

(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
2024年4月4日(04.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/070573 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 65/10 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *B01D 71/70* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/032764

(22) 国際出願日: 2023年9月7日(07.09.2023)

(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 2022-153130 2022年9月26日(26.09.2022) JP
特願 2023-035969 2023年3月8日(08.03.2023) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 矢野 威 (YANO Hikaru); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 仲野 武史 (NAKANO

Takeshi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 小川 知哉 (OGAWA Tomoya); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 2 5 号梅田プラザビル別館 8 階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: PERVAPORATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 浸透気化膜

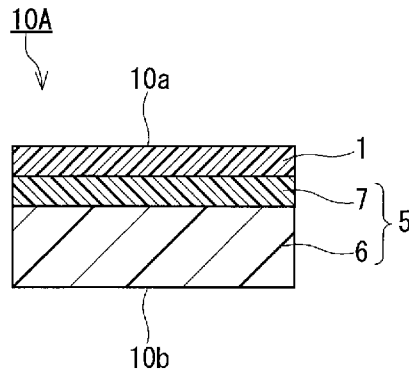


FIG. 1

(57) **Abstract:** The present invention provides a pervaporation membrane suitable for long-term operation of separating a volatile organic compound from an aqueous solution containing the organic compound. A pervaporation membrane 10A according to the present invention comprises a separation function layer 1 containing a silicone resin. The ratio R of a value obtained by subtracting a Young's modulus A1 (MPa) of the separation function layer 1 before conducting the following test from a Young's modulus A2 (MPa) of the separation function layer 1 after the test is conducted, with respect to the Young's modulus A1, is equal to or more than -30%. Test: The separation function layer 1 is immersed in a liquid mixture L formed of n-butanol and water for three weeks. The separation function layer 1 is removed from the liquid mixture L and is dried. Here, the n-butanol content of the liquid mixture L is 1.0 wt%, and the temperature of the liquid mixture L is 80°C.



SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約: 本発明は、揮発性の有機化合物を含む水溶液から当該有機化合物を分離する操作を長期間行うことに適した浸透気化膜を提供する。本発明の浸透気化膜 10A は、シリコーン樹脂を含む分離機能層 1 を備える。下記試験を実施する前の分離機能層 1 のヤング率 A1 (MPa) に対する、当該試験を実施した後の分離機能層 1 のヤング率 A2 (MPa) からヤング率 A1 を差し引いた値の比率 R が 30% 以上である。試験: n-ブタノール及び水からなる混合液体 L に分離機能層 1 を 3 週間浸漬させる。混合液体 L から分離機能層 1 を取り出し、分離機能層 1 を乾燥させる。ここで、混合液体 L における n-ブタノールの含有率が 1.0 wt% であり、混合液体 L の温度が 80℃ である。

明 細 書

発明の名称：浸透気化膜

技術分野

[0001] 本発明は、浸透気化膜に関する。

背景技術

[0002] 非石油由来の有価物を得る方法として、微生物による発酵を利用する方法が知られている。例えば、微生物を利用してグルコースなどの炭素源を発酵させることによって、アルコールなどの揮発性の有機化合物（発酵物）を製造する方法が開発されている。炭素源の発酵は、例えば、水溶液中で行われる。この方法では、水溶液中の発酵物の含有率が上昇すると、微生物による発酵が停止する場合がある。微生物による発酵物の製造を連続して行うためには、水溶液から発酵物を分離する必要がある。

[0003] 揮発性の有機化合物を含む水溶液から当該有機化合物を分離する方法の一例として、浸透気化膜を用いた浸透気化法（パーバレーション法）が挙げられる。浸透気化法は、様々な物質を含む水溶液から揮発性の有機化合物を分離することに適している。浸透気化法は、蒸留法に比べて、エネルギーの消費量や、二酸化炭素の排出量を抑制できる傾向もある。浸透気化法に利用される浸透気化膜の材料の具体例は、シリコン樹脂である（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4899122号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らの検討によると、シリコン樹脂を含む従来の浸透気化膜は、揮発性の有機化合物を含む水溶液から当該有機化合物を分離する操作を長期間行うことによって劣化しやすい。浸透気化膜の劣化は、シリコン樹脂の

加水分解に起因していると推定される。浸透気化膜が劣化すると、浸透気化膜にクラックが発生し、浸透気化膜の分離性能が大きく低下する傾向もある。クラックは、浸透気化膜にフィラーを添加した場合に特に顕著に発生する。

[0006] そこで本発明は、揮発性の有機化合物を含む水溶液から当該有機化合物を分離する操作を長期間行うことに適した浸透気化膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討の結果、浸透気化膜が備える分離機能層のヤング率が劣化の指標として利用できることを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明は、

シリコーン樹脂を含む分離機能層を備えた浸透気化膜であって、

下記試験を実施する前の前記分離機能層のヤング率 A_1 (MPa) に対する、当該試験を実施した後の前記分離機能層のヤング率 A_2 (MPa) から前記ヤング率 A_1 を差し引いた値の比率 R が -30% 以上である、浸透気化膜を提供する。

試験： n -ブタノール及び水からなる混合液体に前記分離機能層を3週間浸漬させる。前記混合液体から前記分離機能層を取り出し、前記分離機能層を乾燥させる。ここで、前記混合液体における n -ブタノールの含有率が $1.0\text{ wt}\%$ であり、前記混合液体の温度が 80°C である。

[0009] さらに本発明は、

シリコーン樹脂を含む分離機能層を備えた浸透気化膜であって、

前記分離機能層におけるスズの含有率が 1100 wt ppm 以下である、浸透気化膜を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、揮発性の有機化合物を含む水溶液から当該有機化合物を分離する操作を長期間行うことに適した浸透気化膜を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明の一実施形態にかかる浸透気化膜を模式的に示す断面図である。
- [図2]浸透気化膜の変形例を模式的に示す断面図である。
- [図3]浸透気化膜を備えた膜分離装置の概略断面図である。
- [図4]膜分離装置の変形例を模式的に示す斜視図である。
- [図5]膜分離システムの一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明の第1態様にかかる浸透気化膜は、
- シリコーン樹脂を含む分離機能層を備えた浸透気化膜であって、
- 下記試験を実施する前の前記分離機能層のヤング率 A_1 (MPa) に対する、当該試験を実施した後の前記分離機能層のヤング率 A_2 (MPa) から前記ヤング率 A_1 を差し引いた値の比率 R が -30% 以上である。
- 試験： n -ブタノール及び水からなる混合液体に前記分離機能層を3週間浸漬させる。前記混合液体から前記分離機能層を取り出し、前記分離機能層を乾燥させる。ここで、前記混合液体における n -ブタノールの含有率が $10\text{wt}\%$ であり、前記混合液体の温度が 80°C である。
- [0013] 本発明の第2態様において、例えば、第1態様にかかる浸透気化膜では、前記比率 R が 30% 以下である。
- [0014] 本発明の第3態様において、例えば、第1又は第2態様にかかる浸透気化膜では、前記ヤング率 A_1 が 0.1MPa 以上である。
- [0015] 本発明の第4態様において、例えば、第1～第3態様のいずれか1つにかかる浸透気化膜では、前記分離機能層におけるスズの含有率が 1100wtppm 以下である。
- [0016] 本発明の第5態様にかかる浸透気化膜は、
- シリコーン樹脂を含む分離機能層を備えた浸透気化膜であって、
- 前記分離機能層におけるスズの含有率が 1100wtppm 以下である。
- [0017] 本発明の第6態様において、例えば、第1～第5態様のいずれか1つにかかる浸透気化膜では、前記シリコーン樹脂は、付加型シリコーン樹脂組成物

