

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6838818号
(P6838818)

(45) 発行日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(24) 登録日 令和3年2月16日(2021.2.16)

(51) Int.Cl.	F 1
BO 1 D 61/36	(2006.01)
BO 1 D 71/32	(2006.01)
BO 1 D 69/12	(2006.01)
BO 1 D 69/10	(2006.01)
BO 1 D 69/00	(2006.01)
BO 1 D	61/36
BO 1 D	71/32
BO 1 D	69/12
BO 1 D	69/10
BO 1 D	69/00

請求項の数 10 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-567609 (P2017-567609)
(86) (22) 出願日	平成28年7月1日(2016.7.1)
(65) 公表番号	特表2018-520859 (P2018-520859A)
(43) 公表日	平成30年8月2日(2018.8.2)
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/040655
(87) 國際公開番号	W02017/004496
(87) 國際公開日	平成29年1月5日(2017.1.5)
審査請求日	令和1年6月28日(2019.6.28)
(31) 優先権主張番号	62/187,524
(32) 優先日	平成27年7月1日(2015.7.1)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)
(31) 優先権主張番号	62/203,657
(32) 優先日	平成27年8月11日(2015.8.11)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国 ミネソタ 55144 セント ポール, ハドソン ロード 25 O 1, スリーエム センター
(74) 代理人	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(74) 代理人	100171701 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマーアイオノマー分離膜及び使用方法

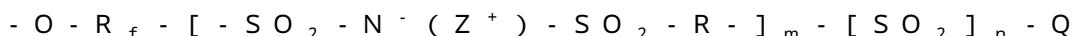
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコールを、前記アルコール及びガソリンを含む燃料供給混合物から選択的に浸透気化させるための分離膜であって、

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、前記多孔質基材中及び/又は前記多孔質基材上に厚さを有する層を形成する、ポリマーアイオノマーと、を含み、

前記ポリマーアイオノマーは、高フッ素化主鎖と、以下の式(式I)：



[式中、

R_f は、全フッ素化有機連結基であり、

R は、有機連結基であり、

Z^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

Q は、 H 、 F 、 $-NH_2$ 、 $-O^-Y^+$ 、又は $-C_xF_{2x+1}$ であり、

Y^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

$x = 1 \sim 4$ であり、

$m = 0 \sim 6$ であり、かつ

$n = 0$ 又は 1 であり、

ただし、 m 又は n のうちの少なくとも1つは、零以外でなくてはならない]による繰り返しペンダント基と、を有し、

10

20

前記ポリマーアイオノマーは、前記ガソリンよりも前記アルコールに対する透過性がより高い、
分離膜。

【請求項 2】

(メタ)アクリル含有ポリマーを更に含む、請求項1に記載の分離膜。

【請求項 3】

前記(メタ)アクリル含有ポリマーが、前記ポリマーアイオノマーと混合されている、
請求項2に記載の分離膜。

【請求項 4】

前記(メタ)アクリル含有ポリマーとポリマーアイオノマーとが別々の層中にある、請求項2に記載の分離膜。 10

【請求項 5】

エポキシポリマーを更に含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の分離膜。

【請求項 6】

前記エポキシポリマーが、前記ポリマーアイオノマーと混合されている、又は、前記エポキシポリマーとポリマーアイオノマーとが別々の層中にある、請求項5に記載の分離膜。 20

【請求項 7】

(a)前記ポリマーアイオノマーと混合されたイオン性液体、又は

(b)分離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1～6のいずれか一項に記載の分離膜。

【請求項 8】

前記非晶質フッ素系フィルムが、少なくとも100のTgを有する非晶質ガラス状バーフルオロポリマーを含む、プラズマ蒸着されたフッ素系フィルムである、請求項7に記載の分離膜。

【請求項 9】

アルコールを、前記アルコール及びガソリンを含む燃料供給混合物から選択的に浸透気化させる方法であって、前記燃料供給混合物を、請求項1～8のいずれか一項に記載の分離膜に接触させることを含む、方法。

【請求項 10】

請求項1～8のいずれか一項に記載の分離膜を含むカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

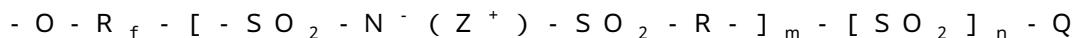
【背景】

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、分離膜(例えば、複合膜)と、分離手法におけるこのような膜の使用方法とを提供する。概して、分離膜は、ポリマーアイオノマーを含み、ポリマーアイオノマーは、高フッ素化主鎖と、以下の式：



[式中、

R_fは、全フッ素化有機連結基であり、

Rは、有機連結基であり、

Z⁺は、H⁺、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

Qは、H、F、-NH₂、-O⁻Y⁺、又は-C_xF_{2x+1}であり、

Y⁺は、H⁺、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

x = 1～4であり、

m = 0～6であり、かつ

40

50

$n = 0$ 又は 1 であり、

ただし、 m 又は n のうちの少なくとも 1 つは、零以外でなくてはならない] による繰り返しペンダント基と、を有する。

【0003】

特定の実施形態において、分離膜は、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厚さを有する層を形成するポリマー・アイオノマーと、を含む、複合膜であり得る。

【0004】

特定の実施形態において、層は連続層である。特定の実施形態において、複合膜は非対称複合膜である。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・アイオノマーの量は、第2主面における又は隣接したポリマー・アイオノマーの量よりも多い。

【0005】

このような膜は、概して、ポリマー・アイオノマーが、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。

【0006】

本開示の分離膜は、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。

10

【0007】

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）との混合物から浸透気化により分離する方法を提供し、方法は、混合物を、本明細書に記載の分離膜（例えば、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。

【0008】

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。

30

【0009】

本明細書において、用語「含む（comprises）」及びその変形は、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。

40

【0010】

用語「好ましい（preferred）」及び「好ましくは（preferably）」は、特定の状況下

50

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。

【0011】

本出願では、「a」、「a n」、及び「t h e」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」、「a n」、及び「t h e」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。

10

【0012】

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。

【0013】

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。

【0014】

更に本明細書において、全ての数値は用語「約」によって修飾されるものとみなされ、特定の状況において、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。

20

【0015】

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)。

【0016】

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。

30

【0017】

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】

【0018】

【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。

40

【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】実施例38～39で用いたP E 2 (Nanostone Water(旧名Se pro Membranes Inc., Oceanside, CA)のポリエーテルスルホン基材)基材のSEM断面像(倍率400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り、層3はマクロ多孔質層である。試料は、液体窒素中で凍結割断し、Hitachi S4500 FESEM走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて

50

画像化した。

【図6】図5に示した基材の層1及び層2の倍率2000倍のSEM断面像である。試料は、液体窒素中で凍結割断し、Hitachi S4500 FESEM走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて画像化した。

【図7】実施例38に記載のとおり、ポリマーAIオノマー(層4)により3マイクロメートル厚でコーティングされたPE2基材のSEM断面像である。試料は、液体窒素中で凍結割断し、Hitachi S4500 FESEM走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて画像化した。

【図8】実施例41に従い調製された複合膜のSEM断面像である。試料は、液体窒素中で凍結割断し、Hitachi S4500 FESEM走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて画像化した。 10

【図9】実施例42に従い調製された複合膜のSEM断面像である。試料は、液体窒素中で凍結割断し、Hitachi S4500 FESEM走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて画像化した。

【図10】実施例45に従い調製された複合膜のSEM断面像である。試料は、液体窒素中で凍結割断し、Hitachi S4500 FESEM走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて画像化した。

【図11】実施例51に従い調製された複合膜のSEM断面像である。試料は、液体窒素中で凍結割断し、Hitachi S4500 FESEM走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて画像化した。 20

【0019】

[例示的実施形態の詳細な説明]

本開示は、ポリマーAIオノマーを含む分離膜を提供する。

【0020】

特定の実施形態において、ポリマーAIオノマーは、自立型の分離膜であり得る。

【0021】

特定の実施形態において、分離膜は、多孔質基材及びポリマーAIオノマーを含む複合膜(好ましくは、非対称複合膜)である。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。ポリマーAIオノマーは、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AIオノマーは、表面上に配置され得る(トップコーティングポリマー層を形成する)、又は、ポリマーAIオノマーは、表面の中及び表面上の両方に配置され得る。 30

【0022】

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AIオノマーの量は、第2主面における又は第2主面に隣接したポリマーAIオノマーの量よりも多い。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AIオノマー(細孔充填ポリマー)の量に関し、非対称である。

【0023】

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。 40

【0024】

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AIオノマーと、を含む。特定の実施形態において、ポリマーAI 50

イオノマー層は、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イオノマーの量は、第2主面における又は第2主面に隣接したポリマーイオノマーの量よりも多い。

【0025】

図1は、多孔質基材の第1主面18上の層13中のみにポリマーイオノマーがコーティングされた多孔質基材11を含む、第1の例示的な非対称複合膜10(図1のA)、主面18に隣接した細孔充填ポリマー層26を形成する多孔質基材の細孔の一部中のみにポリマーイオノマーがコーティングされた多孔質基材11を含む、第2の例示的な非対称複合膜20(図1のB)、及び第1主面18上の層13中と、主面18に隣接した細孔充填ポリマー層26を形成する多孔質基材の細孔の一部中と、の両方にポリマーイオノマーがコーティングされた、例示的な非対称複合膜30(図1のC)の図を、全て鉛直断面図で示す。

【0026】

図1に示した例示的な多孔質基材11は、ナノ多孔質層12、ミクロ多孔質層14、及びマクロ多孔質層16を含む3つの層を含み(図1のA)、第1主面18及び第2主面19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12又はマクロ多孔質層16のいずれかを必要としないことを理解されたい。

【0027】

多孔質基材11において、細孔は垂直方向に(すなわち、多孔質基材11の厚さ「T」にわたり)相互連結している(図1のA参照)。特定の好ましい実施形態において、多孔質基材11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、細孔充填ポリマーイオノマーによって形成された細孔充填ポリマー層26(図1のB及びC)は、好ましくは連続層である。多孔質基材11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26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26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18における又は第1主面18に隣接した細孔充填ポリマーイオノマーの量は、第2主面19における又は第2主面19に隣接したポリマーの量よりも多い。

【0028】

図1のAについて説明すると、ポリマーイオノマーは、コーティング13を、基材11のトップ面18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、ポリマーイオノマーは、層26を形成する基材の細孔内に存在することに加え、コーティング13を、基材11のトップ面18上に形成する(すなわち、被覆する)。このコーティング層13は、連続又は不連続であり得る。

【0029】

したがって、特定の実施形態において、ポリマーイオノマーは、多孔質基材の第1主面18の少なくとも一部を形成する、細孔充填ポリマー層26(図1のC)の形態である。特定の実施形態において、ポリマーイオノマーは、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、ポリマーイオノマー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。

【0030】

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イオノマー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イオノマー層を包含する。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

10

20

30

40

50

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ングされている場合、ポリマー・アイオノマー層は、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・アイオノマーの「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。

【0031】

特定の実施形態において、ポリマー・アイオノマー層（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・アイオノマー層の厚さは、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・アイオノマー層の厚さは、11nm～5999nm、又は20nm～6000nm、又は50nm～5000nm等の範囲であり得る。

10

【0032】

本開示の分離膜は、（メタ）アクリル含有ポリマー及び/又はエポキシポリマーを更に含む場合がある。このような追加のポリマーは、（メタ）アクリル含有ポリマー又はエポキシポリマーを含まない同じ分離膜に比べ、向上した耐久性及び/又は性能をもたらす。

【0033】

本開示の分離膜は、（a）ポリマー・アイオノマーと混合されたイオン性液体、又は（b）分離膜上、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。このような分離膜は、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分離膜に比べ、向上した性能（例えば、流束）及び/又は耐久性を示す。

20

【0034】

浸透気化

浸透気化は、供給側又は上流側にある液体と、「透過物」側又は下流側にある蒸気と接觸した膜と、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。

【0035】

30

蒸気透過は、液体の代わりに蒸気が膜の供給側に接觸することを除き、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。

【0036】

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。

【0037】

本明細書に記載の分離膜は、概して、ポリマー・アイオノマーが、第2の流体（例えば、第2の液体）よりも、第1の流体に対し透過性がより高いため、第1の流体を、第1の流体及び第2の流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。

40

【0038】

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。

【0039】

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。

50

【0040】

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。

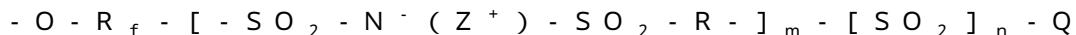
【0041】

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。

【0042】

ポリマー・アイオノマー

ポリマー・アイオノマーは、高フッ素化主鎖と、以下の式（式I）：



[式中、

R_f は、全フッ素化有機連結基であり、

R は、有機連結基であり、

Z^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

Q は、 H 、 F 、 $-NH_2$ 、 $-O^-Y^+$ 、又は $-C_xF_{2x+1}$ であり、

Y^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

$x = 1 \sim 4$ であり、

$m = 0 \sim 6$ であり、かつ

$n = 0$ 又は 1 であり、

ただし、 m 又は n のうちの少なくとも 1 つは、零以外でなくてはならない] による繰り返しペンドント基と、を有する。

【0043】

ポリマー・アイオノマーは、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。

【0044】

特定の実施形態において、 $m = 0$ であり、かつ Q が $-O^-Y^+$ である場合、第1の液体はアルコールであり、かつ第2の液体はガソリンである。

【0045】

本明細書において、「高フッ素化」主鎖（すなわち、最長の連続鎖）は、主鎖の総重量に基づいて、少なくとも 40 重量パーセント（重量%）のフッ素を含有するものである。

