10A之構造相同。因此，對上述之滲透氣化膜10A與變化例之滲透氣化膜10B中共通之要素標註相同之參照符號，有時省略其等之說明。即，關於各實施方式之說明只要於技術上不矛盾，則可相互應用。進而，只要技術上不矛盾，則各實施方式亦可相互組合。

【0110】 如上所述，滲透氣化膜10B中，分離功能層1進而包含填料3。填料3之全部或一部分被嵌埋於基質2內。於基質2內，可使全部之填料3相互隔開，亦可使其部分地凝聚。

【0111】 作為基質2中所含之聚矽氧樹脂，可例舉關於滲透氣化膜10A而上述者。

【0112】 填料3例如包含沸石、矽石、膨潤土等無機材料。填料3例如包含選自由沸石及矽石所組成之群中之至少1種，較佳為包含矽石。與包含沸石之填料3相比，包含矽石之填料3存在耐水解性優異之傾向。進而，根據包含矽石之填料3，存在基質2中所含之聚矽氧樹脂之自由體積增加之傾向。若聚矽氧樹脂之自由體積增加，則存在滲透氣化膜10B之分離特性、尤其是BuOH相對於水之分離係數α提高之傾向。

【0113】 矽石通常意指二氧化矽。填料3亦可為包含二氧化矽作為主成分之矽石填料。矽石填料例如不具有結晶結構。矽石填料例如可藉由使金屬矽與氧進行反應而製作。矽石填料亦可藉由溶膠凝膠法、沈澱法、水溶液濕式法等製作。填料3亦可實質上僅由二氧化矽構成。

【0114】 其中，填料3亦可包含沸石。作為填料3中所含之沸石，例

如可例舉：矽石相對於氧化鋁之比率較高之高矽沸石、或不含氧化鋁之矽沸石。作為包含高矽沸石之填料3，可使用東曹公司製造之HSZ(註冊商標)、Union Showa公司製造之HiSiv(註冊商標)、Union Showa公司製造之USKY及中村超硬公司製造之Zeoal(註冊商標)等。

【0115】 填料3、尤其是矽石填料不具有例如直徑2 nm以下之微孔。另一方面，填料3亦可具有直徑2 nm至50 nm之中孔、或直徑50 nm以上之大孔。

【0116】 填料3、尤其是矽石填料較佳為具有經包含烴基之修飾基修飾過之表面。換言之，填料3較佳為實施有利用修飾基進行之表面修飾。經表面修飾之填料3於聚矽氧樹脂中之分散性較高，適於抑制分離功能層1之製作時等之龜裂之產生。

【0117】 修飾基中所含之烴基之碳數並無特別限定，例如為1～25。烴基之碳數亦可為5以下。烴基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。作為烴基，例如可例舉甲基、乙基等烷基。

【0118】 修飾基亦可進而包含矽原子，亦可於該矽原子上鍵結烴基。修飾基亦可包含選自由有機矽烷基、及聚有機矽氧烷基所組成之群中之至少1種。作為有機矽烷基，例如可例舉：三甲基矽烷基等三有機矽烷基；二甲基矽烷基等二有機矽烷基等。作為聚有機矽氧烷基，可例舉二甲基聚矽氧烷基等。

【0119】 利用修飾基進行之表面修飾例如可藉由使存在於填料3之表面之羥基與公知之矽烷偶合劑進行反應而進行。

【0120】 作為經表面修飾之矽石填料之具體例，可例舉：Japan Aerosil公司製造之商品名「AEROSIL(註冊商標)RX系列」(RX50、

RX200、RX300等)、「AEROSIL(註冊商標)RY系列」(RY50、RY200、RY200S等)、「AEROSIL(註冊商標)NY系列」(NY50、NY50L等)、「AEROSIL(註冊商標)NAX系列」(NAX50等)、「AEROSIL(註冊商標)R系列」(R972、R974、R976等)等。

【0121】 就於聚矽氧樹脂中之分散性之觀點而言，填料3較佳為藉由修飾基充分地進行表面修飾。換言之，較佳為存在於填料3之表面之羥基之個數較少。填料3是否藉由修飾基充分地進行表面修飾例如可根據填料3之分散液之pH值、或填料3之漢森(Hansen)溶解度參數(HSP值)進行判斷。再者，漢森溶解度參數係將由希爾布萊德(Hildebrand)導入之溶解度參數分割成分散項δD、極性項δP、氫鍵項δH之3種成分而成者。漢森溶解度參數之詳細情況揭示於「Hansen Solubility Parameters; A Users Handbook (CRC Press, 2007)」等中。

【0122】 本實施方式中，藉由下述試驗3測定之填料3之分散液之pH值例如為4.0～9.0，亦可為6.0～8.0。分散液之pH值較佳為中性(pH值7.0附近)。於分散液之pH值為中性之情形時，可謂填料3藉由修飾基充分地進行表面修飾，存在於表面之羥基之個數較少。

