(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/194711 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 71/08 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065351

(22) 国際出願日: 2016 年 5 月 24 日(24.05.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-110200 2015 年 5 月 29 日(29.05.2015) JP
特願 2015-125576 2015 年 6 月 23 日(23.06.2015) JP
特願 2015-223866 2015 年 11 月 16 日(16.11.2015) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 栗下 泰孝 (KURISHITA, Yasutaka); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 美河 正人 (MIKAWA, Masato); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

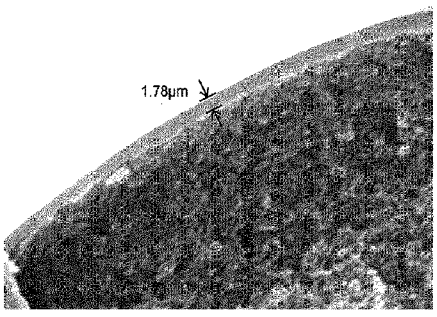
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/194711 A1

(54) **Title**: GAS SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称 : 気体分離膜

図2



(57) **Abstract**: A gas separation membrane, characterized by having a porous support and a polyamine layer formed on the porous support, the number-average molecular weight of the polyamine constituting a part of the polyamine being 100,000-500,000.

(57) 要約: 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成されたポリアミン層とを有し、前記ポリアミンを構成するポリアミンの数平均分子量が１０万以上５０万以下であることを特徴とする、気体分離膜。

明　細　書

発明の名称 ： 気体分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィンに対して優れた分離性能を示す気体分離膜に関する。

背景技術

[0002] 気体分離膜による気体の分離・濃縮は、蒸留法、高圧吸着法等と比べた場合にエネルギー効率に優れ、省エネルギーで且つ安全性の高い方法である。先駆的な実用例としては、例えば、気体分離膜による気体の分離濃縮、アンモニア製造プロセスにおける水素分離等が挙げられる。最近では、気体分離膜を用いて、合成ガス、天然ガス等から温室効果ガスである二酸化炭素を除去回収する方法についても盛んに検討が行われている（特許文献１、２、及び３等参照）。

気体分離膜の一般的な形態は、多孔性支持体の表面上に分離層を形成したものである。この形態は、膜にある程度の強度を付与しつつ、気体の透過量を多く持たせることに有効である。この場合の分離層とは、気体分離性高分子のみからなる層を指す。

一般に、気体分離膜の性能は、透過速度及び分離係数を指標として表される。透過速度は、下記数式：

（気体分離性高分子の透過係数）／（分離層の厚み）

によって表される。前記数式から明らかなように、透過速度の大きな膜を得るためには、分離層の厚みを可能な限り薄くすることが必要である。また、分離係数は分離しようとする２種の気体の透過速度の比で表され、気体分離性高分子の素材に依存する値である。

[0003] 以上のことから、気体分離膜として実用的な性能を得るためには、分離層の厚みを欠陥なく限りなく薄くすることが必要となり、盛んに検討が行われている（特許文献４及び５等参照）。更に、前記数式から明らかなように、

気体の透過係数が高い程、透過速度は大きくなる。即ち、透過係数、分離係数の大きな素材で、極限まで薄膜化させることが重要となる。なぜなら、気体分離膜は、理想的には透過速度・分離係数が大きい程優れ、効率的な膜プロセスとなるためである。尚、分離係数は分離しようとする２種の気体の透過速度の比で表され、気体分離性高分子の素材に依存する値である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１４／１５７０６９号

特許文献2：特開２０１１－１６１３８７号公報

特許文献3：特開平９－８９８号公報

特許文献4：特許第５５０７０７９号公報

特許文献5：特許第５０１９５０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来技術においては、限りなく薄い膜厚の分離層を、多孔性支持体の表面上に欠陥なく形成することは困難であった。その理由としては、多孔性支持体の表面上に分離層を形成するときに、該分離層の材料である気体分離性高分子が支持体の内部に入り込むことに起因すると考えられる。

従って従来技術による気体分離膜は、期待される気体分離性能が得られず、例えば、分離係数及び透過速度の面で不足を来たす。

従って本発明の目的は、分離係数が大きく、気体の透過係数が大きく、無欠陥で高い透過速度を示す気体分離膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意検討を行った。その結果、多孔質支持体上に、気体分離性高分子としてポリアミンから成る分離層を有する気体分離膜において、以下の方策：

（１）多孔質支持体上に分離層を形成する際に、気体分離性高分子の一部を、多孔質支持体内に適度に染込ませること、

（２）分離層として用いる気体分離性高分子の分子量を下げること、及び

（３）気体分離性高分子の側鎖に化学修飾を施すこと、

のうちの少なくとも１つを行うことによって、上記の目的を達成し得ることを見出した。

[0007] すなわち、本発明は以下のとおりに要約される。

［１］ 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成されたポリアミン層とを有し、

前記ポリアミンを構成するポリアミンの数平均分子量が１０万以上５０万以下であることを特徴とする、

気体分離膜。

［２］ 前記ポリアミンの数平均分子量が１０万以上２０万以下である、［１］に記載の気体分離膜。

［３］ 前記ポリアミンがゲル性高分子である、

［１］又は［２］に記載の気体分離膜。

［４］ 前記ポリアミンがキトサンである、

［３］に記載の気体分離膜。

[0008] ［５］ 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成されたポリアミン層とを有し、

前記ポリアミン層はポリアミンから構成され、

前記多孔性支持体のポリアミン層側には、ポリアミンが含浸して成る含浸層が形成されており、

前記含浸層の厚さが２０μｍ以下であり、

前記含浸層の厚さの前記ポリアミン層の厚さに対する比が５以下であることを特徴とする、

気体分離膜。

［６］ 前記含浸層の厚さが５μｍ以下であり、

前記含浸層の厚さの前記ポリアミン層の厚さに対する比が３以下である、［５］に記載の気体分離膜。

［７］　前記ポリアミンがゲル性高分子である、［５］又は［６］に記載の気体分離膜。

［８］　前記ポリアミンがキトサンである、［７］に記載の気体分離膜。

[0009] ［９］　多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に配置されたポリアミン層と、を有し、

前記ポリアミン層が架橋構造を有することを特徴とする、

気体分離膜。

［１０］　前記架橋構造が、アミド基を有する構造、イミド基を有する構造、イミノ基を有する構造、ウレア基を有する構造、ピリジニウム基を有する構造、カーボネート基を有する構造、ウレタン基を有する構造、スルホニル基を有する構造、及びエステル基を有する構造より成る群から選択される構造の１種類以上を含む、［９］に記載の気体分離膜。

［１１］　赤外分光分析における、前記架橋構造に含まれる官能基に帰属される吸光度の合計値Ａの、アミノ基に帰属される吸光度Ｂに対する比として定義される官能基比率Ａ／Ｂが、０．１以上７．５以下である、［１０］に記載の気体分離膜。

[0010] ［１２］　前記官能基比率Ａ／Ｂが０．９以上５．０以下である、［１１］に記載の気体分離膜。

［１３］　前記ポリアミンがゲル性高分子である、［９］～［１２］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

［１４］　前記ポリアミンがキトサンである、［１３］に記載の気体分離膜。

［１５］　前記ポリアミンの数平均分子量が１０万以上５０万以下である、［５］～［８］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

［１６］　前記ポリアミンの数平均分子量が１０万以上２０万以下である、

［１５］に記載の気体分離膜。

[0011] ［１７］　前記多孔性支持体のポリアミン層側には、ポリアミンが含浸して成る含浸層が形成されており、

前記含浸層の厚さが２０μｍ以下であり、

前記含浸層の厚さの前記ポリアミン層の厚さに対する比が５以下である、

［９］～［１４］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

［１８］　前記含浸層の厚さが５μｍ以下であり、

前記含浸層の厚さの前記ポリアミン層の厚さに対する比が３以下である、

［１７］に記載の気体分離膜。

[0012] ［１９］　多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成されたポリアミン層とを有し、

前記ポリアミン層を構成するポリアミンが官能基で化学修飾されており、

前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上８０％以下であることを特徴とする、

気体分離膜。

［２０］　前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上５０％以下である、

［１９］に記載の気体分離膜。

［２１］　前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上３１％以下である、

［２０］に記載の気体分離膜。

［２２］　前記官能基が、ｐＫａ５以上のプロトン酸基を有する基である、

［１９］～［２１］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[0013] ［２３］　前記ポリアミンがゲル性高分子である、

［１９］～［２２］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

［２４］　前記ポリアミンがキトサンである、

［２３］に記載の気体分離膜。

［２５］　前記官能基が、イミダゾール基、イソブチル基、及びグリセリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基である、

［１９］～［２４］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

［２６］　前記ポリアミン層を構成するポリアミンが官能基で化学修飾されており、かつ前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上８０％以下である、

［１］～［１８］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

［２７］　前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上５０％以下である、

［２６］に記載の気体分離膜。

［２８］　前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上３１％以下である、

［２７］に記載の気体分離膜。

[0014]　［２９］　前記ポリアミンが、ｐＫａ５以上のプロトン酸基を有する、

［１］～［１８］及び［２６］～［２８］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

［３０］　前記ポリアミン層を構成するポリアミンが、Ａｇ及びＣｕより成る群から選択される１種以上の金属原子を含む金属塩を形成している、

［１］～［２９］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

［３１］　プロパン４０質量％及びプロピレン６０質量％から成る混合ガスを用い、

供給側ガス流量を１９０ｃｃ／ｍｉｎ、透過側ガス流量を５０ｃｃ／ｍｉｎとし、加湿雰囲気下、等圧式によって３０℃において測定されたプロピレンガスの透過速度が１５ＧＰＵ以上１，５００ＧＰＵ以下であり、プロピレン／プロパンの分離係数αが５０以上１，０００以下である、

［１］～［３０］のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[0015] ［３２］ ［１］～［３１］のいずれか一項に記載の気体分離膜の製造方法であって、少なくとも下記工程：

多孔性支持体を製造する多孔性支持体製造工程、

ポリアミンを含有する水溶液から成る塗工液を製造する塗工液製造工程；及び

前記多孔性支持体の表面に前記塗工液を塗工する塗工工程；

を含むことを特徴とする、

気体分離膜の製造方法。

［３３］ 前記塗工工程の前に、前記多孔性支持体を粘性水溶液中に含浸させる含浸工程を有する、［３２］に記載の気体分離膜の製造方法。

［３４］ 前記粘性水溶液が、グリセリン、エチレングリコール、及びプロピレングリコールから選択される１種以上の溶質を含有する水溶液である、

［３３］に記載の気体分離膜の製造方法。

［３５］ 前記塗工工程の前又は後に、塗工液塗工後の多孔性支持体を、架橋剤を含有する水溶液に接触させる接触工程を含む、［３３］又は［３４］に記載の気体分離膜の製造方法。

［３６］ 前記ポリアミンが、化学修飾を施されたポリアミンである、［３２］～［３５］のいずれか一項に記載の気体分離膜の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によると、オレフィン等に対して、高い透過速度及び高い分離性能を示す気体分離膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例３－３の中空糸状気体分離膜についての相対元素濃度を表すグラフ。

[図2]実施例３－３で得られた中空糸状気体分離膜の断面ＳＥＭ像。

[図3]比較例２－１で得られた中空糸状気体分離膜の断面ＳＥＭ像。

[図4]実施例４－１で得られた中空糸状気体分離膜の外側表面について得られ

たＩＲ－ＡＴＲチャート。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について、その好ましい形態（以下「本実施形態」ということがある。）を中心に、詳細を説明する。

本実施形態における気体分離膜は、多孔性支持体と前記多孔性支持体上に配置されたポリアミン層とを有する。

[0019] ［多孔性支持体］

本実施形態の気体分離膜における多孔性支持体は、膜の表裏をつないで貫通する微細な穴を多数有する膜から成る支持体である。この多孔性支持体は、実質的には気体分離性能を有さないが、本実施形態の気体分離膜に機械的強度を与えることができる。その形状としては、例えば、中空糸状、平膜状等であることができる。

多孔性支持体の素材は問わない。耐薬品性及び耐溶剤性の観点からは、ポリスルホン、ポリエーテルスルフォン、ＰＶＤＦ、ＰＴＦＥ等が好ましく；耐熱性の観点からは、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール等のホモポリマー又はコポリマー等が好ましく；これらのうちのいずれか単独又はこれらの混合物から形成されるものが好ましい。

[0020] 多孔性支持体の外表面の平均孔径は、透過性及び機械的強度の双方を十分に確保し易くし、分離係数を適当な範囲に調整する観点から、１ｎｍ以上１，０００ｎｍ以下が好ましい。

多孔性支持体の膜厚は、機械的強度と透過性とのバランスを良好とする観点から、５μｍ以上５００μｍ以下が好ましい。

多孔性支持体が中空糸状である場合、その外径としては、０．３ｍｍ以上３ｍｍ以下が好ましく、０．５ｍｍ以上１．５ｍｍ以下がより好ましい。これは、中空糸膜の外径が小さすぎると、中空糸膜モジュールを作製する際に、中空糸の取り扱いが困難になる等の問題が生じ；逆に中空糸膜の外径が大きすぎると、同じサイズの筒状容器内に挿入できる中空糸膜の本数が減って濾過面積が減少する等の問題が生じるためである。

