

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5175342号
(P5175342)

(45) 発行日 平成25年4月3日(2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

| | |
|----------------|-----------------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| B 0 1 D 71/52 | (2006.01) B 0 1 D 71/52 |
| B 0 1 D 67/00 | (2006.01) B 0 1 D 67/00 500 |
| B 0 1 D 71/82 | (2006.01) B 0 1 D 71/82 |
| B 0 1 D 69/12 | (2006.01) B 0 1 D 69/12 |
| C 0 8 F 299/02 | (2006.01) C 0 8 F 299/02 |

請求項の数 9 (全 27 頁)

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2010-509289 (P2010-509289) |
| (86) (22) 出願日 | 平成20年5月26日 (2008.5.26) |
| (65) 公表番号 | 特表2010-527766 (P2010-527766A) |
| (43) 公表日 | 平成22年8月19日 (2010.8.19) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/NL2008/050312 |
| (87) 國際公開番号 | W02008/143516 |
| (87) 國際公開日 | 平成20年11月27日 (2008.11.27) |
| 審査請求日 | 平成23年4月15日 (2011.4.15) |
| (31) 優先権主張番号 | 07108818.1 |
| (32) 優先日 | 平成19年5月24日 (2007.5.24) |
| (33) 優先権主張国 | 歐州特許庁 (EP) |

| | |
|-----------|---|
| (73) 特許権者 | 509077761 フジフィルム・マニュファクチャリング ・ヨーロッパ・ペスローテン・フェンノ トシャップ オランダ国 5047 ティーケイ, ティ ルバーグ, ウデンスタート 1 |
| (74) 代理人 | 100140109 弁理士 小野 新次郎 |
| (74) 代理人 | 100089705 弁理士 社本 一夫 |
| (74) 代理人 | 100075270 弁理士 小林 泰 |
| (74) 代理人 | 100080137 弁理士 千葉 昭男 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜、その製造方法、及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の工程 :

(i) 少なくとも 2 個の非置換ビニル基と、式 - (C H ₂ C H ₂ O) _n - (式中、 n は少なくとも 25 である) の中断されていない鎖を形成する少なくとも 25 個のオキシエチレン基とを有する重合可能な化合物を含む組成物を提供する工程 ;

(i i) 前記組成物を支持体に施用することにより、該支持体上に連続層を形成する工程 ;

(i i i) 前記組成物を重合することにより、非多孔性のポリマー薄膜を形成する工程

を含む、

膜を製造するための方法。

【請求項 2】

該重合可能な化合物が、少なくとも 25 個で 44 個以下のオキシエチレン基を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記ビニル基のうち少なくとも 1 つがアクリレート基である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

該組成物が以下の成分 :

10

20

(i) 総計 3 ~ 80 重量 % の前記重合可能な化合物 ;

(i i) 総計 0 ~ 75 重量 % のエチレン不飽和基を 1 個 (1 個のみ) 有する化合物 ;

(i i i) 総計 0 ~ 10 重量 % の他の添加剤

を含み、ここで 100 重量 %までの残分は液体媒体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

該膜が、少なくとも 15 m / 分 の速度で製造される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記重合可能な化合物が、少なくとも 70 重量 % のオキシエチレン基を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 7】

前記組成物を 1 秒未満の間、紫外線により照射することにより前記重合を行う、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法により得られる膜。

【請求項 9】

少なくとも一つのカートリッジと、少なくとも一つの請求項 8 に記載の膜とを含むモジュール。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、膜と、その製造方法と、その使用とに関する。この膜は、気体分離を行うために特に有用である。

【背景技術】

【0002】

気体の混合物、例えば、天然ガスや燃焼排ガスを精製するために、幾つかの場合には、主要な流れからの不所望な成分の分離を、諸成分の相対的な寸法に基づいて（寸法ふるい）達成することができる。分離すべき諸成分の特性を利用することにより、よりよい結果を達成することができる場合もある。例えば、米国特許第 4 9 6 3 1 6 5 号（特許文献 1 ）には、架橋していないと考えられるポリアミド - ポリエチレンプロックコポリマーから製造された膜を用いることにより、極性のある成分を非極性成分から分離することが記載されている。ポリエチレンオキシド（ P E O ）を基材とする膜は、 C O 2 を水素及びメタンから分離するために適していると説明されている（ Lind et al., Macromolecules, Vol . 38, no. 20, 2005, 8381-8407, 9679-9687 (非特許文献 1) ; Journal of Membrane Science 276 (2006) 145-161 (非特許文献 2) ; Macromolecules 39 (2006) 3568-3580 (非特許文献 3) ; Advanced Materials 18 (2006) 39-44 (非特許文献 4) ）。特開平 8 - 0 2 4 6 0 2 号（特許文献 2 ）及び特開平 8 - 0 2 4 6 0 3 号（特許文献 3 ）には、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートを含む気体分離膜が記載されている。 Hirayama et al, Journal of Membrane Science, 160, (1999), 87-99 (非特許文献 5) には、ポリエチレングリコールモノ - メタクリレート及びジ - メタクリレートから作られたポリマーフィルムとその気体分離への応用が記載されている。特開平 7 - 0 6 0 0 7 9 号（特許文献 4 ）には、好ましくは 2 ~ 3 0 の繰返し単位を有するオキシエチレン基を含む親水性の表面を有するプラズマ処理されたフィルムが記載されている。米国特許第 5 0 6 9 9 2 6 号（特許文献 5 ）には、油と水の分離に適する多孔性の限外濾過膜で、プラズマ処理又はオゾン処理されたポリエチレングリコールジアクリレートにより表面改質されたものが記載されている。国際公開第 2 0 0 5 / 0 9 7 3 0 4 号（特許文献 6 ）には、ポリエチレングリコールジアクリレートを架橋剤として使用した多孔性のゲル充填膜を含む膜の積重ねが記載されている。 30

【0003】

50

高い透過性と所望な気体についての選択性とを有し、強くて可撓性のある膜に対する必要性が存在する。理想的には、そのような膜は、安全性を保証するために費用のかかる方策を必要とすることなく、高速で効率的に製造することができる。本発明は、これらの目的を少なくとも部分的に達成することを目指している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第4963165号

【特許文献2】特開平8-024602号

【特許文献3】特開平8-024603号

10

【特許文献4】特開平7-060079号

【特許文献5】米国特許第5069926号

【特許文献6】国際公開第2005/097304号

【非特許文献1】Lind et al., *Macromolecules*, Vol. 38, no. 20, 2005, 8381-8407, 9
679-9687

【非特許文献2】*Journal of Membrane Science* 276 (2006) 145-161

【非特許文献3】*Macromolecules* 39 (2006) 3568-3580

【非特許文献4】*Advanced Materials* 18 (2006) 39-44

【非特許文献5】Hirayama et al., *Journal of Membrane Science*, 160, (1999), 87-99

【発明の概要】

20

【0005】

本発明の第一の側面にしたがえば、次の工程：(i)少なくとも25個のオキシエチレン基と少なくとも2個の非置換ビニル基とを有する重合可能な化合物を含む組成物を提供する工程；(ii)前記組成物を支持体に施用することにより、該支持体上に連続層を形成する工程；(iii)前記組成物を重合することにより、非多孔性のポリマーフィルムを形成する工程、を含む膜を製造するための方法が提供される。

【0006】

便宜のため、少なくとも25個のオキシエチレン基と少なくとも2個の非置換ビニル基とを有する重合可能な化合物は、本明細書及び特許請求の範囲の中で、「重合可能な化合物」と省略することがある。

30

【0007】

第二の側面において、本発明は、本発明の第一の側面の方法により得ることができる、又は得られた膜を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の方法により得ができる膜は、極性のある気体（例えば、CO₂及び/又はH₂S）を除去することにより天然ガスを精製することに関して、特に有用である。また、煙道ガスの精製に関して、本発明の膜は適している。煙道ガスは、典型的には、例えば暖炉、オーブン、炉、ボイラー、燃焼エンジン、又は蒸気発生器からの排気ガスを搬送するための配管又は経路である煙道を介して大気中に出る気体である。特定的には、動力プラントにおいて産出される燃焼排気ガスを言う。その組成は、燃やされたものに依存するが、通常は、大部分（典型的には2/3より多く）は燃焼空気からの窒素、二酸化炭素（CO₂）、及び水蒸気、ならびに過剰な酸素（燃焼空気にも由来する）を含有する。更に、粒状物、一酸化炭素、窒素酸化物、及び硫黄酸化物などの、小さい割合の汚染物質も含有する。最近では、環境的な理由のために、例えば、地球温暖化を遅らせるために、CO₂の分離・捕捉が非常に望ましくなっている。したがって、妥当な価格で、高い透過性及び高い選択性を有する膜についての需要が存在する。

40

【0009】

好ましくは、膜は、気体透過性の膜であり、特に、極性ある気体（例えば、CO₂、H₂S、NH₃、SO_x、窒素酸化物）に対する高い透過性とこれらの極性のある気体につ

50

いて非極性の気体に対する高い選択性とを有する気体透過性膜である。気体は蒸気、例えば、水蒸気を含んでもよい。一つの態様において、膜は、液体、例えば、水及び水溶液に対して透過性ではない。

【0010】

本発明の膜は、一定の範囲の用途に適用することができる。膜は、気体 / 蒸気の分離だけでなく、逆浸透及びナノ濾過の分野におけるように、大きな分子の分離にも使用することができる。

【0011】

極性のある気体及び蒸気を分離するためには、膜は、好ましくは、孔をもたないか、又は非極性気体分子を通過させない非常に小さい孔をもつ。孔寸法を測定するための適する方法は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察である。実質的に非多孔性とは、(Jeol JSM-6335F Field Emission SEMを用いて、加速電圧 2 kV、作動距離 4 mm、開口 4、Ptで厚さ 1.5 nm にコーティングしたサンプル、倍率 100000 倍、3°傾斜視野にて) SEM により孔が検出されないことを意味する。好ましくは、膜は、10 nm より小さい、より好ましくは 7 nm より小さい、特に 5 nm より小さい、例えば、2 nm より小さい平均孔寸法を有する。最大の好ましい孔寸法は、分離すべき化合物に依存する。実際の多孔度の目安を得るための別 の方法は、水などの液体に対する透過性である。好ましくは、液体に対する透過性は非常に低い、すなわち、膜の平均孔寸法は、20 での純水透過性が、 $6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 未満、より好ましくは $3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ 未満、であるようなものである。

10

20

【0012】

好ましくは、重合は、重合可能な化合物を含む組成物を支持体に適用して、例えばその上に薄層を形成すること、及び、重合可能なモノマーを重合して膜を提供すること、を含む方法により行う。このやり方において、膜は、低コストかつ高い生成速度（高い適用速度 / コーティング速度）で生成することができる。

【0013】

ひとつの態様において、支持体は非多孔性の支持体である。この態様において、得られる膜は、典型的には、重合後に支持体から除去される。別の態様において、支持体は多孔性であり、得られる膜及び多孔性支持体は、接触させたままにする。後者の選択肢は、より大きい機械的強度を膜に提供するために非常に有用であり、かかる支持された膜を作ることの方法は特に効率がよく都合がよい。