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

【0123】 填料3之形狀例如為粒子狀。本說明書中，「粒子狀」包含球狀、橢圓體狀、鱗片狀及纖維狀。填料3亦可為粉末狀。填料3之平均粒徑並無特別限定，例如為50 μm以下，亦可為20 μm以下、10 μm以下、1 μm以下、500 nm以下、100 nm以下、50 nm以下、30 nm以下、進而20

nm以下。包含平均粒徑較小之填料3之分離功能層1存在容易使施加於分離功能層1之應力分散，與多孔性支持體5之密接性較高之傾向。分離功能層1與填料3之平均粒徑之下限值並無特別限定，例如為1 nm，亦可為5 nm。

【0124】 填料3之平均粒徑例如可藉由如下之方法特定。首先，利用穿透式電子顯微鏡觀察分離功能層1之剖面。於所得之電子顯微鏡像中，藉由圖像處理算出特定之填料3之面積。將具有與所算出之面積相同之面積之圓之直徑視為該特定之填料3之粒徑(粒子之直徑)。分別算出任意個數(至少50個)之填料3之粒徑，將算出值之平均值視為填料3之平均粒徑。

【0125】 分離功能層1中之填料3之含有率例如為1 wt%以上，亦可為5 wt%以上、10 wt%以上、20 wt%以上、30 wt%以上、進而40 wt%以上。分離功能層1中之填料3之含有率之上限並無特別限定，例如為70 wt%以下，亦可未達50 wt%。於填料3之含有率未達50 wt%之情形時，存在可於分離功能層1之製作時充分地抑制龜裂等缺陷之產生之傾向。分離功能層1中之基質2之含有率並無特別限定，例如為30 wt%～99 wt%，亦可為30 wt%～90 wt%。

【0126】 基質2之每單位重量之填料3之表面積D1並無特別限定，例如為5 m^2/g以上，亦可為10 m^2/g以上、20 m^2/g以上、30 m^2/g以上、40 m^2/g以上、進而50 m^2/g以上。表面積D1之上限並無特別限定，例如為100 m^2/g以下。表面積D1可基於填料3之藉由氮氣吸附獲得之BET比表面積D2(m^2/g)、分離功能層1中所含之基質2之重量W1(g)、及分離功能層1中所含之填料3之重量W2(g)，藉由下述式而算出。

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

【0127】 ＜膜分離裝置之實施方式＞

如圖3所示，本實施方式之膜分離裝置20具備滲透氣化膜10A及槽22。再者，膜分離裝置20亦可具備圖2中說明之滲透氣化膜10B代替滲透氣化膜10A。槽22具有第1室23及第2室24。第1室23係作為將供給流體(詳細而言，為上述之水溶液S)進行供給之供給空間而發揮功能。第2室24係作為將透過流體S1進行供給之透過空間而發揮功能。透過流體S1可藉由使水溶液S透過滲透氣化膜10A而獲得。

【0128】 滲透氣化膜10A配置於槽22之內部。於槽22之內部，滲透氣化膜10A將第1室23與第2室24隔開。滲透氣化膜10A自槽22之一對壁面之一者向另一者延伸。

【0129】 第1室23具有入口23a及出口23b。第2室24具有出口24a。入口23a係用以向供給空間(第1室23)供給水溶液S之開口。出口24a係用以自透過空間(第2室24)排出透過流體S1之開口。出口23b係用以自供給空間(第1室23)排出未透過滲透氣化膜10A之水溶液S(非透過流體S2)之開口。入口23a、出口23b及出口24a之各者例如形成於槽22之壁面。

【0130】 膜分離裝置20適於流通式(連續式)之膜分離方法。其中，膜分離裝置20亦可用於批次式之膜分離方法。

【0131】 (膜分離裝置之運轉方法)

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

【0132】 繼而，於使水溶液S與滲透氣化膜10A之一面接觸之狀態

下，對鄰接於滲透氣化膜10A之另一面(例如主面10b)之空間進行減壓。詳細而言，通過出口24a，對第2室24內進行減壓。第2室24內之減壓例如可藉由真空泵等減壓裝置進行。第2室24之壓力例如為50 kPa以下，亦可為20 kPa以下、10 kPa以下、5 kPa以下、3 kPa以下、進而2 kPa以下。再者，本說明書中，只要未特別言及，則「壓力」意指絕對壓力。

【0133】 藉由對第2室24內進行減壓，可於滲透氣化膜10A之另一面側獲得有機化合物C之含有率較高之透過流體S1。換言之，將透過流體S1供給至第2室24。於第2室24內，透過流體S1典型而言為氣體。透過流體S1通過出口24a向膜分離裝置20之外部排出。

【0134】 另一方面，水溶液S中之有機化合物C之含有率自第1室23之入口23a向出口23b緩緩降低。於第1室23中處理過之水溶液S(非透過流體S2)通過出口23b向膜分離裝置20之外部排出。非透過流體S2典型而言為液體。