から形成されている。

[0018] 本発明の第7態様において、例えば、第6態様にかかる浸透気化膜では、前記付加型シリコン樹脂組成物は、アルケニル基を有するポリオルガノシロキサンP1と、ヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサンP2とを含む。

[0019] 本発明の第8態様において、例えば、第6又は第7態様にかかる浸透気化膜では、前記付加型シリコン樹脂組成物は、白金を有する硬化触媒を含む。

[0020] 本発明の第9態様において、例えば、第1～第8態様のいずれか1つにかかる浸透気化膜では、前記分離機能層は、フィラーをさらに含む。

[0021] 本発明の第10態様において、例えば、第9態様にかかる浸透気化膜では、前記フィラーは、ゼオライト及びシリカからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。

[0022] 本発明の第11態様において、例えば、第9又は第10態様にかかる浸透気化膜では、前記フィラーは、炭化水素基を含む修飾基によって修飾された表面を有する。

[0023] 本発明の第12態様において、例えば、第11態様にかかる浸透気化膜では、前記修飾基は、オルガノシリル基、及びポリオルガノシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。

[0024] 本発明の第13態様において、例えば、第1～第12態様のいずれか1つにかかる浸透気化膜は、揮発性の有機化合物を含む水溶液から前記有機化合物を分離するために用いられる。

[0025] 本発明の第14態様において、例えば、第13態様にかかる浸透気化膜では、前記有機化合物は、微生物が生成した発酵物である。

[0026] 以下、本発明の詳細を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

[0027] <浸透気化膜の実施形態>

図1に示すように、本実施形態の浸透気化膜10Aは、シリコン樹脂を

含む分離機能層 1 を備えている。浸透気化膜 10A は、典型的には、揮発性の有機化合物 C を含む水溶液 S から有機化合物 C を優先的に透過させる膜（分離膜）である。浸透気化膜 10A は、分離機能層 1 を支持する多孔性支持体 5 をさらに備えていてもよい。分離機能層 1 は、例えば、多孔性支持体 5 と直接接している表面と、浸透気化膜 10 の外部に露出している表面とを有する。浸透気化膜 10 は、例えば、分離機能層 1 及び多孔性支持体 5 のみから構成されている。

[0028] （分離機能層）

分離機能層 1 は、例えば、上記の水溶液 S から有機化合物 C を優先的に透過させることができる層であり、典型的には、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、拡大倍率 5000 倍で観察したときに、孔が確認できない緻密層（無孔層）である。

[0029] 本実施形態において、下記試験 1 を実施する前の分離機能層 1 のヤング率 A_1 (MPa) に対する、当該試験 1 を実施した後の分離機能層 1 のヤング率 A_2 (MPa) からヤング率 A_1 を差し引いた値の比率 R は、 -30% 以上である。

試験 1：n-ブタノール及び水からなる混合液体 L に分離機能層 1 を 3 週間浸漬させる。混合液体 L から分離機能層 1 を取り出し、分離機能層 1 を乾燥させる。ここで、混合液体 L における n-ブタノールの含有率が $1.0\text{ wt}\%$ であり、混合液体 L の温度が 80°C である。

[0030] 比率 R は、詳細には、下記式 (1) によって算出することができる。

$$\text{比率 } R (\%) = 100 \times (A_2 - A_1) / A_1 \quad (1)$$

[0031] 本発明者らの検討によると、比率 R が -30% 以上である分離機能層 1 は、揮発性の有機化合物 C を含む水溶液 S と長期間接触した場合であっても、劣化が抑制される傾向がある。この傾向は、例えば、分離機能層 1 に含まれるシリコン樹脂の加水分解が抑制されていることなどに起因している。本実施形態の浸透気化膜 10A は、分離機能層 1 の劣化が抑制されているため、水溶液 S から有機化合物 C を分離する操作を長期間行うことに適している。

と言える。

[0032] 分離機能層 1 の劣化をより抑制する観点から、比率 R は、好ましくは -25% 以上であり、-20% 以上、-15% 以上、-10% 以上、さらには -5% 以上であってもよい。なお、上記の試験 1 を行っている間に、分離機能層 1 において、シリコン樹脂の硬化反応が進行した場合、比率 R は、0% を上回ることがある。浸透気化膜 10A について、使用時における分離特性の変化を抑制し、品質を安定させる観点から、比率 R の上限は、例えば 50% 以下であり、40% 以下、30% 以下、20% 以下、さらには 10% 以下であることが好ましい。特に、比率 R が 30% 以下である場合、浸透気化膜 10A の長期使用時に、分離機能層 1 の硬化収縮による剥がれを十分に抑制できる傾向がある。

[0033] ヤング率 A1 は、次の方法によって測定することができる。まず、浸透気化膜 10A から多孔性支持体 5 を取り除き、分離機能層 1 の自立膜（単層膜）を作製する。ただし、分離機能層 1 の自立膜を作製する方法は、上記の方法に限定されない。例えば、浸透気化膜 10A が備える分離機能層 1 と組成及び厚さが同じ層をはく離ライナーの上に作製し、当該はく離ライナーを取り除くことによって、分離機能層 1 の自立膜を作製してもよい。分離機能層 1 の自立膜は、必要に応じて乾燥処理を行い、乾燥状態とする。なお、「乾燥状態」は、分離機能層 1 における水などの液体の含有率が 0.5 wt% 以下であることを意味する。

[0034] 次に、分離機能層 1 の自立膜を 10 mm × 60 mm の短冊状に切り出して試験片とする。試験片を市販の引張試験機にセットして、以下の測定条件で引張試験を行う。

・測定条件

温度：25℃

引張方向：試験片の長手方向

初期のチャック間距離：20 mm

引張速度：300 mm/分

- [0035] 次に、引張試験の結果に基づいて、応力-ひずみ曲線（S-Sカーブ）を作成する。S-Sカーブの原点の位置に接線を引き、当該接線の傾斜からヤング率A1を算出することができる。
- [0036] ヤング率A1は、特に限定されず、例えば0.1MPa以上であり、0.3MPa以上、0.5MPa以上、1.0MPa以上、3.0MPa以上、5.0MPa以上、8.0MPa以上、さらには10.0MPa以上であってもよい。ヤング率A1の上限値は、特に限定されず、例えば50MPaである。
- [0037] ヤング率A2は、次の方法によって測定することができる。まず、上述の方法によって、分離機能層1の自立膜を作製する。分離機能層1の自立膜について、上記の試験1を行う。詳細には、80℃の混合液体Lに分離機能層1を3週間浸漬させる。混合液体Lから分離機能層1を取り出し、分離機能層1を乾燥させる。分離機能層1の乾燥条件は、特に限定されず、例えば、乾燥温度が20℃～60℃であり、乾燥時間が18時間～1日である。これにより、乾燥状態の分離機能層1を得る。
- [0038] 次に、分離機能層1の自立膜を10mm×60mmの短冊状に切り出して試験片とする。試験片を市販の引張試験機にセットして引張試験を行い、得られた結果に基づいて、ヤング率A2を算出することができる。なお、引張試験の条件や、ヤング率A2の算出方法は、ヤング率A1について上述したものと同一である。
- [0039] ヤング率A2は、特に限定されず、例えば0.1MPa以上であり、0.3MPa以上、0.5MPa以上、1.0MPa以上、3.0MPa以上、5.0MPa以上、8.0MPa以上、さらには10.0MPa以上であってもよい。ヤング率A2の上限値は、特に限定されず、例えば50MPaである。
- [0040] 上述のとおり、分離機能層1は、シリコーン樹脂を含む。シリコーン樹脂は、例えば、シリコーン樹脂組成物から形成されている。シリコーン樹脂は、縮合型シリコーン樹脂組成物やUV硬化型シリコーン樹脂組成物から形成