中空糸状の多孔性支持体の内径は、０．０５ｍｍ以上１ｍｍ以下が好ましい。これは、中空糸の内径が小さすぎると、圧損及び原料代の増加につながる等の問題を生じ；逆に、中空糸膜の内径が大きすぎると、稼働の加圧で膜が折れる等の問題が生じるためである。

[0021] これらの平均孔径、膜厚、並びに中空糸の外形及び内径は、それぞれ、多孔性支持体の製造条件を制御することにより、所望の範囲に調整することができる。

中空糸状の多孔性支持体は、１本のみを使用してもよく、複数本をまとめて使用してもよい。中空糸状の多孔性支持体の複数をまとめて使用する場合の使用本数としては、１０本以上１００，０００本以下とすることが好ましく、１０，０００本以上５０，０００本以下とすることがより好ましい。

[0022] ［ポリアミン層］

ポリアミン層は、本実施形態の気体分離膜に実用的な気体分離性能を付与する機能を有する。

ポリアミン層は、少なくともポリアミンを含む構成材料から形成される。分離層としてポリアミンを含む構成材料から形成されるポリアミン層を有する気体分離膜は、該分離層に任意的に含有される金属塩を高濃度で分散することができる。このことは、例えばオレフィンとパラフィンとの分離に好適な気体分離膜を得るために有利である。

[0023] ここで使用されるポリアミンは、ゲル性高分子であることが好ましい。ここで、ゲル性高分子とは、水により膨潤する高分子を意味する。ポリアミンがゲル性高分子であることにより、分離層に任意的に含有される金属塩を高濃度で均一に分散することができる。

本実施形態において好適に使用されるポリアミンとしては、例えば、ポリアリルアミン誘導体、ポリエチレンイミン誘導体、ポリアミドアミンデンドリマー誘導体等が挙げられる。

[0024] ポリアミンは、結晶性高分子であることが好ましい。このことにより、得られる気体分離膜におけるポリアミン層の耐久性が向上する。

ポリアミンは、ゲル性高分子であり、且つ結晶性高分子であることが、更に好ましい。ゲル性高分子であり、且つ結晶性高分子であるポリアミンから形成されたポリアミン層は、任意的に含有される金属塩を高濃度で均一に分散できるとともに、高い耐久性を有することとなる。

[0025] 本実施形態において好適に使用されるポリアミンとしては、例えばキトサンが挙げられる。ここで、キトサンとは、繰返し単位として少なくともβ－１，４－Ｎ－グルコサミンを含み、該繰り返し単位におけるβ－１，４－Ｎ－グルコサミンの割合が７０モル％以上のものを指す。キトサンは、繰り返し単位として及びβ－１，４－Ｎ－アセチルグルコサミンを含んでいてもよい。キトサンの繰り返し単位におけるβ－１，４－Ｎ－アセチルグルコサミンの割合の上限値は、好ましくは３０モル％以下である。

[0026] ポリアミンは、官能基によって化学修飾されていても構わない。この官能基としては、例えば、イミダゾール基、イソブチル基、及びグリセリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基であることが好ましい。

[0027] 上記の官能基は、ｐＫａ５以上のプロトン酸基を有する基であることが好ましい。該プロトン酸のｐＫａは、１０以上であることがより好ましく、３０以上であることが更に好ましく、６０以上であることが特に好ましい。

ｐＫａが５未満のプロトン酸を有する官能基は、ポリアミン層に任意的に含有される金属イオンと過度に強く相互作用する。そのため、得られる気体分離膜を、例えばオレフィンとパラフィンとの分離に適用することが困難になる。従って、上記の官能基に含有されるプロトン基のうちの最も酸性度の高いプロトン基のｐＫａは、５以上であることが好ましく、より好ましくは１０以上、３０以上、又は６０以上である。

[0028] 上記の官能基として、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、及びその誘導体；

アリル基、ビニル基等のアルケニル基、及びその誘導体；

フェニル基、フェノール基、ピリジル基、イミダゾール基、ベンジル基、ベンザル基、キノリル基、ナフチル基、インドール基、フェノール基、チオフェン基、オキサゾール基、ベンゾイル基等の芳香族基、及びその誘導体；

アセチル基、アルデヒド基、エステル基、イミド基、アミド基等のカルボニル基、及びその誘導体；

アンモニウム基、グアニジノ基等のカチオン基、及びその誘導体；

メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、及びその誘導体；

グリセリル基等のヒドロキシル基、及びその誘導体；

スルホンアミド基、スルホンエステル基、スルホンオキシド基、チオール基、チオエーテル基、チオカルボニル基等の含硫黄基、及びその誘導体；

アミノ基及びその誘導体；

イミノ基及びその誘導体

等から成る群より選択される１種以上を使用することが好ましい。ここでの誘導体とは、シアノ基、ニトロソ基、ニトロ基、イソニトリル基、ハロゲン原子等から成る群より選択される置換基が少なくとも１つ以上含まれる官能基を指す。

[0029] ポリアミン層は、修飾剤によって化学修飾を施されるのと同時に、原料であるポリアミンに由来するアミノ基の一部が残存していることが好ましい。ポリアミン層がアミノ基を有することにより、該残存アミノ基が、該ポリアミン層に任意的に含有される金属塩に配位することが可能となり、金属塩を高分散且つ強固に保持することが可能となる。その結果、得られる気体分離膜を、例えばオレフィンとパラフィンとの分離に好適に適用することができることとなる。

[0030] ポリアミンの化学修飾率は、１％以上８０％以下が好ましく、１％以上５０％以下がより好ましく、１％以上３１％以下が特に好ましい。これは、修飾率が低すぎる場合には高い透過性を得ることができないこと、及び修飾率が高すぎる場合には実用性のある膜性能が得られないこと、の双方を考慮し

たためである。

[0031] 本明細書における化学修飾率とは、下記数式：

化学修飾率（モル％）＝（ポリアミンの官能基のうち化学修飾された官能基のモル数）／（ポリアミンの繰り返し単位のモル数）

によって算出される数値のことである。ここで、ポリアミンの官能基とは、上記のとおり、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、又はアルデヒド基を言い、好ましくはアミノ基である。

[0032] ポリアミン層におけるアミノ基の存在は、例えば赤外分光分析によって確認することができる。アミノ基は、波数３，５００ｃｍ$^{-1}$～３，０００ｃｍ$^{-1}$の領域に赤外吸収を有するから、この領域のピークを調べることにより、アミノ基の存否を確認することができる。

赤外分光分析は、ＡＴＲ－ＩＲ法により、例えば以下の条件下に行うことができる。

ＩＲ装置：Ｂｒｕｋｅｒ社製、形式「ＬＵＭＯＳ」

測定法：ＡＴＲ法（Ｇｅ結晶）

波数分解能：４ｃｍ$^{-1}$

積算回数：６４回

測定領域：５０μｍ×５０μｍ

分析深さ：１μｍ未満

[0033] ポリアミンが化学修飾を施されているかどうかは、元素分析、飛行時間型二次イオン質量分析（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）、固体核磁気共鳴分析（固体ＮＭＲ）、Ｘ線光電子分光分析（ＸＰＳ）等によって確認することができる。

[0034] 例えば元素分析の場合、１０５℃２時間乾燥させた測定試料について測定した、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）、及び酸素（Ｏ）の各元素の元素比率（質量％）において、４４．１＜Ｃ≦５５．０、６．０≦Ｎ≦１６．０及び２８．０≦Ｏ＜４１．９が好ましく、４４．１＜Ｃ≦４８．０、７．０≦Ｎ≦１３．０及び３３．０≦Ｏ＜４１．９がより好ましい。

元素分析は、例えば以下の条件下に行うことができる。

装置：ヤナコ社製、形式「ＭＴ－６型」

[0035] 炭素、窒素及び酸素の各元素比率が上記の関係式を満足しているポリアミンは、所望する範囲に化学修飾されている。そのため、極めて実用性の高い、高透過性の分離膜が得られることとなり、好ましい。

ここでＣが４４．１未満又はＯが４１．９を超える場合は、実用性のある透過性が得られない場合がある。Ｃが５５．０より大又はＯが２８．０未満の場合は、所望の分離度が得られない場合がある。上記のＮの値が６．０未満又は１６．０を超えると、気体透過性の不足及び分離度の不足のうちの少なくとも一方が発生する場合があり、好ましくない。

[0036] ポリアミンの数平均分子量は、気体分離性能と透過性とのバランスを良好とする観点から、１０万以上５０万以下であることが好ましく、１０万以上２０万以下であることが更に好ましい。この数平均分子量は、プルランを標準物質とし、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定して得られた値である。

[0037] ポリアミン層は、架橋構造を有していても構わない。本明細書における架橋構造とは、ポリアミンの繰り返し単位において、互いに隣り合わない少なくとも２単位以上が架橋構造を介する共有結合によって連結している構造を指す。この架橋構造は、例えば、アミド基を有する構造、イミド基を有する構造、イミノ基を有する構造、ウレア基を有する構造、ピリジニウム基を有する構造、カーボネート基を有する構造、ウレタン基を有する構造、スルホニル基を有する構造、及びエステル基を有する構造より成る群から選択される構造の１種類以上を含むことが、製造上の容易さの点から、好ましい。

[0038] ポリアミン層における架橋構造の存在及びその種類は、例えば、赤外分光分析、Ｘ線光電子分光分析（ＸＰＳ）、固体核磁気共鳴分析（固体ＮＭＲ）、飛行時間型二次イオン質量分析（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）等により、確認することができる。

[0039] 赤外線分光分析において、アミド基又はイミド基の場合は波数１，７００ｃｍ$^{-1}$～１，５００ｃｍ$^{-1}$の領域に、ウレア基、カーボネート基又はウレタ

ン基の場合は波数１，９００ｃｍ$^{-1}$～１，６５０ｃｍ$^{-1}$の領域に、ピリジニウム基の場合は波数１，７００ｃｍ$^{-1}$～１，５００ｃｍ$^{-1}$の領域に、スルホン基の場合は波数１，３５０ｃｍ$^{-1}$～１，３００ｃｍ$^{-1}$の領域に、エステル基の場合は１，３００ｃｍ$^{-1}$～１，０００ｃｍ$^{-1}$の領域に、それぞれ吸収を有する。

架橋構造を調べるための赤外分光分析は、ＡＴＲ－ＩＲ法により、例えば以下の条件下に行うことができる。

ＩＲ装置：Ｂｒｕｋｅｒ社製、形式「ＬＵＭＯＳ」

測定法：ＡＴＲ法（Ｇｅ結晶）

波数分解能：４ｃｍ$^{-1}$

積算回数：６４回

測定領域：５０μｍ×５０μｍ

分析深さ：１μｍ未満

[0040] ポリアミン層は、上記のような架橋構造を有するとともに、原料であるポリアミン類に由来するアミノ基の一部が残存していることが好ましい。ポリアミン層がアミノ基を有することにより、該ポリアミン層に任意的に含有される金属塩との配位が容易となる。その結果、得られる気体分離膜を、例えばオレフィンとパラフィンとの分離に好適に適用することができることとなる。

ポリアミン類層におけるアミノ基の存在は、例えば赤外分光分析によって確認することができる。アミノ基は、波数３，５００ｃｍ$^{-1}$～３，０００ｃｍ$^{-1}$の領域に赤外吸収を有するから、この領域のピークを調べることにより、アミノ基の存否を確認することができる。

アミノ基を存在を知るための赤外分光分析は、ＡＴＲ－ＩＲ法により、例えば上記架橋構造を調べるための赤外分光分析と同じ条件下に行うことができる。

[0041] 本実施形態の気体分離膜におけるポリアミン層は、架橋構造及びアミノ基の双方を有することが好ましい。これらの存在比は、赤外分光分析における

、アミド基、イミド基、ウレア基、ピリジニウム基、イミノ基、カーボネート基、ウレタン基、スルホニル基、及びエステル基の吸光度の合計値Ａの、アミノ基の吸光度Ｂに対する比Ａ／Ｂとして定義される官能基比率によって評価することができる。本実施形態におけるポリアミン層は、この官能基比率が、１０以下であることが好ましく、０．１以上７．５以下であることがより好ましく、０．９以上５．０以下であることが更に好ましい。

官能基比率を知るための赤外分光分析は、ＡＴＲ－ＩＲ法により、例えば上記架橋構造を調べるための赤外分光分析と同じ条件下に行うことができる。

[0042] 本実施形態の気体分離膜におけるポリアミン層が架橋構造を有することにより、該気体分離膜は気体分離性能と透過性とを両立できるだけではなく、ポリアミン層が実用的な機械的強度を有することとなり、好ましい。

[0043] 本実施形態の気体分離におけるポリアミン層は、オレフィンと親和性のある物質を含んでいても構わない。その場合の気体分離膜は、例えばオレフィンとパラフィンとの分離に適用することができる。

上記オレフィンと親和性のある物質としては、例えば金属塩等が挙げられる。

金属塩としては、例えば、Ａｇ及びＣｕより成る群から選択される１種以上の金属原子を含む金属塩が好ましい。より好ましくは、

１価の銀、及び１価の銅からなる群より選ばれる金属イオン、又はその錯イオンと；

F^-、Cl^-、Br^-、I^-、CN^-、NO_3^-、SCN^-、ClO_4^-、$CF_3SO_3^-$、BF_4^-、及びPF_6^-からなる群より選ばれるアニオンと；