30

【0014】

場合により、本方法は、更に、重合後に膜を洗浄する工程及び / 又は乾燥する工程を含む。

少なくとも 25 個のオキシエチレン基と少なくとも 2 個の非置換ビニル基とを有する重合可能な化合物は、数多くの商業的な供給源、例えば、Sigma Aldrich、Sartomer、Dajac Laboratories から得ることができる。このタイプの他の化合物は、当技術分野において化発表されている方法により調製することができる。オキシエチレン基は、-(-CH₂-CH₂-O-) - と表記することができる。

【0015】

40

いずれか特定の理論により限定することを望むものではないが、数多くのオキシエチレン基は、N₂などの非極性の分子とは非常に異なるように、CO₂などの極性のある分子と相互作用し、このことが非極性分子よりも極性分子についての選択性を高めていると考えている。

【0016】

好ましくは、重合可能な化合物は、少なくとも 30 個のオキシエチレン基、例えば、31 個、33 個、又はそれより多いオキシエチレン基を有する。オキシエチレン基の数が多いと、極性のある気体に対する透過性が改良される。驚くべきことに、透過性及び選択性が数の多いオキシエチレン基により改良されるだけでなく、得られる膜の物理的強度も有意に良好となる。オキシエチレン基の数が少ない重合可能な化合物から作られた膜は、脆

50

く、取り扱いの間に曲げた場合に簡単に破断する。膜を支持体なしで使用する場合は、このことは特に重要である。しかし、膜の亀裂の危険性を低減するために、可撓性のある構造物を多孔性の支持体にくっ付けることも望ましい。

【0017】

好ましくは、重合可能な化合物は、2個(2個のみ)のビニル基を有する。ビニル基は置換されておらず、すなわち、式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ の基である。置換されたビニル基(メタクリレートなど)は、立体障害のために非置換ビニル基よりも反応性が低い場合が多く、重合がより遅くなり、プロセスの時間が長くなり、したがって、実施するのにより高価になる。そのうえ、置換ビニル基を含む重合可能な化合物から得られる膜は、非置換ビニル基を含む重合可能な化合物から得られる膜よりオキシエチレン含量が低いことが多く、多くの場合、透過性が低くなり、極性のある気体について非極性気体に対する選択性が低くなる可能性がある。重合可能な化合物が置換ビニル基を含む場合、強力な重合法が好ましく、例えば、電子ビーム照射を含む方法が好ましい。そのような強力な重合法を使用する場合は、ビニル基は、好ましくは、非置換ビニル基である。

【0018】

適するビニル基の例は、アクリレート基、アクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、ビニルアミド基、アリルエーテル基、アリルエステル基、アリルアミン基、アリルアミド基、スチリル基、及びこれらの組み合わせである。好ましいビニル基は、アクリル($\text{CH}_2=\text{CHC(O)}-$)基、特にアクリレート($\text{CH}_2=\text{CHC(O)O}-$)基である。アクリレート基をもつ化合物は、重合反応における高い反応性、その価格、及び広く普及した商業的入手可能性のために、好ましい。

【0019】

架橋の程度は、大部分は、重合可能な化合物中のエチレン不飽和基の数(基の数が多いほど架橋が多くなる)と、存在する場合は、重合可能な化合物と共に重合する架橋剤の含量により、決められる。エチレン不飽和基同士の位置関係も影響を与える。二-、三-、又は四-官能性を有する化合物の含量が相対的に高いと、得られる膜の剛性は高くなる。良好な性能のためには、硬質な構造は望ましくない場合が多い。なぜなら、膜の透過性と柔軟性が制限されるからである。組成物中の重合可能な化合物(多官能性である)の量を制限し、一官能性モノマーを含めることにより、剛性の低い膜を得ることができる。非常に低含量(例えば、3重量%未満)の多官能性の重合可能な化合物は、一定の場合に、所望の最終用途において使用するのに十分都合のよい硬質ではない膜をもたらす。そのうえ、これにより膜の選択性を低減することができる。また、組成物中の重合可能な化合物の含量が非常に低い場合は、重合プロセスの効率が低下する可能性があり、必要な重合時間がより長くなり、膜の製造コストが増加し、より厳しい重合条件、例えば、不活性雰囲気下での反応が必要となる可能性がある。

【0020】

低い架橋密度を達成するためのより好ましい方法は、高い分子量(MW)の重合可能な化合物を用いることにより、架橋可能な基の間の距離を長くすることである。二官能性の重合可能な基の場合、架橋可能な(ビニル)基は、好ましくは、分子の端部に位置する。架橋可能な化合物の分子量は、好ましくは、少なくとも1200Da、より好ましくは少なくとも1500Daである。20000、40000、又は60000Da、あるいはそれより高い分子量を使用してもよい。実際の上限は、好ましくは35で4000mPa.sである、重合可能な化合物を含む組成物の粘度により形成される。好ましくは、重合可能な化合物の分子量は、100000Daより低い。

【0021】

重合可能な化合物中のオキシエチレン基は、かかる基の中斷されていない鎖(例えば、 $- (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n -$ (式中、nは少なくとも25である)におけるように)を形成することができ、又は、その鎖は、例えば、 $- (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n-q} - \text{R} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q -$ (式中、qは1~n-1である)のような中斷を含有することができる。かかる中斷(R)の例としては、 $- \text{CH}_2 -$ 、 $- (\text{CH}_2)_x -$ (式中、 $x > 2$)、 $- \text{C}$

10

20

30

40

50

$H(C_2H_5)-$ 、 $-C(C_2H_5)_2-$ 、 $-CH_2-C(C_2H_5)_2-CH_2-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-C_6H_4-C(C_2H_5)_2-C_6H_4-$ （ビスフェノールA）、 $-C=O-$ が挙げられる。好ましくは、少なくとも二つのビニル基は、少なくとも5、より好ましくは少なくとも15又は25のオキシエチレン基により隔てられる。

【0022】

重合可能な化合物は、少なくとも25個のオキシエチレン基を有する。なぜなら、これにより、透過性、透過率、及び、特に極性のある気体について非極性気体に対する（例えば、 N_2 に対して O_2 の）選択率が高められることを発見したからである。化合物中に存在するオキシエチレン基の最大数に特に限定はないが、結晶化された形態では、フラックス（flux）が激しく低減することから、膜が使用される条件下でのポリ-オキシエチレン鎖の結晶化を可能な限り防止すべきである。室温又はそれ未満の温度で結晶化するマトリクスを伴うポリマーフィルムは、煙道ガス又は水蒸気等の分離のような、高温用途に関してはフラックスに関するそのような負の影響なしで使用することができる。実際の上限は、好ましくは35で4000mPa.sである、重合可能な化合物を含む組成物の粘度により形成される。これらの因子を考慮すれば、重合可能な化合物中のオキシエチレン基の数は、好ましくは、2200未満、より好ましくは500未満、又は更に200未満、例えば、80、100、又は150個のオキシエチレン基である。低温用途（例えば、室温又はそれ未満、30又はそれ未満など）に関しては、重合可能な化合物中のオキシエチレン基の数は、好ましくは、90未満、より好ましくは45未満である。典型的な低温用途は、典型的には周囲温度で実施される天然ガス分離プロセスを含む。オキシエチレン基が遮断された鎖を形成する化合物は、結晶化を防ぐために有効である場合が多い。10

【0023】

好ましくは、重合可能な化合物は、少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも80重量%、更により好ましくは少なくとも90重量%のオキシエチレン基の含量を有する。好ましくは、重合可能な化合物の最大99.85重量%がオキシエチレン基である。

【0024】

最終的な膜において、重合可能な化合物は、他の成分と共に重合してもよく、したがって、膜中の全体のオキシエチレン含量は、重合可能な化合物中よりも低くてもよい。好ましくは、膜は、少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、最も好ましくは少なくとも75重量%のオキシエチレン基含量を含む。膜中のオキシエチレン基含量について好ましい上限は、98重量%又は95重量%である。30

【0025】

膜中には多くのオキシエチレン基が存在するため、膜を形成するために使用される重合可能な化合物は、多くの場合、水などの極性のある溶媒中に溶解性である。安全性、健康、及び環境の理由のために、ならびに経済的な見地から、水は最も好ましい溶媒である。

【0026】

好ましくは、組成物は、水性溶媒を含む。典型的には、溶媒は、水を含み、場合により、一つ又はそれより多い有機溶媒、特に水と混和性のある有機溶媒を含む。水と混和性のある有機溶媒の例としては、 C_{1-6} アルカノール、好ましくは、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、シクロペンタノール、及びシクロヘキサンノール；直鎖アミド、好ましくは、ジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミド；ケトン及びケトンアルコール、好ましくは、アセトン、メチルエーテルケトン、シクロヘキサンノン及びジアセトンアルコール；水と混和性のあるエーテル、好ましくは、テトラフロドロフラン及びジオキサン；ジオール、好ましくは、2~12個の炭素原子を有するジオール、例えば、ペンタン-1,5-ジオール、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ブチレンギリコール、ペンチレンギリコール、ハキシレンギリコール、及びチオジグリコール、及び、オリゴ-及びポリ-アルキレンギリコール、好ましくはジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、及びポリプロピレンギリコール；トリオール、好ましくは、グリセロール及び1,2,6-ヘキサントリオール；ジオールのモ40

ノ - C₁ - ₄ アルキルエーテル、好ましくは、2 ~ 12 個の炭素原子を有するジオールのモノ - C₁ - ₄ アルキルエーテル、特に、2 - メトキシエタノール、2 - [2 - メトキシエトキシ) エタノール、2 - (2 - エトキシエトキシ) - エタノール、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エタノール、2 - [2 - (2 - エトキシエトキシ) - エトキシ] エタノール、及びエチレングリコールモノアリルエーテル；環状アミド、好ましくは、2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、カプロラクタム、及び 1 , 3 - ジメチルイミダゾリドン；環状エステル、好ましくは、カプロラクトン；スルホキシド、好ましくは、ジメチルスルホキシド及びスルホランが挙げられる。

【0027】

溶媒を組成物中において使用する場合、溶媒は、安定で均質な溶液が形成され、重合可能な化合物を重合する際に相分離しないように、選択される。 10

重合は、好ましくは、化学線により組成物（乾燥していても、していなくてもよい）を照射することにより行う。化学線は、光化学反応をもたらすことのできる電磁線である。
適するタイプの化学線は、赤外（IR）線、可視光線、及び紫外（UV）線である。原則として、組成物中に存在する場合は、光開始剤の吸収スペクトルに適合する限り、又は、光開始剤の必要性なく重合可能な化合物を直接重合（又は硬化）させるのに充分なエネルギーを提供する限り、例えば、UV線、可視線、又はIR線など、任意の適する波長の線による照射をすることができる。「硬化」及び「重合」の用語は、本明細書中に亘って互換可能に用いている。