されたものであってもよいが、付加型シリコーン樹脂組成物から形成されたものであることが好ましい。本実施形態において、分離機能層 1 は、付加型シリコーン樹脂組成物から形成されていることが好ましい。付加型シリコーン樹脂組成物は、シリコーン樹脂の加水分解を促進しうる金属種（特にスズ）をほとんど用いずに硬化することができる。そのため、付加型シリコーン樹脂組成物から形成されたシリコーン樹脂を含む分離機能層 1 は、シリコーン樹脂の加水分解を促進しうる金属種をほとんど含まず、上記の比率 R を小さい値に調整することに適している。

[0041] [付加型シリコーン樹脂組成物]

付加型シリコーン樹脂組成物は、付加反応により硬化するタイプのシリコーン樹脂組成物である。付加型シリコーン樹脂組成物は、例えば、アルケニル基を有するポリオルガノシロキサン P 1 と、ヒドロシリル（SiH）基を有するポリオルガノシロキサン P 2 とを含む。付加型シリコーン樹脂組成物は、硬化触媒（ヒドロシリル化触媒）をさらに含むことが好ましい。付加型シリコーン樹脂組成物は、市販のシリコーン樹脂組成物に硬化触媒を添加したものであってもよい。ただし、付加型シリコーン樹脂組成物は、硬化触媒を含んでいなくてもよい。

[0042] 付加型シリコーン樹脂組成物は、例えば、加熱処理によって、ポリオルガノシロキサン P 1 のアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン P 2 のヒドロシリル基との反応（ヒドロシリル化反応）が進行し、シリコーン樹脂を形成することができる。このヒドロシリル化反応では、ポリオルガノシロキサン P 2 が架橋剤として機能する。

[0043] ポリオルガノシロキサン P 1 のアルケニル基としては、ビニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。ポリオルガノシロキサン P 1 におけるアルケニル基の数は、例えば 2 以上である。アルケニル基は、例えば、ポリオルガノシロキサン P 1 の末端に位置している。

[0044] ポリオルガノシロキサン P 1 は、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリメチルエチルシロキサンなどのポリアルキルアル

キルシロキサン；ポリアルキルアリールシロキサン；ポリ（ジメチルシロキサンージエチルシロキサン）などのポリオルガノシロキサンにアルケニル基が導入されたものである。

[0045] ポリオルガノシロキサン P 1 の重量平均分子量は、例えば 1 0 0 0 以上であり、1 万以上、1 0 万以上、2 0 万以上、3 0 万以上、さらには 4 0 万以上であってもよい。ポリオルガノシロキサン P 1 の重量平均分子量が大きければ大きいほど、浸透気化膜 1 0 Å の分離特性が向上する傾向がある。ポリオルガノシロキサン P 1 の重量平均分子量の上限値は、特に限定されず、例えば 1 0 0 万である。

[0046] ポリオルガノシロキサン P 2 におけるヒドロシリル基の数は、例えば 2 以上である。ヒドロシリル基は、ポリオルガノシロキサン P 2 の末端に位置していてもよく、ポリオルガノシロキサン P 2 の主鎖に含まれていてもよい。

[0047] ポリオルガノシロキサン P 2 としては、例えば、ポリメチルヒドロジェンシロキサン、ポリ（ジメチルシロキサンーメチルヒドロジェンシロキサン）、ヒドロシリル基末端ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

[0048] ポリオルガノシロキサン P 2 の重量平均分子量は、例えば 1 0 0 以上であり、1 万以上であってもよい。ポリオルガノシロキサン P 2 の重量平均分子量の上限値は、特に限定されず、例えば 1 0 0 万である。

[0049] ポリオルガノシロキサン P 1 に対するポリオルガノシロキサン P 2 の重量比率 $P 2 / P 1$ は、例えば 5 0 0 w t % 以下であり、1 0 0 w t % 以下、5 0 w t % 以下、2 0 w t % 以下、1 0 w t % 以下、さらには 5 w t % 以下であってもよい。重量比率 $P 2 / P 1$ の下限は、例えば 0. 0 1 w t % 以上である。

[0050] 硬化触媒としては、例えば、白金系触媒が挙げられる。言い換えると、付加型シリコーン樹脂組成物は、白金を有する硬化触媒を含んでいてもよい。白金系触媒の具体例は、塩化白金酸、白金のオレフィン錯体、塩化白金酸のオレフィン錯体などである。上述のとおり、付加型シリコーン樹脂組成物は、硬化触媒を含んでいなくてもよい。

[0051] 付加型シリコーン樹脂組成物は、紫外線（UV）などの活性エネルギー線が照射されたときに付加反応を触媒する触媒活性種が発生する化合物を含んでいてもよい。この化合物を含む付加型シリコーン樹脂組成物によれば、例えば、UVの照射によって付加反応を進行させることができる。

[0052] 付加型シリコーン樹脂組成物は、上述の成分以外に有機溶媒をさらに含んでいてもよい。有機溶媒としては、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの炭化水素系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒等が挙げられる。有機溶媒は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。付加型シリコーン樹脂組成物は、有機溶媒などの溶剤を実質的に含まない無溶剤型であってもよい。

[0053] [縮合型シリコーン樹脂組成物]

縮合型シリコーン樹脂組成物は、縮合反応により硬化するタイプのシリコーン樹脂組成物である。縮合型シリコーン樹脂組成物は、例えば、シラノール（SiOH）基を有するポリオルガノシロキサンP3と、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ケトオキシム基、アミド基などの官能基を有するシラン化合物P4とを含む。縮合型シリコーン樹脂組成物は、硬化触媒をさらに含んでいてもよい。ただし、縮合型シリコーン樹脂組成物に用いられる硬化触媒は、通常、シリコーン樹脂の加水分解を促進しうる金属種（特にスズ）を含む。そのため、本実施形態において、縮合型シリコーン樹脂組成物は、硬化触媒を含まないことが好ましい。

[0054] 縮合型シリコーン樹脂組成物は、例えば、加熱処理によって、ポリオルガノシロキサンP3のシラノール基と、シラン化合物P4の上記の官能基との反応（縮合反応）が進行し、シリコーン樹脂を形成することができる。この縮合反応では、シラン化合物P4が架橋剤として機能する。

[0055] ポリオルガノシロキサンP3におけるシラノール基の数は、例えば2以上である。シラノール基は、例えば、ポリオルガノシロキサンP3の末端に位

置している。ポリオルガノシロキサンP3は、側鎖の置換基として、メチル基やエチル基などのアルキル基、フェニル基などが導入されていてもよい。

[0056] ポリオルガノシロキサンP3は、例えば、ポリオルガノシロキサンP1について上述したポリオルガノシロキサンにシラノール基が導入されたものである。

[0057] ポリオルガノシロキサンP3の重量平均分子量は、例えば1000以上であり、1万以上、10万以上、20万以上、30万以上、さらには40万以上であってもよい。ポリオルガノシロキサンP3の重量平均分子量の上限値は、特に限定されず、例えば100万である。