【0046】

ペンドント基の数は、ポリマー・アイオノマーの当量によって求めることができる。当量（EW）は、アイオノマーの総酸含量の尺度であり、酸又は酸性塩の 1 モル当たりのポリマーのグラム数（g/mol）と定義される。当量がより低いポリマーは、総酸含量又は総酸塩含量がより高い。典型的には、式Iにおいて、酸基又は酸性塩基は、スルホン酸（ $-SO_3^-X^+$ ）、スルホンイミド（ $-SO_2N^+(Z^+)SO_2^-$ ）、又はスルホンアミド（ $-SO_2NH_2$ ）である。

【0047】

特定の実施形態において、当量は、少なくとも 1 モル当たり 400 グラム（g/mol）、又は少なくとも 600 g/mol、又は少なくとも 700 g/mol である。特定の実施形態において、当量は、最大 1600 g/mol、又は最大 1200 g/mol、又は最大 1000 g/mol である。

【0048】

式Iにおいて、 R_f は、全フッ素化有機連結基である。特定の実施形態において、 R_f

10

20

30

40

50

は、 $-(CF_2)_t-$ [式中、tは、1~6、又は2~4である]である。特定の実施形態において、 R_f は、 $-CF_2-[C(CF_3)F-O-CF_2-CF_2]-$ である。

【0049】

式Iにおいて、Rは、有機連結基である。Rは、(部分的又は完全に)フッ素化されている、又は、フッ素化されていない場合がある。Rは、芳香族、脂肪族、又はこれらの組み合わせであり得る。特定の実施形態において、Rは、非フッ素化芳香族基(例えば、フェニル)である。特定の実施形態において、Rはフッ素化された脂肪族基であり、任意に、全フッ素化されている(例えば、 $-(CF_2)_r-$ [式中、rは、1~6、又は2~4である])。

【0050】

式Iにおいて、 Z^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンである。好適な1価の陽イオンの例としては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、及び NR_4^+ [式中、Rは、H又はC1~4アルキル基である]が挙げられる。好適な多価の陽イオンの例としては、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、及び Al^{3+} が挙げられる。

【0051】

式Iにおいて、Qは、H、F、 $-NH_2$ 、 $-O^-Y^+$ 、又は $-C_xF_{2x+1}$ である。Qが $-O^-Y^+$ である場合、 Y^+ は、 H^+ 、又は1価の陽イオン、又は多価の陽イオンである。例示的な陽イオンは、 Z^+ について上述したとおりである。Qが $-C_xF_{2x+1}$ である場合、 $x=1~4$ である。

【0052】

式Iにおいて、 $m=0~6$ 、又は2~4である。

【0053】

特定の実施形態において、ポリマーAIオノマーは、高フッ素化主鎖と、以下の式(式I I) :



[式中、

R_f は、全フッ素化有機連結基(式Iについて上述したとおり)であり、

Qは、 $-NH_2$ 又は $-O^-Y^+$ であり、かつ

Y^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオン(式Iについて上述したとおり)である]による繰り返しペンドント基と、を有し、

ただし、Qが $-O^-Y^+$ である場合、第1の液体はアルコールであり、かつ第2の液体はガソリンである。

【0054】

式I IのポリマーAIオノマーの例としては、米国特許第7,348,088号に記載のもの、又は、DuPontより商標名NAFIONで市販されているものが挙げられる。

【0055】

特定の実施形態において、ポリマーAIオノマーは、高フッ素化主鎖と、以下の式(式I I I) :



[式中、

R_f は、全フッ素化有機連結基(式Iについて上述したとおり)であり、

Rは、有機連結基(式Iについて上述したとおり)であり、

Z^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオン(式Iについて上述したとおり)であり、

Qは、H、F、 $-NH_2$ 、 $-O^-Y^+$ 、又は $-C_xF_{2x+1}$ であり、

Y^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオン(式Iについて上述したとおり)であり、

$x=1~4$ であり、かつ

10

20

30

40

50

$m = 1 \sim 6$ である] による繰り返しペンダント基と、を有する。

【0056】

式 I I I のポリマー・アイオノマーの例としては、米国特許出願公開第 2013 / 002 9249 号に記載のものが挙げられる。

【0057】

特定の実施形態において、ポリマー・アイオノマーは、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。

【0058】

ポリマー・アイオノマーは、架橋されている場合がある。例えば、ポリマー・アイオノマーは、多孔質（基材）膜（例えば、ナノ多孔質層の形態であり得る）にグラフト化される場合がある。又は、ポリマー・アイオノマーは、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。

10

【0059】

任意に使用される基材

特定の実施形態において、ポリマー・アイオノマーは、自立型フィルムである。すなわち、分離膜は、支持基材を伴わないポリマー・アイオノマーである。したがって、ポリマー・アイオノマーは、自立型膜である。

【0060】

特定の実施形態において、ポリマー・アイオノマーは、基材の表面上に層を形成し、この層は、多孔質であり得る、又は、多孔質ではあり得ない。好適な基材は、典型的には、ポリマー・アイオノマーに対し、機械的支持をもたらす。基材は、フィルム、膜、繊維、発泡体、ウェブ（例えば、ニット、織布、又は不織布）等の形態であり得る。

20

【0061】

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。

【0062】

いくつかの実施形態において、基材は疎水性である。他の実施形態において、基材は親水性である。

【0063】

支持基材中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、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

【0064】

本開示の分離膜（例えば、複合膜）において、高温のガソリン環境に耐え、かつ分離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。

【0065】

特定の実施形態において、基材は多孔質基材である。特定の実施形態において、基材は、好ましくは、ポリマー多孔質基材である。特定の実施形態において、基材は、好ましくは、セラミック多孔質基材である。

40

【0066】

多孔質基材自体は、非対称又は対称であり得る。多孔質基材が非対称である場合（ポリマー・アイオノマーと組み合わされる前）、第 1 主面及び第 2 主面は、細孔形態が異な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、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・アイオノマーと組み合わされる前）、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。

【0067】

50

基材が、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である場合、ポリマー・アイオノマーは、多孔質基材中及び/又は多孔質基材上に厚さを有するポリマー層を形成する。特定の実施形態において、ポリマー層は、厚さが10nm～最大50マイクロメートル(50,000nm)の範囲である。

【0068】

特定の実施形態において、ポリマー・アイオノマーは、多孔質基材の表面上に層を形成する。特定の実施形態において、ポリマー・アイオノマーは、多孔質基材の細孔の少なくとも一部に充填される(すなわち、ポリマー・アイオノマーは、細孔充填ポリマーである)。特定の実施形態において、ポリマー・アイオノマーは、多孔質基材の細孔の少なくとも一部に充填され、かつ多孔質基材の表面上に層を形成する。このように、ポリマー・アイオノマーは、本開示の分離膜中の多孔質基材の細孔内に限定されない。

10

【0069】

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において細孔形態が異なる、非対称の基材を示している。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は、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。

【0070】

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。

20

【0071】

本開示の分離膜の支持基材で用いるための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、ポリイソプレン、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-co-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)等)、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)が挙げられる。

30

【0072】

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。

40

【0073】

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。

【0074】

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))、

50

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。

【0075】

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。

【0076】

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-*c o*-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。

【0077】

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。

【0078】

特定の実施形態において、特に、本明細書に記載の、任意に使用される(メタ)アクリル含有材料については、基材材料は、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、任意に使用される(メタ)アクリル含有重合性材料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。

【0079】

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、ミクロ多孔質織維、及びナノ織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。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

特定の実施形態において、多孔質基材は、平均サイズが0.5nm~最大1000 μm 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、10nm~10 μm の範囲、又は50nm~5 μm の範囲、又は100nm~2 μm の範囲、又は200nm~1 μm の範囲であり得る。

【0083】

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ナノメートル(nm)~最大100nm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、1nmの増分で、0.5nm~100nm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、0.5nm~50nm、又は1nm~25nm、又は2nm~10nm等の範囲であり得る。Molecular Weight Cut-Off(MWCO)が、細孔サイズと相關させるために、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

10

20

30

40

50

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 E 1343-90-2001のような標準試験を用い、細孔サイズを評価している。

【0084】

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0.01μm～最大20μm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、0.05μmの増分で、0.01μm～20μm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、0.05μm～10μm、又は0.1μm～5μm、又は0.2μm～1μm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。

【0085】

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。

【0086】

特定の実施形態において、マクロ多孔質層は、サイズが1μm～1000μm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、1μmの増分で、1μm～最大1000μm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、1μm～500μm、又は5μm～300μm、又は10μm～100μm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。

【0087】

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。

【0088】

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マイクロメートル(μm)超であり得る。いくつかの実施形態において、多孔質基材の厚さは、1,000μm超、又は5,000μm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、10,000μm以下であり得る。

【0089】

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5μm～最大500μm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、25μmの増分で、5μm～500μmの任意の範囲を含み得る。例えば、多孔質基材の厚さは、50μm～400μm、又は100μm～300μm、又は150μm～250μm等の範囲であり得る。

【0090】

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

10

20

30

40

50

【0091】

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。

【0092】

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。 10

【0093】

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。

【0094】

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。

【0095】

任意に使用される(メタ)アクリル含有添加剤及び/又はエポキシ添加剤

本開示の分離膜は、(メタ)アクリル含有ポリマー及び/又はエポキシポリマーを更に含む場合がある。特定の実施形態において、このような分離膜は、(メタ)アクリル含有ポリマー又はエポキシポリマー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、若しくは腐食、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、及び/又は化学的腐食の低下によって実証することができる。 20

【0096】

特定の実施形態において、(メタ)アクリル含有ポリマー及び/又はエポキシポリマーは、ポリマー・アイオノマーと混合されている場合がある。これらは、ポリマー・アイオノマー内に相互貫入ネットワークを形成することができる。

【0097】

特定の実施形態において、(メタ)アクリル含有ポリマー及び/又はエポキシポリマーは、ポリマー・アイオノマーの層とは別の層を形成する。例えば、(メタ)アクリル含有ポリマーが多孔質基材中の細孔充填ポリマーである場合があり、かつポリマー・アイオノマーが多孔質基材のトップ上にコーティングされる場合がある。同様に、エポキシポリマーが多孔質基材中の細孔充填ポリマーである場合があり、かつポリマー・アイオノマーが多孔質基材のトップ上にコーティングされる場合がある。このような多層コーティングを用いて製造された膜は、本明細書においてハイブリッド膜と呼ぶ。 30

【0098】

特定の実施形態において、(メタ)アクリル含有ポリマー(アクリレートポリマー及びメタクリレートポリマーを指す)の出発物質は、(メタ)アクリル含有モノマー及び/又はオリゴマーを含む。好適な(メタ)アクリル含有モノマー及び/又はオリゴマーは、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、エトキシル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、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート、エトキシル化ビスフェノールジ(メタ)アクリレート、プロポキシル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(AMPSS)の群から 40

選択することができる。このようなモノマー及び／又はオリゴマーの様々な組み合わせを、細孔充填ポリマーの形成に用いることができる。

【0099】

特定の実施形態において、(メタ)アクリル含有モノマー及び／又はオリゴマーは、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、エトキシル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、及びポリエステルテトラ-アクリレートの群から選択することができる。このようなモノマー及び／又はオリゴマーの様々な組み合わせを、細孔充填ポリマーの形成に用いることができる。 10

【0100】

特定の実施形態において、出発モノマー及び／又はオリゴマーは、以下のうちの1種以上を含む：

(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、エトキシル化(10)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシル化(3)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシル化(30)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシル化(4)ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピ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、プロポキシル化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； 20

(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、エトキシル化トリアクリレート(例えば、エトキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化(9)トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化(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、プロポキシル化トリアクリレート(例えば、プロポキシル化(3)グリセリルトリアクリレート、プロポキシル化(5.5)グリセリルトリアクリレート、プロポキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシル化(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； 30

(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、エトキシル化(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)； 40

(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、1H, 1H, 6H, 6H-パーフルオロヒドロキシルジアクリレート、1H, 1H-2, 2, 3, 3, 4, 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) 50

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

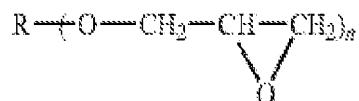
(g) 極性(メタ)アクリレート化合物、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(HEMA)及びグリセロールメタクリレート等。

【0101】

特定の実施形態において、エポキシポリマーは、1種以上のエポキシ樹脂(複数可)及び1種以上の硬化剤から生成されるものを含む。エポキシは、一般式IV：

【0102】

【化1】



10

[式中、Rは、1つ以上の脂肪族基、脂環式基、及び/又は芳香族炭化水素基を含み、任意に、Rは、隣接した炭化水素基間に少なくとも1つのエーテル結合を更に含み、かつnは、1より大きい整数である]を有する。概して、nは、グリシジルエーテル基の数であり、接着剤中に存在する式Iの第1のエポキシ樹脂のうちの少なくとも1つについては1より大きくなくてはならない。いくつかの実施形態において、nは2~4である。

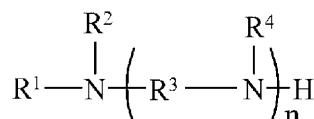
【0103】

硬化剤は、エポキシ樹脂を架橋させることができ可能な化合物である。典型的には、これらの作用剤は、第一級及び/又は第二級アミンである。アミンは、脂肪族、脂環式、又は芳香族であり得る。いくつかの実施形態において、有用なアミン硬化剤は、一般式V：