【0028】

重合は、例えば、赤外線照射を用いた、熱硬化によるものが知られている。したがって、重合は、組成物中に熱反応性フリーラジカル開始剤を含めて、組成物を加熱することにより行うことができる。例示的な熱反応性フリーラジカル開始剤は、エチルペルオキシド及びベンジルペルオキシドなどの有機ペルオキシド；メチルハイドロペルオキシドなどのハイドロペルオキシド、ベンゾインなどのアシロイン；，' - アゾビスイソブチロニトリル及び，' - アゾビス(- シアノ吉草酸)などの一定のアゾ化合物；ペルサルフェート；メチルペルアセテート及びtert - ブチルペルアセテートなどのペルアセテート；ジメチルペルオキサレート及びジ(tert - ブチル)ペルオキサレートなどのペルオキサレート；ジメチルチウラムジスルフィドなどのジスルフィド、及びメチルエチルケトンペルオキシドなどのケトンペルオキシドである。約 30 ~ 約 150 の範囲の温度を一般に使用する。約 40 ~ 約 110 の範囲の温度を使用する場合が多い。 30

【0029】

上述のすべての重合方法のうち、紫外線の使用が好ましい。適する波長は、例えば、存在する場合は、光開始剤の吸収波長と適合することを条件に、UV - A (400 ~ 320 nm)、UV - B (320 ~ 280 nm)。UV - C (280 ~ 200 nm)である。

【0030】

適する紫外光の供給源は、水銀アークランプ、炭素アークランプ、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、渦流 (swirl flow) プラズマアークランプ、金属ハロゲン化物ランプ、キセノンランプ、タンクステンランプ、ハロゲンランプ、レーザー、及び紫外光放出ダイオードである。特に好ましいのは、中圧又は高圧の水銀蒸気タイプの紫外光放出ランプである。更に、ランプの放出スペクトルを改質するために、金属ハロゲン化物のような添加剤が存在してもよい。ほとんどの場合は、放出マキシマが 200 ~ 450 nm であるランプが最も適している。 40

【0031】

曝露装置のエネルギー出力は、20 ~ 1000 W / cm、好ましくは、40 ~ 50 W / cm であることができるが、所望な曝露線量を実現可能である限り、より高くても、より低くてもよい。曝露強度は、膜の最終構造に影響する硬化の程度を制御するために使用することができるパラメータの一つである。好ましくは、曝露線量は、高エネルギーUV線量計 (EIT-Instrument MarketsからのUV Power Puck (商標)) により装置により示せ
るUV - B範囲において測定して、少なくとも 40 mJ / cm²、より好ましくは 40 ~ 50

600mJ/cm²、最も好ましくは70~220mJ/cm²である。曝露時間は、自由に選択することができるが、好ましくは短く、典型的には5秒未満、好ましくは2秒未満、例えば1秒未満である。曝露時間を決めるためには、間接的な逆光ではなく、曝露ユニットの鏡により反射される放射線を含む直接的な放射線だけを考慮する。

【0032】

好ましくは、組成物は、光開始剤を、例えば、組成物の一部を形成することができる液体媒体の一成分として含有する。光開始剤は、通常、重合可能な化合物をUV又は可視光線により硬化する場合に必要となる。適する光開始剤は、ラジカルタイプ、カチオンタイプ、又はアニオンタイプの光開始剤など、当技術分野において知られているものである。

【0033】

ラジカルタイプIの光開始剤の例は、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパノン(Irgacure(商標)2959: Ciba)、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパノン(Omnirad(商標)669: Ciba)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシリ-フェニルケトン(Irgacure(商標)184: Ciba)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン(Sarcure(商標)SR1173: Sartomer, Additol(商標)HDMAP: Surface Specialities)、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-{4-(1-メチルビニル)フェニル}プロパノン](Sarcure(商標)SR1130: Sartomer)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-tert-ブチル-)フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-[4'-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパノン(Darcure(商標)1116: Ciba)などの、-ヒドロキシアルキルケトン；2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-4'-モルフォリノプロチロフェノン(Irgacure(商標)369: Ciba)、2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルフォリノプロピオフェノン(Irgacure(商標)907: Ciba)などの、-アミノアルキルフェノン；,-ジメトキシ-,-フェニルアセトフェノン(Irgacure(商標)651: Ciba)、2,2-ジエトキシ-1,2-ジフェニルエタノン(Uvatone(商標)8302: Upjohn)、,-ジエトキシアセトフェノン(DEAP: Rahn)、,-ジ-(n-ブтокシ)アセトフェノン(Uvatone(商標)8301: Upjohn)、などの、,-ジアルコキシアセトフェノン；ベンゾイン(Esacure(商標)B0: Lamberti)、ベンゾインアルキルエーテル(エチル,イソプロピル,n-ブチル,イソ-ブチル,等)、ベンジルベンゾインベンジルエーテル、アニソインなどの、ベンゾイン誘導体；2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド(Lucirin(商標)TPO: BASF)、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィナート(Lucirin(商標)TPO-L: BASF)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド(Irgacure(商標)819: Ciba)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキシド(Irgacure(商標)1800又は1870)などの、モノ-及びビス-アシルホスフィンオキシドである。他の商業的に入手可能な光開始剤は、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]-1,2-オクタンジオン(Irgacure(商標)OXE01)、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)エタノン(Irgacure(商標)OXE02)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン(Irgacure(商標)127)、オキシ-フェニル-酢酸-2-[2-オキソ-2-フェニル-アセトキシ-エトキシ]-エチルエステル(Irgacure(商標)754)、オキシ-フェニル-アセティック-2-[2-ヒドロキシ-エトキシ]-エチルエステル(Irgacure(商標)754)、2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンゾイル)-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン(Irgacure(商標)379)、1-[4-[4-(4-ベンゾイルフェニル)チオ]フェニル]-2-メチル-2-[4-メチルフェニル]スルフォニル]]-1-プロパノン(LambertiからのEsacure(商標)1001M)、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェ

10

20

30

40

50

ニル - 1 , 2 ' - ビスイミダゾール (IGMからのOmnirad (商標) BCIM) である。

【 0 0 3 4 】

タイプII光開始剤の例は、ベンゾフェノン (Additol (商標) BP: UCB) 、 4 - ヒドロキシベンゾフェノン、 3 - ヒドロキシベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ジヒドロキシベンゾフェノン、 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノン、 2 - メチルベンゾフェノン、 3 - メチルベンゾフェノン、 4 - メチルベンゾフェノン、 2 , 5 - ジメチルベンゾフェノン、 3 , 4 - ジメチルベンゾフェノン、 4 - (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、 [4 - (4 - メチルフェニルチオ) フェニル] フェニルメタノン、 3 , 3 ' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、 メチル - 2 - ベンゾイルベンゾエート、 4 - フェニルベンゾフェノン、 4 , 4 - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、 4 , 4 - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、 4 , 4 - ビス (エチルメチルアミノ) ベンゾフェノン、 4 - ベンゾイル - N , N , N - トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、 2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - ベンゾイルフェノキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパナミウムクロリド、 4 - (1 3 - アクリロイル - 1 , 4 , 7 , 10 , 13 - ペンタオキサトリデシル) ベンゾフェノン (Uvecryl (商標) P36: UCB) 、 4 - ベンゾイル - N , N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニル) オイ] エチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、 4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルスルフィド、 アントラキノン、 エチルアントラキノン、 アントラキノン - 2 - スルフォン酸ナトリウム塩、 ジベンゾスペレノン (dibenzosuberone) などの、 ベンゾフェノン誘導体； アセトフェノン、 4 ' - フェノキシアセトフェノン、 4 ' - ヒドロキシアセトフェノン、 3 ' - ヒドロキシアセトフェノン、 3 ' - エトキシアセトフェノンなどの、 アセトフェノン誘導体； チオキサンテノン、 2 - クロロチオキサンテノン、 4 - クロロチオキサンテノン、 2 - イソプロピルチオキサンテノン、 4 - イソプロピルチオキサンテノン、 2 , 4 - ジメチルチオキサンテノン、 2 , 4 - ジエチルチオキサンテノン、 2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリド (Kayacure (商標) QTX: Nippon Kayaku) などの、 チオキサンテノン誘導体； ベンジル、 カンファーキノン、 4 , 4 ' - ジメチルベンジル、 フェナントレンキノン、 フェニルプロパンジオンなどの、 ジオン； 4 , 4 ' , 4 " - メチリジン - トリス (N , N - ジメチルアニリン) (IGMからのOmnirad (商標) LCV) などの、 ジメチルアニリン； 2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビスイミダゾールなどの、 イミダゾール誘導体； ビス (- 5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス - [2 , 6 - ジフルオロ - 3 - 1 H - ピロール - 1 - イル] フェニル] チタニウム (Trgacure (商標) 784: Ciba) などの、 チタノセン； ヨードニウム、 (4 - メチルフェニル) - [4 - (2 - メチルプロピル - フェニル) - ヘキサフルオロオスフェート (1 -) などの、 ヨードニウム塩である。また、 所望の場合は、 光開始剤の組合せを使用してもよい。

【 0 0 3 5 】

アクリレート、 ジアクリレート、 トリアクリレート、 又は多官能性アクリレートについて、 タイプIの光開始剤が好ましい。特に、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - tert - ブチル -) フェニルプロパン - 1 - オン、 2 - ヒドロキシ - [4 ' - (2 - ヒドロキシプロポキシ) フェニル] - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、 2 - ヒドロキシ - 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン、 1 - ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン及びオリゴ [2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - { 4 - (1 - メチルビニル) フェニル } プロパン] などの - ヒドロキシアルキルフェノン、 - アミノアルキルフェノン、 - スルフォニルアルキルフェノン、 及び、 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド、 エチル - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - フェニルオスフィネート及びビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルオスフィンオキシドなどのアシルホスフィンオキシドが好ましい。好ましくは、 光開始剤と重合可能な化合物の比は、 重量基準で、 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 、 より好ましくは 0 . 0 0 5 50

~0.05である。使用する光開始剤の量を最小にするのが好ましい、言い換えれば、好ましくは、硬化工程（又は複数の硬化工程）の後にすべての光開始剤が反応する。光開始剤が残ると、悪影響を与える可能性があり、分離膜として適用した場合に、残留する光開始剤を洗い出すのに過剰な洗浄が必要となる場合がある。単一のタイプの光開始剤を使用してもよいが、幾つかの異なるタイプの組合せを使用してもよい。

【0036】

UV放射線を使用する場合において、UV光源は、幾つかの波長で放出するものを選択することができる。UV光源と光開始剤の組合せは、充分な放射線が、層に深く浸透して、光開始剤を活性化させるように最適化することができる。典型的な例は、Fusion UV Systemsにより供給されるような、220nm、255nm、300nm、310nm、365nm、405nm、435nm、550nm、及び580nmあたりに放出エキシマを有する、出力600ワット/インチ(240W/cm)のHバルブである。別の様では、異なる放出スペクトルを有し、それぞれ、主要な放出が350~450nm、及び400nmより大きい波長である、Vバルブ及びDバルブである。好ましくは、UV光源及び光開始剤は、提供されるUV光の波長が光開始剤（一種又は複数種）の吸収に対応するように、選択する。光源及び光開始剤の選択により、最適な組合せを作ることができる。複数のタイプの光開始剤を適用することにより、同じ放射線強度でより厚い層を効率的に硬化させることができる。