[0058] 上述のとおり、シラン化合物P4は、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ケトオキシム基、アミド基などの官能基を有する。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。アルケニルオキシ基としては、イソプロペニルオキシ基などが挙げられる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基などが挙げられる。アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基などが挙げられる。ケトオキシム基としては、アセトキシム基、メチルエチルケトオキシム基などが挙げられる。アミド基としては、アセトアミド基、N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基などが挙げられる。シラン化合物P4における官能基の数は、例えば2以上である。シラン化合物P4は、詳細には、アルコキシ基として、アルコキシシリル基を含むことが好ましい。

[0059] シラン化合物P4は、分子量が1000程度以下の低分子化合物であってもよく、ポリシロキサン骨格を有する高分子化合物であってもよい。

[0060] 縮合型シリコーン樹脂組成物は、上述の成分以外に有機溶媒をさらに含んでいてもよい。有機溶媒としては、付加型シリコーン樹脂組成物について上述したものが挙げられる。縮合型シリコーン樹脂組成物は、有機溶媒などの溶剤を含んでいない無溶剤型であってもよい。

[0061] [UV硬化型シリコーン樹脂組成物]

UV硬化型シリコン樹脂組成物は、紫外線（UV）照射により硬化するタイプのシリコン樹脂組成物である。UV硬化型シリコン樹脂組成物は、例えば、ラジカル重合、ラジカル付加、イオン重合などにより硬化反応が進行する。ラジカル重合によって硬化反応が進行するUV硬化型シリコン樹脂組成物は、例えば、アルケニル基やアクリロイル基などに由来する二重結合（詳細には炭素－炭素二重結合）を有するポリオルガノシロキサンP5を含む。ラジカル付加によって硬化反応が進行するUV硬化型シリコン樹脂組成物は、例えば、アルケニル基やアクリロイル基などに由来する二重結合（詳細には炭素－炭素二重結合）を有するポリオルガノシロキサンP5と、チオール基などのラジカル付加が可能な官能基を有する化合物P6を含む。イオン重合によって硬化反応が進行するUV硬化型シリコン樹脂組成物は、例えば、エポキシ基などのイオン重合が可能な官能基を有するポリオルガノシロキサンP7と、UV照射によりイオン重合を触媒する触媒活性種が発生する化合物を含む。

[0062] ラジカル重合によって硬化反応が進行するUV硬化型シリコン樹脂組成物によれば、例えば、UV照射によって、ポリオルガノシロキサンP5のアルケニル基やアクリロイル基などに含まれる二重結合同士でラジカル重合反応が進行し、これにより、シリコン樹脂を形成することができる。

[0063] ポリオルガノシロキサンP5のアルケニル基としては、ビニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。ポリオルガノシロキサンP5におけるアルケニル基の数は、例えば2以上である。アルケニル基は、例えば、ポリオルガノシロキサンP5の末端に位置している。ポリオルガノシロキサンP5は、側鎖の置換基として、メチル基やエチル基などのアルキル基、フェニル基などが導入されていてもよい。

[0064] ポリオルガノシロキサンP5は、例えば、ポリオルガノシロキサンP1について上述したポリオルガノシロキサンにアルケニル基やアクリロイル基などの二重結合を有する置換基が導入されたものである。

[0065] ポリオルガノシロキサンP5の重量平均分子量は、例えば1000以上で

あり、1万以上、10万以上、20万以上、30万以上、さらには40万以上であってもよい。ポリオルガノシロキサンP5の重量平均分子量の上限値は、特に限定されず、例えば100万である。

[0066] ラジカル付加によって硬化反応が進行するUV硬化型シリコーン樹脂組成物によれば、例えば、UV照射によって、ポリオルガノシロキサンP5のアルケニル基やアクリロイル基などに含まれる二重結合に、化合物P6に含まれるラジカル付加が可能な官能基がラジカル付加する。これにより、ラジカル付加反応が進行し、シリコーン樹脂を形成することができる。

[0067] 化合物P6において、ラジカル付加が可能な官能基は、例えば、チオール基、アルキルチオール基などである。アルキルチオール基としては、メルカプトメチル基、メルカプトエチル基などが挙げられる。化合物P6におけるラジカル付加が可能な官能基の数は、例えば2以上である。

[0068] 化合物P6は、ラジカル付加が可能な官能基を含むポリオルガノシロキサンであってもよい。上記の官能基は、例えば、ポリオルガノシロキサンの末端に位置している。ポリオルガノシロキサンは、側鎖の置換基として、メチル基やエチル基などのアルキル基、フェニル基などが導入されていてもよい。

[0069] 化合物P6は、例えば、ポリオルガノシロキサンP1について上述したポリオルガノシロキサンにチオール基などのラジカル付加が可能な官能基が導入されたものである。

[0070] 化合物P6の重量平均分子量は、例えば1000以上であり、1万以上、10万以上、20万以上、30万以上、さらには40万以上であってもよい。化合物P6の重量平均分子量の上限値は、特に限定されず、例えば100万である。

[0071] イオン重合によって硬化反応が進行するUV硬化型シリコーン樹脂組成物によれば、例えば、UV照射によって、イオン重合を触媒する触媒活性種が発生し、ポリオルガノシロキサンP7に含まれるイオン重合が可能な官能基同士でイオン重合反応が進行する。これにより、シリコーン樹脂を形成する

ことができる。

[0072] ポリオルガノシロキサン P 7 において、イオン重合が可能な官能基は、例えば、エポキシ基である。エポキシ基を含む置換基としては、エポキシ基そのもの、グリシジル基、グリシジロキシプロピル基などが挙げられる。ポリオルガノシロキサン P 7 におけるイオン重合が可能な官能基の数は、例えば 2 以上である。イオン重合が可能な官能基は、例えば、ポリオルガノシロキサン P 7 の末端に位置している。ポリオルガノシロキサン P 7 は、側鎖の置換基として、メチル基やエチル基などのアルキル基、フェニル基などが導入されていてもよい。

[0073] ポリオルガノシロキサン P 7 は、例えば、ポリオルガノシロキサン P 1 について上述したポリオルガノシロキサンにエポキシ基などのイオン重合が可能な官能基が導入されたものである。

[0074] ポリオルガノシロキサン P 7 の重量平均分子量は、例えば 1 0 0 0 以上であり、1 万以上、1 0 万以上、2 0 万以上、3 0 万以上、さらには 4 0 万以上であってもよい。ポリオルガノシロキサン P 7 の重量平均分子量の上限値は、特に限定されず、例えば 1 0 0 万である。

[0075] UV 硬化型シリコーン樹脂組成物は、上述の成分以外に有機溶媒をさらに含んでいてもよい。有機溶媒としては、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの炭化水素系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒等が挙げられる。有機溶媒は、1 種単独で用いられてもよく、2 種以上を組み合わせてもよい。UV 硬化型シリコーン樹脂組成物は、有機溶媒などの溶剤を実質的に含まない無溶剤型であってもよい。