20

【0104】

【化2】



[式中、R¹、R²、及びR⁴は、独立して、水素、1~15個の炭素原子を含有する炭化水素、及び最大15個の炭素原子を含有するポリエーテルから選択され、R³は、1~15個の炭素原子を含有する炭化水素又は最大15個の炭素原子を含有するポリエーテルを表し、nは、2~10である]を有するものを含む。

30

【0105】

例示的なエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びノボラック樹脂のグリシジルエーテル、並びに脂肪族又は脂環式ジオールのグリシジルエーテルが挙げられる。市販のグリシジルエーテルの例としては、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(Nagase Chemtex(Tokyo, Japan)の商標名EX-512、EX521)、ソルビトールポリグリシジルエーテル(Nagase Chemtex Corp.(Tokyo, Japan)の商標名EX614B)、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、商標名EPON 828、EPON 1001、EPON 1310及びEPON 1510でHexion Specialty Chemicals GmbH(Rosbach, Germany)より入手可能なもの、商標名D.E.R.でDow Chemical Co.より入手可能なもの(例えば、D.E.R.331、332、及び334))が挙げられる。

40

【0106】

アミン硬化剤の例としては、エチレンアミン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン(「TETA」)、テトラエチレンペニタミン(「TEPA」)、及びヘキサエチレンヘプタミン等が挙げられる。市販のアミン硬化剤としては、Air Products and Chemicals, Inc.より商標名A

50

N C A M I N E で入手可能なものが挙げられる。アミン硬化剤のうちの少なくとも 1 種は、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンオキシドから誘導することができるポリエーテルアミン等の、1 つ以上のアミン部分を有するポリエーテルアミンである。使用可能な好適なポリエーテルアミンとしては、Huntsman より商標名 JEFFAMINE で、また、Air Products and Chemicals, Inc. より商標名 ANCAMINE で入手可能なものが挙げられる。好適な市販のポリエーテルアミンとしては、Huntsman により、JEFFAMINE の商標名で販売されているものが挙げられる。好適なポリエーテルジアミンとしては、D、ED、及び DR 系列の JEFFAMINE が挙げられる。これらには、JEFFAMINE D-230、D-400、D-2000、D-400、HK-511、ED-600、ED-900、ED-200 10 3、EDR-148、及び EDR-176 が含まれる。好適なポリエーテルトリアミンとしては、T 系列の JEFFAMINE が挙げられる。これらには、JEFFAMINE T-403、T-3000、及び T-5000 が含まれる。

【0107】

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、1 種以上のポリマーアイオノマーと混合された 1 種以上のイオン性液体を更に含む。

【0108】

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。

【0109】

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、ポリマーアイオノマーとの混合、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、所望の液体のイオン性化合物は、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。

【0110】

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。

【0111】

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。

【0112】

特定の実施形態において、イオン性液体は、Cl⁻、Br⁻、I⁻、HSO₄⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CF₃SO₃⁻、N(SO₂CF₃)₂⁻、CH₃SO₃⁻、B(CN)₄⁻、C₄F₉SO₃⁻、PF₆⁻、N(CN)₄⁻、C(CN)₄⁻、BF₄⁻、Ac⁻、SCN⁻、HSO₄⁻、CH₃SO₄⁻、C₂H₅SO₄⁻、及び C₄H₉SO₄⁻ から選択される 1 種以上の陰イオンを含む。

【0113】

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 (Emim-BF₄)、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 (Emim-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

10

20

30

40

50

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プロミド、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プロミド、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プロミド、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プロミド、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プロミド、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。

【0114】

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。しかしながら、非晶質フッ素系フィルムを、分離膜の両主面上に含み、ポリマーアイオノマーを更に保護することも可能である。

【0115】

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、若しくは腐食、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。

【0116】

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。

【0117】

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0.001μm、又は少なくとも0.03μm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5μm、又は最大0.1μmである。

【0118】

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。

【0119】

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カ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カーフルオロカーボン；直鎖状、分枝

10

20

30

40

50

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）。

【0120】

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、 CF_4 、 SF_6 、 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 、 $\text{CF}_2(\text{COF})_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$ 、 CF_3OF 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}$ 10
 F 、 CF_3COOF 、 CF_3OCF_3 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4$ 、 OF_2 、 SOF_2 、 SOF_4 、 NOF 、 ClF_3 、 IF_5 、 BrF_5 、 BrF_3 、 CF_3I 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ 、 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種以上のフッ素化化合物から誘導される。

【0121】

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、メチルシクロペントジエン、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。 20

【0122】

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($\text{nm}/\text{秒}$)~100nm/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($\text{m}/\text{分}$)）、かつ多くの場合、最大300fpm(90m/分)である。例えば、フッ素化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) sccm 、かつ多くの場合、最大5000scmである。いくつかの実施形態において、フッ素化化合物は、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。 30

【0123】

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）が少なうとも100である非晶質ガラス状パーフルオロポリマーを含む。

【0124】

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-ブチ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

【0125】

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- 50

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。

【0126】

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

10

【0127】

分離膜の製造方法

本明細書に記載のポリマーアイオノマー及び任意に使用される添加剤は、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）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、及び 1-メトキシ-2-プロパノール等を含み得る。

【0128】

コーティング溶液若しくは分散体の濃度、ポリマーアイオノマーの粒径及び／若しくは分子量、並びに基材の細孔構造を注意深く選択することにより、ポリマーアイオノマー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、塗布された材料の全てを、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。

20

【0129】

硬化性細孔充填ポリマー組成物（すなわち、「細孔充填ポリマーコーティング溶液」又は単に「細孔充填コーティング溶液」）を任意に使用される材料に用いる（例えば、硬化性（メタ）アクリレートを用いる）場合、このようなコーティング組成物は、1種以上のモノマー及び／又はオリゴマーを、任意に使用される添加剤と共に、好適な量の液体（例えば、脱イオン水又は有機溶媒）中で用いて調製することができる。有機溶媒が用いられる場合、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、1-メトキシ-2-プロパノール等を含み得る。溶液を容易に飽和させる、又は、容易に細孔中に拡散させるため、揮発性有機溶媒であることが好ましい。

30

【0130】

細孔充填コーティング溶液は、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。モノマー及び／又はオリゴマーの濃度は、0.5%～100%の範囲であり得る。例えば、多孔質基材は、脱イオン水中の細孔充填ポリマーのモノマー及び／又はオリゴマーの細孔充填コーティング溶液中で飽和させることができる。典型的には、基材は、照射前又は後に、液体（例えば、揮発性有機溶媒）から分離することができる。好ましくは、溶液から取り出した際、基材は、UV 照射等の照射に暴露され得る。この操作は、例えば、移動ベルト上で実施可能である。未硬化の細孔充填コーティング溶液はいずれも洗い落とすことができ、次いで複合膜を乾燥することができる。

40

【0131】

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、ポリマーアイオノ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、ポリマーアイオノマー層中に拡散し得る。

【0132】

50

非晶質フルオロカーボンフィルムは、ポリマーアイオノ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。

【0133】

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。

【0134】

使用

本開示の分離膜は複合膜、特に、非対称複合膜であり得、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。本開示の分離膜は、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。

【0135】

本開示の好ましい方法は、複合膜、特に、非対称複合膜であり得る分離膜の、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。

【0136】

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（Linvingstonら）、米国特許第7,247,370号（Childds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（Childds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。

【0137】

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（この場合はエタノール）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。

【0138】

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）（69kPa）～最大400psi（2.76MPa）（又は最大100psi（690kPa））、燃料流量が毎分0.1リットル（L/分）～最大20L/分、かつ減圧が20トール（2.67kPa）～周囲気圧（すなわち、760トール（101kPa））であることが挙げられる。

【0139】

分離膜の性能は、主としてポリマーアイオノマーの特性によって決まる。

【0140】

10

20

30

40

50

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。

【0141】

膜透過流束は、供給物の組成の関数である。膜透過流束は、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 (kg / m² / 時) として求められる。

【0142】

本開示の特定の実施形態において、ポリマーアイオノマーは、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、分離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、ポリマーアイオノマーの高オクタン価化合物（例えば、アルコール）の選択性は、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。

【0143】

特定の実施形態において、分離膜中のポリマーアイオノマーは、少なくとも 0.2 kg / m² / 時（特定の実施形態においては、少なくとも 0.3 kg / m² / 時）～、かつ 10 g / m² / 時の増分で、最大 30 kg / m² / 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 kg / m² / 時～20 kg / m² / 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）～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。

【0144】

本開示の特定の実施形態において、分離膜中のポリマーアイオノマーは、10 g / m² / 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流束は、少なくとも 310 g / m² / 時、又は少なくとも 350 g / m² / 時、又は少なくとも 500 g / m² / 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流束は、最大 30 kg / m² / 時、又は最大 20 kg / m² / 時、又は最大 10 kg / m² / 時であり得る。例えば、平均エタノール透過流束は、310 g / m² / 時～最大 20 kg / m² / 時、又は 350 g / m² / 時～最大 30 kg / m² / 時、又は 500 g / m² / 時～最大 10 kg / m² / 時等の範囲であり得る。ポリマー膜は、分離膜が 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、カートリッジが所定量の流束をもたらし、システム要件を満たすように、320 g / m² / 時の平均透過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。

【0145】

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 ℃～（

10

20

30

40

50

又は 20 ~) 最大 120 (又は最大 95) 、透過減圧が 20 トール (2.67 kPa) ~ 760 トール (101 kPa) 、供給圧力が 10 psi (69 kPa) ~ 400 psi (2.76 MPa) (又は最大 100 psi (690 kPa)) であることが挙げられる。例えば、これらの処理条件は、供給ガソリン中のアルコール (例えば、エタノール) 濃度 2 % ~ 20 % に好適である。

【 0146 】

本開示の分離膜は、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、中空糸モジュール、及びプリーツ型カートリッジ等が挙げられる。

10

【 0147 】

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、ポリマー・アイオノマーへの透過性がより低い液体 (例えば、ガソリン) は、ポリマー・アイオノ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、アルコール及び / 又は芳香族化合物) はポリマー・アイオノマーに吸収されてポリマー・アイオノマーを通過した後、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

【 0148 】

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 mL ~ 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 mL ~ 5.000 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 mL ~ 最大 4.990 L 、又は 510 mL ~ 最大 4.990 L 、又は 300 mL ~ 最大 5.000 L 、又は 600 mL ~ 最大 5.000 L 、又は 1.000 L ~ 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

【 0149 】

本開示の分離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

【 0150 】

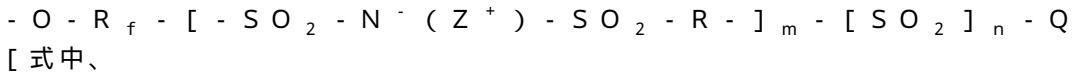
特定の実施形態において、燃料分離システムは、本開示の分離膜を含む、直列又は並列であり得る 1 つ以上のカートリッジを含む。

【 0151 】

例示的な実施形態

50

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）方法であって、供給混合物を、ポリマー・アイオノマーを含む分離膜に接触させることを含み、ポリマー・アイオノマーが、高フッ素化主鎖と、以下の式（式 I）：



R_f は、全フッ素化有機連結基であり、

R は、有機連結基であり、

Z^+ は、 H^+ 、1 倍の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

10

Q は、 H 、 F 、 $-NH_2$ 、 $-O^-Y^+$ 、又は $-C_xF_{2x+1}$ であり、

Y^+ は、 H^+ 、1 倍の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

$x = 1 \sim 4$ であり、

$m = 0 \sim 6$ であり、かつ

$n = 0$ 又は 1 であり、

ただし、 m 又は n のうちの少なくとも 1 つは、零以外でなくてはならない] による繰り返しペンダント基と、を有し、

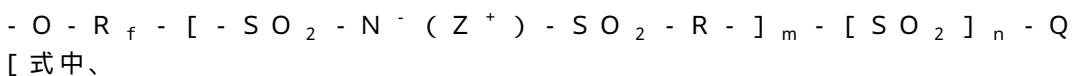
ポリマー・アイオノマーが、第 2 の流体（例えば、第 2 の液体）よりも第 1 の流体（例えば、第 1 の液体）に対する透過性がより高く、

ただし、 $m = 0$ であり、かつ Q が $-O^-Y^+$ である場合、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、方法である。

20

【0152】

実施形態 2 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）ための分離膜を含むカートリッジであって、分離膜がポリマー・アイオノマーを含み、ポリマー・アイオノマーが、高フッ素化主鎖と、以下の式（式 I）：



R_f は、全フッ素化有機連結基であり、

30

R は、有機連結基であり、

Z^+ は、 H^+ 、1 倍の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

Q は、 H 、 F 、 $-NH_2$ 、 $-O^-Y^+$ 、又は $-C_xF_{2x+1}$ であり、

Y^+ は、 H^+ 、1 倍の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

$x = 1 \sim 4$ であり、

$m = 0 \sim 6$ であり、かつ

$n = 0$ 又は 1 であり、

ただし、 m 又は n のうちの少なくとも 1 つは、零以外でなくてはならない] による繰り返しペンダント基と、を有し、

ポリマー・アイオノマーが、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く、

40

ただし、 $m = 0$ であり、かつ Q が $-O^-Y^+$ である場合、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、カートリッジである。