【0037】

光開始剤を添加しない場合は、重合可能な化合物を、当技術分野において知られているような電子ビーム曝露により有利に硬化させることができる。好ましくは、出力は、50~300keVである。硬化は、プラズマ曝露又はコロナ曝露によっても行うことができる。

【0038】

硬化速度は、アミン相乗剤を重合可能な化合物に添加することにより高めることができる。アミン相乗剤は、反応性を高め、酸素阻害(oxygen inhibition)を抑制することが知られている。適するアミン相乗剤は、例えば、トリエチルアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの、フリーアルキルアミン；2-エチルヘキシリ-4-ジメチルアミノベンゾエート、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエートなどの、芳香族アミン、及び、ポリアリルアミン及びその誘導体などの、高分子アミンである。エチレン不飽和アミン（例えば、（メタ）アクリル化されたアミン）などの硬化可能なアミン相乗剤は、硬化により高分子マトリクス中に組み込まれることから、その使用により臭気をあまりもたらさないため、好ましい。アミン相乗剤の量は、重合可能な組成物中の重合可能な化合物の重量に基づいて、好ましくは、0.1~10重量%、より好ましくは0.3~3重量%である。

【0039】

望ましい場合は、界面活性剤、又は界面活性剤の組合せを、湿潤剤として、又は表面張力を調節するために、重合可能な組成物に添加してもよい。放射線硬化可能な界面活性剤を含む、商業的に入手可能な界面活性剤を使用することができる。重合可能な組成物において使用するために適する界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及びこれらの組合せが挙げられる。好ましい非イオン性界面活性剤としては、エトキシリ化されたアルキルフェノール、エトキシリ化された脂肪酸アルコール、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックコポリマー、フルオロアルキルエーテル、などが挙げられる。好ましい非イオン性界面活性剤としては、これらに限定されないが、以下のものが挙げられる：アルキル基が典型的には8~22個（好ましくは12~18個）の炭素原子を含有する、アルキルトリメチルアンモニウム塩；アルキル基が典型的には8~22個（好ましくは12~18個）の炭素原子を含有する、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩及びエチルサルフェート；及び、アルキル基が典型的には8~22個（好ましくは12~18個）の炭素原子を含有する、アルキルブリジニウム塩。界面活性剤は、例えば、フッ素に基づくか、又はケイ素に基づく。適するフルオロ界面活性

10

20

30

40

50

剤の例は、フルオロC₂ - C₂₀アルキルカルボキシル酸及びそれらの塩、N - ペルフルオロオクタンスルフォニルグルタメート二ナトリウム、3 - (フルオロ - C₆ - C₁₁アルキルオキシ) - 1 - C₃ - C₄アルキルスルフォネートナトリウム、3 - (- フルオロ - C₆ - C₈アルカノイル - N - エチルアミノ) - 1 - プロパンスルフォネートナトリウム、N - [3 - (ペルフルオロオクタンスルフォンアミド) - プロピル] - N, N - ジメチル - N - カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、ペルフルオロアルキルカルボキシル酸(例えば、C₇ - C₁₃アルキルカルボキシル酸)及びそれらの塩、ペルフルオロオクタンスルフォン酸ジエタノールアミド、Li、K及びNaペルフルオロC₄ - C₁₂アルキルスルフォネート、Li、K及びNa N - ペルフルオロC₄ - C₁₃アルカンスルフォニル - N - アルキルグリシン、RfCH₂CH₂SC₂CH₂CO₂Li又はRfCH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_xH(式中、Rf = F(CF₂CF₂)₃₋₈、x = 0 ~ 25)の化学的構造を有するZonyl(登録商標)(E.I. Du Pontにより製造)という名前で商業的に入手可能なフルオロ界面活性剤、N - プロピル - N - (2 - ヒドロキシエチル)ペルフルオロオクタンスルフォンアミド、2 - スルフォ - 1, 4 - ビス(フルオロアルキル)ブタンジオエート、1, 4 - ビス(フルオロアルキル) - 2 - [2 - N, N, N - トリアルキルアンモニウムアルキルアミノ]ブタンジオエート、ペルフルオロC₆ - C₁₀アルキルスルフォンアミドプロピルスルフォニルグリシネート、ビス - (N - ペルフルオロオクチルスルフォニル - N - エタノールアミノエチル)ホスホネート、モノ - ペルフルオロC₆ - C₁₆アルキル - エチルホスホネート、及びペルフルオロアルキルベタインである。有用なものは、例えば、米国特許第4781985及び米国特許第5084340号に記載されたフルオロカーボン界面活性剤である。

【0040】

ケイ素に基づく界面活性剤は、好ましくは、ポリシロキサン - ポリオキシアルキレンコポリマーなどのポリシロキサンである。かかるコポリマーは、例えば、ジメチルシロキサン - メチル(ポリオキシエチレン)コポリマー、ジメチルシロキサン - メチル(ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレン)シロキサンコポリマー、トリシロキサンとポリエステルのコポリマーとしてのトリシロキサンアルコキシレート、及びシロキサンとポリプロピレンオキシドのコポリマーとしてのシロキサンプロポキシレートができる。シロキサンコポリマー界面活性剤は、当業者に知られている任意の方法により調製することができ、ランダムコポリマー、交互コポリマー、ブロックコポリマー、又はグラフトコポリマーとして調製することができる。ポリエーテルシロキサンコポリマーは、好ましくは、100 ~ 10,000の範囲の重量平均分子量を有する。市場において商業的に入手可能なポリエーテルシロキサンコポリマーの例としては、CK WITCOにより製造される、SILWET(登録商標)408、560、又は806などの、SILWET(登録商標)DAシリーズ、SILWET-7602(登録商標)Lなどの、SILWET(登録商標)Lシリーズ、又はCOATSIL(登録商標)1211などの、COATSIL(登録商標)シリーズ; SHIN-ETSUにより製造される、KF351A、KF353A、KF354A、KF618、KF945A、KF352A、KF615A、KF6008、KF6001、KF6013、KF6015、KF6016、KF6017; BYK-CHEMIEにより製造される、BYK-019、BYK-300、BYK-301、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-315、BYK-320、BYK-325、BYK-330、BYK-333、BYK-331、BYK-335、BYK-341、BYK-344、BYK-345、BYK-346、BYK-348; 及びTEGO(登録商標)により製造される、GLIDE(商標)450などの、GLIDE(商標)シリーズ、FLOW(商標)425などの、FLOW(商標)シリーズ、WET(商標)265などの、WET(商標)シリーズが挙げられる。

【0041】

好ましくは、膜は、分離するための使用されるあらゆる気体において低い溶解性を有するか、まったく溶解性を有しない。膜の溶解性は、組成物中に架橋剤を含めることにより低減することができる。適する架橋剤は、一般的には、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個のエチレン不飽和基を有する、小さい分子(例えば、分子量が1500Da未満、好ましくは1000Da未満)である。

好ましくは、フリーフィルムとしての膜の乾燥厚さは、20 μm ~ 300 μm、より好ましくは30 ~ 200 μmである。非常に薄いフリーフィルムは、一般的には、ほとんど

10

20

30

40

50

の用途に関して充分な強度をもたない。好ましくは、本発明の膜は基板に接合する。基板は、場合により、膜を強くし、組合せた膜と基板の最適な厚さは、透過性及び均一性などの性質と達成すべき所望の強度に基づく。基板が組合せに強度を与える場合、膜層の乾燥厚さは、典型的には、 $0.03 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ である。気体及び蒸気に対する透過性は、直接、膜の厚さと関係するので、膜の厚さは可能な限り薄いことが好ましい。一方、膜は、厚さが均一で、選択性を損なうピンホールなどの欠陥がないことが好ましい。

気体に対する透過性は、膜の膨潤性と可塑化により影響を受ける。可塑化により、化合物は膜を浸透し、可塑剤として作用する。多湿環境においては、水（蒸気）により棒順を起こし得るが、また、炭化水素化合物、アルコールなどの、気体流れ中の不純物も寄与し得る。膨潤／可塑化があまりに過ぎると、極性のある気体に関する非極性の気体に対する選択性を低減させる可能性があり、膜を損傷する可能性がある。膨潤の程度は、モノマーのタイプ及び比、架橋の程度（曝露線量、光開始剤のタイプと量）、他の試薬（例えば、連鎖移動剤、相乗剤）により制御することができる。

【0042】

一つの態様においては、本発明の第一の側面において定義されるような方法に加えて、膜を製造するための方法は、少なくとも一つの更なる重合可能な組成物を重合することを含む。場合により、更なる組成物は、少なくとも25個のオキシエチレン基と少なくとも2個のエチレン不飽和基とを有する重合可能な化合物を含む。したがって、更なる組成物は、本発明の第一の側面において使用するために定義したタイプのものを含有しても、しなくててもよいが、異なる場合には、非対称の膜がもたらされる。

都合のよいことに、本発明のこの側面は、基板上で行ってもよい。例えば、重合工程の後に、少なくとも頂部層と基板により近い底部層とを含む膜がもたらされる。個の態様においては、頂部層は、好ましくは、少なくとも25個のオキシエチレン基と少なくとも2個のビニル基とを有する重合可能な化合物を重合することにより得られた膜を含み、底部層は、多孔性構造を有し、頂部層に強度を与える。二層膜構造について、底部層は、好ましくは、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ 、好ましくは $70 \sim 300 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $100 \sim 250 \mu\text{m}$ の乾燥厚さを有し、頂部層の乾燥厚さは、好ましくは $10 \mu\text{m}$ より小さく、好ましくは $0.03 \sim 4 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0043】

場合により、重合可能な化合物を含有する組成物は、更に、一つ又はそれより多いチオール化合物を含む。これらのチオール化合物は、酸素阻害に対して感受性が低いことが知られ、その使用によりより均一なポリマー層をもたらす、連鎖移動剤として作用する。チオール化合物の例としては、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、アルキルメルカプトプロピオネート、メルカプト-プロビルスルフォネート、エチルジチオカーボネート-S-スルフォプロピルエステル、ジメルカプトプロパンスルフォネートメルカプテンズイミダゾールスルフォネートが挙げられる。好ましいチオール化合物は、メルカプトエタノール、メルカプトエチルエーテル、メルカプトベンズイミダゾール、エチルジチオアセテート、ブタンチオール、及びエチレンジオキシジエタンチオールである。