から構成される金属塩である。

[0044] ポリアミン層における金属塩の濃度は、１０質量％以上７０質量％以下が好ましく、３０質量％以上７０質量％以下がより好ましく、５０質量％以上７０質量％以下が更に好ましい。金属塩の濃度が低すぎると、気体分離性能の向上効果が得られない場合がある。金属塩濃度が高すぎると、製造コスト

が高くなる不都合が生じる場合がある。

[0045] 本実施形態の気体分離膜におけるポリアミン層の膜厚は、気体分離性能と透過性とのバランスを良好とする観点から、０．０１μｍ以上３μｍ以下であることが好ましく、０．０１μｍ以上１μｍ以下であることがより好ましい。ポリアミン層の膜厚が厚すぎると、高い透過性が得られない場合がある。ポリアミン層の膜厚が薄すぎると、気体分離性能が不十分となる場合がある。

ポリアミン層の膜厚を３μｍ以下に設定すると、該ポリアミン層の形成工程で任意に行われる乾燥工程において、好ましからざる三次元網目架橋構造が形成されることはない点でも好適である。

[0046] ポリアミン層の膜厚は、例えば、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）、ガスクラスターイオン銃搭載Ｘ線光電子分光分析（ＧＣＩＢ－ＸＰＳ）、飛行時間型二次イオン質量分析（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）等によって測定することができる。

[0047] ＴＥＭは、例えば以下の条件下に行うことができる。

（前処理）

気体分離膜を、例えば凍結破砕したものを測定試料とし、該試料の外表面にＰｔコーティングを施した上でエポキシ樹脂に包埋する。そしてウルトラミクロトーム（例えば、ＬＥＩＣＡ社製、形式「ＵＣ－６」）による切削で超薄切片を作製した後、RuO_4染色を行い、これを検鏡用試料とする。

（測定）

測定は、例えば日立製のＴＥＭ、形式「Ｓ－５５００」を用いて、加速電圧：３０ｋＶにて行うことができる。

[0048] ＴＯＦ－ＳＩＭＳは、例えばアルバック・ファイ社製、形式「ｎａｎｏＴＯＦ」を用いて、以下の条件下に行うことができる。

一次イオン：Bi_3^{++}

加速電圧：３０ｋＶ

イオン電流：約０．１ｎＡ（ＤＣとして）

分析面積：２００μｍ×２００μｍ

分析時間：６秒／サイクル

検出イオン：正イオン

中和：電子銃＋Ａｒモノマー使用

（スパッタ条件）

スパッタイオン：Ar_{2500}^{+}

加速電圧：２０ｋＶ

イオン電流：約５ｎＡ

スパッタ面積：６００μｍ×６００μｍ

スパッタ時間：１０分／サイクル

中和：電子銃＋Ａｒモノマー使用

[0049] ［含浸層］

本実施形態の気体分子膜においては、本実施形態における含浸層は、多孔性支持体のポリアミン層側に、ポリアミンが含浸して成る含浸層が形成されていてもよい。

この含浸層は、多孔性支持体及びポリアミン層との間に、明確な境界を持っていてもよいし、明確な境界を持っていなくても構わない。含浸層におけるポリアミンの割合は、厚み方向で同じであってもよいし、傾斜組成となっていてもよい。好ましくは、含浸層のうちのポリアミン層と接する領域においてはポリアミンの含有割合が大きく、該含有割合が深さ方向に漸減して行き、遂にはゼロとなる地点で含浸層が終わる場合である。

[0050] 上記のポリアミン層が金属塩を含有する場合、この含浸層も金属塩を含有する。含浸層における金属塩の含有割合は、ポリアミンと金属塩との合計に対して占める金属塩の質量割合が、上記ポリアミン層における金属塩の割合とほぼ等しい値となる。

[0051] 含浸層の厚さは、得られる気体分離膜における分離性能と透過性とのバランスの観点から、設定される。この観点から、含浸層の厚さが２０μｍ以下であって、含浸層の厚さのポリアミン類層の厚さに対する比が５以下である

ことが好ましく、含浸層の厚さが５μｍ以下であって、含浸層の厚さのポリアミン類層の厚さに対する比が３以下であることがより好ましい。含浸層の厚さが２０μｍを超えると、透過度若しくは分離係数又はこれらの双方が、実用性の高い値を示さない等の不都合が生じる場合がある。含浸層の厚さのポリアミン類層の厚さに対する比が５を超えた場合にも、同様に、透過度若しくは分離係数又はこれらの双方が、実用性の高い値を示さない等の不都合が生じる場合がある。

[0052] 含浸層の厚さは、０．１μｍ以上であることが好ましく、含浸層の厚さのポリアミン層の厚さに対する比は、０．０２以上であることが好ましい。含浸層の厚さが薄すぎると、ポリアミン層が剥がれを生ずる等の不都合を生じる場合がある。

含浸層の厚さは、例えば、アルゴンガスクラスターイオン銃搭載Ｘ線光電子分光分析（ＧＣＩＢ－ＸＰＳ）によって測定された相対元素濃度の分布曲線から知ることができる。

ＧＣＩＢ－ＸＰＳは、例えばアルバック・ファイ社製の形式「Ｖｅｒｓａ Ｐｒｏｂｅ ＩＩ」を用いて、以下の条件下に行うことができる。

[0053] （ＧＣＩＢ条件）

加速電圧：１５ｋＶ

クラスターサイズ：Ar_{2500}

クラスター範囲：３ｍｍ×３ｍｍ

エッチング中の試料回転：有

エッチング間隔：３分／レベル

試料電流：２３ｎＡ

トータルエッチング時間：６９分

（ＸＰＳ条件）

Ｘ線：１５ｋＶ、２５Ｗ

ビームサイズ：１００μｍ

[0054] ［気体分離膜の性能］

ポリアミン層に金属塩を含む実施形態の気体分離膜は、オレフィンとパラフィンとの分離に好適に用いることができる。具体的には、例えば、プロパン４０質量％及びプロピレン６０質量％から成る混合ガスを用い、供給側ガス流量を１９０ｃｃ／ｍｉｎ、透過側ガス流量を５０ｃｃ／ｍｉｎとし、加湿雰囲気下等圧式によって３０℃において測定されたプロピレンガスの透過速度Ｑが１５ＧＰＵ以上１，５００ＧＰＵ以下であり、プロピレン／プロパンの分離係数αが５０以上１，０００以下である。プロピレンガスの透過速度Ｑは、好ましくは５０ＧＰＵ以上１，５００ＧＰＵ以下であり、より好ましくは１００ＧＰＵ以上１，５００ＧＰＵ以下である。プロピレン／プロパンの分離係数αは、好ましくは１００以上１，０００以下であり、より好ましくは１５０以上１，０００以下である。これらの値は、プロピレン分圧１気圧以下、具体的には０．６気圧の条件で測定されるべきである。

[0055] 気体分離膜の性能は、例えば以下の条件下に測定することができる。

装置：ジーティーアールテック社製、形式「等圧式ガス透過率測定装置（ＧＴＲ２０ＦＭＡＫ）」

温度：２５℃

[0056] ［気体分離膜の製造方法］

次に、本実施形態の気体分離膜の製造方法について説明する。

本実施形態の気体分離膜は、少なくとも下記工程：

多孔性支持体を製造する多孔性支持体製造工程、

ポリアミンを含有する水溶液から成る塗工液を製造する塗工液製造工程、及び

上記多孔性支持体の表面に上記塗工液を塗工する塗工工程

を含むことを特徴とする。

[0057] 上記塗工工程の前に、多孔性支持体を粘性水溶液中に含浸させる含浸工程を有していてもよい。この場合、含浸層を有する気体分離膜を容易に製造することができる。

上記塗工工程の前又は後に、塗工液塗工後の多孔性支持体を、架橋剤を含

有する水性溶液に接触させる接触工程を有していてもよい。この場合、架橋構造を有するポリアミン層を具備する気体分離膜を容易に製造することができる。

前記ポリアミンが、化学修飾を施されたポリアミンであってもよい。この場合、化学修飾を施されたポリアミンを含有するポリアミン層を具備する気体分離膜を容易に製造することができる。

上記塗工後の多孔性支持体から、塗工液中の溶媒を乾燥除去するための乾燥工程を行ってもよい。

[0058] （多孔性支持体製造方法）

本実施形態において好ましく使用される多孔性支持体の製造方法について説明する。

多孔性支持体は、非溶媒誘起相分離法又は熱誘起相分離法により得ることができる。

以下に、非溶媒誘起相分離法によってポリエーテルスルフォンの中空糸膜を製造する場合について説明する。

先ず、ポリエーテルスルフォン（ＰＥＳ）を溶媒に溶解させ、ＰＥＳ溶液を準備する。本実施形態で使用されるＰＥＳの分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定したポリスチレン換算の数平均分子量として、好ましくは２，０００以上１００，０００以下であり、より好ましくは１０，０００以上５０，０００以下である。これは、分子量が低すぎると、実用性の高い耐久性を示さない等の問題を生じる場合があり；逆に、分子量が大きすぎると、該多孔性支持体の製造が困難になる等の問題を生じる場合があるためである。

[0059] 本実施の形態において、上記ＰＥＳ溶液中のＰＥＳの濃度は、１５質量％以上５０質量％以下が好ましく、２５質量％以上４０質量％以下がより好ましい。これは、ＰＥＳの濃度が低すぎると、実用性の高い耐久性を示さない等の問題を生じる場合があり；逆に、ＰＥＳの濃度が高すぎると、該多孔性支持体の製造が困難になる等の問題を生じる場合があるためである。

ＰＥＳ溶液の溶媒としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の良溶媒；グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の貧溶媒が用いられる。ＰＥＳ溶液中の良溶媒／貧溶媒の質量比は、該ＰＥＳ溶液を紡糸原液として用いる場合の安定性を高めること、均質膜構造を得易くすること等を考慮して、９７／３から４０／６０とするのが好ましい。

[0060] 上記で得られたＰＥＳ溶液を紡糸原液として用いて紡糸を行う。二重管状ノズルの外側スリットから該ＰＥＳ溶液を、中心孔から芯液を、それぞれ吐出する。芯液は、紡糸原液であるＰＥＳ溶液に対して不活性な流体を使用する。不活性な流体とは、紡糸原液を凝固せず、紡糸原液と混和しない流体であり、液体及び気体のいずれであってもよい。

不活性な液体としては、例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン、ミスチリン酸イソプロピル等が挙げられる。不活性な気体としては、例えば、窒素やアルゴン等が挙げられる。芯液として紡糸原液に対して不活性な流体を用いると、中空糸膜の構造が均一な構造を取り易く、乾燥時に表面張力の影響を受けて膜構造が変化し易いので、好適に適用することができる。芯液の吐出量は、紡糸原液であるＰＥＳ溶液の吐出量に対して、０．１倍以上１０倍以下とすることが好ましく、０．２倍以上８倍以下とすることがより好ましい。芯液の吐出量と、紡糸原液であるＰＥＳ溶液の吐出量とを、上記範囲で適当に制御することにより、好ましい形状の多孔性支持体を製造できる。

[0061] ノズルから吐出された紡糸原液は、空中走行部を通過させた後、凝固漕に浸漬させて、凝固及び相分離を行わせることにより、中空糸膜が形成される。凝固層中の凝固液としては、例えば水を用いることができる。

凝固漕から引き上げられた湿潤状態の中空糸膜は、溶媒等を除去するために洗浄漕で洗浄した後、ドライヤーに通して乾燥させる。

上記のようにして、中空糸状の多孔性支持体を得ることができる。

この中空糸状の多孔性支持体は、１本のみを次の工程に供してもよいし、複数本をまとめて次の工程に供してもよい。

[0062]（含浸工程）

上記のように得られる多孔性支持体は、これをそのまま次の塗工工程に供してもよいし、該多孔性支持体を粘性水溶液中に含浸させる含浸工程を行ったうえで塗工工程に供してもよい。

[0063] 本実施形態では、粘性水溶液の粘度は１ｃＰ以上２００ｃＰ以下が好ましく、５ｃＰ以上１５０ｃＰ以下がより好ましく、１０ｃＰ以上１００ｃＰ以下が更に好ましい。これは、粘性水溶液の粘度が低すぎると、粘性水溶液を用いる効果が出ない等の問題を生じる場合があり、逆に、粘性水溶液の粘度が高すぎると、該粘性水溶液が多孔性支持体に十分に含浸されない等の問題を生じる場合があるためである。

[0064] 本実施形態における粘性水溶液の溶質としては、水と任意の割合で混合する物質を用いることができる。例えば、グリコール、グリコールエーテル等が好適に用いられる。グリコールとしては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等が、グリコールエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、３－メチル３－メトキシブタノール、エチレングリコールｔ－ブチルエーテル、３－メチル３－メトキシブタノール、３－メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。好ましくは、グリセリ

ン、エチレングリコール、及びプロピレングリコールから選択される１種以上である。これらの溶質は、単独で使用しても混合して使用してもよい。

[0065] 粘性水溶液における溶質の濃度は、１０質量％以上９０質量％以下が好ましく、２０質量％以上８０質量％以下が好ましい。溶質をこの範囲で水と混合し、上記の粘度範囲に調整することにより、粘性水溶液を調製することができる。