【0135】 如上所述，滲透氣化膜10A可使水溶液S中所含之有機化合物C優先地透過。因此，與供給至膜分離裝置20之水溶液S相比，藉由膜分離裝置20之運轉所得之透過流體S1中之有機化合物C之含有率較高。

【0136】 ＜膜分離裝置之變化例＞

膜分離裝置20亦可為螺旋型之膜元件、中空纖維膜元件、積層複數個滲透氣化膜而成之碟管型之膜元件、板框型之膜元件等。圖4表示螺旋型之膜元件。圖4之膜分離裝置25具備中心管26及積層體27。積層體27包含滲透氣化膜10A(或滲透氣化膜10B)。

【0137】 中心管26具有圓筒形狀。於中心管26之表面形成有用以使透過流體S1向中心管26之內部流入之複數個孔或狹縫。作為中心管26之

材料，例如可例舉：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂(ABS樹脂)、聚苯醚樹脂(PPE樹脂)、聚碸樹脂(PSF樹脂)等樹脂；不鏽鋼、鈦等金屬。中心管26之內徑例如處於20～100 mm之範圍。

【0138】 積層體27除了滲透氣化膜10A以外，進而包含供給側流路材28及透過側流路材29。積層體27捲繞於中心管26之周圍。膜分離裝置25亦可進而具備外裝材(未圖示)。

【0139】 作為供給側流路材28及透過側流路材29，例如可使用包含聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚苯硫醚(PPS)或乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)之樹脂製之網狀物、梭織物或針織物。

【0140】 膜分離裝置25例如可利用如下之方法運轉。首先，向所捲繞之積層體27之一端供給水溶液S。對中心管26之內部之空間進行減壓。藉此，使透過積層體27之滲透氣化膜10A之透過流體S1向中心管26之內部移動。透過流體S1通過中心管26向外部排出。經膜分離裝置25處理過之水溶液S(非透過流體S2)自所捲繞之積層體27之另一端向外部排出。

【0141】 ＜膜分離系統之實施方式＞

如圖5所示，本實施方式之膜分離系統100具備上述之膜分離裝置20。再者，膜分離系統100亦可具備圖4中說明之膜分離裝置25代替膜分離裝置20。

【0142】 膜分離系統100除了膜分離裝置20以外，進而具備槽30。槽30儲藏應供給至膜分離裝置20之水溶液S。槽30亦可為用以藉由碳源之微生物醱酵生成有機化合物C之醱酵槽。

【0143】 膜分離系統100進而具備水溶液供給路徑70、非透過流體排出路徑71、及透過流體排出路徑72。水溶液供給路徑70係運轉時用以

自槽30向膜分離裝置20供給水溶液S之路徑，連接於槽30之出口31、及膜分離裝置20之入口23a。水溶液供給路徑70中，例如配置有控制水溶液S之流量之泵50。

【0144】 非透過流體排出路徑71係運轉時用以自膜分離裝置20排出非透過流體S2之路徑，連接於膜分離裝置20之出口23b。非透過流體排出路徑71中，例如配置有控制非透過流體S2之流量之泵51。再者，非透過流體排出路徑71中亦可不配置泵51。亦可以非透過流體排出路徑71連接於槽30之入口32，運轉時將非透過流體S2送至槽30之方式構成。即，亦可為運轉時將非透過流體S2於槽30中混合於水溶液S中而循環水溶液供給路徑70及非透過流體排出路徑71之構成。於將非透過流體S2送至槽30之情形時，於槽30內混合水溶液S及非透過流體S2，水溶液S中之有機化合物C之含有率降低。於槽30為醱酵槽之情形時，藉由使水溶液S中之有機化合物C之含有率降低，可抑制微生物醱酵停止，藉此可連續地進行醱酵物之製造。

【0145】 透過流體排出路徑72係運轉時用以自膜分離裝置20排出透過流體S1之路徑，連接於膜分離裝置20之出口24a。透過流體排出路徑72中，例如配置有減壓裝置52。減壓裝置52可對膜分離裝置20之透過空間內進行減壓。減壓裝置52較佳為真空泵等真空裝置。真空泵典型而言為氣體輸送式之真空泵，可例舉往復運動式之真空泵或旋轉式之真空泵等。作為往復運動式之真空泵，可例舉隔膜型或搖動活塞型之真空泵。作為旋轉式之真空泵，可例舉：液封泵；油旋轉泵(旋轉泵)；機械增壓泵；羅茨型、爪型、螺桿型、渦輪型、渦旋型等各種乾泵等。作為減壓裝置52之泵亦可具備用以改變轉速等之可變速機構。可變速機構之例為驅動泵之馬達

之變流器(inverter)。藉由以可變速機構控制泵之轉速等，可適當地調整膜分離裝置20之透過空間之壓力。

【0146】 透過流體排出路徑72中亦可進而配置用以冷卻透過流體S1之熱交換器。根據熱交換器，可使氣體之透過流體S1凝結。熱交換器例如為於防凍液等冷卻介質與氣體之透過流體S1之間產生熱交換之氣-液熱交換器。熱交換器可位於膜分離裝置20與減壓裝置52之間(較減壓裝置52更上游側)，亦可位於減壓裝置52與下述之回收部40之間(較減壓裝置52更下游側)。