[0076] 分離機能層 1 は、シリコーン樹脂を主成分として含んでいてもよく、実質的にシリコーン樹脂のみから構成されていてもよい。「主成分」は、分離機能層 1 に重量比で最も多く含まれる成分を意味する。

[0077] 分離機能層 1 は、シリコーン樹脂の加水分解を促進しうる金属種の含有率

が低いことが好ましい。特に、分離機能層 1 におけるスズの含有率が 1100 wt ppm 以下である場合、分離機能層 1 が水と接触しても、シリコーン樹脂の加水分解がほとんど進行せず、上記の比率 R を高い値に調整しやすい。

[0078] 本発明は、その別の側面から、シリコーン樹脂を含む分離機能層 1 を備えた浸透気化膜 10A であって、分離機能層 1 におけるスズの含有率が 1100 wt ppm 以下である、浸透気化膜 10A を提供する。

[0079] 分離機能層 1 におけるスズの含有率は、好ましくは 1000 wt ppm 以下であり、800 wt ppm 以下、500 wt ppm 以下、300 wt ppm 以下、100 wt ppm 以下、80 wt ppm 以下、50 wt ppm 以下、30 wt ppm 以下、10 wt ppm 以下、5 wt ppm 以下、さらには 1 wt ppm 以下であってもよい。分離機能層 1 は、スズを実質的に含んでいなくてもよい。スズなどの各金属種の含有率は、例えば、原子吸光法によって測定することができる。分離機能層 1 における各金属種の含有率は、分離機能層 1 を作製するための材料における各金属種の含有率から算出することもできる。

[0080] 分離機能層 1 の厚さは、例えば 200 μ m 以下であり、100 μ m 以下、さらには 80 μ m 以下であってもよい。分離機能層 1 の厚さは、1.0 μ m 以上であってもよく、10 μ m 以上、さらには 30 μ m 以上であってもよい。

[0081] (多孔性支持体)

多孔性支持体 5 は、例えば、本体部 6 と、本体部 6 の上に配置された微多孔層 7 とを備える。浸透気化膜 10A において、微多孔層 7 は、本体部 6 と分離機能層 1 との間に位置し、本体部 6 及び分離機能層 1 のそれぞれと直接接している。多孔性支持体 5 は、典型的には限外ろ過膜である。

[0082] 本体部 6 は、例えば、織布、不織布などの繊維構造体であり、典型的には不織布である。繊維構造体に含まれる繊維としては、例えば、木材パルプ、

綿、麻（例えばマニラ麻）などの天然繊維；ポリエステル繊維、レーヨン、ビニロン、アセテート繊維、ポリビニルアルコール（PVA）繊維、ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維、ポリウレタン繊維などの化学繊維（合成繊維）が挙げられる。本体部6は、例えば、ポリエステル繊維で構成された不織布である。本体部6は、例えば $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の平均孔径を有する。

[0083] 微多孔層7の材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂；ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリアリールエーテルスルホン；ポリイミドなどが挙げられる。微多孔層7は、例えば $0.01\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ の平均孔径を有する。

[0084] 多孔性支持体5の厚さは、特に限定されず、例えば $10\mu\text{m}$ 以上であり、 $50\mu\text{m}$ 以上、さらには $100\mu\text{m}$ 以上であってもよい。多孔性支持体5の厚さは、例えば $300\mu\text{m}$ 以下であり、 $200\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0085] （浸透気化膜の作製方法）

浸透気化膜10Aは、例えば、多孔性支持体5の微多孔層7の上に分離機能層1を形成することによって作製することができる。詳細には、まず、分離機能層1の材料を含む塗布液を調製する。塗布液は、例えば、シリコーン樹脂組成物（付加型シリコーン樹脂組成物、縮合型シリコーン樹脂組成物、又はUV硬化型シリコーン樹脂組成物）である。次に、塗布液を多孔性支持体5の上に塗布することによって塗布膜を得る。塗布膜を硬化させることによって、分離機能層1が形成される。塗布膜の硬化は、常温又は加熱環境下で行うことができる。塗布膜の硬化は、UVなどの活性エネルギー線の照射によって行うこともできる。

[0086] 加熱により塗布膜を硬化させる場合、塗布膜の加熱条件は、特に限定されない。例えば、塗布膜の加熱温度は、 80°C 以上であってもよく、 90°C 以上、 100°C 以上、さらには 120°C 以上であってもよい。塗布膜の加熱温度が高ければ高いほど、シリコーン樹脂組成物中の成分の硬化反応が十分に進行する。この場合、上記の試験1を行ったときに、比率Rが0%を大きく上回ることを抑制できる傾向がある。塗布膜の加熱温度の上限値は、特に限

定されず、例えば200℃である。塗布膜の加熱時間は、用いるシリコーン樹脂組成物の組成に応じて、適宜調整することができる。

[0087] (浸透気化膜の用途)

本実施形態の浸透気化膜10Aは、例えば、揮発性の有機化合物Cを含む水溶液Sから有機化合物Cを分離する用途に適している。有機化合物Cは、揮発性を有する限り、特に限定されない。本明細書において、「揮発性を有する有機化合物」とは、例えば、大気圧下(101.325kPa)での沸点が20℃～260℃である有機化合物を意味する。なお、有機化合物Cは、例えば、水溶液中での濃度が高い場合に、水を主成分として含む水相と、当該水相よりも有機化合物Cの含有率が高い有機相とを生じさせるものである。ただし、有機化合物Cは、水相と有機相とを生じさせないものであってもよい。

[0088] 有機化合物Cの炭素数は、特に限定されず、例えば10以下であり、8以下、6以下、さらには4以下であってもよい。有機化合物Cの炭素数の下限値は、1であってもよく、2であってもよい。有機化合物Cは、例えば、ヒドロキシル基、カルボニル基、エーテル基、エステル基などの酸素原子を含む官能基を有している。有機化合物Cにおいて、酸素原子を含む官能基の数は、典型的には1つである。

[0089] 有機化合物Cとしては、例えば、アルコール、ケトン、エステルなどが挙げられ、典型的にはアルコールである。アルコールは、アルキル基及びヒドロキシル基のみから構成されたアルキルアルコールであってもよく、アリール基及びヒドロキシル基を含むアリールアルコールであってもよい。アルキルアルコールは、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。アルキルアルコールとしては、例えば、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、2-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノールなどが挙げられる。アリールアルコールとしては、例えば、フェノールなどが挙げられる。

[0090] ケトンは、アルキル基及びカルボニル基のみから構成されたジアルキルケ

トンであってもよい。ジアルキルケトンとしては、メチルエチルケトン（MEK）、アセトンなどが挙げられる。

[0091] エステルは、アルキル基及びエステル基のみから構成された脂肪酸アルキルエステルであってもよい。脂肪酸アルキルエステルとしては、酢酸エチルなどが挙げられる。

[0092] なお、有機化合物Cは、上述したものに限定されない。有機化合物Cは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素であってもよい。

[0093] 水溶液Sは、1種類の有機化合物Cを含んでいてもよく、2種類以上の有機化合物Cを含んでいてもよい。水溶液Sにおける有機化合物Cの含有率は、例えば0.5wt%以上であり、1wt%以上、2wt%以上、さらには5wt%以上であってもよい。有機化合物Cの含有率の上限値は、特に限定されず、例えば50wt%である。