【0153】

実施形態 3 は、分離膜が自立型の膜である、実施形態 1 又は 2 に記載の方法又はカートリッジである。

【0154】

実施形態 4 は、分離膜が、ポリマー・アイオノマーがその上に配置される基材を更に含む、実施形態 1 又は 2 に記載の方法又はカートリッジである。

50

【0155】

実施形態5は、

基材が、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であり、かつ

ポリマー・アイオノマーが、多孔質基材中及び／又は多孔質基材上に厚さを有するポリマー層を形成する、実施形態4に記載の方法又はカートリッジである。

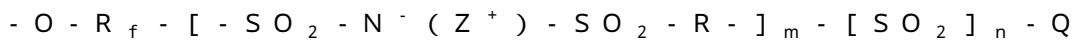
【0156】

実施形態6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）ための分離膜であって、

10

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、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・アイオノマーと、を含み、

ポリマー・アイオノマーが、高フッ素化主鎖と、以下の式（式I）：



[式中、

R_f は、全フッ素化有機連結基であり、

R は、有機連結基であり、

Z^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

Q は、 H 、 F 、 $-NH_2$ 、 $-O^-Y^+$ 、又は $-C_xF_{2x+1}$ であり、

20

Y^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

$x = 1 \sim 4$ であり、

$m = 0 \sim 6$ であり、かつ

$n = 0$ 又は1であり、

ただし、 m 又は n のうちの少なくとも1つは、零以外でなくてはならない]による繰り返しペンドント基と、を有し、

ポリマー・アイオノマーが、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く、

ただし、 $m = 0$ であり、かつ Q が $-O^-Y^+$ である場合、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、分離膜である。

30

【0157】

実施形態7は、多孔質基材がポリマー多孔質基材である、実施形態5又は6に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0158】

実施形態8は、多孔質基材がセラミック多孔質基材である、実施形態5又は6に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0159】

実施形態9は、多孔質基材が非対称又は対称である、実施形態5～8のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

40

【0160】

実施形態10は、多孔質基材がナノ多孔質層を含む、実施形態5～9のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0161】

実施形態11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10に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0162】

実施形態12は、多孔質基材がミクロ多孔質層を含む、実施形態5～11のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0163】

50

実施形態 13 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 12 に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0164】

実施形態 14 は、多孔質基材がマクロ多孔質層を含む、実施形態 5 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0165】

実施形態 15 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 14 に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0166】

実施形態 16 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で測定される、 $5 \mu m$ ~ 最大 $500 \mu m$ の範囲の厚さを有する、実施形態 5 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。 10

【0167】

実施形態 17 は、ナノ多孔質層が、 $0.01 \mu m$ ~ 最大 $10 \mu m$ の範囲の厚さを有する、実施形態 10 又は 11 に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0168】

実施形態 18 は、ミクロ多孔質層が、 $5 \mu m$ ~ 最大 $300 \mu m$ の範囲の厚さを有する、実施形態 12 又は 13 に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0169】

実施形態 19 は、マクロ多孔質層が、 $25 \mu m$ ~ 最大 $500 \mu m$ の範囲の厚さを有する、実施形態 14 又は 15 に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。 20

【0170】

実施形態 20 は、多孔質基材が、 0.5 ナノメートル (nm) ~ 最大 $1000 \mu m$ の範囲の平均サイズを有する細孔を含む、実施形態 5 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0171】

実施形態 21 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 10、11、及び 17 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0172】

実施形態 22 は、ミクロ多孔質層が、 $0.01 \mu m$ ~ 最大 $20 \mu m$ の範囲のサイズを有する細孔を含む、実施形態 12、13、及び 18 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。 30

【0173】

実施形態 23 は、マクロ多孔質層が、 $1 \mu m$ ~ 最大 $1000 \mu m$ の範囲のサイズを有する細孔を含む、実施形態 14、15、及び 19 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0174】

実施形態 24 は、多孔質基材がポリマー多孔質基材である、実施形態 5 ~ 23 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。 40

【0175】

実施形態 25 は、多孔質基材がセラミック多孔質基材である、実施形態 5 ~ 23 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0176】

実施形態 26 は、多孔質基材が非対称又は対称である、実施形態 5 ~ 25 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0177】

実施形態 27 は、ポリマー・アイオノマーが多孔質基材の第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 5 ~ 26 のいずれか 1 つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。 50

【0178】

実施形態28は、ポリマーアイオノマーが、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、実施形態5～27のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0179】

実施形態29は、ポリマーアイオノマーが、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28に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0180】

実施形態30は、ポリマーアイオノマーの量に関して非対称又は対称である、実施形態5～29のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。 10

【0181】

実施形態31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アイオノマーの量が、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アイオノマーの量よりも多い、実施形態30に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0182】

実施形態32は、ポリマーアイオノマーが、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29～31のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。 20

【0183】

実施形態33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32に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0184】

実施形態34は、ポリマー層が、10nm～最大50マイクロメートル(50,000nm)の範囲の厚さを有する、実施形態5～33のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0185】

実施形態35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1～34のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。 30

【0186】

実施形態36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1～35のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0187】

実施形態37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36に記載の膜、カートリッジ、又は方法である。 40

【0188】

実施形態38は、ポリマー層が連続層を形成する、実施形態5～37のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0189】

実施形態39は、ポリマーアイオノマーが、高フッ素化主鎖と、以下の式(式II)：



[式中、

R_f は、全フッ素化有機連結基であり、

Q は、 $-NH_2$ 又は $-O^-Y^+$ であり、かつ

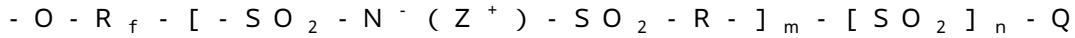
Y^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンである]による繰り返しのペンド 50

ント基と、を有し、

ただし、Qが $-O^-Y^+$ である場合、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1～38のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0190】

実施形態40は、ポリマーアイオノマーが、高フッ素化主鎖と、以下の式（式III）：



[式中、

R_f は、全フッ素化有機連結基であり、

10

R は、有機連結基であり、

Z^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

Q は、 H 、 F 、 $-NH_2$ 、 $-O^-Y^+$ 、又は $-C_xF_{2x+1}$ であり、

Y^+ は、 H^+ 、1価の陽イオン、又は多価の陽イオンであり、

$x = 1 \sim 4$ であり、かつ

$m = 0 \sim 6$ である]による繰り返しのペンドント基と、を有する、実施形態1～38のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

【0191】

実施形態41は、ポリマーアイオノマーが、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1～40のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

20

【0192】

実施形態42は、ポリマーアイオノマーが、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（2.67 kPa）～最大760トール（101 kPa）の範囲の透過減圧、少なくとも10 psi（69 kPa）～最大400 psi（2.76 MPa）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310 g/m²/時～最大30 kg/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1～41のいずれか1つに記載の膜、カートリッジ、又は方法である。

30

【0193】

実施形態43は、（メタ）アクリル含有ポリマーを更に含む、実施形態1～42のいずれか1つに記載の方法、カートリッジ、又は膜である。

【0194】

実施形態44は、（メタ）アクリル含有ポリマーが、ポリエチレンジリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレンジリコールジ（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、ポリプロピレンジリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシル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-パーア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、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート、エトキシル化ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、プロポキシル化トリアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMP-S）、及びこののようなモノマー及び/又はオリゴマーの組み合わせの群から選択される1種以上の（メタ）アクリル含有モノマー及び/又はオリゴマーから誘導される、実施形態43に記載の方法、カートリッジ、又は膜である。

40

【0195】

実施形態45は、（メタ）アクリレートポリマーがポリマーアイオノマーと混合されて

50

いる、実施形態43又は44に記載の方法、カートリッジ、又は膜である。

【0196】

実施形態46は、(メタ)アクリレートポリマーとポリマー・アイオノマーとが別々の層中にある、実施形態43又は44に記載の方法、カートリッジ、又は膜である。

【0197】

実施形態47は、エポキシポリマーを更に含む、実施形態1~46のいずれか1つに記載の方法、カートリッジ、又は膜である。

【0198】

実施形態48は、エポキシポリマーがポリマー・アイオノマーと混合されている、又は、エポキシポリマーとポリマー・アイオノマーとが別々の層中にある、実施形態47に記載の方法、カートリッジ、又は膜である。 10

【0199】

実施形態49は、

(a)ポリマー・アイオノマーと混合されたイオン性液体、又は

(b)分離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1~48のいずれか1つに記載の方法、カートリッジ、又は膜である。

【0200】

実施形態50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、請求項49に記載の方法、カートリッジ、又は膜である。

【0201】

実施形態51は、非晶質フッ素系フィルムが、少なくとも100のTg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49に記載の方法、カートリッジ、又は膜である。 20

【実施例】

【0202】

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。 30

【0203】

以下の実施例において多孔質基材上にコーティングされる全てのポリマー・アイオノマーについて、ポリマー・アイオノマーは、基材のナノ多孔質側に塗布される。

【0204】

材料

エタノール、D L I I n c . (K i n g o f P r u s s i a , P A)

ヘキサン、E M D C h e m i c a l s , I n c .

E 10ガソリン、エタノール10%を含む配合ガソリン

3 M P F S A 825EW、米国特許第7,348,088号に記載の実施例に従つて調製し、テトラフルオロエチレン(TFE)とF-SO₂-CF₂CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂(コモノマーA)との比が825g/mol当量となるように選択した。 40

3 M P F S A 725EW、米国特許第7,348,088号に記載の実施例に従つて調製し、テトラフルオロエチレン(TFE)とF-SO₂-CF₂CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂(コモノマーA)との比が725g/mol当量となるように選択した。

3 M P F S A 1000EW、米国特許第7,348,088号に記載の実施例に従つて調製し、テトラフルオロエチレン(TFE)とF-SO₂-CF₂CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂(コモノマーA)との比が1000g/mol当量となるように選択した。

3 M P F I A、米国特許出願公開第2013/0029249(A1)号、実施例3 50

に従って調製した。

KAPTONポリイミドフィルム、DuPont (Wilmington, DE)

塩化リチウム、Alfa Aesar (Ward Hill, MA)

PA350、ポリアクリロニトリル基材、Nanostone Water (旧名Se pro Membranes Inc., Oceanside, CA)、入手状態で用いた

PE2、ポリエーテルスルホン基材、Nanostone Water (旧名Se pro Membranes Inc., Oceanside, CA)、入手状態で用いた

PE5、ポリエーテルスルホン基材、Nanostone Water (旧名Se pro Membranes Inc., Oceanside, CA)、入手状態で用いた

NaCl、EM Science (Gibbstown, NJ)

KCl、Aldrich (Milwaukee, WI)

CH₃CO₂C₆H₅、セシウムアセテート、Aldrich (Milwaukee, WI)

)、

ZnCl₂、Alfa Aesar (Ward Hill, MA)

FeSO₄ · H₂O、JT Baker (Phillipsburg, NJ)

AlCl₃、EM Science (Gibbstown, NJ)

NAFION 2020、Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)

。

SR344、ポリエチレングリコール400ジアクリレート、Sartomer Company (Exton, PA)

SR610、ポリエチレングリコール600ジアクリレート、Sartomer Company (Exton, PA)

SR603、ポリエチレングリコール400ジメタクリレート、Sartomer Company (Exton, PA)

EX512、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、Nagase Chemtex Corporation (Japan)

EX521、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、Nagase Chemtex Corporation (Japan)

JEFFAMINE D400、Huntsman Corporation (The Woodlands, TX)

TEFLON AF2400、DuPont Company (Wilmington, DE)

HFE-7200、NOVEC溶媒、3M Company (St Paul, MN)

DP760、エポキシ接着剤、3M Company (St Paul, MN)

HMIM-B(CN)₄、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムテトラシアノボレート、Merck KGaA (Darmstadt, Germany)

EMIM-TFSA、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、Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)

EMIM-BF₄、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、Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)

EMIM-Tf₂N、1-エチル-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、Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)

C₆F₁₄、PF-5060、パーフルオロヘキサン、3M Company (St Paul, MN)

C₃F₈、PFG-3218、パーフルオロプロパン、3M Company (St Paul, MN)

O₂、超高純度酸素(99.999%)、Oxygen Service Company (St Paul, MN)

ポリアクリル酸、50%水溶液、MW 5000、Alfa Aesar (Ward

10

20

30

40

50

Hill, MA)

Photo 1173、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)

【0205】

方法

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を、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 (S E P A C F I I、General Electric Co. (Fairfield, CT) より入手) 上に固定した。有効膜表面積は、140 cm² であった。E10ガソリン (エタノール10%) の供給材料を熱交換器により加熱し、膜セルを通し、流量500 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、熱電対によってモニターした。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、70 の供給材料温度及び200トール (26.7 kPa) の減圧条件下で実施した。総透過物質量流束は、

【数1】

$$Flux = \frac{m}{A \times t}$$

20

[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 (m²) 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のレスポンス面積 (response area) 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。

【0206】

30

透過物は1回の測定につき10分間ずつ採取し、各膜の試験につき5回分の測定値を得た。最後の3回の測定の平均データを、膜性能を表すために用いた。

【0207】

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を、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。燃料エタノール減少曲線を、試験時間の関数として作成した。2重量%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。

$$flux = m (c_0 - 2\%) / t / A$$

40

式中、mは、供給ガソリンの最初に加えた質量であり、c₀は、最初のエタノール含量であり、tは、供給エタノールが2重量%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と、そのエタノール含量と、から算出した。

【0208】

方法 3

膜試料の76 mmの円板を1つカットし、耐溶媒性攪拌セル (EMD - Millipore)