【0147】 膜分離系統100進而具備回收部40。回收部40可回收自膜分離裝置20輸送之透過流體S1，例如儲藏透過流體S1。回收部40例如為儲藏透過流體S1之槽。於回收部40之入口41連接有透過流體排出路徑72。

【0148】 膜分離系統100亦可進而具備控制膜分離系統100之各構件之控制器60。控制器60例如為包含A/D轉換電路、輸入輸出電路、運算電路、記憶裝置等之DSP(Digital Signal Processor，數位信號處理器)。控制器60中儲存有用以適當地運轉膜分離系統100之程式。

【0149】 膜分離系統100之各路徑只要未特別言及，則例如由金屬製或樹脂製之配管構成。

[實施例]

【0150】 以下，藉由實施例及比較例進一步詳細地說明本發明，但本發明並不限定於此。

【0151】 (例1)

首先，向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T，甲苯溶

液，固形物成分30 wt%)100 g中添加作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)54 g、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)1 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)。藉由將該塗佈液塗佈於多孔性支持體上而獲得塗佈膜(厚度500 μm)。作為多孔性支持體，使用日東電工公司製造之RS-50(PVDF微多孔層與PET不織布之積層體)。塗佈膜形成於RS-50之PVDF微多孔層上。

【0152】 繼而，將塗佈膜於90℃下加熱20分鐘使其硬化，藉此製作厚度50 μm之分離功能層。藉此，獲得例1之滲透氣化膜。

【0153】 (例2～4)

除了使用以下之表1所示之聚矽氧樹脂組合物以外，藉由與例1相同之方法獲得例2～4之滲透氣化膜。

【0154】 (例5)

向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KE-1935A)50 g中添加聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KE-1935B)50 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)，將塗佈膜之厚度變更為70 μm，以及將塗佈膜之硬化溫度變更為150℃，除此以外，藉由與例1相同之方法獲得例5之滲透氣化膜。

【0155】 (例6)

向聚矽氧樹脂組合物(Momentive Performance Materials Japan公司製造，YSR3022)100 g中添加作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)62 g、及作為硬化觸媒之錫系觸媒(Momentive Performance Materials Japan公司製造，YC6831)3 g，製作塗佈液(縮合型聚矽氧樹脂組合物)，除此以外，藉由與例1相同之方法獲得例6之滲透

氣化膜。

【0156】(例7)

首先，向聚矽氧樹脂組合物(Dow Corning Toray公司製造，SILPOT184)15 g中添加作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)46.5 g、及硬化劑(Dow Corning Toray公司製造，SILPOT184)1.5 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)。將該塗佈液塗佈於多孔性支持體(日東電工公司製造，RS-50)上，但由於塗佈液滲入至多孔性支持體，故而無法製作滲透氣化膜。

【0157】(例8)

首先，向聚矽氧樹脂組合物(Dow Corning Toray公司製造，SILPOT184)7.27 g中添加作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)46 g、硬化劑(Dow Corning Toray公司製造，SILPOT184)0.73 g、及沸石填料(東曹公司製造，HSZ-890)8 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)。將該塗佈液塗佈於多孔性支持體(日東電工公司製造，RS-50)上，但由於塗佈液滲入至多孔性支持體，故而無法製作滲透氣化膜。

【0158】(例9)

首先，向聚矽氧橡膠大分子單體(Gelest公司製造，DMS-S12)2.4 g中添加沸石填料(東曹公司製造，HSZ-890)8 g、及甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)10 g並進行攪拌。向該溶液中添加甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)36 g、聚矽氧樹脂組合物(Dow Corning Toray公司製造，SILPOT184)5.09 g、及硬化劑(Dow Corning Toray公司製造，SILPOT184)0.51 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組

合物)。將該塗佈液塗佈於多孔性支持體(日東電工公司製造，RS-50)上，但由於塗佈液滲入至多孔性支持體，故而無法製作滲透氣化膜。

【0159】(例10)

向聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T，甲苯溶液，固形物成分30 wt%)50 g中添加矽石填料(Japan Aerosil公司製造，AEROSIL RX50)15 g、作為稀釋溶劑之甲苯(Fuji Film Wako Pure Chemical製造，特級)87 g、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)0.5 g，製作塗佈液(加成型聚矽氧樹脂組合物)，除此以外，藉由與例1相同之方法獲得例10之滲透氣化膜。

【0160】(例11)

除了以分離功能層中之錫之含有率成為500 wtppm之方式將錫系觸媒(Momentive Performance Materials Japan公司製造，YC6831)添加至塗佈液中以外，藉由與例1相同之方法獲得例11之滲透氣化膜。

【0161】(例12～13)