[0094] 有機化合物Cは、微生物が炭素源を発酵させることによって生成した発酵物であってもよく、微生物が生成したアルコール（バイオアルコール）であってもよい。すなわち、水溶液Sは、発酵物としての有機化合物Cを含む発酵液であってもよい。ただし、水溶液Sは、発酵液に限定されず、化学プラントなどから排出された廃液や廃水であってもよい。

[0095] 水溶液Sは、水及び有機化合物C以外に、発酵物を生成する微生物、炭素源、窒素源、無機イオンなどの他の成分をさらに含んでいてもよい。発酵物を生成する微生物は、典型的には菌である。炭素源としては、デンプンなどの多糖類や、グルコースなどの単糖類が挙げられる。

[0096] （浸透気化膜の特性）

浸透気化膜10Aにおいて、水に対する有機化合物Cの分離係数は、特に限定されない。一例として、浸透気化膜10Aの水に対するn-ブタノール（BuOH）の分離係数 $\alpha_{1\text{ BuOH}}$ は、例えば10以上であり、15以上、20以上、25以上、30以上、さらには40以上であってもよい。分離係数 $\alpha_{1\text{ BuOH}}$ の上限値は、例えば100である。

[0097] 分離係数 $\alpha_{1\text{ BuOH}}$ は、次の方法によって測定できる。浸透気化膜10Aの一

方の面（例えば浸透気化膜 10A の分離機能層側の主面 10a）に BuOH 及び水からなる混合液体を接触させた状態で浸透気化膜 10A の他方の面（例えば浸透気化膜 10A の多孔性支持体側の主面 10b）に隣接する空間を 15hPa まで減圧する。これにより、浸透気化膜 10A を透過した透過流体が得られる。透過流体における水の重量比率及び BuOH の重量比率を測定する。上記の操作において、混合液体における BuOH の含有率は、1.0wt% である。浸透気化膜 10A に接触させる混合液体は、温度が 30℃ である。浸透気化膜 10A の他方の面に隣接する空間は、15hPa まで減圧される。分離係数 $\alpha_{1, \text{BuOH}}$ は、以下の式から算出することができる。ただし、下記式において、 X_A 及び X_B は、それぞれ、混合液体における BuOH の重量比率及び水の重量比率である。 Y_A 及び Y_B は、それぞれ、浸透気化膜 10A を透過した透過流体における BuOH の重量比率及び水の重量比率である。

$$\text{分離係数 } \alpha_{1, \text{BuOH}} = (Y_A / Y_B) / (X_A / X_B)$$

[0098] 上記の分離係数 $\alpha_{1, \text{BuOH}}$ の測定条件において、浸透気化膜 10A を透過する BuOH の流束は、特に限定されず、例えば 0.01 (g/min/m²) ~ 10.0 (g/min/m²) である。

[0099] 本実施形態において、分離機能層 1 は、揮発性の有機化合物 C を含む水溶液 S と長期間接触した場合であっても、劣化が抑制される傾向がある。そのため、浸透気化膜 10A は、水溶液 S と長期間接触した場合であっても、分離性能が低下しにくい傾向がある。一例として、下記試験 2 を実施する前の浸透気化膜 10A の水に対する BuOH の分離係数 $\alpha_{1, \text{BuOH}}$ に対する、当該試験 2 を実施した後の浸透気化膜 10A の水に対する BuOH の分離係数 $\alpha_{2, \text{BuOH}}$ から分離係数 $\alpha_{1, \text{BuOH}}$ を差し引いた値の比率 R1 は、-30% 以上である。

試験 2：n-ブタノール及び水からなる混合液体 L に浸透気化膜 10A を 3 週間浸漬させる。混合液体 L から浸透気化膜 10A を取り出し、浸透気化膜 10A を乾燥させる。ここで、混合液体 L における n-ブタノールの含有率が 1.0wt% であり、混合液体 L の温度が 80℃ である。

[0100] 比率 R1 は、詳細には、下記式 (2) によって算出することができる。

$$\text{比率} R_1 (\%) = 100 \times (\alpha_{2_{\text{BuOH}}} - \alpha_{1_{\text{BuOH}}}) / \alpha_{1_{\text{BuOH}}} \quad (2)$$

[0101] 比率 R_1 は、好ましくは -25% 以上であり、 -20% 以上、 -15% 以上、 -10% 以上、さらには -5% 以上であってもよい。比率 R_1 の上限は、例えば 50% 以下であり、 40% 以下、 30% 以下、 20% 以下、さらには 10% 以下であってもよい。

[0102] なお、分離係数 $\alpha_{2_{\text{BuOH}}}$ は、試験 2 を実施した後の浸透気化膜 10A を用いることを除き、分離係数 $\alpha_{1_{\text{BuOH}}}$ と同じ方法によって測定することができる。分離係数 $\alpha_{2_{\text{BuOH}}}$ は、例えば 10 以上であり、 15 以上、 20 以上、 25 以上、 30 以上、さらには 40 以上であってもよい。分離係数 $\alpha_{2_{\text{BuOH}}}$ の上限値は、例えば 100 である。

[0103] さらに、浸透気化膜 10A の水に対するイソプロパノール (IPA) の分離係数 $\alpha_{1_{\text{IPA}}}$ は、例えば 5 以上であり、 10 以上、さらには 15 以上であってもよい。分離係数 $\alpha_{1_{\text{IPA}}}$ の上限値は、例えば 100 である。

[0104] 分離係数 $\alpha_{1_{\text{IPA}}}$ は、IPA の含有率が $5 \text{ wt} \%$ である混合液体を用いることを除き、分離係数 $\alpha_{1_{\text{BuOH}}}$ と同じ方法によって測定することができる。

[0105] さらに、本実施形態では、上記の試験 2 を実施する前の浸透気化膜 10A の水に対する IPA の分離係数 $\alpha_{1_{\text{IPA}}}$ に対する、当該試験 2 を実施した後の浸透気化膜 10A の水に対する IPA の分離係数 $\alpha_{2_{\text{IPA}}}$ から分離係数 $\alpha_{1_{\text{IPA}}}$ を差し引いた値の比率 R_2 は、 -30% 以上である。

[0106] 比率 R_2 は、詳細には、下記式 (3) によって算出することができる。

$$\text{比率} R_2 (\%) = 100 \times (\alpha_{2_{\text{IPA}}} - \alpha_{1_{\text{IPA}}}) / \alpha_{1_{\text{IPA}}} \quad (3)$$

[0107] 比率 R_2 は、好ましくは -25% 以上であり、 -20% 以上、 -15% 以上、 -10% 以上、さらには -5% 以上であってもよい。比率 R_2 の上限は、例えば 50% 以下であり、 40% 以下、 30% 以下、 20% 以下、さらには 10% 以下であってもよい。

[0108] なお、分離係数 $\alpha_{2_{\text{IPA}}}$ は、試験 2 を実施した後の浸透気化膜 10A を用いることを除き、分離係数 $\alpha_{1_{\text{IPA}}}$ と同じ方法によって測定することができる。分離係数 $\alpha_{2_{\text{IPA}}}$ は、例えば 5 以上であり、 10 以上、さらには 15 以上であっても