50

re Companyより入手)中に固定した。ヘキサン(EMD Chemicals, Inc.)中に約10重量パーセントのエタノール(DLI Inc. (King of Prussia, PA))混合物を含有する溶媒混合物の約100グラムを、セル中に入れた。エタノールとヘキサンとの混合物を室温及び室圧で保持し、約15水銀柱ミリメートル(2.0 kPa)の減圧を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。試料を60分間試験し、出発混合物、最終混合物、及び透過物中のエタノール含量を、GCを方法1と同様に用いて測定した。

【0209】

方法4

攪拌セル中のエタノールの分離を、方法3と同様に攪拌セル中で行った。ただし、供給材料は、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、ガソリンの沸騰を防止した。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。各膜試料を、45分間試験した。エタノール流束を、出発供給混合物、最終混合物中のエタノール含量から算出し、採取した透過物を方法3のGCを用いて測定した。

【0210】

方法5

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。高温ガソリンに暴露した膜の性能を、方法1と同様に評価した。

【0211】

実施例

実施例1~6; アイオノマーのみ、支持体なし

エタノール(75重量パーセント)及び水(25重量パーセント)中の20重量パーセントの固体分散体を、DuPont KAPTONポリイミドフィルム上に、スロットダイを用いるHiranoコーティングライン上でキャスティングすることにより、3M PFS A 825 EWアイオノマーのフィルムを作製した。80、100、140及び140に設定した4つの温度制御オーブン中で、ラインを毎分2メートルで移動させて溶媒を蒸発させた。次に、乾燥フィルムを、加熱したロールに3分間接触させることによって、200でアニールした。次に、得られたフィルムをKAPTONライナーから取り外し、塩化リチウムの1モル溶液中に入れ、イオン交換した。フィルムを脱イオン水中で3回すすぎ、室温で乾燥させた。これらのフィルムを、方法3の攪拌セルを用い、流束及び選択性について評価した。結果を表1に示す。

【0212】

【表1】

表1

実施例	繰り返し	アイオノマー	アイオノマーの厚さ(μM)	対イオン	支持体	選択性(%)	エタノール流束(Kg/m ² /時)	最終濃度(%)
1	3	825 EW	5	Li ⁺	無	91%	2.14	3.1%
2	2	825 EW	10	Li ⁺	無	96%	1.87	3.7%
3	2	825 EW	15	Li ⁺	無	100%	1.61	4.4%
4	4	825 EW	20	Li ⁺	無	98%	1.30	5.1%
5	2	825 EW	30	Li ⁺	無	99%	0.93	5.8%
6	1	825 EW	50	Li ⁺	無	99%	0.75	2.6%

【0213】

実施例7; ナノ多孔質基材上の725 EWアイオノマーH⁺型

3M PFS A 725 EWアイオノマーの2マイクロメートルの層を、スロットダイを用いるHiranoコーティングラインにおいて、エタノール(75重量パーセント)及び水(25重量パーセント)中の12.5重量パーセントの固体分散体をコーティングすることにより、PA350(ポリアクリロニトリル)ナノ多孔質基材上にコーティン

10

20

30

40

50

グした。40、40、60、及び70に設定した4つの温度制御オーブン中で、ラインを毎分2メートルで移動させて溶媒を蒸発させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表2)。

【0214】

実施例8；ナノ多孔質基材上の725EWアイオノマーLi⁺型

実施例7に記載の膜を、1M LiCl中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表2)。

【0215】

実施例9；ナノ多孔質基材上の725EWアイオノマーNa⁺型

10

実施例7に記載の膜を、1M NaCl中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表2)。

【0216】

実施例10；ナノ多孔質基材上の725EWアイオノマーK⁺型

実施例7に記載の膜を、1M KCl中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表2)。

【0217】

実施例11；ナノ多孔質基材上の725EWアイオノマーCs⁺型

20

実施例7に記載の膜を、0.25M CsCH₃CO₂中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表2)。

【0218】

【表2】

表2

実施例	アイオノマー	アイオノマーの厚さ(μM)	対イオン	支持体	選択性(%)	エタノール流束(Kg/m ² /時)
7	725EW	2	H ⁺	PA350	85.1%	2.43
8	725 EW	2	Li ⁺	PA350	74.5%	2.65
9	725 EW	2	Na ⁺	PA350	93.9%	1.41
10	725 EW	2	K ⁺	PA350	42.9%	0.41
11	725 EW	2	Cs ⁺	PA350	61.2%	0.46

【0219】

実施例12；ナノ多孔質基材上の825EWアイオノマーH⁺型

3M PFSA 825EWアイオノマーの2マイクロメートルの層を、スロットダイを用いるHiranoコーティングラインを用い、エタノール(75重量パーセント)及び水(25重量パーセント)中の12.5重量パーセントの固体分散体をコーティングすることにより、PA350ナノ多孔質基材上にコーティングした。40、40、60、及び70に設定した4つの温度制御オーブン中で、ラインを毎分2メートルで移動させて溶媒を蒸発させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表3)。

30

40

【0220】

実施例13；ナノ多孔質基材上の825EWアイオノマーLi⁺型

実施例12に記載の膜を、1M LiCl中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表3)。

【0221】

実施例14；ナノ多孔質基材上の825EWアイオノマーNa⁺型

実施例12に記載の膜を、1M NaCl中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱

50

イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表3)。

【0222】

実施例15；ナノ多孔質基材上の825 EWアイオノマーK+型

実施例12に記載の膜を、1M KCl中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表3)。

【0223】

実施例16；ナノ多孔質基材上の825 EWアイオノマーCs+型

実施例12に記載の膜を、0.25M CH₃CO₂Cs中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表3)。

【0224】

実施例17；ナノ多孔質基材上の825 EWアイオノマーZn+2型

実施例12に記載の膜を、0.5M ZnCl₂中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表3)。

【0225】

実施例18；ナノ多孔質基材上の825 EWアイオノマーFe+2型

実施例12に記載の膜を、0.25M FeSO₄H₂O中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表3)。

【0226】

実施例19；ナノ多孔質基材上の825 EWアイオノマーAl+3型

実施例12に記載の膜を、0.25M AlCl₃中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表3)。

【0227】

【表3】

表3

実施例	アイオノマー	アイオノマーの厚さ(μM)	対イオン	支持体	選択性(%)	エタノール流束(Kg/m ² /時)
12	825 EW	2	H ⁺	PA350	92.2%	1.84
13	825 EW	2	Li ⁺	PA350	69.1%	3.25
14	825 EW	2	Na ⁺	PA350	96.8%	1.56
15	825 EW	2	K ⁺	PA350	91.6%	0.59
16	825 EW	2	Cs ⁺	PA350	66.6%	0.57
17	825 EW	2	Zn ⁺²	PA350	93.6%	2.68
18	825 EW	2	Fe ⁺²	PA350	91.4%	1.96
19	825 EW	2	Al ⁺³	PA350	97.5%	2.09

【0228】

実施例20；ナノ多孔質基材上の1000 EWアイオノマーH⁺型

3M PFSA 1000 EWアイオノマーの2マイクロメートルの層を、スロットダイを用いるHiranoコーティングラインを用い、エタノール(75重量パーセント)及び水(25重量パーセント)中の12.5重量パーセントの固体分散体をキャスティングすることにより、PA350ナノ多孔質基材上にコーティングした。40、40、60、及び70に設定した4つの温度制御オープン中で、ラインを毎分2メートルで移動させて溶媒を蒸発させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表4)。

【0229】

10

20

30

40

50

実施例 21 ; ナノ多孔質基材上の 1000 EW アイオノマー Li^+ 型

実施例 12 に記載の膜を、1M LiCl 中に 30 分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した（表 4）。

【0230】

実施例 22 ; ナノ多孔質基材上の 1000 EW アイオノマー Na^+ 型

実施例 12 に記載の膜を、1M NaCl 中に 30 分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した（表 4）。

【0231】

実施例 23 ; ナノ多孔質基材上の 1000 EW アイオノマー K^+ 型

実施例 12 に記載の膜を、1M KCl 中に 30 分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した（表 4）。

【0232】

実施例 24 ; ナノ多孔質基材上の 1000 EW アイオノマー Cs^+ 型

実施例 12 に記載の膜を、0.25M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cs}$ 中に 30 分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した（表 4）。

【0233】

【表 4】

表4

実施例	アイオノマー	アイオノマーの厚さ(μM)	対イオン	支持体	選択性(%)	エタノール流束(Kg/m ² /時)
20	1000 EW	2	H^+	PA350	73.2%	1.88
21	1000 EW	2	Li^+	PA350	71.1%	3.25
22	1000 EW	2	Na^+	PA350	96.3%	1.45
23	1000 EW	2	K^+	PA350	19.8%	0.61
24	1000 EW	2	Cs^+	PA350	53.9%	0.69

【0234】

実施例 25 ; ナノ多孔質基材上の PFI A アイオノマー H^+ 型

3M PFI A アイオノマーの 2 マイクロメートルの層を、スロットダイを用いる Hirano コーティングラインを用い、エタノール（75 重量パーセント）及び水（25 重量パーセント）中の 12.5 重量パーセントの固体分散体をキャスティングすることにより、PA350 ナノ多孔質基材上にコーティングした。40、40、60、及び 70 に設定した 4 つの温度制御オーブン中で、ラインを毎分 2 メートルで移動させて溶媒を蒸発させた。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した（表 5）。

【0235】

実施例 26 ; ナノ多孔質基材上の PFI A アイオノマー Li^+ 型

実施例 12 に記載の膜を、1M LiCl 中に 30 分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した（表 5）。

【0236】

実施例 27 ; ナノ多孔質基材上の PFI A アイオノマー Na^+ 型

実施例 12 に記載の膜を、1M NaCl 中に 30 分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した（表 5）。

【0237】

実施例 28 ; ナノ多孔質基材上の PFI A アイオノマー K^+ 型

実施例 12 に記載の膜を、1M KCl 中に 30 分間浸漬してイオン交換した後、脱イ

10

20

30

40

50

オン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表5)。

【0238】

実施例29；ナノ多孔質基材上のPFI A EWアイオノマーCs⁺型

実施例12に記載の膜を、0.25M CH₃CO₂Cs中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表5)。

【0239】

【表5】

表5

実施例	アイオノマー	アイオノマーの厚さ(μM)	対イオン	支持体	選択性(%)	エタノール流束(Kg/m ² /時)
25	620 EW PFI A	2	H ⁺	PA350	70.4%	3.41
26	620 EW PFI A	2	Li ⁺	PA350	46.7%	3.40
27	620 EW PFI A	2	Na ⁺	PA350	93.7%	2.01
28	620 EW PFI A	2	K ⁺	PA350	30.2%	0.93
29	620 EW PFI A	2	Cs ⁺	PA350	14.8%	0.85

【0240】

実施例30；ナノ多孔質基材上のパーフルオロアミド(PFA)アイオノマーH⁺型

3Mパーフルオロ-スルホンアミド(式II(式中、Rf = C₄F₈かつQ = NH₂)、米国特許出願公開第2013/0029249(A1)号、実施例1に従って調製した)の2マイクロメートルの層を、スロットダイを用いるHiranoコーティングラインを用い、エタノール(75重量パーセント)及び水(25重量パーセント)中の10重量パーセントの固体分散体をキャスティングすることにより、PA350ナノ多孔質基材上にコーティングした。40、40、60、及び70に設定した4つの温度制御オーブン中で、ラインを毎分2メートルで移動させて溶媒を蒸発させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表6)。

【0241】

実施例31；ナノ多孔質基材上のパーフルオロフェニルイミド(PFPI)アイオノマーH⁺型

パーフルオロフェニルイミドアイオノマー(式III(式中、Rf = C₄F₈、R = ベンジル、かつQ = H)、米国特許出願公開第2013/0029249(A1)号により、実施例2に従ってベンジルスルホニルクロリドを4-ブロモベンジルスルホニルクロリドに置換することによって合成し、調製した)の2マイクロメートルの層を、スロットダイを用いるHiranoコーティングラインを用い、エタノール(75重量パーセント)及び水(25重量パーセント)中の10重量パーセントの固体分散体をキャスティングすることにより、PA350ナノ多孔質基材上にコーティングした。40、40、60、及び70に設定した4つの温度制御オーブン中で、ラインを毎分2メートルで移動させて溶媒を蒸発させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表6)。

【0242】

【表6】

表6

実施例	アイオノマー	アイオノマーの厚さ(μM)	対イオン	支持体	選択性(%)	エタノール流束(Kg/m ² /時)
30	PFA	2	H ⁺	PA350	71.4%	2.55
31	PFPI	2	H ⁺	PA350	66.0%	2.82

【0243】

実施例32；ナノ多孔質基材上の825 EWアイオノマー0.5マイクロメートル

10

20

30

40

50

3 M P F S A 825 EW アイオノマーの 0.5 マイクロメートルの層を、スロットダイを用いる H ir a n o コーティングラインを用い、エタノール (75 重量パーセント) 及び水 (25 重量パーセント) 中の 10 重量パーセントの固体分散体をキャスティングすることにより、P A 350 ナノ多孔質基材上にコーティングした。40、40、60、及び 70 に設定した 4 つの温度制御オーブン中で、ラインを毎分 2 メートルで移動させて溶媒を蒸発させた。膜を 1 M L i C 1 中に 30 分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した (表 7)。

【0244】

実施例 33 ; ナノ多孔質基材上の 825 EW アイオノマー 1.0 マイクロメートル 10
3 M P F S A 825 EW の 1.0 マイクロメートルの層を、実施例 32 に記載のように、コーティングし、かつイオン交換した。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した (表 7)。

【0245】

実施例 34 ; ナノ多孔質基材上の 825 EW アイオノマー 1.5 マイクロメートル
3 M P F S A 825 EW の 1.5 マイクロメートルの層を、実施例 32 に記載のように、コーティングし、かつイオン交換した。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した (表 7)。