最適量は、架橋可能な組成物の組成、連鎖移動剤のタイプ（反応性）、及び照射線量に大きく依存するので、最適濃度は、ケースバイケースで決めなければならない。連鎖移動剤が高いレベルでは、化合物が支持体に隣接した層にある場合に接着の問題が起り得ることが分かった。多層膜を作る場合、連鎖移動剤は、表面構造への影響が最も高いと期待される頂部層にあるのが好ましい。非常に高いレベルは、架橋反応を大きく妨害する可能性があり、完全には重合していない、また湿っている層をもたらす。好ましくは、連鎖移動剤は、架橋可能な化合物1gあたり $0.001 \sim 1.0 \text{ mmol}$ の量で存在する。ほとんどの化合物について、連鎖移動剤の好ましい範囲は、架橋可能な化合物1gあたり $0.005 \sim 0.1 \text{ mmol}$ である。膜が一つより多い層からなる場合、上述の範囲は、連鎖移動剤を含む層（単数又は複数）に適用される。

所望な場合は、膜の最終特性を改質するために、共重合可能なアニオン性、カチオン性

10

20

30

40

50

、及び／又は、両性の成分を組成物中に含めてよい。

【0044】

組成物中に含めることができる添加剤としては、達成すべき目的にしたがって、(ポリ)アルキレングリコール、グリセロールエーテル、及び低いT_g値をもつポリマー格子(polymer lattices)などの、一つ又はそれより多い可塑剤、及び、酸、pH制御剤、保存剤、粘度調節剤、安定化剤、分散剤、阻害剤、消泡剤、有機／無機塩、アニオン性、カチオン性、非イオン性、及び／又は、両性の界面活性剤などの、一つ又はそれより多い慣用的な添加剤が挙げられる。

上述の添加剤(光開始剤、アミン相乗剤、界面活性剤、連鎖移動剤、可塑剤、慣用的な添加剤)は、当業者に知られているものから選択することができ、好ましくは、重合すべき組成物に基づいて、0～10重量%の範囲の量で添加することができる。上述の諸成分はすべて、単独で、又は互いに組み合わせて使用することができる。これらは、水中に溶解、分散、ポリマー分散、エマルジョン化した後で、添加することができ、又は油滴へと転化することができる。

【0045】

組成物は、場合により、重合可能な化合物のうちひとつを含むか、又は一より多い重合可能な化合物、場合により、共重合することができる他の化合物を含有してもよい。これらの他の化合物としては、高級オキシアルキレン、例えば、オキシプロピレン及びオキシブチレンが挙げられ、これらが組成物中に存在してもよいが、親水性特徴が低く、値段が高く、商業的入手可能性が非常に限られていることから、そのような共重合可能な高級オキシアルキレンは少ない量であることが好ましい(例えば、0～10重量%)。

一般的には、好ましい組成物は、重合可能な化合物と一又はそれより多い他のエチレン不飽和化合物との共重合物を含む。例えば、重合可能な化合物と一官能性モノマー(すなわち、1個のエチレン不飽和基を有するモノマー)との共重合物は、良好な結果を与え、より高い透過性が得られる。これらのエチレン不飽和化合物は、非置換ビニル基を含んでもよいが、また、メタクリル基、マレイン基、フマル基、グルタコン基、イタコン基、シトラコン基、メサコン基、チグリン基、アンゲリカ基(angelic group)、又はセネシオン基などの置換ビニル基を含んでもよい。好ましくは、これらの他のエチレン不飽和化合物は、数の多いオキシエチレン基、例えば、25個のオキシエチレン基を含む。代わりに、又は追加として、高級官能モノマーを使用してもよいが、通常、架橋密度があまりに高くなるのを避けるために少ない量である。

【0046】

本発明の第一の側面にしたがった方法において使用する組成物は、好ましくは、以下の成分を含む：

(i) 総計3～80重量%の前記重合可能な化合物；

(ii) 総計0～75重量%のエチレン不飽和基を1個(1個のみ)有する化合物；

(iii) 総計0～10重量%の他の添加剤；

ここで、100重量%までの残分は液体媒体である。

【0047】

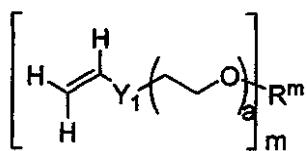
典型的には、組成物は、前述の成分(i)～(iii)を総計3～80重量%、より好ましくは5～60重量%含み、100重量%までの残分は液体媒体である。液体媒体は、典型的には、水、一又はそれより多い有機溶媒、界面活性剤、及び／又は、光開始剤等である。

【0048】

カテゴリー(i)に入るがカテゴリー(ii)又は(iii)には入らない、適する化合物は、以下の一般式により記載することができる：

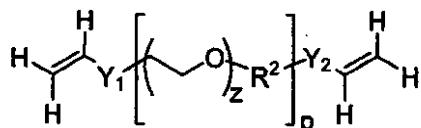
【0049】

【化1】



(I)

又は



(II)

10

式中、

aは、少なくとも25/m～1100未満である。

zは、少なくとも25/p～1100未満である。

mは、2～6である。

pは、少なくとも1～500未満である。

R^mは、mに対応する多価ラジカル：R²（m=2）、R³（m=3）、R⁴（m=4）、R⁵（m=5）、R⁶（m=6）、である。

R²は、R²⁻¹又はR²⁻²であり、式中、R²⁻¹は、例えば、アルキレン基-(CH₂)_x-、-C(CH₃)₂-、-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-、-C₆H₄-、-C₆H₃R¹-、C₆R¹₄-、-C₆H₄-CH₂-CH₂-C₆H₄-、-C₆H₄-CH(C₆H₃)-CH₂-C₆H₄-、-C₆H₄-C(CH₃)₂-CH₂-C₆H₄-、又はポリアルキレングリコール（例えば、ポリ(プロピレングリコール)、ポリ(ブチレングリコール)、ポリ(トリメチレングリコール)、ポリ(テトラメチレングリコール)）である。

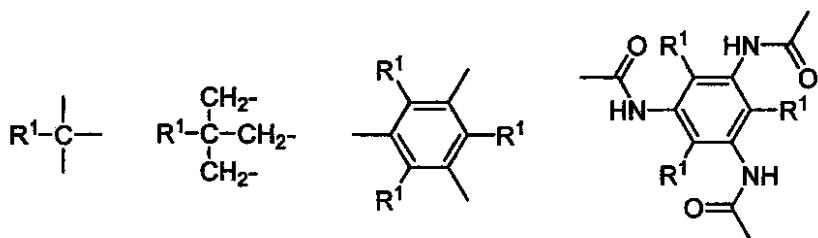
R²⁻²は、例えば、カルボニル基-C(=O)-又は式：-C(=O)-R²⁻¹-C(=O)-のジカルボキシル基、式：-C(=O)-NH-R²⁻¹-NH-C(=O)-、又は式：-C(=O)-O-R²⁻¹-O-C(=O)-のジカルバメート基である。

式中、xは、1～10であり、R¹は、H、又はC₁-C₁₀のアルキル基、又は芳香族基、又はアルコキシ基、又はエステル基である。

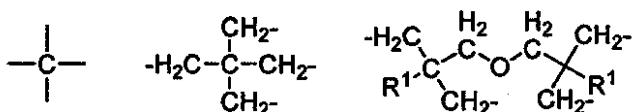
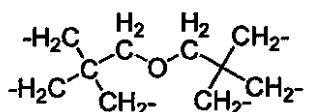
30

【0050】

【化2】

R³の例：

10

R⁴の例：R⁶の例：

20

Y¹ - 及び Y² - は、例えば、- (C=O) - O - 、 - C (=O) - O - (CH₂)_x - O - 、 - C (=O) - NR¹ - 、 - C (=O) - NR¹ - (CH₂)_x - O - 、 - C (=O) - OCH₂ - CH(OH) - CH₂O - 、 - C (=O) - OCH₂ - CH(OH) - CH₂NR¹ - 、 - C₆H₄ - 、 CH₂=CH-O - 、 - O-C(=O)- (CH₂)_x-O - 、 - S - 、 - NR¹ - 、 - NH-C(=O)- (CH₂)_x-O - 、 - CH₂-O - C(=O)- (CH₂)_x-O - 、 - SiR¹₃ - 、 - CH₂-SiR¹₃ - (式中、xは、1~10であり、R¹は、H、又はC₁-C₁₀のアルキル基、又は芳香族基、又はアルコキシ基、又はエステル基である。)である。

分子中のオキシエチレンセグメントの総数は、n = z * m又はn = z * pである。

30

【0051】

カテゴリー(i)に入るがカテゴリー(ii)又は(iii)には入らない、具体的な化合物の例としては、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、ポリ(エチレングリコール)ジアリルエーテル、ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート、ネオペンチルグリコールエトキシレートジアクリレート、プロパンジオールエトキシレートジアクリレート、ブタンジオールエトキシレートジアクリレート、ヘキサンジオールエトキシレートジアクリレート、ポリ(エチレングリコール-コ-プロピレングリコール)ジアクリレート、ポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート、グリセロールエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレートペンタエリトリートールエトキシレートテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンエトキシレートテトラアクリレート、ジペンタエリトリトルエトキシレートヘキサアクリレートが挙げられる。

40

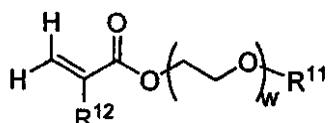
【0052】

カテゴリー(i)に入るがカテゴリー(ii)又は(iii)には入らない、一つ(ただ一つだけ)のエチレン不飽和基を有する化合物の例としては、アルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルアセテート、及び以下の構造のポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレートが挙げられる。

50

【0053】

【化3】



式中、 w は、1～100であり、 R^{11} は、H、又は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のアルキル基、又は芳香族基、又はアルコキシ基、又はエステル基であり、 R^{12} は、H、又はメチル基である。

【0054】

10

一つの態様において、本発明の第一の側面にしたがった方法は、

次の工程：

(i) 少なくとも25個のオキシエチレン基と少なくとも2個の非置換ビニル基とを有する化合物を含む組成物を支持体に施用する工程；

(ii) 化学線照射又は電子ビーム照射に曝露することにより、前記組成物を重合し、それにより、ポリマーフィルムを形成する工程；及び

(iii) 場合により、該ポリマーフィルムを洗浄及び／又は乾燥する工程を含む、膜を製造するための方法を含む。

【0055】

20

好ましくは、組成物は、本明細書中で前述した好ましい組成物である（すなわち、成分(i)～(iii)を有する組成物）。

本発明の方法により得られる膜は、好ましくは、気体分離膜として使用するのに適している。一つの態様においては、膜は更に基板を含む。基板は、多孔性であり、好ましくは、基板の平均孔寸法は膜の平均孔寸法より大きい。この態様においては、膜は、基板から取り除く必要がなく、「そのまま」基板と一緒にして使用してもよく、又は望ましい場合は、膜を基板から取り外してもよい。

【0056】

30

架橋可能な組成物を重合し架橋するために高強度UV光を適用する際は、UVランプ（単数又は複数）により熱が発生する。多くの系において、ランプがオーバーヒートしないように空気による冷却が適用される。更に、有意な線量のIR光をUVビームとともに照射する。一つの態様において、UVランプ（単数又は複数）とランプの下にガイドされるコーティングされた層の間にIR反射石英板を置くことにより、コーティングされた支持体の加熱を低減する。