よい。分離係数 $\alpha_{2\text{IPA}}$ の上限値は、例えば100である。

[0109] <浸透気化膜の変形例>

図2は、浸透気化膜の変形例を模式的に示す断面図である。図2に示すように、浸透気化膜10Bにおいて、分離機能層1は、シリコーン樹脂を含むマトリクス2と、マトリクス2に分散したフィラー3とを有する。以上を除き、浸透気化膜10Bの構造は、浸透気化膜10Aの構造と同じである。したがって、上述の浸透気化膜10Aと変形例の浸透気化膜10Bとで共通する要素には同じ参照符号を付し、それらの説明を省略することがある。すなわち、各実施形態に関する説明は、技術的に矛盾しない限り、相互に適用されうる。さらに、技術的に矛盾しない限り、各実施形態は、相互に組み合わせられてもよい。

[0110] 上述のとおり、浸透気化膜10Bにおいて、分離機能層1は、フィラー3をさらに含む。フィラー3の全部又は一部が、マトリクス2内に埋め込まれている。マトリクス2内において、全てのフィラー3が互いに離間していてもよく、部分的に凝集していてもよい。

[0111] マトリクス2に含まれるシリコーン樹脂としては、浸透気化膜10Aについて上述したものが挙げられる。

[0112] フィラー3は、例えば、ゼオライト、シリカ、ベントナイトなどの無機材料を含む。フィラー3は、例えば、ゼオライト及びシリカからなる群より選ばれる少なくとも1つを含み、好ましくはシリカを含む。シリカを含むフィラー3は、ゼオライトを含むフィラー3に比べて、耐加水分解性に優れている傾向がある。さらに、シリカを含むフィラー3によれば、マトリクス2に含まれるシリコーン樹脂の自由体積が増加する傾向がある。シリコーン樹脂の自由体積が増加すると、浸透気化膜10Bの分離特性、特に、水に対するBuOHの分離係数 α が向上する傾向がある。

[0113] シリカは、通常、二酸化ケイ素を意味する。フィラー3は、二酸化ケイ素を主成分として含むシリカフィラーであってもよい。シリカフィラーは、例えば、結晶構造を有さない。シリカフィラーは、例えば、金属シリコンを酸

素と反応させることによって作製することができる。シリカフィラーは、ゾルゲル法、沈降法、水溶液湿式法などによって作製することもできる。フィラー3は、実質的に二酸化ケイ素のみから構成されていてもよい。

[0114] ただし、フィラー3は、ゼオライトを含んでいてもよい。フィラー3に含まれるゼオライトとしては、例えば、アルミナに対するシリカの比率が高いハイシリカゼオライトや、アルミナを含まないシリカライトが挙げられる。ハイシリカゼオライトを含むフィラー3としては、東ソー社製のHSZ（登録商標）、ユニオン昭和社製のHiSiV（登録商標）、ユニオン昭和社製のUSKY及び中村超硬社製のZeol（登録商標）などを用いることができる。

[0115] フィラー3、特にシリカフィラーは、例えば、直径2nm以下のマイクロ孔を有さない。一方、フィラー3は、直径2nmから50nmのメソ孔や、直径50nm以上のマクロ孔を有していてもよい。

[0116] フィラー3、特にシリカフィラーは、炭化水素基を含む修飾基によって修飾された表面を有することが好ましい。言い換えると、フィラー3は、修飾基による表面修飾が施されていることが好ましい。表面修飾されたフィラー3は、シリコーン樹脂中での分散性が高く、分離機能層1の作製時などにおけるクラックの発生を抑制することに適している。

[0117] 修飾基に含まれる炭化水素基の炭素数は、特に限定されず、例えば1～25である。炭化水素基の炭素数は、5以下であってもよい。炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基が挙げられる。

[0118] 修飾基は、ケイ素原子をさらに含んでいてもよく、当該ケイ素原子に炭化水素基が結合していてもよい。修飾基は、オルガノシリル基、及びポリオルガノシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。オルガノシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基などのトリオルガノシリル基；ジメチルシリル基などのジオルガノシリル基などが挙げられる。ポリオルガノシロキサン基としては、ジメチルポリシロキサン基など

が挙げられる。

[0119] 修飾基による表面修飾は、例えば、フィラー3の表面に存在するヒドロキシル基と、公知のシランカップリング剤とを反応させることによって行うことができる。

[0120] 表面修飾されたシリカフィラーの具体例としては、日本アエロジル社製の商品名「AEROSIL（登録商標）RXシリーズ」（RX50、RX200、RX300など）、「AEROSIL（登録商標）RYシリーズ」（RY50、RY200、RY200Sなど）、「AEROSIL（登録商標）NYシリーズ」（NY50、NY50Lなど）、「AEROSIL（登録商標）NAXシリーズ」（NAX50など）、「AEROSIL（登録商標）Rシリーズ」（R972、R974、R976など）などが挙げられる。

[0121] フィラー3は、シリコン樹脂中での分散性の観点から、修飾基によって十分に表面修飾されていることが好ましい。言い換えると、フィラー3の表面に存在するヒドロキシル基の数が少ないことが好ましい。フィラー3が修飾基によって十分に表面修飾されているかどうかは、例えば、フィラー3の分散液のpHや、フィラー3のハンセン（Hansen）溶解度パラメータ（HSP値）から判断することができる。なお、ハンセン溶解度パラメータは、ヒルデブランド（Hildebrand）によって導入された溶解度パラメータを分散項 δD 、分極項 δP 、水素結合項 δH の3成分に分割したものである。ハンセン溶解度パラメータの詳細は、「Hansen Solubility Parameters; A Users Handbook(CRC Press, 2007)」などに開示されている。

[0122] 本実施形態では、下記試験3によって測定したフィラー3の分散液のpHが、例えば4.0～9.0であり、6.0～8.0であってもよい。分散液のpHは、中性（pH7.0付近）であることが好ましい。分散液のpHが中性である場合、フィラー3が修飾基によって十分に表面修飾されており、表面に存在するヒドロキシル基の数が少ないと言える。

試験3：水、メタノール及びフィラー3を混合して分散液を調製し、当該分散液のpHを測定する。ここで、分散液において、フィラー3の含有率が

4 w t %であり、水及びメタノールの重量比が1 : 1であり、分散液の温度が25℃である。

[0123] フィラー3の形状は、例えば、粒子状である。本明細書において、「粒子状」には、球状、楕円体状、鱗片状及び繊維状が含まれる。フィラー3は、粉末状であってもよい。フィラー3の平均粒径は、特に限定されず、例えば50 μm 以下であり、20 μm 以下、10 μm 以下、1 μm 以下、500 nm以下、100 nm以下、50 nm以下、30 nm以下、さらには20 nm以下であってもよい。平均粒径が小さいフィラー3を含む分離機能層1は、分離機能層1に加わる応力を分散させやすく、多孔性支持体5との密着性が高い傾向がある。分離機能層1とフィラー3の平均粒径の下限値は、特に限定されず、例えば1 nmであり、5 nmであってもよい。

[0124] フィラー3の平均粒径は、例えば、次の方法によって特定することができる。まず、分離機能層1の断面を透過電子顕微鏡で観察する。得られた電子顕微鏡像において、特定のフィラー3の面積を画像処理によって算出する。算出された面積と同じ面積を有する円の直径をその特定のフィラー3の粒径（粒子の直径）とみなす。任意の個数（少なくとも50個）のフィラー3の粒径をそれぞれ算出し、算出値の平均値をフィラー3の平均粒径とみなす。