粘性水溶液のｐＨとしては、４以上１０以下が好ましく、５以上９以下がより好ましい。粘性水溶液のｐＨが低すぎても高すぎても、該粘性水溶液の多孔性支持体への含浸が十分に起こらない場合があるためである。

[0066] 多孔性支持体を粘性水溶液に浸漬させる場合の浸漬温度は、０℃以上１００℃以下とすることが好ましく、２０℃以上８０℃以下とすることがより好ましい。浸漬温度が低すぎると、粘性水溶液の多孔性支持体への含浸が十分に起こらない等の問題を生じる場合があり；逆に、浸漬温度が高すぎると、浸漬中に粘性水溶液中の溶媒（水）が過度に揮発する等の問題を生じる場合があるためである。

浸漬時間は、１５分以上５時間以下とすることが好ましく、３０分以上３時間以下とすることがより好ましい。浸漬時間が短すぎると、多孔性支持体への含浸が十分に起こらない等の問題を生じるばあいがあり；逆に、浸漬時間が長すぎると、気体分離膜の製造効率が落ちる等の問題を生じる場合がある。

[0067] （塗工液製造工程）

本実施形態において使用する塗工液は、少なくともポリアミンを含有する水溶液である。このポリアミンは、化学修飾を施されたポリアミン（化学修飾ポリアミン）であってもよいし、化学修飾を施されていないポリアミンであってもよい。

[0068] －化学修飾ポリアミンの製造方法－

化学修飾ポリアミンは、ポリアミンを修飾剤と反応させることによって、得ることができる。

修飾剤は、イミダゾール基、イソブチル基、及びグリセリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基と、ポリアミンと反応可能な反応性基と、を有していることが好ましい。上記イミダゾール基、イソブチル基、及びグリセリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の官能基は、脂肪族基又は芳香族基であることができる。

[0069] 上記ポリアミンと反応可能な反応性基は、ポリアミンのアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、又はアルデヒド基と反応し得る基であり、例えば、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、アルデヒド基、ケトン基、及びイソシアネート基から成る群より選択される１種類以上の基を挙げることができる。

[0070] 修飾剤は、上記官能基及び反応性基の他に、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、及びその誘導体；

アリル基、ビニル基等のアルケニル基、及びその誘導体；

フェニル基、フェノール基、ピリジル基、イミダゾール基、ベンジル基、ベンザル基、キノリル基、ナフチル基、インドール基、フェノール基、チオフェン基、オキサゾール基、ベンゾイル基等の芳香族基、及びその誘導体；

アセチル基、アルデヒド基、エステル基、イミド基、アミド基等のカルボニル基、及びその誘導体；

アンモニウム基、グアニジノ基等のカチオン基、及びその誘導体；

メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、及びその誘導体；

グリセリル基等のヒドロキシル基、及びその誘導体；

スルホンアミド基、スルホンエステル基、スルホンオキシド基、チオール基、チオエーテル基、チオカルボニル基等の含硫黄基、及びその誘導体；

アミノ基及びその誘導体；

イミノ基及びその誘導体

等から成る群より選択される１種以上を使用することが好ましい。ここでの誘導体とは、シアノ基、ニトロソ基、ニトロ基、イソニトリル基、ハロゲン原子等から成る群より選択される置換基が少なくとも１つ以上含まれる官能基を指す。

[0071] 修飾剤の具体例としては、例えば、イソブチルアルデヒド、グリセリルアルデヒド、ダゾール－４－カルボキシアルデヒド、４－イミダゾールカルボン酸、イソ酪酸クロリド、グリオキシル酸、１，３－プロパンスルトン等を挙げることができる。

これらの修飾剤は、単独で使用しても２種以上を混合して使用してもよい。

[0072] ポリアミンと修飾剤との反応は、好ましくは水性溶液中で行われる。この水性溶液における溶媒としては、水、及び水と有機溶媒とから成る混合溶媒を使用することができる。該混合溶媒における有機溶媒の含有割合は、溶媒の全量に対して８０質量％以下の範囲であることが好ましい。ここで使用される有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール；アセニトトリル、アセトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の極性溶媒；等が用いられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても２種以上を混合して使用してもよい。

[0073] 反応は、ポリアミン及び修飾剤の濃度が、それぞれ０．１質量％以上１０質量％以下となる濃度で実施することが好ましく、０．５質量％以上５質量％以下がより好ましい。修飾剤とポリアミン類の濃度がそれぞれ０．１質量％以上であると、反応が十分に進む。

反応温度は、０℃以上１００℃以下とすることが好ましく、２０℃以上８０℃以下とすることがより好ましい。温度が低すぎると、反応が十分に進まないという問題が起こり、逆に温度が高すぎると溶媒が揮発してしまうという問題が起こる。

反応時間は、６時間以上３６時間以下が好ましく、１２時間以上２４時間以下がより好ましい。反応時間が短すぎると、反応が十分に進まないという

問題があり、逆に反応時間が長すぎると製造効率が悪くなるという問題がある。

[0074] 修飾剤に、アルデヒド基又はケトン基を有する化合物を用いる場合、反応後の溶液を還元剤によって還元したうえで塗工液の調製に供することが好ましい。還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、シアノ水素化ホウ素ナトリウム等が挙げられる。ポリアミンのアミノ基と、アルデヒド基又はケトン基と、の反応により形成されるシッフ塩基を還元することによりアミンに変換することができるため、加水分解に対する耐性を持たせることができる。

修飾剤に、カルボキシル基を有する化合物を用いる場合、反応溶液に縮合剤を添加したうえでポリミントの反応を行うことが好ましい。縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、１－エチル－３－（３－ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩等が挙げられる。縮合剤を添加することにより、反応が十分に進む。

[0075] 反応後の溶液は、必要に応じて塩基性水溶液、水、有機溶媒等で洗浄してもよい。

上記のようにして、化学修飾ポリアミンを得ることができる。

化学修飾ポリアミンの修飾率は、核磁気共鳴分析（ＮＭＲ）、赤外分光分析等で算出することができる。このことについては上述した。

[0076] －塗工液の製造－

本実施形態の塗工液は、所望のポリアミン又は上記のようにして得られた化学修飾ポリアミンを水性溶媒に溶解することにより、製造することができる。化学修飾ポリアミンを用いる場合には、反応液をそのまま塗工液の調製に供してもよい。

塗工液における、ポリアミンの濃度は、０．２質量％以上１０質量％以下が好ましく、０．５質量％以上５質量％以下がより好ましい。ポリアミン濃度が０．２質量％未満であると、実用性の高い気体分離膜を得られない場合がある。

塗工液には、溶媒の全量に対して８０質量％以下の範囲で有機溶媒が含ま

れていても構わない。ここで使用される有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール；アセニトリル、アセトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の極性溶媒；等が用いられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても２種以上を混合して使用してもよい。

[0077] ポリアミン類水溶液には、界面活性剤が含まれていても構わない。界面活性剤は、ポリアミン及び後述の架橋剤（使用する場合）と静電反発しないこと、酸性、中性、及び塩基性のいずれの水溶液にも均一に溶解すること、等の観点から、ノニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステル、パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤等が挙げられる。その具体例としては、ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステルとして、例えば、Ｔｗｅｅｎ２０（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）、Ｔｗｅｅｎ４０（ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート）、Ｔｗｅｅｎ６０（ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート）、Ｔｗｅｅｎ８０（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート）（以上、東京化成工業社製）、トリトン－Ｘ１００、プルロニック－Ｆ６８、プルロニック－Ｆ１２７等を；パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤として、例えば、フッ素系界面活性剤ＦＣ－４４３０、ＦＣ－４４３２（以上、３M社製）、Ｓ－２４１、Ｓ－２４２、Ｓ－２４３（以上、ＡＧＣセイミケミカル社製）、Ｆ－４４４、Ｆ－４７７（以上、ＤＩＣ社製）等を；それぞれ挙げることができる。

[0078] 塗工液における界面活性剤の濃度は、該塗工液の全量に対して、０．００１質量％以上１質量％以下とすることが好ましく、０．０１質量％以上０．５質量％以下とすることがより好ましい。これは、界面活性剤の濃度が高すぎると、該界面活性剤が塗工液へ溶解し難くなる等の問題を生じる場合があり；逆に、界面活性剤の濃度が低すぎると、得られる気体分離膜において、気体分離性能の低下等の問題を生じる場合があるためである。

[0079] －塗工工程－

塗工工程においては、粘性水溶液に含浸した、又は含浸していない多孔性支持体を、上記のような塗工液と接触させる。このときの接触方法としては、例えば、ディップ塗工法（浸漬法）、グラビア塗工法、ダイ塗工法、噴霧塗工法等による塗工が好ましい。

多孔性支持体と接触させる際の塗工液の温度は、０℃以上１００℃以下とすることが好ましく、２０℃以上８０℃以下とすることがより好ましい。接触温度が低すぎると、塗工液が多孔性支持体上に均一に塗工されない等の問題を生じる場合があり；逆に、接触温度が高すぎると、接触中に塗工液の溶媒（例えば水）が過度に揮発する等の問題を生じる場合がある。

接触を浸漬法による場合の接触時間（浸漬時間）は、１５分以上５時間以下とすることが好ましく、３０分以上３時間以下とすることがより好ましい。接触時間が短すぎると、多孔性支持体上への塗工が不十分になる等の問題を生じる場合があり；逆に、接触時間が長すぎると、気体分離膜の製造効率が落ちる等の問題を生じる場合がある。

[0080] －乾燥工程－

上記塗工工程の後、任意的に乾燥工程（溶媒除去工程）を設けてもよい。この乾燥工程は、塗工後の多孔性支持体を、好ましくは８０℃以上１６０℃以下、より好ましくは１２０℃以上１６０℃以下の環境下に、好ましくは５分以上５時間以下、より好ましくは１０分以上３時間以下、例えば静置する方法により行うことができる。これは、乾燥温度が過度に低い場合若しくは乾燥時間が過度に短い場合又はこれらの双方である場合には、溶媒を十分に乾燥除去することができない等の問題を生じる場合があり；逆に、乾燥温度が過度に高い場合若しくは乾燥時間が過度に長い場合又はこれらの双方である場合には、製造コストの増加、製造効率の低下等の問題を生じる場合があるためである。

[0081] （ポリアミン層が架橋構造を有する気体分離膜の製造方法）

ポリアミン層における架橋構造は、ポリアミンと架橋剤とを接触せしめることによって、形成することができる。

架橋剤は、好ましくは水性水溶液中に含有される状態でポリアミンとの接触に供されることが好ましい。

ポリアミンの架橋構造を得るためには、多孔性支持体と架橋剤溶液とを接触させた後にポリアミンを含有する塗工液と接触させる方法、多孔性支持体と塗工液とを接触させた後に架橋剤溶液を接触させる方法、多孔性支持体と塗工液とを接触させ、任意工程である乾燥工程を行った後に架橋剤溶液と接触させてもよい。

[0082] 架橋剤水溶液に含有される架橋剤は、アミノ基を有するポリアミン類と反応可能な反応性基として、酸ハロゲン基、無水カルボン酸基、アルデヒド基、ケトン基、イソシアネート基、ビニルスルホン基から成る群より選択される１種類以上の基を有する化合物である。架橋剤は、これらの基から選択される１種以上の基を、１個の分子内に２個以上有する脂肪族又は芳香族の化合物であることが好ましい。１個の分子内に存在する２個以上の反応性基は、互いに同一であっても、異なっていてもよい。

[0083] 本実施形態における架橋剤の例としては、例えば、

トリメシン酸ハライド、イソフタル酸ハライド、テレフタル酸ハライド、トリメト酸ハライド等の芳香族酸ハロゲン化物；

１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族無水カルボン酸；

トルエンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート；

テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド等の芳香族アルデヒド；

グルタルアルデヒド、マロンジアルデヒド等の脂肪族アルデヒド；

２，５－ヘキサジオン等の脂肪族ケトン；

ＶＳ－Ｂ、ＶＳ－Ｃ（以上富士フィルムファインケミカル製）等のビニルスルホニル；

等を挙げることができる。これらの架橋剤は、単独で使用しても２種以上を混合して使用してもよい。

[0084] 本実施形態における架橋剤溶液の濃度は、０．１重量％以上１０重量％以

下が好ましく、０．５重量％以上５重量％以下がより好ましい。架橋剤溶液濃度が０．１重量％以上であると、多孔性支持体上での架橋構造の形成がし易い。

[0085] 架橋剤溶液における溶媒は、水性溶媒であることが好ましい。この水性溶媒とは、水、又は水と有機溶媒との混合溶媒である。混合溶媒を使用する場合には、溶媒の全量に対して８０重量％以下の範囲で有機溶媒が含まれていても構わない。ここで使用される有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセニトトリル、アセトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の極性溶媒、等が用いられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても２種以上を混合して使用してもよい。

[0086] 架橋剤溶液には、界面活性剤が含まれていても構わない。界面活性剤は、架橋剤及びポリアミンと静電反発しないこと、酸性、中性、及び塩基性のいずれの水溶液にも均一に溶解すること、等の観点から、ノニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステル、パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤等が挙げられる。その具体例としては、

ポリオキシエチレンの長鎖脂肪酸エステルとして、例えば、Ｔｗｅｅｎ２０（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）、Ｔｗｅｅｎ４０（ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート）、Ｔｗｅｅｎ６０（ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート）、Ｔｗｅｅｎ８０（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート）（以上、東京化成工業社製）、トリトン－Ｘ１００、プルロニック－Ｆ６８、プルロニック－Ｆ１２７等を；