除了以分離功能層中之錫之含有率成為表1所示之值之方式調整錫系觸媒之添加量以外，藉由與例11相同之方法獲得例12～13之滲透氣化膜。

【0162】[錫之含有率]

根據用以製作分離功能層之材料中之錫之含有率算出分離功能層中所含之錫之重量，根據所得之算出值算出分離功能層中之錫之含有率。再者，上述之錫之重量係自用以製作分離功能層之材料去除硬化時等所揮發之水或有機溶劑等所得者。

【0163】[楊氏模數]

首先，於剝離襯墊上製作組成及厚度與例1～6及10～13之滲透氣化膜所具備之分離功能層相同之層。作為剝離襯墊，使用經剝離處理之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜(三菱化學公司製造，MRE38)。上述之層係於剝離襯墊之剝離面上製作。繼而，藉由去除剝離襯墊而製作分離功能層之自支撐膜。利用上述之方法對該自支撐膜測定楊氏模數A1及A2。進而，基於楊氏模數A1及A2，藉由上述之式(1)求出比率R。再者，楊氏模數A1及A2之測定中，作為拉伸試驗機，使用島津製作所製造之Autograph AGS-50NX。

【0164】 [PV特性]

藉由上述之方法，對例1、6及10～13特定出實施試驗2前之滲透氣化膜之BuOH相對於水之分離係數$\alpha 1_{BuOH}$、實施該試驗2後之滲透氣化膜之BuOH相對於水之分離係數$\alpha 2_{BuOH}$、及比率R1。進而，藉由上述之方法，對例2、4及6特定出實施試驗2前之滲透氣化膜之IPA相對於水之分離係數$\alpha 1_{IPA}$、實施該試驗2後之滲透氣化膜之IPA相對於水之分離係數$\alpha 2_{IPA}$、及比率R2。

【0165】 [觸黏性評價]

於例1～6及10～13中，對實施上述之試驗2後之滲透氣化膜進行觸黏性評價。觸黏性評價係藉由將1根手指置於滲透氣化膜之分離功能層之表面並靜止1秒後抬起手指而進行。於抬起手指時分離功能層殘留手指之痕跡之情形時，判斷為具有觸黏性。於分離功能層未殘留手指之痕跡之情形時，判斷為無觸黏性。

【0166】 [龜裂評價]

例1～6及10～13中，對於實施上述試驗2後之滲透氣化膜，以目視確

認分離功能層之表面，確認龜裂之有無。

【0167】 [表1]

	聚矽氧樹脂組合物	硬化反應	硬化觸媒		聚矽氧樹脂組合物中之聚有機矽氧烷		填料	錫含有率[wtppm]	楊氏模數A1[MPa]	楊氏模數A2[MPa]	比率R[%](*1)
					重量平均分子量	取代基					
例1	KS847T	加成型	鉑系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	無	0	0.73	0.93	27
例2	KS847	加成型	鉑系	CAT-PL-50T	340,000	甲基	無	0	0.77	0.84	9
例3	KS3601	加成型	鉑系	CAT-PL-50T	399,000	甲基	無	0	11.47	11.87	3
例4	KS3650	加成型	鉑系	CAT-PL-50T	353,000	甲基	無	0	6.82	6.85	0
例5	KE1935	加成型	無	無	97,500	甲基	無	0	0.86	0.82	-5
例6	YSR3022	縮合型	錫系	YC6831	452,000	甲基	無	9130	3.95	0.46	-88
例7	SILPOT184	加成型	無	無	38,900	甲基	無	-	-	-	-
例8	SILPOT184	加成型	無	無	38,900	甲基	HSZ-890	-	-	-	-
例9	SILPOT184	加成型	無	無	38,900	甲基	HSZ-890	-	-	-	-
例10	KS847T	加成型	鉑系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	RX50	0	4.94	5.21	5
例11	KS847T	加成型	鉑系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	無	500	0.62	0.53	-15
例12	KS847T	加成型	鉑系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	無	1000	0.35	0.27	-23
例13	KS847T	加成型	鉑系	CAT-PL-50T	470,000	甲基	無	1500	0.29	0.17	-41

(*1)比率R(%)＝100×(A2－A1)/A1

【0168】 [表2]

	PV特性						觸黏性評價	龜裂評價
	分離係數$\alpha 1_{BuOH}$	分離係數$\alpha 2_{BuOH}$	比率R1[%](*1)	分離係數$\alpha 1_{IPA}$	分離係數$\alpha 2_{IPA}$	比率R2[%](*2)		
例1	20.2	20.1	-0.5	-	-	-	無	無
例2	-	-	-	10.4	12.0	15	無	無
例3	-	-	-	-	-	-	無	無
例4	-	-	-	9.3	11.2	23	無	無
例5	-	-	-	-	-	-	無	無
例6	22.2	1	-95	15.8	1	-94	有	有
例10	32.2	30.2	-6	-	-	-	無	無
例11	24.2	24.5	1	-	-	-	無	無
例12	22.6	20.3	-10	-	-	-	無	無
例13	20.9	11.4	-45	-	-	-	有	有