【0246】

実施例 35 ; ナノ多孔質基材上の 825 EW アイオノマー 2.0 マイクロメートル 20
3 M P F S A 825 EW の 2.0 マイクロメートルの層を、実施例 32 に記載のように、コーティングし、かつイオン交換した。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した (表 7)。

【0247】

実施例 36 ; ナノ多孔質基材上の 825 EW アイオノマー 3.0 マイクロメートル
3 M P F S A 825 EW の 3.0 マイクロメートルの層を、実施例 32 に記載のように、コーティングし、かつイオン交換した。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した (表 7)。

【0248】

実施例 37 ; ナノ多孔質基材上の 825 EW アイオノマー 4.5 マイクロメートル 30
3 M P F S A 825 EW の 4.5 マイクロメートルの層を、実施例 32 に記載のように、コーティングし、かつイオン交換した。試料を、方法 1 により、選択性及び流束について試験した (表 7)。

【0249】

【表 7】

表 7

実施例	アイオノマー	アイオノマーの厚さ(μM)	対イオン	支持体	選択性(%)	エタノール流束(Kg/m ² /時)
32	825 EW	0.5	Li ⁺	P A 350	86.70%	3.72
33	825 EW	1	Li ⁺	P A 350	80.60%	3.8
34	825 EW	1.5	Li ⁺	P A 350	84.30%	3.61
35	825 EW	2	Li ⁺	P A 350	86.80%	3.47
36	825 EW	3	Li ⁺	P A 350	90.00%	3.08
37	825 EW	4.5	Li ⁺	P A 350	92.60%	2.51

【0250】

実施例 38 ; ナノ多孔質基材上の 825 EW アイオノマー H⁺ 型
3 M P F S A 825 EW アイオノマーの 3 マイクロメートルの層を、スロットダイを用いる H ir a n o コーティングラインを用い、エタノール (75 重量パーセント) 及び水 (25 重量パーセント) 中の 10 重量パーセントの固体分散体をキャスティングすることにより、P E 2 (ポリエーテルスルホン) ナノ多孔質基材上にコーティングした。 50

40、40、60、及び70に設定した4つの温度制御オーブン中で、ラインを毎分2メートルで移動させて溶媒を蒸発させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表8)。

【0251】

実施例39；ナノ多孔質基材上の825EWアイオノマーLi⁺型

実施例38に記載の膜を、1M LiCl中に30分間浸漬してイオン交換した後、脱イオン水中ですすぎ、次いで室温で終夜乾燥させた。試料を、方法1により、選択性及び流束について試験した(表8)。

【0252】

【表8】

表8

実施例	アイオノマー	アイオノマーの厚さ(μm)	対イオン	支持体	選択性(%)	エタノール流束(Kg/m ² /時)
38	825 EW	3	H ⁺	PE2	86.69%	2.02
39	825 EW	3	Li ⁺	PE2	94.07%	1.25

【0253】

実施例40～46は、様々なアイオノマーの薄いアイオノマーコーティングを有する膜を例示する

実施例40

1重量パーセント(1重量%)の3M PFS A 725EWを、溶媒混合物(75重量%のEtOH及び25重量%の脱イオン水)中に分散した。ポリアクリロニトリルナノ多孔質基材PA350に、上記の溶液を、May erロッド#6を用いてコーティングし、溶媒を室温で少なくとも2時間蒸発させた。乾燥し、コーティングした膜表面にイソオクタンを滴下したところ、直ちに浸透するのが見出された。イソオクタンの浸透は、この基材に塗布されたPFS A 725 EWが、連続的、選択的なコーティング膜の形成に十分には存在しなかったことを示すものと考えられる。この膜については、他の試験は実施しなかった。

【0254】

実施例41

膜を、実施例40と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.0重量%の3M PFS A 1000EWであった。膜へのイソオクタンの浸透は、観察されなかった。SEM断面像(図8)は、多孔質支持体(2)上に堆積された連続層(1)(約0.18μm厚)を示す。膜を、上記の方法1の浸透気化により試験し、結果を表9に示した。

【0255】

実施例42

複合膜を、実施例40と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.0重量%のNAFION 2020であった。膜へのイソオクタンの浸透は、観察されなかった。SEM断面像(図9)は、多孔質基材(2)上に堆積された連続層(1)(約0.2μm厚)を示す。膜を、上記の方法1の浸透気化により試験し、結果を表9に示した。

【0256】

実施例43

複合膜を、実施例42と同様に調製した。ただし、PE5は、入手状態で基材に用いた。膜を、上記の方法1の浸透気化により試験し、結果を表9に示した。

【0257】

実施例44

複合膜を、実施例42と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、5.0重量%のNAFION 2020であった。膜を、上記の方法1の浸透気化により試験し、結果を表9に示した。

【0258】

10

20

30

40

50

実施例 4 5

4.0 重量%の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W 及び 9 6 . 0 重量%の溶媒混合物 (75 重量%の E t O H 及び 25 重量%の脱イオン水) を混合することにより、コーティング溶液を調製した。コーティング溶液を、P A 3 5 0 基材のナノ多孔質側のトップ上に、パイロットラインのスロットダイを用いて塗布した。ライン速度は 4.0 メートル / 分に設定し、コーティング条件は、乾燥薄膜コーティングの 0.2 μ m 厚を目標とした。コーティングした膜を、別々の区画における温度が 25 ~ 40 度、7.62 メートルの長さのオーブンに通して乾燥した。複合膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【0259】

10

パイロットラインで作製した複合膜へのイソオクタンの浸透は、観察されなかった。膜の S E M 断面像 (図 10) は、多孔質基材 (2) 上に堆積された連続層 (1) (目標とした厚さに近い厚さを有する) を示す。

【0260】**実施例 4 6**

複合膜を、上記の実施例 4 5 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.0 重量%の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W 及び 9 9 . 0 重量%の溶媒混合物 (75 重量%の E t O H 及び 25 重量%の脱イオン水) を含有した。ライン速度は 6.0 メートル / 分 (m / 分) に設定し、溶液供給速度は 11.68 グラム / 分 (g / 分) に設定した。コーティング条件は、0.05 μ m の乾燥フィルム厚を目標とした。乾燥した複合膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 1 に示した。

20

【0261】

実施例 4 7 ~ 5 5 は、アイオノマー及びアクリレートから調製したハイブリッド膜を例示する

実施例 4 7

コーティング溶液は 0.83 重量%の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W、15.50 重量%の S R 3 4 4 (ポリエチレングリコール 400 ジアクリレート) を含有し、また、光開始剤 P H O T O 1 1 7 3 を、溶媒混合物 (75 重量%の E t O H 及び 25 重量%の脱イオン水) 中の S R 3 4 4 に対して 1.10 重量%で加えた。

【0262】

30

混合溶液を、P A 3 5 0 のナノ多孔質側に、M a y e r ロッド # 6 を用いて塗布した。溶媒を室温で 5 分間蒸発させた後、コーティングした膜を、窒素ページ下、H バルブ及びアルミニウム反射体を備えた 600 ワットの F u s i o n U V システム中で硬化させた。ライン速度は、6.1 m / 分に設定した。膜を、方法 1 と同様にガソリンを用いた浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【0263】**実施例 4 8**

ハイブリッド複合膜を、実施例 4 7 と同様に調製した。ただし、U V 硬化速度は 18.2 m / 分に設定した。膜を、方法 1 と同様にガソリンを用いた浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

40

【0264】

水で濡らした清浄な拭き取り布を用いた拭き取り試験により、コーティングが容易に損傷した実施例 4 5 のアイオノマー膜とは対照的に、実施例 4 7 及び 4 8 のハイブリッド複合膜は両方とも、拭き取り試験に耐久した。

【0265】**実施例 4 9**

ハイブリッド複合膜を、実施例 4 7 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.0 重量%の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W、5.0 重量%の S R 3 4 4 、及び S R 3 4 4 に対して 0.03 重量%の P H O T O 1 1 7 3 を含有し、U V 硬化速度は 18.2 m / 分に設定した。膜を、方法 1 と同様にガソリンを用いた浸透気化により試験し、結果を

50

表 9 に示した。

【0266】

実施例 5 0

ハイブリッド複合膜を、実施例 4 7 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1 . 0 重量% の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W、1 0 . 3 重量% の S R 3 4 4、及び S R 3 4 4 に対して 0 . 0 4 重量% の P H O T O 1 1 7 3 を含有し、U V 硬化速度は 1 8 . 2 m / 分に設定した。膜を、方法 1 と同様にガソリンを用いた浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【0267】

実施例 5 1

ハイブリッド複合膜を、実施例 4 7 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1 . 0 重量% の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W、1 9 . 9 重量% の S R 3 4 4、及び S R 3 4 4 に対して 0 . 0 5 重量% の P H O T O 1 1 7 3 を含有し、U V 硬化速度は 1 8 . 2 m / 分に設定した。膜を、方法 1 と同様にガソリンを用いた浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。ハイブリッド膜の断裂した断面(図 1 1)を、S E M によって画像化した。多孔質基材(3)上に堆積され、恐らく U V 硬化したアクリレートによって形成された、約 2 μ m 厚のより厚い細孔充填層(2)と、恐らく P F S A - 1 0 0 0 E W 及び U V 硬化したアクリレートの両方によって形成された、約 0 . 2 μ m のより薄いトップ層(1)と、を有する、2 つの別個の 2 つのコーティング層が認められた。

【0268】

実施例 5 2

ハイブリッド複合膜を、実施例 4 7 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1 . 0 重量% の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W、4 0 . 0 重量% の S R 3 4 4、及び S R 3 4 4 に対して 0 . 0 6 重量% の P H O T O 1 1 7 3 を含有し、U V 硬化速度は 1 8 . 2 m / 分に設定した。膜を、方法 1 と同様にガソリンを用いた浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【0269】

実施例 5 3

ハイブリッド複合膜を、実施例 4 7 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1 . 0 重量% の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W、2 0 . 0 重量% の S R 6 1 0 (ポリエチレングリコール 6 0 0 ジアクリレート)、及び S R 6 1 0 に対して 0 . 0 5 重量% の P H O T O 1 1 7 3 を含有し、U V 硬化速度は 1 8 . 2 m / 分に設定した。膜を、方法 1 と同様にガソリンを用いた浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【0270】

実施例 5 4

ハイブリッド複合膜を、実施例 4 7 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1 . 0 重量% の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W、2 0 . 2 重量% の S R 6 0 3 O P (ポリエチレングリコール 4 0 0 ジメタクリレート)、及び S R 6 0 3 O P に対して 0 . 0 5 重量% の P H O T O 1 1 7 3 を含有し、U V 硬化速度は 1 8 . 2 m / 分に設定した。膜を、方法 1 と同様にガソリンを用いた浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【0271】

実施例 5 5 は、ハイブリッド膜を調製するためのオーバーコーティング法を例示する

実施例 5 5

S R 6 1 0 の 2 . 0 4 グラム(g)、ポリアクリル酸(50% 水溶液、分子量 5 0 0 0) 0 . 2 5 g、光開始剤 P H O T O 1 1 7 3 の 0 . 1 2 g、及び溶媒混合物(E t O H / H ₂ O の質量比が 7 5 / 2 5) 1 7 . 6 6 g を混合することにより、溶液を調製した。いずれのアイオノマーも含有しない溶液を、実施例 4 5 の膜のトップに、M a y e r ロッド # 6 を用いて塗布した。溶媒を、U V 硬化前に、室温で蒸発させた。硬化は、窒素不活性環境下、H バルブ及びアルミニウム反射体を備えた F u s i o n U V システム中で実施し、ライン速度は 6 . 0 2 メートル / 分に設定した。膜を、方法 1 と同様にガソリンを用

10

20

30

40

50

いた浸透気化により試験し、結果を表9に示した。表から明らかなように、このハイブリッド膜は、実施例45のアイオノマー膜よりも37%高いエタノール流束を示した。

【0272】

実施例56～60は、アイオノマー及びエポキシから調製したハイブリッド膜を例示する

実施例56

3M PFS AアイオノマーEW825を、EtOH/H₂O(質量比75/25)中に分散させ、30重量%のPFS A-825EW原液を調製した。JEFFAMINE D400及びエポキシEX614B(ソルビトールポリグリシジルエーテル)をそれぞれMEK中に溶解し、20重量%のアミン原液及びエポキシ原液を調製した。

10

【0273】

上記の原液をEtOHと混合し、9.0重量%の3M PFS A-825EW、1.0重量%のEX614B及び0.62重量%のJEFFAMINE D400を含有する最終コーティング溶液を得た。コーティング溶液を、PA350のナノ多孔質側に、乾燥コーティング厚4μmを目標とし、Maye rロッドを用いて塗布した。コーティングした膜を、方法4による評価前に、対流式オーブン中、80で1時間、乾燥及び加熱処理した。試験結果を表9に示す。

【0274】

実施例57

膜を実施例56と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、4.0重量%の3M PFS A-825EWを含有し、目標乾燥コーティング厚は5μmであった。試験結果を表9に示す。

20

【0275】

実施例58

膜を、実施例56と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、2.33重量%の3M PFS A-825EW、1.00重量%のEX512(ポリグリセロールポリグリシジルエーテル)及び0.62重量%のJEFFAMINE D400を含有した。目標乾燥コーティング厚は5μmであった。試験結果を表9に示す。