パーフルオロ基を有するフッ素界面活性剤として、例えば、フッ素系界面活性剤ＦＣ－４４３０、ＦＣ－４４３２（以上、３Ｍ社製）、Ｓ－２４１、Ｓ－２４２、Ｓ－２４３（以上ＡＧＣセイミケミカル）等を；

それぞれ挙げることができる。

[0087] 架橋剤溶液における界面活性剤の濃度は、該架橋剤溶液の全量に対して、０．００１質量％以上１質量％以下とすることが好ましく、０．０１質量％

以上０．５質量％以下とすることがより好ましい。これは、界面活性剤の濃度が高すぎると、該界面活性剤が塗工液へ溶解し難くなる等の問題を生じる場合があり；逆に、界面活性剤の濃度が低すぎると、得られる気体分離膜において、気体分離性能の低下等の問題を生じる場合があるためである。

[0088] 多孔性支持体を架橋剤溶液と接触させる方法としては、例えば、ディップ塗工法（浸漬法）、グラビア塗工法、ダイ塗工法、噴霧塗工法等による塗工が好ましい。

多孔性支持体と接触させる際の架橋剤溶液の温度は、０℃以上１００℃以下とすることが好ましく、２０℃以上８０℃以下とすることがより好ましい。接触温度が低すぎると、架橋剤水溶液が多孔性支持体上に均一に塗布されない等の問題を生じる場合があり；逆に、接触温度が高すぎると、接触中に架橋剤水溶液の溶媒(水)が過度に揮発する等の問題を生じる場合がある。

接触を浸漬法による場合の接触時間（浸漬時間）は、１５分以上５時間以下とすることが好ましく、３０分以上３時間以下とすることがより好ましい。接触時間が短すぎると、多孔性支持体上への塗布が十分に起こらない等の問題を生じる場合があり、逆に、接触時間が長すぎると、気体分離膜の製造効率が落ちる等の問題を生じる場合がある。

[0089] 多孔性支持体を架橋剤溶液と接触させた後、任意的に乾燥工程（溶媒除去工程）を設けてもよい。この乾燥工程は、架橋剤溶液と接触させた後の多孔性支持体を、好ましくは８０℃以上１６０℃以下、より好ましくは１２０℃以上１６０℃以下の環境下に、好ましくは５分以上５時間以下、より好ましくは１０分以上３時間以下、例えば静置する方法により行うことができる。乾燥温度が過度に低い場合若しくは乾燥時間が過度に短い場合又はこれらの双方である場合には、溶媒を十分に乾燥させることができない等の問題を生じる場合があり；逆に、乾燥温度が過度に高い場合若しくは乾燥時間が過度に長い場合又はこれらの双方である場合には、製造代の増加、製造効率の低下等の問題を生じる場合がある。

[0090] （金属塩を含有するポリアミン層を有する気体分離膜の製造方法）

ポリアミン層が金属塩を含有する気体分離膜は、上記のようにして得られた気体分離膜を、所望の金属塩を含有する金属塩水溶液と更に接触させることにより、製造することができる。その後、任意的に乾燥工程を行ってもよい。

[0091] 上記金属塩水溶液中の金属塩の濃度は、０．１モル／Ｌ以上５０モル／Ｌ以下が好ましい。金属塩水溶液中の金属塩の濃度が０．１モル／Ｌ以下であると、得られる気体分離膜をオレフィンとパラフィンとの分離に使用したときに実用性の高い分離性能を示さない場合がある。この濃度が５０モル／Ｌを超えると、原料コストの増加につながる等の不都合が生じる。

気体分離膜の、金属塩水溶液との接触処理は、浸漬法によることが好ましい。浸漬時の水溶液温度は、１０℃以上９０℃以下とすることが好ましく、２０℃以上８０℃以下とすることがより好ましい。この浸漬温度が低過ぎると、ポリアミン層への金属塩の含浸が十分に起こらない等の問題を生じる場合があり；逆に、浸漬温度が高過ぎると、浸漬中に金属塩水溶液の溶媒（水）が過度に揮発する等の問題を生じる場合がある。

[0092] 気体分離膜を金属塩水溶液と接触させた後の乾燥工程は、多孔性支持体を架橋剤溶液と接触させた後に任意的に行われる乾燥工程と同様の条件で実施することができる。

[0093] 以上の製造条件により、本実施形態の気体分離膜を製造することができる。

[0094] （含浸層の形成）

上記の製造方法では、含浸層を形成するための独立した製造工程を有さない。しかしながら、上記の一連の工程を含む製造方法により、ポリアミンの一部が多孔性支持体の表面から深さ方向に浸透するため、該浸透部分が本実施形態における含浸層となる。

実施例

[0095] 以下に、本実施形態について、実施例等を用いて更に具体的に説明する。しかしながら本発明は、これらの実施例等に何ら限定されるものではない。

[0096] ［実施例１－１］

キトサン（数平均分子量約１０万）４．００ｇ、イソブチルアルデヒド０．３５８ｇ、酢酸４．５０ｇ、水３９２ｇを混合し、２５℃で２４時間撹拌した。その後、１規定水酸化ナトリウム水溶液でｐＨを約１０に調整し、生成した沈殿物を濾別した。得られた沈殿物を、蒸留水とエタノールで洗浄し、終夜乾燥させることで、イソブチル修飾キトサンを３．１０ｇ得た。イソブチル修飾率は、プロトン核磁気共鳴分光分析（１Ｈ－ＮＭＲ）測定により算出した。１Ｈ－ＮＭＲ測定は、得られたイソブチル修飾キトサンを重水：重トリフルオロ酢酸の混合溶媒（１０：１）に１０ｍｇ／ｍＬになるように溶解させ、重クロロホルムを標準物質として行った。修飾率を表１に示す。

１Ｈ－ＮＭＲは、以下の条件下で行った。

装置名：日本電子株式会社製、形式「ＪＮＭ－ＧＳＸ４００Ｇ」（４００ＭＨｚ）

測定温度：２５℃

積算回数：１６回

[0097] ［実施例１－２、１－３、１－５、１－７、１－８、１－１３～１６］

数平均分子量約１０万のキトサンの代わりにポリアミンとして表１に記載の数平均分子量のキトサンを同量用い、イソブチルアルデヒド０．３５８ｇの代わりに表１に記載の種類及び量の修飾剤を用いた以外は実施例１－１と同様の方法により、化学修飾したキトサンを得た。修飾率は、実施例１－１と同様の方法で測定した。化学修飾キトサンの収量及び修飾率を表１に示す。

[0098] ［実施例１－４］

キトサン４．００ｇ、イソブチルアルデヒド０．３５８ｇ、酢酸４．５０ｇ、水３９２ｇを混合し、２５℃で２４時間撹拌した。その後、１規定水酸化ナトリウム水溶液でｐＨを約５に調整し、水素化ホウ素ナトリウム１．４１ｇを少しずつ添加し、室温で３時間撹拌した。その後、１規定水酸化ナトリウム水溶液でｐＨを約１０に調整し、生成した沈殿物を濾別した。得られ

た沈殿物を、蒸留水とエタノールで洗浄し、終夜乾燥させることで、イソブチル修飾キトサンを３．５６ｇ得た。イソブチル修飾率は、実施例１－１と同様の方法で測定した。修飾率を表１に示す。

[0099] ［実施例１－４、１－６、１－９～１２］

イソブチルアルデヒド０．３５８ｇの代わりに表１に記載の種類及び量の修飾剤を用いた以外は実施例４と同様の方法により、化学修飾したキトサンを得た。修飾率は、実施例１と同様の方法で測定した。実施例６においては、修飾剤を２種類混合して使用した。化学修飾キトサンの収量及び修飾率を表１にそれぞれ示す。

[0100]

[表1]

表1.

	ポリアミン		修飾剤			反応時pH	化学修飾したポリアミド			
	種類	数平均分子量	種類	使用量 質量(g)	使用量 当量数(mol/mol)		収量(g)	化学修飾基 結合様式	化学修飾基 種類	修飾率(mol%)
実施例1-1	キトサン	10万	イソブチルアルデヒド	0.358	0.2	3	3.05	イミン	イソブチル	4.2
実施例1-2	キトサン	10万	イミダゾール－4－カルボキシアルデヒド	2.38	1	3	3.05	イミン	イミダゾール	35
実施例1-3	キトサン	10万	グリセリルアルデヒド	2.23	1	3	3.05	イミン	グリセリル	31
実施例1-4	キトサン	10万	イソブチルアルデヒド	0.358	0.2	5	3.56	二級アミン	イソブチル	26
実施例1-5	キトサン	10万	イミダゾール－4－カルボキシアルデヒド	11.9	5	3	2.08	イミン	イミダゾール	41
実施例1-6	キトサン	10万	イソブチルアルデヒド	1.78	1	5	3.56	二級アミン	イソブチル	6.1
			イミダゾール－4－カルボキシアルデヒド	2.38	1				イミダゾール	4.9
実施例1-7	キトサン	10万	4－イミダゾールカルボン酸	0.556	0.2	3	2.78	アミド	イミダゾール	1.9
実施例1-8	キトサン	10万	イソ酪酸クロリド	2.64	1	3	2.78	アミド	イソブチル	18
実施例1-9	キトサン	10万	イミダゾール－4－カルボキシアルデヒド	1.19	0.5	5	2.12	二級アミン	イミダゾール	22
実施例1-10	キトサン	50万	イミダゾール－4－カルボキシアルデヒド	0.714	0.3	5	1.87	二級アミン	イミダゾール	12.7
実施例1-11	キトサン	10万	イソブチルアルデヒド	1.79	1	5	1.89	二級アミン	イソブチル	31
実施例1-12	キトサン	10万	イソブチルアルデヒド	0.179	0.1	5	1.64	二級アミン	イソブチル	3.5
実施例1-13	キトサン	10万	イソブチルアルデヒド	3.58	2	3	2.86	イミン	イソブチル	48
実施例1-14	キトサン	10万	イミダゾール－4－カルボキシアルデヒド	23.8	10	3	1.87	イミン	イミダゾール	75
実施例1-15	キトサン	10万	グリオキシル酸	2.72	1	3	2.56	イミン	メチルカルボン酸	27
実施例1-16	キトサン	10万	1,3-プロパンスルトン	2.72	1	3	2.33	二級アミン	スルホン酸	29

[0101] 以下の実施例２－１～２－１６、３－１～３－３、及び４－１～４－７、並びに比較例２－１～２－３においては、多孔性支持体上にポリアミン層を

形成し、その気体分離性能を調べた。多孔性支持体としては、外径５００μｍ、内径３００μｍ、表面の孔径が５０ｎｍ、及び長さ２０ｃｍのポリエーテルスルフォンから成る中空糸を２００本束ねて筒状容器内に収納し、パッケージ化したものを用いた。

[0102] ［実施例２－１］

上記支持体を、下記組成のポリアミン水溶液（液温２５℃）中に、１ｃｍ／ｓｅｃの速度で浸漬させ、支持体の全部が上記水溶液中に没した後、５秒間静置した。その後、１ｃｍ／ｓｅｃの速度で引上げ、１２０℃において１０分加熱することにより、中空糸状の気体分離膜を製造した。

ポリアミン水溶液の組成は以下のとおりである。

ポリアミン：実施例１で製造したイソブチル修飾キトサン１質量％

界面活性剤：Ｎｏｖｅｃ　ＦＣ－４４３０（商品名、３M社製、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤）０．０１質量％

その他の成分：酢酸１質量％

を含有する水溶液。

このように製造した中空糸状気体分離膜を、０．８M水酸化ナトリウム溶液（溶媒＝エタノール：水＝（体積比８０：２０））に３日間浸漬した後、蒸留水で５回洗浄した。その後、７M硝酸銀水溶液に２４時間浸漬することにより、銀塩を含有する中空糸状気体分離膜を得た。この銀塩を含有する前後のポリアミン層につき、硝酸銀水溶液浸漬前後の質量を電子天秤により測定し、比較したところ、該ポリアミン層に含有される銀塩（硝酸銀）の濃度は６７質量％であることが分かった。

この銀塩を含有する中空糸状気体分離膜を用いて、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。

測定は、透過側にプロパン及びプロピレンから成る混合ガス（プロパン：プロピレン＝

４０：６０（質量比））を、供給側にヘリウムを、それぞれ用い、供給側ガス流量を５０ｃｃ／ｍｉｎ、透過側ガス流量を５０ｃｃ／ｍｉｎとして、加

湿雰囲気下等圧式により、測定温度３０℃において行った。その結果を表２に示す。

プロパン及びプロピレンの透過速度の測定は、以下の条件下で行った。

装置：ジーティーアールテック社製、形式「等圧式ガス透過率測定装置（ＧＴＲ２０ＦＭＡＫ）」

測定温度：２５℃」

[0103] ［実施例２－２～２－１６及び比較例２－１～２－３］

上記実施例２－１において、ポリアミン水溶液の組成、並びに浸漬後の加熱温度及び時間を、それぞれ、表２に記載のとおりとした以外は、実施例２－１と同様の方法により、中空糸状気体分離膜を製造し、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。その結果を表２に示す。