(*1)比率R1(%)＝100×($\alpha 2_{BuOH}$－$\alpha 1_{BuOH}$)/$\alpha 1_{BuOH}$

(*2)比率R2(%)＝100×($\alpha 2_{IPA}$－$\alpha 1_{IPA}$)/$\alpha 1_{IPA}$

【0169】 表1中之簡稱如下所述。

KS847T：聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847T)

KS847：聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-847)

KS3601：聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-3601)

KS3650：聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KS-3650)

KE1935：聚矽氧樹脂組合物(信越化學工業製造，KE-1935)

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

SILPOT184：聚矽氧樹脂組合物(Dow Corning Toray公司製造，SILPOT184)

CAT-PL-50T：鉑系觸媒(信越化學工業製造，CAT-PL-50T)

YC6831：錫系觸媒(Momentive Performance Materials Japan公司製造，YC6831)

HSZ-890：沸石填料(東曹公司製造，HSZ-890)

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

【0170】具備比率R為-30%以上之分離功能層之滲透氣化膜(例1～5及10～12)即便於在80℃之混合液體L中浸漬3週之情形時，觸黏性評價或龜裂評價之結果亦良好，無法確認到分離功能層之劣化。尤其是例1、2、4及10～12中，PV特性幾乎未降低。另一方面，具備比率R低於-30%之分離功能層之滲透氣化膜(例6及13)因於80℃之混合液體L中浸漬3週而產生觸黏性或龜裂，確認到分離功能層之劣化。進而，例6及13中，PV特性大幅度降低。根據以上之結果，推定例1～5及10～12之滲透氣化膜於長期進行自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物之操作之情

形時，劣化得到充分抑制，適於此種用途。再者，根據表1，於分離功能層中之錫之含有率為1100 wtppm以下之情形時，可見比率R為-30%以上之傾向。

[產業上之可利用性]

【0171】本實施方式之滲透氣化膜適於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離該有機化合物。

【符號說明】

【0172】

1: 分離功能層

2: 基質

3: 填料

5: 多孔性支持體

6: 本體部

7: 微多孔層

10A、10B: 滲透氣化膜

10a: 滲透氣化膜之分離功能層側之主面

10b: 滲透氣化膜之多孔性支持體側之主面

20、25: 膜分離裝置

22、30: 槽

23: 第1室

23a、32、41: 入口

23b、24a、31: 出口

24: 第2室

26: 中心管

27:積層體

28: 供給側流路材

29: 透過側流路材

40: 回收部

50、51: 泵

52: 減壓裝置

60: 控制器

70: 水溶液供給路徑

71:非透過流體排出路徑

72: 透過流體排出路徑

100: 膜分離系統

S: 水溶液

S1: 透過流體

S2:非透過流體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種滲透氣化膜，其係具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層者，且

相對於實施下述試驗前之上述分離功能層之楊氏模數A1(MPa)的自實施該試驗後之上述分離功能層之楊氏模數A2(MPa)減去上述楊氏模數A1所得之值之比率R為-30%以上，

試驗：使上述分離功能層於包含正丁醇及水之混合液體中浸漬3週，自上述混合液體中取出上述分離功能層，對上述分離功能層進行乾燥，此處，上述混合液體中之正丁醇之含有率為1.0 wt%，上述混合液體之溫度為80℃。