【0276】

実施例59

膜を、実施例56と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、9.00重量%の3M PFS A-825EW、1.00重量%のEX521(ポリグリセロールポリグリシジルエーテル)及び0.59重量%のJEFFAMINE D400を含有した。目標乾燥コーティング厚は4μmであった。試験結果を表9に示す。

30

【0277】

実施例60

膜を実施例56と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、9.0重量%の3M PFS A-825EWのみを含有し、エポキシ/アミン構成成分は有さなかった。目標乾燥コーティング厚は2μmであった。試験結果を表9に示す。

【0278】

40

実施例56～60のひび割れ抵抗性を、コーティング側を内側に向けて折りたたみ、折り目に沿ってひび割れが形成されたか否かを観察することによって評価した。激しいひび割れが実施例60の膜に観察され、実施例57及び58の膜にはひび割れは確認されず、実施例56及び59の膜には小さなひび割れが確認された。

【0279】

実施例61～71は、PFS A//RTIL(室温イオン性液体)から調製された膜を例示する

実施例61

1.25重量%の3M PFS A-1000EW、1.25重量%のEMIM-Tf₂N(1-エチル-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

50

DR T I L) を溶媒混合物 (7.5 重量 % の E t O H 及び 2.5 重量 % の脱イオン水) 中で混合することにより、コーティング溶液を調製した。コーティング溶液を、P A 3 5 0 のナノ多孔質側に、M a y e r ロッド # 6 を用いて塗布し、溶媒を室温で少なくとも 2 時間蒸発させた後、8.0 k P a の減圧下、80 で更に乾燥した。膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【 0 2 8 0 】

実施例 6 2

膜を実施例 6 1 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、2.5 重量 % の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W のみを含有し、いずれの R T I L 添加剤も含まなかった。膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

10

【 0 2 8 1 】

実施例 6 3

膜を実施例 6 1 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、2.5 重量 % の 3 M P F S A - 1 0 0 0 E W 及び 2.5 重量 % の E M I M - T f ₂ N を含有した。膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【 0 2 8 2 】

実施例 6 4

膜を実施例 6 1 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.25 重量 % の 3 M P F S A - E W 7 2 5 、1.25 重量 % の E M I M - T f ₂ N 、及び溶媒混合物 (エタノール / 水、質量比 75 / 25) を混合することによって調製した。膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

20

【 0 2 8 3 】

実施例 6 5

膜を実施例 6 1 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.25 重量 % の N A F I O N 2 0 2 0 、0.50 重量 % の 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 (E M I M - B F 4) を、75 重量 % のエタノール 25 重量 % の溶媒混合物中で混合することによって調製した。E M I M - B F 4 の N A F I O N 2 0 2 0 スルホン酸に対するモル比は、2.0 であった。膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【 0 2 8 4 】

30

実施例 6 6

膜を実施例 6 1 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.25 重量 % の N A F I O N 2 0 2 0 、0.50 重量 % の 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 (E M I M - T F S A) を、75 重量 % のエタノールと 25 重量 % の水との溶媒混合物中で混合することによって調製した。E M I M - T F S A の N A F I O N 2 0 2 0 スルホン酸に対するモル比は、2.0 であった。膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【 0 2 8 5 】

実施例 6 7

膜を実施例 6 1 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.25 重量 % の N A F I O N 2 0 2 0 、0.71 重量 % の 1 - ヘキシリ - 3 - メチルイミダゾリウムテトラシアノボレート (H M I M - B (C N) ₄) 、及び 75 重量 % のエタノールと 25 重量 % の水との溶媒混合物を混合することによって調製した。E M I M - T F S A の N A F I O N 2 0 2 0 スルホン酸に対するモル比は、2.0 であった。膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

40

【 0 2 8 6 】

実施例 6 8

膜を実施例 6 1 と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.5 重量 % の 3 M P F S A - 8 2 5 E W 、3.5 重量 % の E M I M - T f ₂ N 、及び 75 重量 % のエタノールと 25 重量 % の水との溶媒混合物を混合することによって調製した。コーティング溶

50

液中の全固体含量は5重量%であり、RTILのPFSA-825EW官能性に対するモル比は4.92であった。膜を、方法1及び方法2の浸透気化により試験し、結果を、それぞれ表9及び10に示した。

【0287】

実施例69

膜を実施例61と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、2.0重量%の3M PFSA-825EW、3.0重量%のEMIM-Tf₂N、及び75重量%のエタノールと25重量%の水との溶媒混合物を混合することによって調製した。コーティング溶液中の全固体含量は5重量%のままであり、RTILのPFSA-825EW官能性に対するモル比は3.16であった。膜を、方法1及び方法2の浸透気化により試験し、結果を、それぞれ表9及び10に示した。

【0288】

実施例70

膜を実施例61と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、2.5重量%の3M PFSA-825EW、2.5重量%のEMIM-Tf₂N、及び75重量%のエタノールと25重量%の水との溶媒混合物を混合することによって調製した。コーティング溶液中の全固体含量は5重量%のままであり、RTILのPFSA-825EW官能性に対するモル比は2.11であった。膜を、上記の方法2の浸透気化により試験し、結果を表10に示した。

【0289】

実施例71

膜を実施例61と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、3.5重量%の3M PFSA-825EW、1.5重量%のEMIM-Tf₂N、及び75重量%のエタノールと25重量%の水との溶媒混合物を混合することによって調製した。コーティング溶液中の全固体含量は5重量%のままであり、RTILのPFSA-825EW官能性に対するモル比は0.90であった。膜を、上記の方法2の浸透気化により試験し、結果を表10に示した。

【0290】

実施例72

6.00重量%の3M PFSA-1000EW、3.12重量%のEMIM-TFS A、及び60重量%のエタノールと40重量%の脱イオン水との溶媒混合物を混合することにより、コーティング溶液を調製した。溶液は、EMIM-TFS A / PFSA-1000EWのモル比2.0を有した。コーティング溶液を、PA350基材に、パイロットラインのスロットダイを用いて塗布した。ライン速度は6.0メートル/分に設定し、このコーティング条件は、乾燥薄膜コーティングの0.2μm厚を目標とした。コーティングした膜を、別々の区画における温度が25~40で、7.6メートルの長さのオープンに通して乾燥した。乾燥した複合膜を、方法1及び方法2の浸透気化により試験し、結果を、それぞれ表9及び10に示した。

【0291】

実施例73

膜を実施例72と同様に調製した。ただし、コーティング溶液は、1.00重量%のPFSA-1000EW、0.52重量%のEMIM-TFS A、及び60重量%のエタノールと40重量%の脱イオン水との溶媒混合物を混合することによって調製した。目標厚は0.1μmであった。乾燥した複合膜を方法1の浸透気化により試験し、結果を表9に示した。

【0292】

実施例74~77は、第2の非晶質パーカルオロポリマートップコーティング層を有するPFSA膜を例示する

実施例74

実施例73の膜に、3M Novec溶媒HFE7200中の0.5重量%のTEFL

10

20

30

40

50

ON A F 2 4 0 0 を、M a y e r ロッド # 5 を用いてコーティングした。乾燥 A F 2 4 0 0 第 2 層コーティング厚の目標は、0 . 0 3 4 μm であった。溶媒を、周囲条件で少なくとも 2 時間蒸発させた。2 層コーティング膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【 0 2 9 3 】

実施例 7 3 及び 7 4 の両方の膜を、方法 1 により 4 回試験して膜性能安定性を評価し、結果を表 1 3 に示した。第 2 層コーティングを有さない膜は、繰り返しの試験（すなわち、試験 1 から試験 4 について連続して繰り返した膜の試験）にわたり、エタノール選択性の急激な低下を示したのに対し、実施例 7 4 の A F 2 4 0 0 コーティング膜は、この性能耐久試験において、一貫性のあるエタノール選択性を示した。

10

【 0 2 9 4 】

以下の手順及び材料を用い、実施例 7 4 の膜から、スパイラル型モジュールを作製した。製品番号 N 0 1 3 2 8 _ 6 0 P P S - N A T (又は P P S P 8 6 1) (D e l s t a r T e c h n o l o g i e s I n c . (M i d d l e t o n , D E) より) で入手可能なポリフェニレンサルファイド押出メッシュを、供給スペーサーとして用いた。商標名 W S 0 3 0 0 (I n d u s t r i a l N e t t i n g (M i n n e a p o l i s , M N) より) で入手可能なポリエステル織布メッシュ 1 枚と、製品番号 N 0 2 4 1 3 / 1 9 _ 4 5 P B T N A T (又は P B T P 8 6 4) (D e l s t a r T e c h n o l o g i e s I n c . (M i d d l e t o n , D E) より) で入手可能なポリブチレンテレフタレート非対称押出メッシュ 1 枚とを互いに積み重ね、透過スペーサーとして用いた。7 枚の膜シート (実施例 7 4) (長さ 5 4 0 mm) を予備カットし (幅 2 5 . 4 cm) 、一端が他方から約 1 5 mm 突出するように、一端から約 2 5 5 mm の箇所で、不織布側を外側にして折りたたんだ。それぞれの折りたたんだ膜に、供給スペーサーを挿入した。商標名 E P O N 8 2 8 (M o m e n t i v e C o m p a n y (C o l u m b u s) より) で入手可能な二官能性ビスフェノール A エポキシ樹脂と、トリエチレンテトラミン (A l f a A e s a r (H e y s h a m , E n g l a n d) より) と、商標名 S C O T C H - W E L D - D P 7 6 0 (3 M F r a n c e (B d d e P o i s e , C e r g y P o n t o i s e C e d e x , F r a n c e) より) で入手可能なエポキシ接着剤とを、重量比 2 1 : 3 : 8 で混合し、細孔シーラントを調製した。細孔シーラントを、膜の不織布側に、突出端上で幅 2 0 mm 、両端で幅 3 0 mm となるように、ブラシで塗布した。次に、供給スペーサーを有する折りたたんだ膜を、折りたたんだ端が透過物採取管側となり、透過スペーサーが透過物採取管側にわずかに重なるように積み重ねた。D P 7 6 0 エポキシ接着剤を塗布し、透過スペーサーが透過物採取管に対し開口したままとなるように、それぞれの折りたたんだ膜の間に透過スペーサーをシールした。折りたたんだ膜と透過スペーサーとの積層体を、ステンレス鋼製の透過物採取管 (外径 1 3 mm 及び長さ 5 1 cm の寸法) に巻きつけ、モジュールを形成した。採取管は、全穿孔当たり約 5 0 ~ 7 5 % の開放面積 (長さ 1 5 . 2 4 cm) を有した。次に、モジュールを 8 0 ° で 2 時間、オーブン中で硬化させた。次に、モジュールの両端を切り取り、完全性試験の開始前に、供給スペーサーを露出させた。モジュールは真空完全性 (1 . 3 k P a 未満) を示し、良好に密封されていることを示した。モジュールは、有効膜面積 0 . 7 0 m² 及び総容積 0 . 7 6 リットルを有した。モジュールをステンレス鋼製のキャニスターに収容し、条件 (燃料温度 7 0 ° 及び流量 2 リットル / 分、並びに透過物に対する減圧 2 . 6 7 k P a) 下で性能評価した。モジュールは、平均エタノール流束 0 . 8 2 k g / 時及び 6 7 . 2 % の平均透過エタノール選択性を示した。

20

【 0 2 9 5 】

実施例 7 5

2 層コーティング膜を、実施例 7 4 と同様に調製した。ただし、実施例 4 5 の膜に、A F 2 4 0 0 をコーティングした。膜を、上記の方法 1 の浸透気化により試験し、結果を表 9 に示した。

【 0 2 9 6 】

30

40

50

実施例 7 6

2層コーティング膜を、実施例74と同様に調製した。ただし、0.1重量%のAF2400溶液を第2の層のコーティングに用い、そのコーティング厚は0.011μmであった。膜を、上記の方法1の浸透気化により試験し、結果を表9に示した。

【0297】

実施例 7 7

2層コーティング膜を、実施例74と同様に調製した。ただし、0.5重量%のAF2400溶液を第2の層のコーティングに用い、そのコーティング厚は0.057μmであった。膜を、上記の方法1の浸透気化により試験し、結果を表9に示した。

【0298】

【表9】

表9

実施例	総透過流束 (kg/m ² .時)	供給EtOH (重量%)	透過EtOH (重量%)	EtOH流束 (kg/m ² .時)
41	4.00	8.6%	76.6%	3.06
42	4.71	8.9%	71.0%	3.35
43	0.96	9.3%	87.9%	0.85
44	3.43	8.8%	77.3%	2.64
45	2.71	8.3%	95.4%	2.59
46	6.00	8.9%	60.5%	3.63
47	4.86	8.7%	70.0%	3.40
48	5.00	9.2%	70.0%	3.50
49	5.29	8.7%	71.4%	3.77
50	5.29	8.7%	68.3%	3.61
51	5.71	8.6%	63.4%	3.62
52	4.00	9.0%	69.1%	2.76
53	6.29	8.8%	60.1%	3.78
54	7.00	8.7%	61.4%	4.30
55	5.14	8.8%	68.9%	3.55
56	—	—	82.3%	1.85
57	—	—	79.3%	1.13
58	—	—	84.9%	0.93
59	—	—	77.9%	1.76
60	—	—	67.0%	1.99
61	5.00	8.8%	68.7%	3.43
62	3.57	8.4%	81.8%	2.92
63	4.43	8.7%	76.1%	3.37
64	4.14	8.6%	78.3%	3.24
65	5.57	8.4%	67.4%	3.76
66	4.86	8.8%	70.4%	3.42
67	5.76	8.8%	61.5%	3.54
68	5.86	7.7%	64.4%	3.77
69	5.14	8.5%	68.7%	3.53
70	—	—	—	—
71	—	—	—	—
72	4.71	8.0%	80.5%	3.79
73	5.00	8.9%	71.1%	3.55
74	6.00	8.6%	67.3%	4.03
75	4.57	8.9%	77.8%	3.55
76	5.14	9.0%	68.0%	3.50
77	6.00	8.6%	64.5%	3.86