[0104] ［実施例３－１］

上記支持体を、粘性水溶液としてのグリセリン３０質量％水溶液（液温２５℃）に４時間浸漬させた。次いで、粘性水溶液浸漬後の支持体を、ポリアミンとして上記実施例１－１で製造したイソブチル修飾キトサン１質量％、界面活性剤としてＳ－２４２（商品名、ＡＧＣセイミケミカル社製、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤）０．０２質量％、及びその他の成分として酢酸１質量％を含むポリアミン水溶液（液温２５℃）に、１ｃｍ／ｓｅｃの速度で浸漬させ、支持体の全部が上記水溶液中に没した後、５秒間静置した。その後、１ｃｍ／ｓｅｃの速度で引上げ、１２０℃において１０分乾燥することにより、中空糸膜状の気体分離膜を製造した。得られた中空糸状気体分離膜を、０．８Ｍ水酸化ナトリウム溶液（溶媒＝エタノール：水（体積比８０：２０））に３日間浸漬した後、蒸留水で５回洗浄した。その後、７Ｍ硝酸銀水溶液に２４時間浸漬することにより、銀塩を含有する中空糸状気体分離膜を得た。この銀塩を含有する前後のポリアミン類層につき、硝酸銀水溶液浸漬前後の質量を電子天秤により測定し、比較したところ、該ポリアミン類層に含有される銀塩（硝酸銀）の濃度は６５質量％であることが分かった。

この銀塩を含有する中空糸状気体分離膜を用いて、上記実施例２－１と同様の手法により、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。測定結果を表２に示す。

[0105] ［実施例３－２及び３～３］

上記実施例３－１において、粘性水溶液の種類、ポリアミン水溶液の組成、並びに該ポリアミン水溶液に浸漬した後の加熱温度及び時間を、それぞれ、表２に記載のとおりとした以外は、実施例３－１と同様の方法により、中空糸状気体分離膜を製造し、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。測定結果を表２に示す。

[0106] ［実施例４－１］

上記支持体を、架橋剤としてのグルタルアルデヒドを１質量％、界面活性剤としてＴｗｅｅｎ２０（商品名、東京化成工業社製、及びポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）０．１質量％を含有する架橋剤水溶液（液温２５℃）中に、１ｃｍ／ｓｅｃの速度で浸漬させ、支持体の全部が上記水溶液中に没した後、１５分間静置した。その後、１ｃｍ／ｓｅｃの速度で引上げた。次いで、該支持体を、ポリアミンとしてキトサン（数平均分子量１０万）１質量％、界面活性剤としてＴｗｅｅｎ２０（商品名、東京化成工業社製、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート）０．１質量％、及びその他の成分として酢酸１質量％を含むポリアミン水溶液（液温２５℃）中に、１ｃｍ／ｓｅｃの速度で浸漬させ、支持体の全部が上記水溶液中に没した後、１５分間静置した。その後、１ｃｍ／ｓｅｃの速度で引上げ、１２０℃において７．５分加熱することにより、中空糸状の気体分離膜を製造した。得られた中空糸状気体分離膜を、０．８Ｍ水酸化ナトリウム溶液（溶媒＝エタノール：水＝（体積比８０：２０））に３日間浸漬した後、蒸留水で５回洗浄した。その後、７Ｍ硝酸銀水溶液に２４時間浸漬することにより、銀塩を含有する中空糸状気体分離膜を得た。この銀塩を含有する前後のポリアミン層につき、硝酸銀水溶液浸漬前後の質量を電子天秤により測定し、比較したところ、該ポリアミン層に含有される銀塩（硝酸銀）の濃度は６７質量

％であることが分かった。

この銀塩を含有する中空糸状気体分離膜を用いて、実施例２－１と同様の方法により、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。測定結果を表２に示す。

[0107] ［実施例４－２～４－７］

上記実施例４－１において、架橋剤水溶液の種類、ポリアミン水溶液の組成、並びに該ポリアミン水溶液に浸漬した後の加熱温度及び時間を、それぞれ、表２に記載のとおりとした以外は、実施例４－１と同様の方法により、中空糸状気体分離膜を製造し、プロパン及びプロピレンの透過速度を測定した。測定結果を表２に示す。

[0108]

[表2]

表2.

	前処理		塗工液							加熱工程		気体分離性能		
	浸漬水溶液	浸漬条件	ポリアミン		界面活性剤		その他添加物			浸漬後の加熱温度	加熱時間	透過速度(GPU)		選択性
			種類	濃度(wt%)	種類	濃度(wt%)	種類	濃度(wt%)				プロピレン	プロパン	
実施例 2-1	前処理なし	—	実施例 1-1	1	FC4430	0.01	酢酸	1		120℃	10分	227	1.29	176
実施例 2-2	前処理なし	—	実施例 1-3	0.2	Tween20	0.5	酢酸	0.2		120℃	10分	368	2.99	123
実施例 2-3	前処理なし	—	実施例 1-1	0.5	FC4430	0.005	酢酸	0.5		120℃	10分	209	1.56	134
実施例 2-4	前処理なし	—	実施例 1-8	1	FC4430	0.02	酢酸	1		140℃	10分	314	1.53	205
実施例 2-5	前処理なし	—	実施例 1-7	0.5	S-241	0.005	酢酸	0.5		140℃	10分	276	0.965	286
実施例 2-6	前処理なし	—	実施例 1-6	0.5	FC4430	0.01	酢酸	0.5		140℃	10分	274	1.08	254
実施例 2-7	前処理なし	—	実施例 1-8	0.5	S-242	0.01	酢酸	0.5		120℃	10分	211	0.995	212
実施例 2-8	前処理なし	—	実施例 1-1	1	FC4430	0.01	酢酸	1		120℃	10分	288	0.996	289
実施例 2-9	前処理なし	—	実施例 1-1	0.5	F-444	0.05	酢酸	0.5		120℃	10分	293	0.935	313
							EtOH	20						
実施例 2-10	前処理なし	—	実施例 1-4	0.5	S-242	0.02	酢酸	0.5		120℃	10分	226	0.641	352
実施例 2-11	前処理なし	—	実施例 1-12	0.5	FC4430	0.01	酢酸	0.5		120℃	10分	275	1.17	236
実施例 2-12	前処理なし	—	実施例 1-9	0.5	F-444	0.05	酢酸	0.5		120℃	10分	266	0.804	331
							MeOH	10						
実施例 2-13	前処理なし	—	実施例 1-11	0.5	FC4430	0.1	酢酸	0.5		120℃	10分	51.2	0.155	330
実施例 2-14	前処理なし	—	キトサン	0.5	F-444	0.01	酢酸	0.5		120℃	10分	89.0	1.02	87.0
実施例 2-15	前処理なし	—	実施例 1-13	0.5	FC4430	0.01	酢酸	0.5		120℃	10分	176	1.57	112
実施例 2-16	前処理なし	—	実施例 1-14	0.5	FC4430	0.01	酢酸	0.5		120℃	10分	123	1.17	105
実施例 3-1	粘性水溶液 1	25℃×4h	実施例 1-10	1	S-242	0.02	酢酸	1		120℃	10分	433	1.60	270
実施例 3-2	粘性水溶液 1	25℃×4h	キトサン	0.5	FC4430	0.01	酢酸	0.5		140℃	7.5分	153	0.708	217
実施例 3-3	粘性水溶液 2	25℃×4h	キトサン	0.5	F-477	0.05	酢酸	0.5		120℃	10分	49.9	0.463	108
実施例 4-1	架橋剤水溶液 1	25℃×15min	キトサン	1	Tween20	0.1	酢酸	1		120℃	7.5分	101	0.821	123
実施例 4-2	架橋剤水溶液 2	25℃×15min	キトサン	0.1	Tween20	0.5	酢酸	0.5		120℃	7.5分	125	0.694	180
実施例 4-3	架橋剤水溶液 3	25℃×15min	キトサン	—	—	—	酢酸	—		120℃	7.5分	183	0.938	195
実施例 4-4	架橋剤水溶液 4	25℃×15min	キトサン	—	—	—	酢酸	—		120℃	7.5分	153	0.718	213
実施例 4-5	架橋剤水溶液 5	25℃×15min	キトサン	—	—	—	酢酸	—		120℃	7.5分	82	0.325	252
実施例 4-6	架橋剤水溶液 6	25℃×15min	キトサン	—	—	—	酢酸	—		120℃	7.5分	118	0.746	158
実施例 4-7	架橋剤水溶液 7	25℃×15min	キトサン	—	—	—	酢酸	—		120℃	7.5分	142	0.802	177
比較例 2-1	前処理なし	—	キトサン	1	—	—	酢酸	1		120℃	10分	20.5	0.891	23.0
比較例 2-2	前処理なし	—	実施例 1-15	0.5	S-242	0.05	酢酸	0.5		123℃	13分	73.2	0.352	25.8
比較例 2-3	前処理なし	—	実施例 1-16	0.5	FC4430	0.01	酢酸	0.5		124℃	14分	68.0	0.041	11.3

[0109] 表２における粘性水溶液及び架橋剤水溶液の組成を表３に示す。

[0110]

[表3]

表３.

	溶質	
	種類	濃度 (wt%)
粘性水溶液１	グリセリン	30
粘性水溶液２	エチレングリコール	30
架橋剤水溶液１	グルタルアルデヒド	1
	Tween20	0.1
架橋剤水溶液２	グルタルアルデヒド	3
架橋剤水溶液３	グルタルアルデヒド	5
架橋剤水溶液４	グルタルアルデヒド	10
架橋剤水溶液５	グルタルアルデヒド	20
架橋剤水溶液６	VS-C	2
架橋剤水溶液７	エチレングリコール ジグリシジルエーテル	2.5

[0111] 表２において、実施例３－２及び４－１～４－７においてポリアミンとして使用したキトサンの数平均分子量は１０万である。実施例３－３及び比較例２－１においてポリアミンとして使用したキトサンの数平均分子量は５０万である。

表２及び表３における界面活性剤種類欄の略称は、それぞれ、以下の意味である。

（界面活性剤種類）

Ｔｗｅｅｎ２０：商品名、東京化成工業社製、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレアート

ＦＣ－４４３０：ＮｏｖｅｃＦＣ－４４３０、商品名、３Ｍ社製、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤

Ｓ－２４１：商品名、ＡＧＣセイミケミカル社製、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤

Ｓ－２４２：商品名、ＡＧＣセイミケミカル社製、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤

Ｆ－４４４：商品名、ＤＩＣ社製、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤

Ｆ－４７７：商品名、ＤＩＣ社製、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤

[0112] ［分析例１－１］

上記実施例２－１３で得た中空糸気体分離膜の多孔性支持体をクロロホルムにより完全に溶解させた後、沈殿物を回収し、５０℃において２４時間減圧乾燥して得たポリアミン層について、ヤナコ社製の元素分析装置「ＭＴ－６型」を用いて元素分析を実施した。分析結果を表４に示す。

上記中空糸気体分離膜のポリアミン層に含有されるポリアミンは、上記実施例１－１１で得られた化学修飾ポリアミンに由来する。

[0113] ［分析例１－２］

上記実施例２－１１で得た中空糸気体分離膜について、分析例１－１と同様の方法により、元素分析を実施した。その結果を表４に示す。

上記中空糸気体分離膜のポリアミン層に含有されるポリアミンは、上記実施例１－１２で得られた化学修飾ポリアミンに由来する。

[0114] ［分析例１－３］

ポリアミンとして上記実施例１－２で得た化学修飾キトサン０．５質量％を用いて調製したポリアミン水溶液を使用した以外は実施例２－１３と同様の方法により、中空糸状気体分離膜を製造した。

上記中空糸気体分離膜につき、分析例１－１と同様の方法により、元素分析を実施した。その結果を表４に示す。

[0115] ［分析例１－４］

修飾剤としてイミダゾール－４－カルボキシアルデヒド１．１９ｇ及びイソブチルアルデヒド０．８９５ｇを用いた以外は上記実施例１－４と同様の方法により、修飾キトサン３．３７ｇを得た。

ポリアミンとして上記のポリアミン０．５質量％を用いた以外は実施例２－１３と同様の方法により、中空糸状気体分離膜を製造した。

上記中空糸気体分離膜につき、分析例１－１と同様の方法により、元素分析を実施した。その結果を表４に示す。

[0116] ［分析例１－５］

ポリアミンとしてキトサン（数平均分子量５０万）を用いた以外は実施例２－１３と同様の方法により中空糸状気体分離膜を製造した。

上記中空糸気体分離膜を、分析例１－１と同様の方法により、元素分析を実施した。その結果を表４に示す。

[0117]

[表4]

表4.