【0057】

40

組成物は、支持体、例えば基板上に、既知のフィルム形成法を用いて適用することができる。例えば、カーテンコーティング、押し出しコーティング、エアナイフコーティング、スライドコーティング、ロールコーティング法、逆ロールコーティング、ディップコーティング、ロッドバーコーティング、及びスプレーコーティングである。多層のコーティングは、使用する態様に依存して、同時に又は連続して行うことができる。高速コーティング機での使用に関して充分に流動可能な組成物を生成するために、粘度は、4000mPa·sを超えないことが好ましく（本明細書中で言及するすべての粘度は、別に示さない限り、35で測定する）、より好ましくは、35で1000mPa·sを超えないべきである。スライドビードコーティングなどのコーティング法について、好ましい粘度は、1～100mPa·sである。望ましい粘度は、好ましくは、溶媒の量、好ましくは水の量を制御することにより達成される。

【0058】

50

適するコーティング手法により、少なくとも15m/min、例えば、20m/minより高いコーティング速度、又は、60m/min、120m/min以上、400m/minまで、などの更に高いコーティング速度に到達させることができる。高いコーティング速度において所望の線量に到達させるためには、一つより多いUVランプが必要とな

る可能性があり、その結果、コーティングされた層は一つより多いランプに曝露される。二つ又はそれより多いランプを適用する場合、すべてのランプは、等しい線量を与えることができ、又は、各々のランプは個々の設定を有することができる。例えば、第一のランプは第二及びそれ以降のランプよりも高い線量を与えることができ、又は、第一のランプの曝露強度はより低くてもよい。好ましい方法においては、少なくとも 30 m / min の速度で、好ましくは 50 m / min を超える速度で膜を製造する。

【0059】

コーティングを上述の支持体材料の表面に適用する前に、湿潤性及び接着性を改良する目的のために、この支持体を、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理などに供してもよい。

10

【0060】

本発明を静止している支持体表面に関してバッチ式で実施することができる場合、最大限、本発明の利点を得るために、ロール駆動式連続ウェブ又はベルトなどの移動式支持体表面を用いて連続式で実施することが非常に好ましい。かかる装置を用いて、重合可能な組成物を連続式で作ることができ、又は大規模のバッチ式で行うことができ、また、組成物を駆動式連続ベルト支持体表面の上流端上に連続的に適用し、重合作用手段（照射源、熱源、プラズマ発生器、など）を組成物適用ステーションのベルト下流上に配置し、当てはまる場合は、膜除去ステーションはベルトの更に下流にあり、膜はその連続シートの形態で取り出される。膜からの水又は溶媒の除去は、膜をベルトから採取する前か後のいずれかに達成することができる。この態様及び膜を支持体表面から取り外すことが望まれるすべての他の態様について、支持体表面は、そこからの膜の除去を可能な限り促進するようなものであることが好ましいことはもちろんである。かかる態様の実施に有用な支持体表面の典型は、低い表面エネルギーを有し、滑らかなステンレス鋼シート、又は、よりよくは、テフロン（登録商標）若しくはテフロン（登録商標）コートされた金属シートである。連続式ベルトを用いる代わりに、支持体表面を、剥離紙、樹脂コートされた紙、プラスチックフィルムなど（しかし、存在する場合は溶媒中に溶解性でない）の使い捨て可能な材料のもので、連続的に駆動される長さで、次いで放射線ステーションの下流でその上に膜を伴い再度巻きとられるものとして、溶液適用ステーションの上流で、ロールから連続的に巻き解くことができるようこれらロールの形態とすることができます。別の態様において、膜は、支持体から分離されず、この場合において、支持体は、高いフラックスが膜を通過可能であるように充分に多孔性であることが好ましい。多孔性支持体の例としては、織られた材料、不織材料、多孔性ポリマー膜、多孔性無機膜が挙げられる。多孔性支持体は、シート形態に限定されず、また、中空纖維などの管状形態の多孔性支持体も使用することができる。溶媒の除去は、好ましくは、その上に膜を伴う支持体を再度巻き取る前に行うが、その後の段階で行ってもよい。

20

【0061】

本発明の膜は、好ましくは、膜をカートリッジ中に組み込むモジュールにおいて使用する。膜の形状は、膜を包装するやり方に影響する。好ましい膜カートリッジの形状は、平板、らせん状巻き取り、及び中空 - 繊維である。

30

【0062】

気体を分離することについて本発明の膜の有用性を強調してきたが、本発明は気体透過性膜に限定されることは理解されるだろう。

40

本発明を以下の非限定的な実施例により更に詳細に説明する。別に述べない限り、すべての所与の比及び量は重量に基づく。

【実施例】

【0063】

A. 高温用途に関する実験

膜の調製

各実施例に関して以下に説明するように混合物を調製した。

【0064】

50

混合物をガラス板上にバーコーター (R K Print Coat Instruments Ltd. からのらせん状巻き取り K バー) によりコーティング厚さ 200 μm でコーティングし、ベンチトップコンベア LC6E に取り付けられた Light-Hammer (商標) (両方とも Fusion UV Systems により供給) を用いた 100% UV パワー (D - バルブ) 及びコンベア速度 15 m / min の UV 光への曝露により、硬化させた。

【0065】

硬化させたフィルム (膜) をガラス板から取り外し、40°で 30 分間乾燥させた。
膜の物理的性質の評価

得られたフリーフィルムを厚さ 3 mm のプラスチック板の周りで曲げることにより膜の物理的強度 (曲げ性 (bendability)) を評価し、試験の結果にしたがって A ~ E でランク付けした。 10

【0066】

- A : 破断せずに 180° 曲げることができる
- B : 120° ~ 180° で破断する
- C : 90° ~ 120° で破断する
- D : 60° ~ 90° で破断する
- E : < 60° で破断する

膜の EO 含量の計算

膜が支持体から分離されていない場合は支持体を含めず、非揮発性成分の EO 含量を測定することにより、膜の EO 含量を計算した。架橋可能な化合物の EO 含量は、以下の表に示す。Zonyl (商標) FSN100 の EO 含量は 60% と見積もった。Additol (商標) HDMAP は EO 基を含有しない。EO 含量は次のように計算する： 20

$$\text{EO 含量} = \{ (\text{各非揮発性化合物の重量 \%}) * (\text{各非揮発性化合物中のオキシエチレンフラクションの平均 MW}) / (\text{各非揮発性化合物の平均 MW}) \} / \{ \text{総個体含量} \}$$

式中、組成物の総個体含量は、非揮発性成分により形成される。

気体透過性の評価

得られるフィルムを通過する CO₂ 及び N₂ のフラックスを、各々の気体について別々に、測定直径 4.2 cm の Millipore からの気体透過セルを用いて、80° 及び気体供給圧 2000 kPa (20 bar) で測定した。透過性 P は以下の式に基づいて計算した。 30

【0067】

$$P = F \times L \times 10^{-12} / (60 \times A \times p) \quad (\text{単位: } m^3 (\text{STP}) \cdot m / m^2 \cdot s \cdot kPa)$$

式中、F は気体流れ (SCCM) 、L は膜厚 (マイクロメートル) 、A は膜面積 = 0.001385 m² 、p は供給気体圧 (kPa) である。STP は、標準温度、標準圧力、すなわち、0°、1 atm であり、1 m³ (STP) は、STP 条件において 1 m³ であり、SCCM は、「標準 cc / min」であり、STP 条件での流れ (cc / min) (である)。

【0068】

選択性 (CO_2 / N_2) は、以下の式に基づいて計算した：

$$\text{CO}_2 / \text{N}_2 = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{N}_2}$$

比較例 1

50 部の PEG600DA (Sigma Aldrich からのポリ (エチレングリコール) ジアクリレート、平均 Mn = 700 Da) を 0.09 部の Zonyl (商標) FSN100 (DuPont から)、0.5 部の Additol (商標) HDMAP (Surface Specialties からの 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパン)、及び 49.4 部の水と混合した。

【0069】

混合物を上述の手順にしたがってコーティングし、硬化させ、評価した。

乾燥前の硬化させた混合物はゲル状の外観を有し、乾燥後にフィルムをガラス板から取り外すことができたが、非常に簡単に破断した (曲げられない)。

【0070】

10

20

30

40

50

乾燥フィルムの厚さは150マイクロメートルであった。

フィルムを通過するCO₂の流れは、1.58SCCMであり、N₂の流れは、フローメータの検出限界(0.2SCCM)未満であった。したがって、CO₂透過性は、(1.58 × 150 × 10⁻¹²) / (60 × 0.001385 × 2000) = 1.426 × 10⁻¹² m³ (STP) · m / m² · s · kPaである。

【0071】

N₂の流れは0.2SCCM未満であるため、N₂透過性は、0.18m³ (STP) · m / m² · s · kPa未満であり(= (0.2 × 150 × 10⁻¹²) / (60 × 0.001385 × 2000))、したがって、CO₂/N₂選択性 $P_{CO_2} / P_{N_2} = P_{CO_2}$ / P_{N₂}は、1.426 / 0.18 = 7.9より大きい。

10

【0072】

PEG600DAのオキシエチレン(EO)含量は82.0%である。したがって、ポリマーフィルムのEO含量は81.2%であった。

比較例2

50部のBPA-(EO)30-DMA(Sigma AldrichからのビスフェノールAエトキシレートジメタクリレート、平均Mn = 1700Da)を0.09部のZonyl(商標)FSN100(DuPontから)、0.5部のAdditol(商標)HDMAP(Cytec Surface Specialitiesからの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン)、及び49.4部の水と混合した。

20

【0073】

混合物を比較例1と同じ手順にしたがってコーティングし、硬化させた。硬化させた混合物はまだ湿っており、ゲル状にはなっていなかった。乾燥後は、フィルムとしてはがすことができない非常に粘性の高い液体であった。したがって、物理的性質及び気体透過性に関する更なる評価は実施できなかった。

実施例1

50部のCD9038(Sartomerからのエトキシル化(30)ビスフェノールAジアクリレート、平均Mn = 1656Da)を0.09部のZonyl(商標)FSN100(DuPontから)、0.5部のAdditol(商標)HDMAP(Cytec Surface Specialitiesからの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン)、及び49.4部の水と混合した。

30

【0074】

混合物を比較例1と同じ手順にしたがってコーティングし、硬化させた。

乾燥前の硬化させた混合物はゲル状の外観を有していた。乾燥後にフィルムをガラス板から取り外すことができ、ある程度まで(>120°)曲げることができた。乾燥フィルムの厚さは150マイクロメートルであった。

【0075】

フィルムを通過するCO₂の流れは、2.66SCCMであり、N₂の流れは、フローメータの検出限界(0.2SCCM)未満であった。したがって、CO₂透過性は、(2.66 × 150 × 10⁻¹²) / (60 × 0.001385 × 2000) = 2.39 × 10⁻¹² m³ (STP) · m / m² · s · kPaである。