10

20

30

40

50

【0299】

【表10】

表10		
実施例	透過EtOH (重量%)	EtOH流束 (kg/m ² .時)
68	51.6%	1.95
69	49.3%	1.64
70	75.0%	1.61
71	80.2%	1.54
72	82.9%	1.72

10

【0300】

実施例78

膜ロールを、実施例73と同様に作製した。ただし、温度は、4区画のオーブンにおいて40、50、60、及び70であった。膜ロールを、米国特許出願公開2003/0134515号に従い、C₆F₁₄、C₆F₁₄/O₂及びC₃F₈をフッ素ガスソースとしてプラズマ処理した。非晶質フルオロカーボンフィルムは、膜のPFS Aコーティング側のみに蒸着させた。処理条件は表11に示した。また、膜を、方法1の浸透気化により試験し、結果を表12に示した。

【0301】

プラズマフルオロカーボンフィルムコーティング型C₆F₁₄は、性能に変化がなかった。C₆F₁₄/O₂及びC₃F₈によるフィルムは、様々な度合でエタノール選択性が低下した。C₆F₁₄/O₂又はC₃F₈をソースガスとして用いた1000ワット及び0.76メートル/分等のプラズマ蒸着条件下では、ベース膜のPFS Aコーティング層が恐らく腐食され、過度の総透過流束とエタノール選択性の欠如の原因となった。

20

【0302】

実施例78-17の膜を、方法1により4回の連続した試験により評価し、膜性能安定性を評価し、結果を表13に示した。実施例74と同様に、プラズマフルオロカーボンフィルム蒸着膜は、エタノール選択性の低下を示さなかった。

【0303】

いくつかのプラズマフルオロカーボンフィルム蒸着膜も、方法5により、長期性能安定性について評価し、結果を表14に示した。膜のほとんどに、140時間の高温ガソリン暴露後、著しいエタノール選択性の変化があった。しかしながら、実施例78-2の膜は透過エタノールの変化が15%未満であり、最も安定な性能を示した。

30

【0304】

【表 1 1】

表 1 1

実施例	ガス1	ガス2	ガス1 sccm	ガス2 sccm	電力 (ワット)	ライン速度 (メートル/分)	圧力 (Pa)
78-1	—	—	—	—	—	—	—
78-2	C ₆ F ₁₄	—	600	—	1000	0.76	0.55
78-3	C ₆ F ₁₄	—	600	—	500	0.76	0.55
78-4	C ₆ F ₁₄	—	600	—	200	0.76	0.55
78-5	C ₆ F ₁₄	—	600	—	1000	3.05	0.93
78-6	C ₆ F ₁₄	—	600	—	500	3.05	0.93
78-7	C ₆ F ₁₄	—	600	—	200	3.05	0.93
78-8	C ₆ F ₁₄	—	600	—	1000	9.14	1.67
78-9	C ₆ F ₁₄	—	600	—	500	9.14	1.67
78-10	C ₆ F ₁₄	—	600	—	200	9.14	1.67
78-11	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	1000	0.76	0.64
78-12	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	500	0.76	0.64
78-13	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	200	0.76	0.64
78-14	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	1000	3.05	0.99
78-15	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	500	3.05	0.99
78-16	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	200	3.05	0.99
78-17	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	1000	9.14	1.60
78-18	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	500	9.14	1.60
78-19	C ₆ F ₁₄	O ₂	600	300	200	9.14	1.60
78-20	C ₃ F ₈	—	600	—	1000	0.76	0.84
78-21	C ₃ F ₈	—	600	—	500	0.76	0.84
78-22	C ₃ F ₈	—	600	—	200	0.76	0.84
78-23	C ₃ F ₈	—	600	—	1000	3.05	1.13
78-24	C ₃ F ₈	—	600	—	500	3.05	1.13
78-25	C ₃ F ₈	—	600	—	200	3.05	1.13
78-26	C ₃ F ₈	—	600	—	1000	9.14	1.84
78-27	C ₃ F ₈	—	600	—	500	9.14	1.84
78-28	C ₃ F ₈	—	600	—	200	9.14	1.84

【 0 3 0 5 】

10

20

30

【表12】

表12

実施例	総透過流束 (kg/m ² .時)	供給EtOH (重量%)	透過EtOH (重量%)	EtOH流束 (kg/m ² .時)
78-1	5.00	8.2%	82.8%	4.13
78-2	5.29	8.7%	82.3%	4.35
78-3	4.57	7.8%	86.4%	3.95
78-4	5.00	8.4%	83.5%	4.17
78-5	4.86	9.0%	86.3%	4.19
78-6	4.86	8.5%	84.0%	4.08
78-7	5.43	8.4%	81.5%	4.42
78-8	5.36	8.5%	82.3%	4.41
78-9	5.43	8.9%	80.4%	4.36
78-10	5.71	8.1%	80.1%	4.58
78-11	100超	-	-	-
78-12	5.71	8.4%	72.8%	4.16
78-13	5.86	8.7%	77.5%	4.54
78-14	5.57	8.5%	81.6%	4.54
78-15	5.71	8.5%	79.0%	4.51
78-16	5.86	8.7%	77.3%	4.53
78-17	5.86	8.4%	80.1%	4.69
78-18	5.86	8.7%	77.3%	4.53
78-19	6.00	8.1%	80.0%	4.79
78-20	100超	-	-	-
78-21	6.00	8.5%	75.0%	4.50
78-22	2.57	3.5%	74.8%	1.93
78-23	6.29	7.9%	73.4%	4.61
78-24	5.86	8.6%	75.1%	4.40
78-25	6.29	8.5%	73.6%	4.62
78-26	5.57	8.5%	76.2%	4.24
78-27	5.86	8.3%	78.9%	4.62
78-28	5.71	8.5%	76.2%	4.36

10

20

30

【0306】

【表13】

表13

実施例	耐久試験	総透過流束 (kg/m ² .時)	供給EtOH (重量%)	透過EtOH (重量%)	EtOH流束 (kg/m ² .時)
73	試験1	5.00	8.9%	71.1%	3.55
	試験2	6.00	9.1%	59.8%	3.59
	試験3	7.43	9.2%	47.5%	3.53
	試験4	12.00	9.4%	31.8%	3.82
74	試験1	5.57	8.8%	65.0%	3.61
	試験2	5.43	8.7%	65.8%	3.57
	試験3	5.57	9.0%	63.0%	3.51
	試験4	5.71	8.8%	61.4%	3.51
78-17	試験1	5.57	8.4%	80.6%	4.49
	試験2	5.43	8.5%	82.3%	4.47
	試験3	5.29	8.5%	81.9%	4.33
	試験4	5.29	8.7%	82.5%	4.36

40

【0307】

【表14】

表14

実施例	140時間の 高温ガソリン暴露	総透過流束 (kg/m ² .時)	供給EtOH (重量%)	透過EtOH (重量%)	EtOH流束 (kg/m ² .時)
78-2	前	5.29	8.7%	82.3%	4.35
	後	5.71	8.9%	72.7%	4.15
78-3	前	4.57	7.8%	86.4%	3.95
	後	6.71	8.5%	64.3%	4.31
78-4	前	5.00	8.4%	83.5%	4.17
	後	7.43	8.7%	43.5%	3.18
78-8	前	5.36	8.5%	82.3%	4.39
	後	8.43	-	53.8%	4.53
78-17	前	6.29	8.4%	78.6%	4.94
	後	10.43	8.5%	46.6%	4.85
78-25	前	6.29	8.5%	73.6%	4.62
	後	9.71	-	52.6%	5.11

10

【0308】

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。

20

【図1】

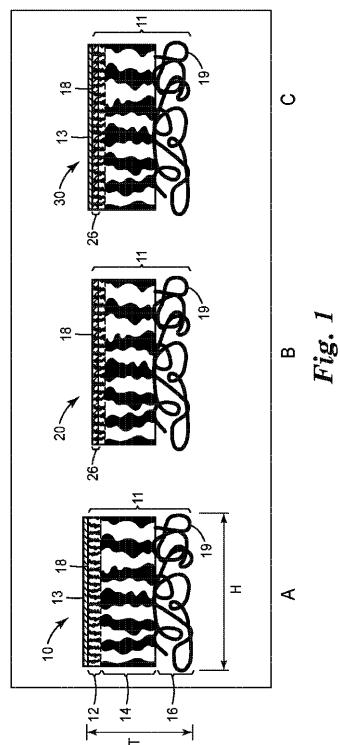


Fig. 1

【図2】

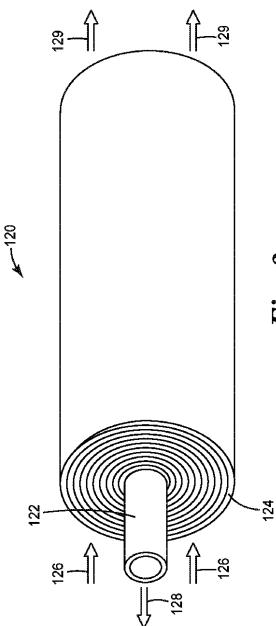


Fig. 2

【図3】

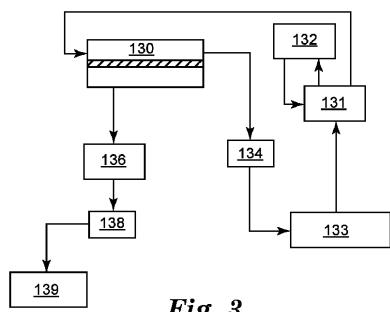


Fig. 3

【図4】

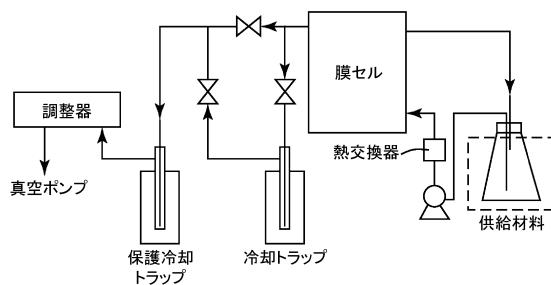


Fig. 4

【図5】

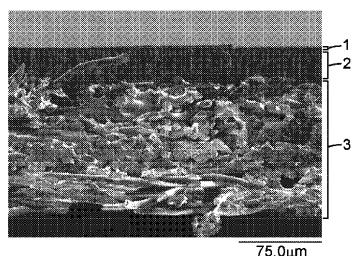


Fig. 5

【図7】

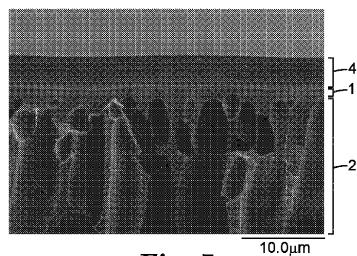


Fig. 7

【図6】

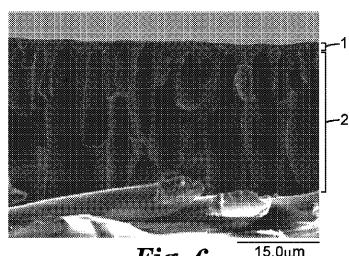


Fig. 6

【図8】

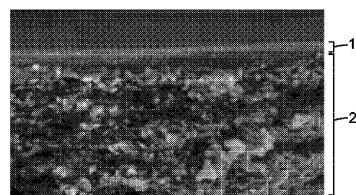


Fig. 8

【図9】

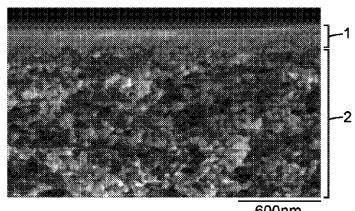


Fig. 9

【図10】

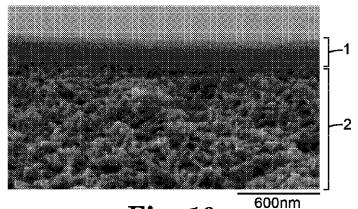


Fig. 10

【図11】

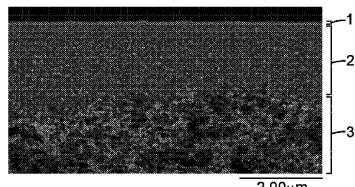


Fig. 11

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

B 0 1 D	71/46	(2006.01)	B 0 1 D	71/46
B 0 1 D	71/40	(2006.01)	B 0 1 D	71/40

(72)発明者 ヤンドラシツツ, マイケル, エー.

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 サイツ, デーヴィッド, エス.

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 フンケンブッシュ, エリック, エフ.

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 シャーク, ライアン, シー.

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 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 ハンソン, エリック, ジェイ.

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 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

(72)発明者 水野 一彦

東京都品川区北品川6丁目7番29号

審査官 青木 太一

(56)参考文献 米国特許第05066403(US, A)

特開2002-331232(JP, A)

特開昭59-206006(JP, A)

国際公開第2014/113020(WO, A1)

特開昭59-203607(JP, A)

米国特許出願公開第2009/0277837(US, A1)

特開2015-009219(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 53 / 22

B 0 1 D 61 / 00 - 71 / 82

C 0 2 F 1 / 44