	ポリアミンの調製			化学修飾基			元素分析					
	種類	修飾剤	当量数	結合様式	種類	修飾率(mol%)	C	H	N	O	C/N比	C/O比
分析例 1-1	実施例 1-11	イソブチルアルデヒド	1	二級アミン	イソブチル	31	47.9	7.80	7.30	39.2	6.6	1.2
分析例 1-2	実施例 1-12	イソブチルアルデヒド	0.1	二級アミン	イソブチル	3	44.9	7.10	8.20	39.0	5.5	1.2
分析例 1-3	実施例 1-2	イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド	1	二級アミン	イミダゾール	41	47.3	6.90	12.3	33.9	3.8	1.4
分析例 1-4	分析例 1-4 にて調製	イソブチルアルデヒド	0.5	二級アミン	イソブチル	6.1	44.6	6.70	9.00	38.5	5.0	1.2
		イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド	0.5		イミダゾール	4.9						
分析例 1-5	キトサン	ー	ー	ー	ー	ー	44.1	7.00	8.4	41.9	5.3	1.1

[0118] [分析例２－１]

実施例３－３で得られた中空糸状気体分離膜について、Ｘ線光電子分光装

置（ＸＰＳ）により、外側表面の相対元素濃度を調べた。その結果を表５に示す。

ＸＰＳ分析は、以下の条件下で行った。

ＸＰＳ装置：サーモフィッシャーＥＳＣＡＬＡＢ２５０

励起源：ｍｏｎｏ．ＡｌＫα、１５ｋＶ×１０ｍＡ

分析サイズ：約１ｍｍの楕円形状

光電子取出角：０°

取り込み領域：

Ｓｕｒｖｅｙ　Ｓｃａｎ：０～１、１００ｅＶ

Ｎａｒｒｏｗ　Ｓｃａｎ：Ｓ２ｐ、Ｃ１ｓ、０１ｓ、Ｎ１ｓ

Ｐａｓｓ　Ｅｎｅｒｇｙ：

Ｓｕｒｖｅｙ　Ｓｃａｎ：１００ｅＶ

Ｎａｒｒｏｗ　Ｓｃａｎ：２０ｅＶ

[0119] [表5]

表５.

分析例 2-1 相対元素濃度 （ａｔｍｉｃ%）	
S	検出せず
C	66
O	28
N	4.7
F	1.4

[0120] 表５に示したとおり、気体分離膜表面では、キトサン由来のＮが検出され、支持体であるポリエーテルスルフォンの指標となるＳは検出限界以下であった。これらのことから、該中空糸状気体分離膜の外側表面にキトサンから成るポリアミン層が存在することが示された。

[0121] ［分析例３－１］

実施例３－３で得られた中空糸状気体分離膜、及び比較例２－１で得られた中空糸状気体分離膜について、それぞれ、アルゴンガスクラスターイオン

銃搭載Ｘ線光電子分光装置（ＧＣＩＢ－ＸＰＳ）により、相対元素濃度を外側表面から深さ方向に調べた。この相対元素濃度より算出したポリアミン層及び含浸層の厚さを表６に示す。

実施例３－３の中空糸状気体分離膜についての相対元素濃度を表すグラフを図１に示す。図１における「ＰＥＳ」は、「ポリエーテルスルフォン」の略である。

ＧＣＩＢ－ＸＰＳ分析は、以下の条件下で行った。

装置：アルバック・ファイ社製、形式「ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅＩＩ」

（ＧＣＩＢ条件）

加速電圧：１５ｋＶ

クラスターサイズ：Ar_{2500}

クラスター範囲：３ｍｍ×３ｍｍ

エッチング中の試料回転：有

エッチング間隔：３分／レベル

試料電流：２３ｎＡ

トータルエッチング時間：６９分

（ＸＰＳ条件）

Ｘ線：１５ｋＶ、２５Ｗ

ビームサイズ：１００μｍ

[0122] [表6]

表６.

	層の厚さ（μm）		
	ポリアミン層	含浸層	合計
実施例 3-3	0.5	1.3	1.8
比較例 2-1	5	25	30

[0123] ［分析例４－１］

実施例３－３で得られた中空糸状気体分離膜、及び比較例２－１で得られた中空糸状気体分離膜について、それぞれ、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）に

より、断面の観察を行った。その結果を図２（実施例３－３）及び図３（比較例２－１）にそれぞれ示す。

ＳＥＭ分析は、以下の条件下で行った。

装置：日本電子株式会社製、形式「ＣａｒｒｙＳｃｏｐｅ」

加速電圧：２０ｋＶ

図２及び図３にそれぞれ示したとおり、多糖類層及び含浸層の合計の厚さは、実施例３－３の中空糸状気体分離膜について約１．８μｍ、比較例２－１の中空糸状気体分離膜について約３０μｍであった。これらの結果は、上記分析例３－１における表６の結果とよく一致している。

比較例２－１の中空糸状気体分離膜の結果は、多孔性内支持体の内部にまでキトサンが深く染み込んでいることを示している。

[0124] ［分析例５－１～５－５］

実施例４－１～４－５でそれぞれ得られた中空糸状気体分離膜の外側表面について、反射型赤外分光法（ＩＲ－ＡＴＲ）を用いて赤外吸光分光分析を行った。

赤外吸光分光分析は、以下の条件下で行った。

ＩＲ装置：Ｂｒｕｋｅｒ社製、形式「ＬＵＭＯＳ」

測定法：ＡＴＲ法（Ｇｅ結晶）

波数分解能：４ｃｍ－１

積算回数：６４回

測定領域：５０μｍ×５０μｍ

分析深さ：１μｍ未満

上記のＩＲ－ＡＴＲにおいて、ポリアミン由来の３，６００ｃｍ$^{-1}$～３，０００ｃｍ$^{-1}$付近のピークの架橋構造由来のイミノ基ピークに対する比として算出される官能基比率を表７に示す。

[0125]

[表7]

表７.

	中空糸気体分離膜種類	官能基比率
分析例 5-1	実施例 4-1	0.925
分析例 5-2	実施例 4-2	3.02
分析例 5-3	実施例 4-3	4.51
分析例 5-4	実施例 4-4	7.32
分析例 5-5	実施例 4-5	10.8

[0126] 実施例４－１について得られたＩＲ－ＡＴＲチャートを図４に示す。

図４を参照すると、架橋構造であるイミノ基に帰属される波数１，６５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが見られる。このことから、これらの気体分離膜におけるポリアミン層には、キトサン由来のアミノ基とグルタルアルデヒド由来のアルデヒド基との反応によって生成したイミノ基を有する架橋構造が存在することが確認された。

[0127] 以上の実施例から、分子量の比較的小さいポリアミンを用いると実用性が高い透過性能及び分離性能を有する気体分離膜を製造できることが検証された。その理由は、ポリアミンの分子量が小さいことによって塗工液の粘度を低くすることができ、その結果、得られるポリアミン層が薄膜化されるためであると考えられる。

多孔性支持体を、種々の官能基で修飾したポリアミン類を含有する水溶液に浸漬させる工程を含む本発明の製造方法によって製造された気体分離膜は、実用性の高い透過性能及び分離性能を示すことが検証された。その理由は、ポリアミンを官能基で修飾することにより、ポリアミンの高い凝集力を弱めることができたためと考えられる。すなわち、ポリアミンの凝集力が弱められると、得られる気体分離膜におけるポリアミンの分子鎖間距離が長くなり、その結果、実用性の高い気体分離性能を示すようになったためであると考えられる。

[0128] 粘性水溶液による処理を経由し、ポリアミンとともに界面活性剤を含有する塗工液を用いる本発明における好ましい気体分離膜の製造方法によると、

ポリアミン層を多孔性支持体内に適度に染込ませ、含浸層を薄く形成できることが明らかとなった。その結果、実用性の高い透過性能及び分離性能を示す気体分離膜を製造できることが検証された。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明の実施形態によると、消費エネルギーが少なく、高い安全性でオレフィンガス等の分離を行うことのできる気体分離膜が提供される。

本発明の気体分離膜は、例えば、ポリマー製造プロセス、オレフィン製造プロセス等の分野で好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成されたポリアミン層とを有し、

前記ポリアミンを構成するポリアミンの数平均分子量が１０万以上５０万以下であることを特徴とする、

気体分離膜。

[請求項2] 前記ポリアミンの数平均分子量が１０万以上２０万以下である、請求項１に記載の気体分離膜。

[請求項3] 前記ポリアミンがゲル性高分子である、

請求項１又は２に記載の気体分離膜。

[請求項4] 前記ポリアミンがキトサンである、

請求項３に記載の気体分離膜。

[請求項5] 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成されたポリアミン層とを有し、

前記ポリアミン層はポリアミンから構成され、

前記多孔性支持体のポリアミン層側には、ポリアミンが含浸して成る含浸層が形成されており、

前記含浸層の厚さが２０μｍ以下であり、

前記含浸層の厚さの前記ポリアミン層の厚さに対する比が５以下であることを特徴とする、

気体分離膜。

[請求項6] 前記含浸層の厚さが５μｍ以下であり、

前記含浸層の厚さの前記ポリアミン層の厚さに対する比が３以下である、

請求項５に記載の気体分離膜。

[請求項7] 前記ポリアミンがゲル性高分子である、

請求項５又は６に記載の気体分離膜。

[請求項8] 前記ポリアミンがキトサンである、

請求項７に記載の気体分離膜。

[請求項9] 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に配置されたポリアミン層と、を有し、

前記ポリアミン層が架橋構造を有することを特徴とする、

気体分離膜。

[請求項10] 前記架橋構造が、アミド基を有する構造、イミド基を有する構造、イミノ基を有する構造、ウレア基を有する構造、ピリジニウム基を有する構造、カーボネート基を有する構造、ウレタン基を有する構造、スルホニル基を有する構造、及びエステル基を有する構造より成る群から選択される構造の１種類以上を含む、請求項９に記載の気体分離膜。

[請求項11] 赤外分光分析における、前記架橋構造に含まれる官能基に帰属される吸光度の合計値Ａの、アミノ基に帰属される吸光度Ｂに対する比として定義される官能基比率Ａ／Ｂが、０．１以上７．５以下である、請求項１０に記載の気体分離膜。

[請求項12] 前記官能基比率Ａ／Ｂが０．９以上５．０以下である、

請求項１１に記載の気体分離膜。

[請求項13] 前記ポリアミンがゲル性高分子である、

請求項９～１２のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項14] 前記ポリアミンがキトサンである、請求項１３に記載の気体分離膜。

[請求項15] 前記ポリアミンの数平均分子量が１０万以上５０万以下である、

請求項５～８のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項16] 前記ポリアミンの数平均分子量が１０万以上２０万以下である、

請求項１５に記載の気体分離膜。

[請求項17] 前記多孔性支持体のポリアミン層側には、ポリアミンが含浸して成る含浸層が形成されており、

前記含浸層の厚さが２０μｍ以下であり、

前記含浸層の厚さの前記ポリアミン層の厚さに対する比が５以下である、

請求項９～１４のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項18] 前記含浸層の厚さが５μｍ以下であり、

前記含浸層の厚さの前記ポリアミン層の厚さに対する比が３以下である、

請求項１７に記載の気体分離膜。

[請求項19] 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上に形成されたポリアミン層とを有し、

前記ポリアミン層を構成するポリアミンが官能基で化学修飾されており、

前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上８０％以下であることを特徴とする、

気体分離膜。

[請求項20] 前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上５０％以下である、

請求項１９に記載の気体分離膜。

[請求項21] 前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上３１％以下である、

請求項２０に記載の気体分離膜。

[請求項22] 前記官能基が、ｐＫａ５以上のプロトン酸基を有する基である、

請求項１９～２１のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項23] 前記ポリアミンがゲル性高分子である、

請求項１９～２２のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項24] 前記ポリアミンがキトサンである、

請求項２３に記載の気体分離膜。

[請求項25] 前記官能基が、イミダゾール基、イソブチル基、及びグリセリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基である、

請求項１９～２４のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項26] 前記ポリアミン層を構成するポリアミンが官能基で化学修飾されており、かつ前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上８０％以下である、

請求項１～１８のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項27] 前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上５０％以下である、

請求項２６に記載の気体分離膜。

[請求項28] 前記ポリアミンの官能基による修飾率が１％以上３１％以下である、

請求項２７に記載の気体分離膜。

[請求項29] 前記ポリアミンが、ｐＫａ５以上のプロトン酸基を有する、

請求項１～１８及び２６～２８のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項30] 前記ポリアミン層を構成するポリアミンが、Ａｇ及びＣｕより成る群から選択される１種以上の金属原子を含む金属塩を形成している、

請求項１～２９のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項31] プロパン４０質量％及びプロピレン６０質量％から成る混合ガスを用い、

供給側ガス流量を１９０ｃｃ／ｍｉｎ、透過側ガス流量を５０ｃｃ／ｍｉｎとし、加湿雰囲気下、等圧式によって３０℃において測定されたプロピレンガスの透過速度が１５ＧＰＵ以上１，５００ＧＰＵ以下であり、プロピレン／プロパンの分離係数αが５０以上１，０００以下である、

請求項１～３０のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項32] 請求項１～３１のいずれか一項に記載の気体分離膜の製造方法であって、少なくとも下記工程：

多孔性支持体を製造する多孔性支持体製造工程、

ポリアミンを含有する水溶液から成る塗工液を製造する塗工液製

造工程；及び

前記多孔性支持体の表面に前記塗工液を塗工する塗工工程

を含むことを特徴とする、

気体分離膜の製造方法。

[請求項33] 前記塗工工程の前に、前記多孔性支持体を粘性水溶液中に含浸させる含浸工程を有する、請求項３２に記載の気体分離膜の製造方法。

[請求項34] 前記粘性水溶液が、グリセリン、エチレングリコール、及びプロピレングリコールから選択される１種以上の溶質を含有する水溶液である、

請求項３３に記載の気体分離膜の製造方法。

[請求項35] 前記塗工工程の前又は後に、塗工液塗工後の多孔性支持体を、架橋剤を含有する水溶液に接触させる接触工程を含む、請求項３３又は３４に記載の気体分離膜の製造方法。