40

【0076】

N₂の流れは0.2SCCM未満であるため、N₂透過性は、0.18m³ (STP) · m / m² · s · kPa未満であり(= (0.2 × 150 × 10⁻¹²) / (60 × 0.001385 × 2000))、したがって、CO₂/N₂選択性 $P_{CO_2} / P_{N_2} = P_{CO_2}$ / P_{N₂}は、2.39 / 0.18 = 13.2である。

【0077】

CD9038のオキシエチレン(EO)含量は79.9%である。したがって、ポリマーフィルムのEO含量は78.9%であった。

実施例2

CD9038の代わりにPR04252(Sartomerからのポリ(エチレンギリコール)1450ジアクリレート(Mn = 1578Da))を使用したこと以外は、実施例1と同じ手順にした

50

がって実施例 2 を行った。乾燥前の硬化させた混合物はゲル状の外観を有し、乾燥後にフィルムをガラス板から取り外すことができた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

PR04252のオキシエチレン(EO)含量は92.0%である。したがって、ポリマーフィルムのEO含量は91.0%であった。

実施例 3

CD9038の代わりにPEG2000DA(Monomer-Polymer & Dajac Laboratories, Inc.からのポリ(エチレングリコール)2000ジアクリレート($M_n = 2126 \text{ Da}$)を使用したこと以外は、実施例1と同じ手順にしたがって実施例3を行った。乾燥前の硬化させた混合物はゲル状の外観を有し、乾燥後にフィルムをガラス板から取り外すことができた。結果を表1に示す。

10

【 0 0 7 9 】

PEG2000DAのオキシエチレン(EO)含量は94.1%である。したがって、ポリマーフィルムのEO含量は93.1%であった。

実施例 4

CD9038の代わりにPEG4000DA(Monomer-Polymer & Dajac Laboratories, Inc.からのポリ(エチレングリコール)4000ジアクリレート($M_n = 4126 \text{ Da}$)を使用したこと以外は、実施例1と同じ手順にしたがって実施例4を行った。乾燥前の硬化させた混合物はゲル状の外観を有し、乾燥後にフィルムをガラス板から取り外すことができた。結果を表1に示す。

20

【 0 0 8 0 】

PEG4000DAのオキシエチレン(EO)含量は96.9%である。したがって、ポリマーフィルムのEO含量は95.9%であった。

【 0 0 8 1 】

【表1】

表1

| | モノマー | ビニル基 | n | $M_n (\text{Da})$ | 膜のEO含量 | 曲げ性 | CO_2 透過性 P | $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ |
|-------|----------------|---------|----|-------------------|--------|-----|---------------------|-----------------------------------|
| 比較例 1 | PEG 600DA | アクリレート | 13 | 700 | 81.2 | E | 1.425 | >7.9 |
| 比較例 2 | BPA-(EO)30-DMA | メタクリレート | 30 | 1700 | - | - | - | - |
| 実施例 1 | CD9038 | アクリレート | 30 | 1656 | 78.9 | C | 2.39 | >13 |
| 実施例 2 | PR0 4252 | アクリレート | 33 | 1578 | 91.0 | B | 3.17 | >18 |
| 実施例 3 | PEG 2000DA | アクリレート | 45 | 2126 | 93.1 | B | 3.65 | >21 |
| 実施例 4 | PEG 4000DA | アクリレート | 91 | 4126 | 95.9 | A | 4.70 | >26 |

n : 架橋可能なモノマー中のオキシエチレン基の数

M_n : 架橋可能なモノマーの分子量

透過性の単位 P : $\times 10^{-12} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$

30

【 0 0 8 2 】

膜の20°での水透過性(実施例2を除く)は、 $1.4 \times 10^{-9} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ より低いことが分かった。

結果

アクリレート基を伴うすべての例の重合はUV光による硬化で問題がなかった。メタクリレート基を伴う例は、不十分な硬化を与え、フィルムは、支持体から分離することができなかった。

【 0 0 8 3 】

SEM(走査型電子顕微鏡)による膜表面と断面の観察により、孔が見られず、存在す

40

50

る場合、孔の寸法は 10 nm より小さいことが分かった。

膜の物理的強度（曲げ性）は、オキシエチレンユニットの数が最も多い重合可能な化合物で最良であった。

【 0 0 8 4 】

高いオキシエチレンユニットの数が多い重合可能な化合物を用いて、高い透過性の値が得られた。

使用したフローメータの検出限界未満（0.25 CCM より低い）非常に低い窒素流れのために、選択性については最小の値のみが確認された。

B. 重合可能な化合物と M P E G - A (ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート)との混合物による実験

10

比較例 3

50 部のPEG600DAの代わりに、25 部のPEG600DA及び25 部のMPEG-A (Sigma Aldrich からのポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、Mn ~ 454 Da)) を使用したこと以外は、実施例 1 と同じ手順にしたがって比較例 3 を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

MPEG-A のオキシエチレン (EO) 含量は 81.1 % である。したがって、ポリマーフィルムの EO 含量は 80.7 % であった。

実施例 5

PEG600DA の代わりに CD9038 を使用したこと以外は、比較例 3 と同じ手順にしたがって実施例 5 を行った。結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 8 6 】

ポリマーフィルムの EO 含量は 79.6 % であった。

実施例 6

PEG600DA の代わりに PR04252 を使用したこと以外は、比較例 3 と同じ手順にしたがって実施例 6 を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

ポリマーフィルムの EO 含量は 85.6 % であった。

比較例 4

PEG600DA の代わりに、CN435 (Sartomer からのエトキシリ化 (15) トリメチロールブロパントリアクリレート、Mn ~ 454 Da)) を使用したこと以外は、比較例 3 と同じ手順にしたがって比較例 4 を行った。得られたフィルムは、非常に脆く、簡単に破断したので、気体透過性の性質は測定できなかった。結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 8 8 】

CN435 のオキシエチレン (EO) 含量は 68 % である。したがって、ポリマーフィルムの EO 含量は 74.3 % であった。

実施例 7

PEG600DA の代わりに、AT-30E (Shin-Nakamura Chemicals からのエトキシリ化 (30) トリメチロールブロパントリアクリレート、Mn ~ 454 Da)) を使用したこと以外は、比較例 3 と同じ手順にしたがって実施例 7 を行った。結果を表 2 に示す。

40

【 0 0 8 9 】

AT-30E のオキシエチレン (EO) 含量は 81.7 % である。したがって、ポリマーフィルムの EO 含量は 80.6 % であった。

【 0 0 9 0 】

【表2】

表2

| | 重合可能なモノマー | f | n | Mn (Da) | 硬化 | E0含量 | 曲げ性 | CO ₂ 透過性 P | α CO ₂ /N ₂ |
|------|-----------|---|----|------------|----------|------|-----|-----------------------|---|
| 比較例3 | PEG 600DA | 2 | 13 | 700 | OK | 80.7 | D | 3.05 | >17 |
| 実施例5 | CD9038 | 2 | 30 | 1656 | OK | 79.6 | B | 4.20 | >24 |
| 実施例6 | PRO 4252 | 2 | 33 | 1578 | OK | 85.6 | B | 4.81 | >27 |
| 比較例4 | CN435 | 3 | 15 | 956 | OK 破断 | 74.3 | E | - | - |
| 実施例7 | AT-30E | 3 | 30 | 1616 | OK | 80.6 | C | 3.82 | >22 |

f : 架橋可能なモノマーの官能性 (架橋可能なモノマー中の不飽和基の数) 10

n : 架橋可能なモノマー中のオキシエチレン基の数

Mn : 架橋可能なモノマーの分子量

透過性の単位 P : $\times 10^{-12} \text{m}^3$ (S T P) . m / m². s. kPa

【0091】

膜の20°での水透過性(比較例4を除く)は、 $1.4 \times 10^{-9} \text{m}^3$ (S T P) . m / m². s. kPaより低いことが分かった。

結果

重合可能な化合物と一官能性モノマーとの混合物により得られた結果は、この混合物に関する高い透過性の値が得られたことを除いて、重合可能な化合物に関する上述した結果と整合した。この結果は、一官能性モノマーはマトリクス中に硬化するが架橋密度には貢献しないため、架橋密度が低いことにより説明することができる。よって、高いオキシエチレン含量により、より高い強度、CO₂についてより高い透過性をもつ膜がもたらされる。

C. 低温用途に関する実験

気体透過性の評価

得られるフィルムを通過するCO₂及びN₂のフラックスを、測定を室温(23°) 気体供給圧2000kPa(20bar)で実施しことを除いては、上述のように測定した。

比較例5

50部のPEG600DA(Sigma Aldrichからのポリ(エチレングリコール)ジアクリレート、平均Mn = 700 Da)を0.09部のZonyl(商標)FSN100(DuPontから)、0.5部のAdditol(商標)HDMAP(Cytec Surface Specialitiesからの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパン)、及び49.4部の水と混合した。

【0092】

混合物を上述の手順にしたがってコーティングし、硬化させ、評価した。

乾燥前の硬化させた混合物はゲル状の外観を有し、乾燥後にフィルムをガラス板から取り外すことができたが、非常に簡単に破断した(曲げられない)。

【0093】

乾燥フィルムの厚さは150マイクロメートルであった。

フィルムを通過するCO₂の流れは、0.94 SCCMであり、N₂の流れは、フローメータの検出限界(0.2 SCCM)未満であった。したがって、CO₂透過性は、 $(0.94 \times 150 \times 10^{-12}) / (60 \times 0.001385 \times 2000) = 0.85 \times 10^{-12} \text{m}^3$ (S T P) . m / m². s. kPaである。

【0094】

N₂の流れは0.2 SCCM未満であるため、N₂透過性は、 0.18m^3 (S T P) . m / m². s. kPa未満であり($= (0.2 \times 150 \times 10^{-12}) / (60 \times 0.001385 \times 2000)$)、したがって、CO₂ / N₂選択性 $\text{CO}_2 / \text{N}_2 = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{N}_2}$ は、 $0.85 / 0.18 = 4.7$ より大きい。

比較例6

10

20

30

40

50

50部のBPA-(EO)30-DMA (Sigma AldrichからのビスフェノールAエトキシレートジメタクリレート、平均Mn = 1700Da)を0.09部のZonyl (商標) FSN100 (DuPontから)、0.5部のAdditol (商標) HDMAP (Cytec Surface Specialitiesからの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン)、及び49.4部の水と混合した。

【0095】

混合物を比較例1と同じ手順にしたがってコーティングし、硬化させた。硬化させた混合物はまだ湿っており、ゲル状にはなっていなかった。乾燥後は、フィルムとしてはがすことができない非常に粘性の高い液体であった。したがって、物理的性質及び気体透過性に関する更なる評価は実施できなかった。

実施例8

50部のCD9038 (Sartomerからのエトキシル化(30)ビスフェノールAジアクリレート、平均Mn = 1656Da)を0.09部のZonyl (商標) FSN100 (DuPontから)、0.5部のAdditol (商標) HDMAP (Cytec Surface Specialitiesからの2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン)、及び49.4部の水と混合した。