【請求項2】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述比率R為30%以下。

【請求項3】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述楊氏模數A1為0.1 MPa以上。

【請求項4】

如請求項1之滲透氣化膜，其中上述分離功能層中之錫之含有率為1100 wtppm以下。

【請求項5】

一種滲透氣化膜，其係具備包含聚矽氧樹脂之分離功能層者，且

上述分離功能層中之錫之含有率為1100 wtppm以下。

【請求項6】

如請求項1或5之滲透氣化膜，其中上述聚矽氧樹脂係由加成型聚矽氧樹脂組合物形成。

【請求項7】

如請求項6之滲透氣化膜，其中上述加成型聚矽氧樹脂組合物包含具有烯基之聚有機矽氧烷P1、及具有氫矽烷基之聚有機矽氧烷P2。

【請求項8】

如請求項6之滲透氣化膜，其中上述加成型聚矽氧樹脂組合物包含具有鉑之硬化觸媒。

【請求項9】

如請求項1或5之滲透氣化膜，其中上述分離功能層進而包含填料。

【請求項10】

如請求項9之滲透氣化膜，其中上述填料包含選自由沸石及矽石所組成之群中之至少1種。

【請求項11】

如請求項9之滲透氣化膜，其中上述填料具有經包含烴基之修飾基修飾過之表面。

【請求項12】

如請求項11之滲透氣化膜，其中上述修飾基包含選自由有機矽烷基、及聚有機矽氧烷基所組成之群中之至少1種。

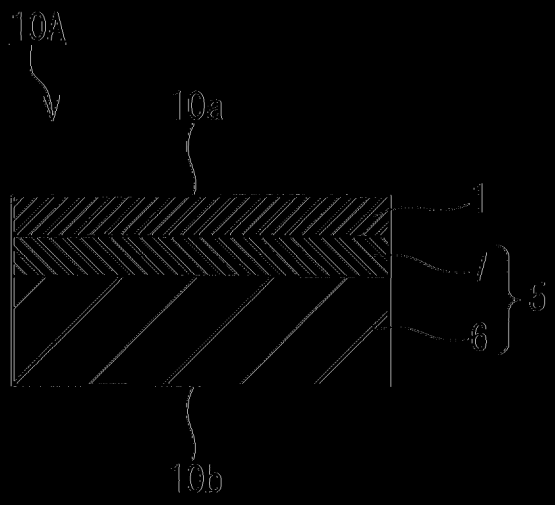
【請求項13】

如請求項1或5之滲透氣化膜，其係用於自包含揮發性有機化合物之水溶液分離上述有機化合物。

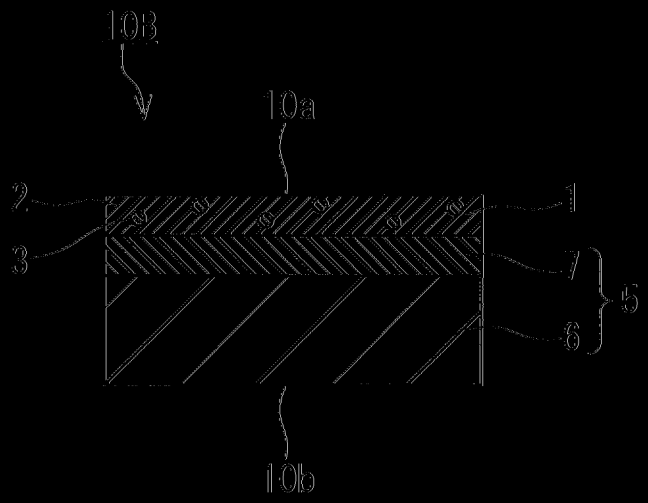
【請求項14】

如請求項13之滲透氣化膜，其中上述有機化合物為微生物所生成之醱酵物。

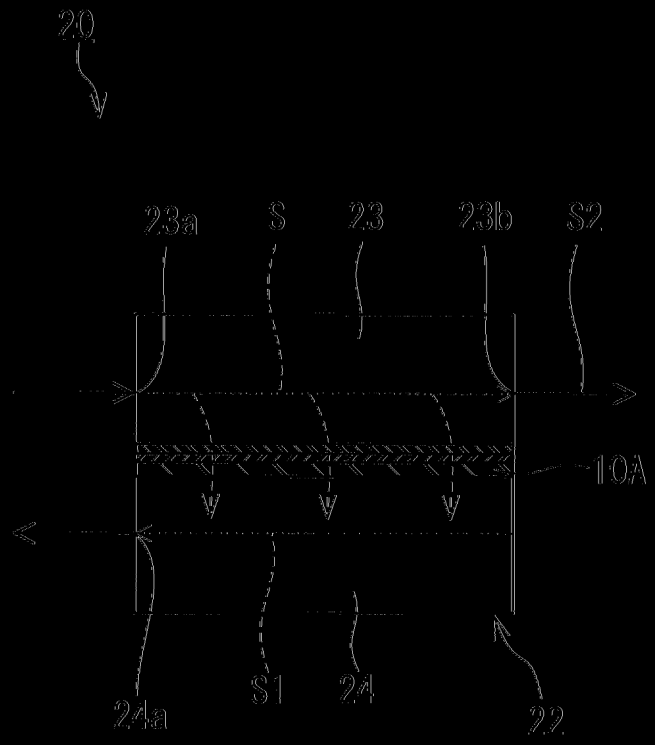
【發明圖式】



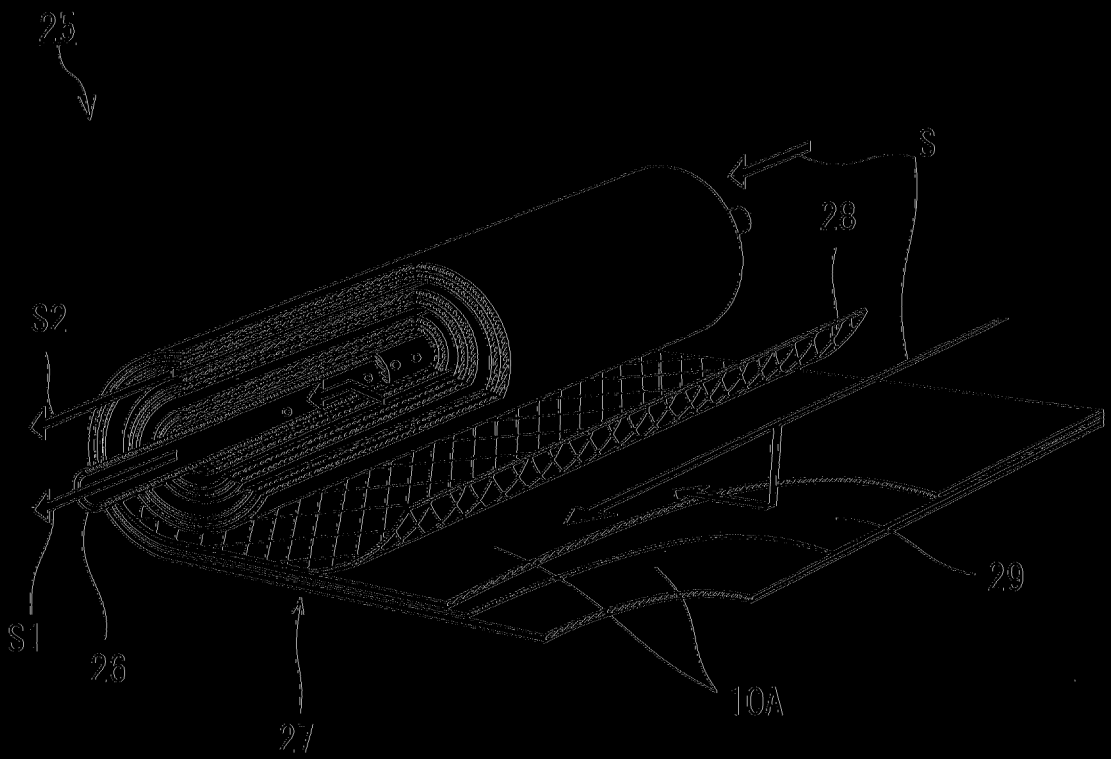
【圖1】



【圖2】



[圖3]



[圖4]

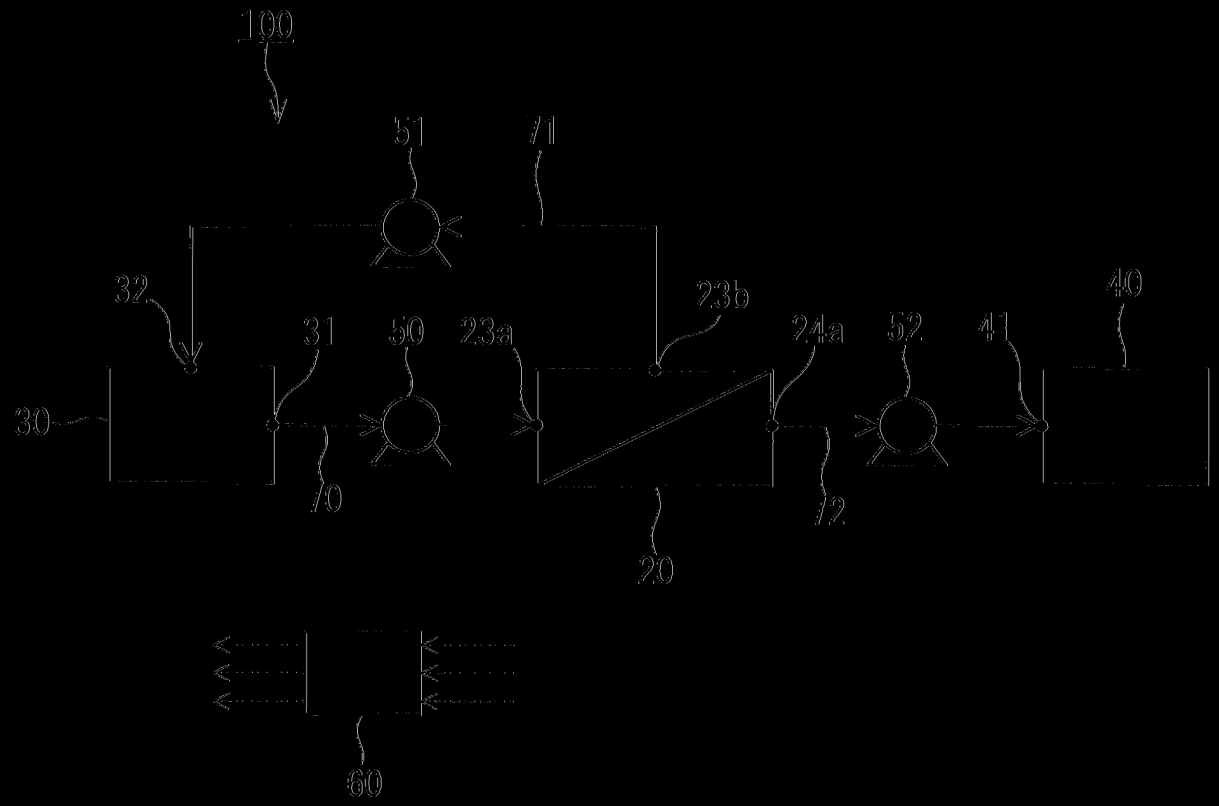


圖5