[請求項36] 前記ポリアミンが、化学修飾を施されたポリアミンである、請求項３２～３５のいずれか一項に記載の気体分離膜の製造方法。

[図1]

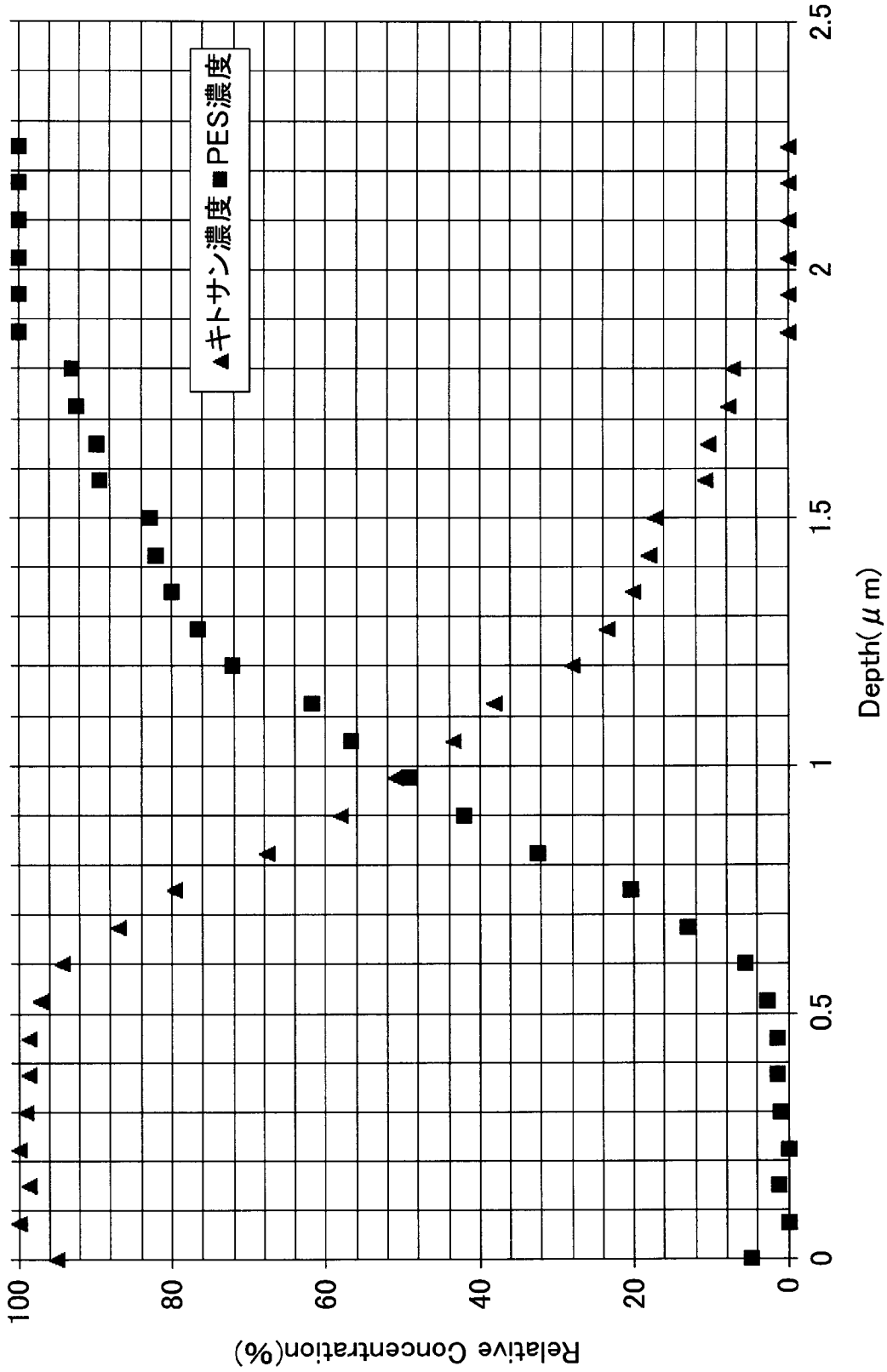
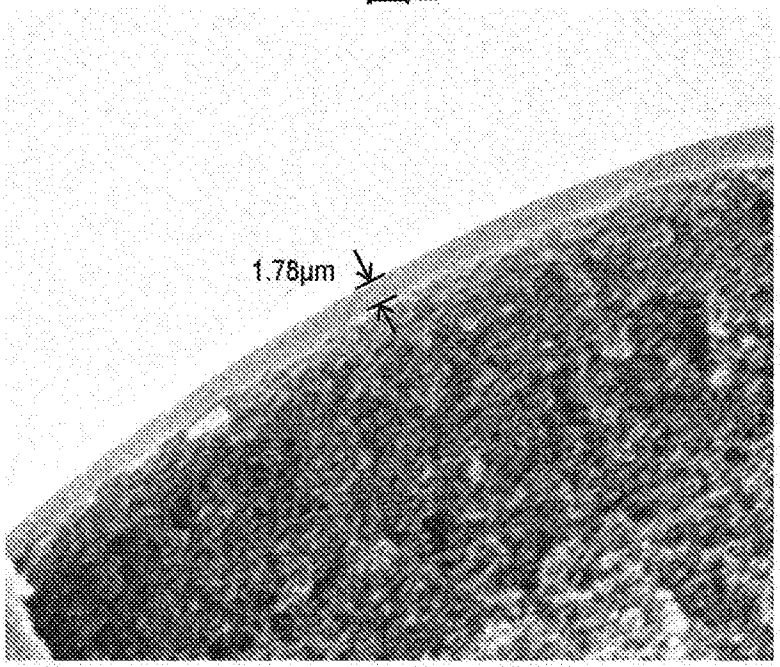

▲キトサン濃度 ■PES濃度
Relative Concentration(%)
Depth(μm)
0
20
40
60
80
100
0
0.5
1
1.5
2
2.5

図1

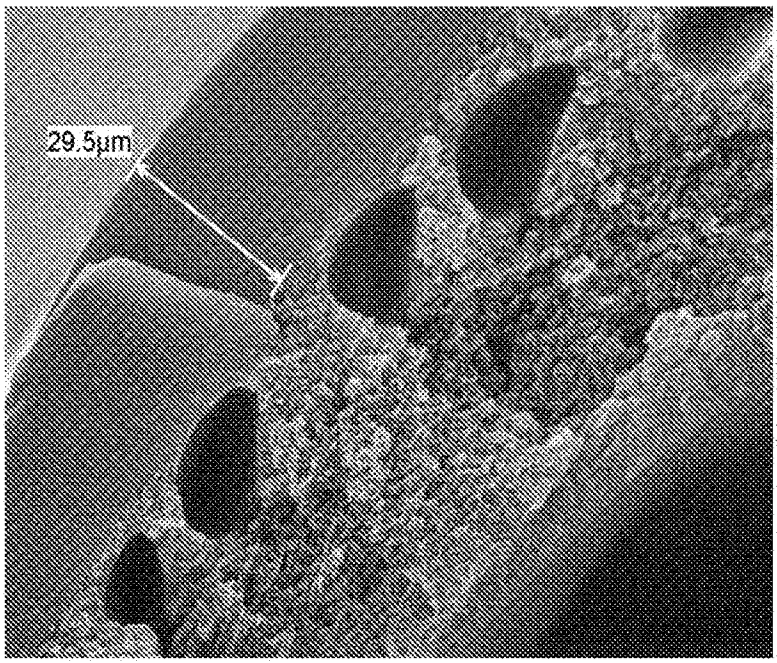
[図2]

図2



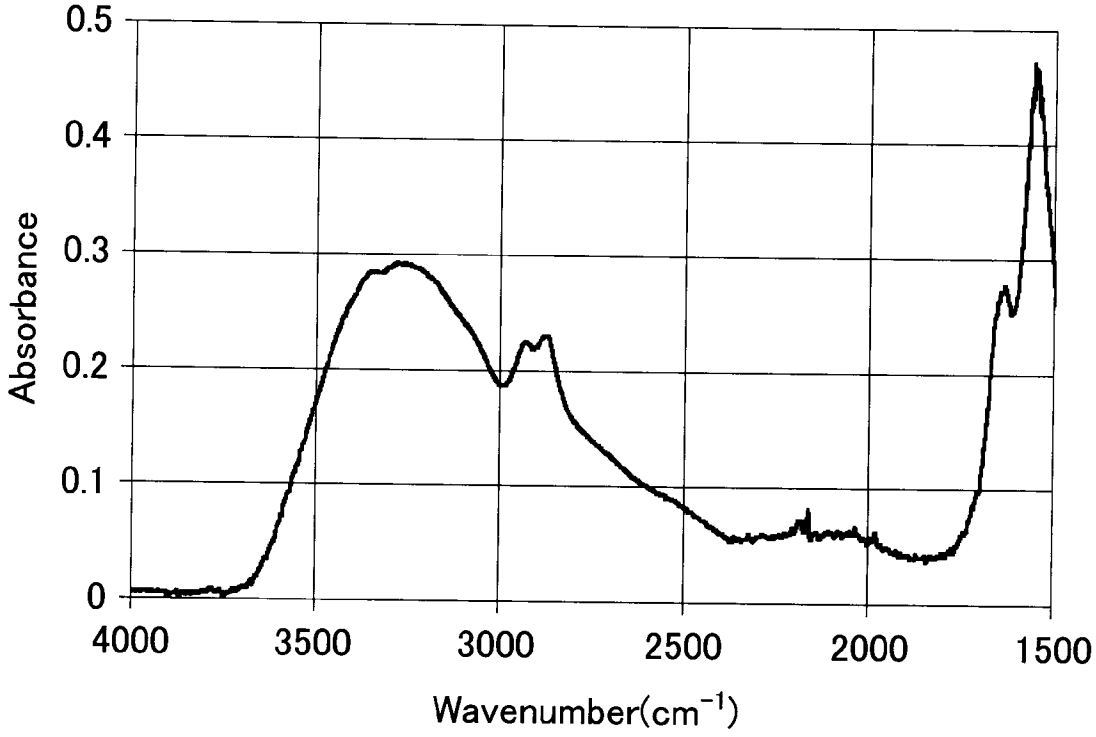
[図3]

図3



[図4]

図4


0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
Absorbance
4000
3500
3000
2500
2000
1500
Wavenumber(cm-1)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D71/08(2006.01)i, *B01D69/02*(2006.01)i, *B01D69/10*(2006.01)i, *B01D69/12*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D61/00-71/82, B01D53/22, C02F1/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004/0215045 A1 (HERRERA, Patricio S.), 28 October 2004 (28.10.2004), paragraphs [0001], [0018] to [0041]; examples 5 to 6 & CA 2426629 A1 & MY 141778 A & WO 2004/096415 A1	1-36
Y	JP 3-109930 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 09 May 1991 (09.05.1991), claims; page 2, lower left column, lines 3 to 17; page 3, lower left column, lines 2 to 10 (Family: none)	1-4,9-36

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 August 2016 (03.08.16)	16 August 2016 (16.08.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065351

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-046903 A (Fujifilm Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; paragraphs [0022] to [0024] & US 2014/0130669 A1 claims; paragraphs [0033] to [0035] & WO 2013/015337 A1	9-36
Y	JP 61-093802 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 12 May 1986 (12.05.1986), claims; page 2, upper right column, line 12 to lower right column, line 12 (Family: none)	19-36
Y	JP 2013-166131 A (Fujifilm Corp.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; paragraph [0012]; fig. 1 to 2 & US 2014/0345462 A1 claims; paragraphs [0023] to [0025]; fig. 1 to 2 & WO 2013/122151 A1	5-8,15-18, 26-36
Y	JP 61-046207 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 06 March 1986 (06.03.1986), claims; page 2, upper left column, line 9 to lower right column, line 8 (Family: none)	33-36

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６５３５１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D71/08(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D61/00-71/82, B01D53/22, C02F1/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	US 2004/0215045 A1 (HERRERA, Patricio S.) 2004.10.28, 段落 0001, 段落 0018-0041, 例 5-6 & CA 2426629 A1 & MY 141778 A & WO 2004/096415 A1	1-36
Y	JP 3-109930 A（徳山曹達株式会社）1991.05.09, 特許請求の範囲, 2 頁左下欄 3-17 行, 3 頁左下欄 2-10 行（ファミリーなし）	1-4, 9-36

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０３．０８．２０１６	１６．０８．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｑ　９６３０
目代　博茂
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2013-046903 A（富士フイルム株式会社）2013.03.07, 特許請求の範囲,段落 0022-0024 & US 2014/0130669 A1,クレーム,段落 0033-0035 & WO 2013/015337 A1	9-36
Y	JP 61-093802 A（工業技術院長）1986.05.12, 特許請求の範囲,2 頁右上欄 12 行-同頁右下欄 12 行 （ファミリーなし）	19-36
Y	JP 2013-166131 A（富士フイルム株式会社）2013.08.29, 特許請求の範囲,段落 0012,図 1-2 & US 2014/0345462 A1,クレーム,段落 0023-0025,図 1-2 & WO 2013/122151 A1	5-8,15-18, 26-36
Y	JP 61-046207 A（日東電気工業株式会社）1986.03.06, 特許請求の範囲,2 頁左上欄 9 行-同頁右下欄 8 行 （ファミリーなし）	33-36