【0096】

混合物を比較例1と同じ手順にしたがってコーティングし、硬化させた。乾燥前の硬化させた混合物はゲル状の外観を有していた。乾燥後にフィルムをガラス板から取り外すことができ、ある程度まで(>120°)曲げることができた。乾燥フィルムの厚さは150マイクロメートルであった。

【0097】

フィルムを通過するCO₂の流れは、1.25SCCMであり、N₂の流れは、フローメータの検出限界(0.2SCCM)未満であった。したがって、CO₂透過性は、(1.25 × 150 × 10⁻¹²) / (60 × 0.001385 × 2000) = 1.13 × 10⁻¹² m³ (STP) · m / m² · s · kPaである。

【0098】

N₂の流れは0.2SCCM未満であるため、N₂透過性は、0.18 m³ (STP) · m / m² · s · kPa未満であり (= (0.2 × 150 × 10⁻¹²) / (60 × 0.001385 × 2000))、したがって、CO₂ / N₂選択性 P_{CO_2} / P_{N_2} = P_{CO_2} / P_{N_2} = 1.13 / 0.18 = 6.3より大きい。

実施例9

CD9038の代わりにPR04252 (Sartomerからのポリ(エチレングリコール)1450ジアクリレート(Mn = 1570Da))を使用したこと以外は、実施例8と同じ手順にしたがって実施例2を行った。結果を表3に示す。

実施例10

CD9038の代わりにPEG2000DA (Monomer-Polymer & Dajac Laboratories, Inc.からのポリ(エチレングリコール)2000ジアクリレート(Mn = 2130Da))を使用したこと以外は、実施例8と同じ手順にしたがって実施例10を行った。結果を表3に示す。

【0099】

10

20

30

【表3】

表3

| | 重合可能な化合物 | n | Mn (Da) | EO含量 | 曲げ性 | CO ₂ 透過性P | α CO ₂ /N ₂ |
|-------|----------------|----|---------|------|-----|----------------------|--|
| 比較例5 | PEG 600DA | 14 | 742 | 81.2 | E | 0.85 | >4.7 |
| 比較例6 | BPA-(EO)30-DMA | 30 | 1600 | - | - | - | - |
| 実施例8 | CD9038 | 30 | 1572 | 78.9 | C | 1.13 | >6.3 |
| 実施例9 | PRO 4252 | 33 | 1578 | 91.0 | B | 1.69 | >10 |
| 実施例10 | PEG 2000DA | 45 | 2126 | 93.1 | B | 0.46 | >3 |

n：架橋可能なモノマー中のオキシエチレン基の数

Mn：架橋可能なモノマーの分子量

透過性の単位 P : $\times 10^{-12} \text{m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$

10

【0100】

表3の膜の20°での水透過性は、 $1.4 \times 10^{-9} \text{m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ より低いことが分かった。

結果

室温での測定に関する透過性の絶対値は、80°で測定したものについてよりも低い。オキシエチレンユニットの数が多い(45個又はそれより多い)と透過性は大きく低減され、これは、室温条件に関して、オキシエチレンユニットの数についての最適値を外れていることを示す。この実験において、オキシエチレンユニットの数が33個で最良の結果が得られている。したがって、室温において、オキシエチレンユニットの数は、好ましくは44ユニットを超えない。

20

D. 重合可能な化合物とMPEG-A(ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート)との混合物による実験

比較例7

50部のPEG600DAの代わりに、25部のPEG600DA及び25部のMPEG-A(Sigma Aldrichからのポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、Mn~454Da))を使用したこと以外は、比較例5と同じ手順にしたがって比較例7を行った。結果を表4に示す。

30

実施例11

PEG600DAの代わりにCD9038を使用したこと以外は、比較例7と同じ手順にしたがって実施例11を行った。結果を表4に示す。

実施例12

PEG600DAの代わりにPRO4252を使用したこと以外は、比較例7と同じ手順にしたがって実施例12を行った。結果を表4に示す。

実施例13

PEG600DAの代わりにPEG2000DAを使用したこと以外は、比較例7と同じ手順にしたがって実施例13を行った。結果を表4に示す。

比較例8

40

PEG600DAの代わりに、CN435(Sartomerからのエトキシル化(15)トリメチロールブロパントリアクリレート、Mn~454Da))を使用したこと以外は、比較例7と同じ手順にしたがって比較例8を行った。得られたフィルムは、非常に脆く、簡単に破断したので、気体透過性の性質は測定できなかった。結果を表4に示す。

実施例14

PEG600DAの代わりに、AT-30E(Shin-Nakamura Chemicalsからのエトキシル化(30)トリメチロールブロパントリアクリレート、Mn~454Da))を使用したこと以外は、比較例7と同じ手順にしたがって実施例14を行った。結果を表4に示す。

【0101】

【表4】

表4

| | 重合可能なモノマー | f | n | Mn (Da) | 硬化 | EO含量 | 曲げ性 | CO ₂ 透過性 P | α CO ₂ /N ₂ |
|--------|------------|---|----|------------|----------|------|-----|-----------------------|---|
| 比較例 7 | PEG 600DA | 2 | 13 | 742 | OK | 80.7 | D | 1.63 | >9 |
| 実施例 11 | CD 9038 | 2 | 30 | 1572 | OK | 79.6 | B | 2.05 | >11 |
| 実施例 12 | PRO 4252 | 2 | 33 | 1578 | OK | 85.6 | B | 2.9 | >16 |
| 実施例 13 | PEG 2000DA | 2 | 45 | 2126 | OK | 86.7 | A | 0.75 | >4 |
| 比較例 8 | CN435 | 3 | 15 | 952 | OK 破断 | 74.3 | E | - | - |
| 実施例 14 | AT-30E | 3 | 30 | 1612 | OK | 80.6 | C | 2.75 | >15 |

f : 架橋可能なモノマーの官能性 (架橋可能なモノマー中の不飽和基の数)

n : 架橋可能なモノマー中のオキシエチレン基の数

Mn : 架橋可能なモノマーの分子量

透過性の単位 P : $\times 10^{-12} \text{m}^3$ (STP) . m/m² . s . kPa

【0102】

表4の膜の20°での水透過性は、 $1.4 \times 10^{-9} \text{m}^3$ (STP) . m/m² . s . kPaより低いことが分かった。

結果

段落Cにおける結果と整合して、透過性に関する絶対値は、80°よりも低い。また、これらの実験において、透過性は、オキシエチレンユニットの数が多い重合可能な化合物に関して相対的に低い。また、一官能性モノマーとの混合物に関して、この実験の最良の結果は、オキシエチレンユニットの数が33個で得られた。

E. 複合膜の実施例

実施例15

8部のCD9038 (Sartomerからのエトキシル化(30)ビスフェノールAジアクリレート、Mn = 1656 Da)、及び2部のAquacalk TWB (Sumitomo Seikaからの化学的に架橋したポリ(オキシアルキレン))を、0.3部のZonyl (商標) FSN100 (DuPontから)、0.5部のAdditol (商標) HDMAP (Cytec Surface Specialitiesから)、6部のイソプロパノール、及び83.2部の水と混合した。GMT Membrantechnik GmbH (ドイツ)からのポリアクリロニトリル膜GMT-L-6を多孔性支持体として使用した。複合膜を同時多層法により形成した。この方法においては、不活性な液体及び硬化可能な組成物を、2スロットを用いるスライドビードコーラー、照射源、及び複合膜収集ステーションを用いて、連続的に多孔性支持体に適用した。多孔性支持体は、30 m/minの速度で、スライドビードコーラーから照射源に、次いで乾燥ステーション上へと移動した。水を不活性液体として使用した。水は100ミクロンの厚さで低層(低部スロット)として適用し、硬化可能な組成物は15ミクロンの厚さで上層(上部スロット)として適用した。不活性液体と硬化可能な組成物の両方の温度は35°であった。コーティングされた膜は、取り付けられたUVランプの100%強度を適用するFusion UV SystemsからのUV硬化装置Light Hammer LH6の元を通過し、次いで、ラインは更に温度40°、相対湿度8%の乾燥帯域に進んだ。

【0103】

フィルムを通過するCO₂の流れは、23°、200 kPaで測定し、73.8 SCCR Mであり、CO₂透過性は $4.44 \times 10^{-7} \text{m}^3$ (STP) . m/m² . s . kPaに相当する。23°、200 kPaでのN₂の流れは、1.2 SCCR Mであり、N₂透過性は、 $7.20 \times 10^{-9} \text{m}^3$ (STP) . m/m² . s . kPaに相当する。得られた複合膜は良好なCO₂/N₂選択性($\text{CO}_2/\text{N}_2 = 62$)を有していた。

【0104】

SEM分析により、厚さ0.925ミクロンの非多孔性層が多孔性支持体上に形成されたことを確認した。

Aquacalk TWBのオキシエチレン(EO)含量は95%と見積もった。非多孔性層のEO

10

20

30

40

50

含量は 78.3 重量 % であった。

【 0105 】

膜の 20 °C での水透過性は、 $1.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ であることが分かった。

実施例 16

実施例 15 の硬化可能な組成物及び支持体を用いて連続多層方法により複合膜を調製した。第一工程として、ポリアクリロニトリル膜を、不活性液体として水を充填した浴中に通過させ、表面上の過剰な液滴をエアナイフで除去した。次いで、飽和した膜を、 30 m / min の速度で厚さ 15 ミクロンでスライドビーズコーティング（1 スロットを用いる）を用いて、硬化可能な組成物でコーティングした。以下の硬化及び乾燥工程は、実施例 8 に記載したとおりであった。10

【 0106 】

フィルムを通過する CO₂ の流れは、 23 °C 、 200 kPa で測定し、 71.9 SCCM であり、 CO₂ 透過性は $5.39 \times 10^{-7} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ に相当する。 23 °C 、 200 kPa での N₂ の流れは、 1.07 SCCM であり、 N₂ 透過性は、 $8.03 \times 10^{-9} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ に相当する。得られた複合膜は良好な CO₂ / N₂ 選択性 ($\text{CO}_2 / \text{N}_2 = 67$) を有していた。

【 0107 】

SEM 分析により、厚さ 1.2 ミクロンの非多孔性層が多孔性支持体上に形成されたことを確認した。20

非多孔性層のオキシエチレン含量は 78.3 重量 % であった。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(72)発明者 伊丹 雄二郎

オランダ国 5045 ダブリュージー, ティルブルフ, ルンテレンストラート 53

(72)発明者 加瀬 晃

オランダ国 3054 アールシー, ロッテルダム, アキレスストラート 25

審査官 富永 正史

(56)参考文献 特開平07-060079 (JP, A)

特開昭53-007783 (JP, A)

特開平04-187206 (JP, A)

特開平08-024602 (JP, A)

特開2006-160837 (JP, A)

特開平06-007652 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 61/00-71/82

C08F 299/02