[0125] 分離機能層1におけるフィラー3の含有率は、例えば1 w t %以上であり、5 w t %以上、10 w t %以上、20 w t %以上、30 w t %以上、さらには40 w t %以上であってもよい。分離機能層1におけるフィラー3の含有率の上限は、特に限定されず、例えば70 w t %以下であり、50 w t %未満であってもよい。フィラー3の含有率が50 w t %未満である場合、分離機能層1の作製時に、クラックなどの欠損の発生を十分に抑制できる傾向がある。分離機能層1におけるマトリクス2の含有率は、特に限定されず、例えば30 w t %～99 w t %であり、30 w t %～90 w t %であってもよい。

[0126] マトリクス2の重量当たりのフィラー3の表面積D1は、特に限定されず、例えば5 m²/g以上であり、10 m²/g以上、20 m²/g以上、30 m²

／g 以上、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。表面積 $D1$ の上限は、特に限定されず、例えば $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。表面積 $D1$ は、フィラー 3 の窒素ガス吸着による BET 比表面積 $D2$ (m^2/g)、分離機能層 1 に含まれるマトリクス 2 の重量 $W1$ (g)、及び、分離機能層 1 に含まれるフィラー 3 の重量 $W2$ (g) に基づいて、下記式により算出することができる。

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

[0127] <膜分離装置の実施形態>

図 3 に示すように、本実施形態の膜分離装置 20 は、浸透気化膜 10A 及びタンク 22 を備える。なお、膜分離装置 20 は、浸透気化膜 10A に代えて、図 2 で説明した浸透気化膜 10B を備えていてもよい。タンク 22 は、第 1 室 23 及び第 2 室 24 を有する。第 1 室 23 は、供給流体（詳細には、上述の水溶液 S）が供給される供給空間として機能する。第 2 室 24 は、透過流体 S1 が供給される透過空間として機能する。透過流体 S1 は、水溶液 S が浸透気化膜 10A を透過することによって得られる。

[0128] 浸透気化膜 10A は、タンク 22 の内部に配置されている。タンク 22 の内部において、浸透気化膜 10A は、第 1 室 23 と第 2 室 24 とを隔てている。浸透気化膜 10A は、タンク 22 の 1 対の壁面の一方から他方まで延びている。

[0129] 第 1 室 23 は、入口 23a 及び出口 23b を有する。第 2 室 24 は、出口 24a を有する。入口 23a は、水溶液 S を供給空間（第 1 室 23）に供給するための開口である。出口 24a は、透過流体 S1 を透過空間（第 2 室 24）から排出するための開口である。出口 23b は、浸透気化膜 10A を透過しなかった水溶液 S（非透過流体 S2）を供給空間（第 1 室 23）から排出するための開口である。入口 23a、出口 23b 及び出口 24a のそれぞれは、例えば、タンク 22 の壁面に形成されている。

[0130] 膜分離装置 20 は、流通式（連続式）の膜分離方法に適している。ただし、膜分離装置 20 は、バッチ式の膜分離方法に用いられてもよい。

[0131] (膜分離装置の運転方法)

膜分離装置 20 の運転方法は、例えば、次のように実施される。まず、入口 23 a を通じて、水溶液 S を膜分離装置 20 の第 1 室 23 に供給する。これにより、浸透気化膜 10 A の一方の面（例えば、主面 10 a）に水溶液 S を接触させることができる。

[0132] 次に、浸透気化膜 10 A の一方の面に水溶液 S を接触させた状態で、浸透気化膜 10 A の他方の面（例えば、主面 10 b）に隣接する空間を減圧する。詳細には、出口 24 a を通じて、第 2 室 24 内を減圧する。第 2 室 24 内の減圧は、例えば、真空ポンプなどの減圧装置によって行うことができる。第 2 室 24 の圧力は、例えば 50 kPa 以下であり、20 kPa 以下、10 kPa 以下、5 kPa 以下、3 kPa 以下、さらには 2 kPa 以下であってもよい。なお、本明細書において、特に言及のない限り、「圧力」は、絶対圧を意味する。

[0133] 第 2 室 24 内を減圧することによって、浸透気化膜 10 A の他方の面側において、有機化合物 C の含有率が高い透過流体 S1 を得ることができる。言い換えると、透過流体 S1 が第 2 室 24 に供給される。第 2 室 24 内において、透過流体 S1 は、典型的には気体である。透過流体 S1 は、出口 24 a を通じて、膜分離装置 20 の外部に排出される。

[0134] 一方、水溶液 S における有機化合物 C の含有率は、第 1 室 23 の入口 23 a から出口 23 b に向かって徐々に低下する。第 1 室 23 で処理された水溶液 S（非透過流体 S2）は、出口 23 b を通じて、膜分離装置 20 の外部に排出される。非透過流体 S2 は、典型的には液体である。

[0135] 上述のとおり、浸透気化膜 10 A は、水溶液 S に含まれる有機化合物 C を優先的に透過させることができる。そのため、膜分離装置 20 の運転によって得られた透過流体 S1 は、膜分離装置 20 に供給される水溶液 S に比べて、有機化合物 C の含有率が高い。

[0136] <膜分離装置の変形例>

膜分離装置 20 は、スパイラル型の膜エレメント、中空糸膜エレメント、

複数の浸透気化膜が積層されたディスクチューブ型の膜エレメント、プレートアンドフレーム型の膜エレメントなどであってもよい。図4は、スパイラル型の膜エレメントを示している。図4の膜分離装置25は、中心管26及び積層体27を備えている。積層体27が浸透気化膜10A（又は浸透気化膜10B）を含んでいる。

[0137] 中心管26は、円筒形状を有している。中心管26の表面には、中心管26の内部に透過流体S1を流入させるための複数の孔又はスリットが形成されている。中心管26の材料としては、例えば、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂（ABS樹脂）、ポリフェニレンエーテル樹脂（PPE樹脂）、ポリサルフォン樹脂（PSF樹脂）などの樹脂；ステンレス鋼、チタンなどの金属が挙げられる。中心管26の内径は、例えば20～100mmの範囲にある。

[0138] 積層体27は、浸透気化膜10Aの他に、供給側流路材28及び透過側流路材29をさらに含む。積層体27は、中心管26の周囲に巻回されている。膜分離装置25は、外装材（図示せず）をさらに備えていてもよい。

[0139] 供給側流路材28及び透過側流路材29としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）又はエチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）からなる樹脂製のネット、織物又は編物を用いることができる。

[0140] 膜分離装置25は、例えば、次の方法で運転できる。まず、巻回された積層体27の一端に水溶液Sを供給する。中心管26の内部の空間を減圧する。これにより、積層体27の浸透気化膜10Aを透過した透過流体S1が中心管26の内部に移動する。透過流体S1は、中心管26を通じて外部に排出される。膜分離装置25で処理された水溶液S（非透過流体S2）は、巻回された積層体27の他端から外部に排出される。

[0141] <膜分離システムの実施形態>

図5に示すように、本実施形態の膜分離システム100は、上述の膜分離

装置 20 を備える。なお、膜分離システム 100 は、膜分離装置 20 に代えて、図 4 で説明した膜分離装置 25 を備えていてもよい。

[0142] 膜分離システム 100 は、膜分離装置 20 とともに、タンク 30 をさらに備える。タンク 30 は、膜分離装置 20 に供給されるべき水溶液 S を貯蔵している。タンク 30 は、微生物による炭素源の発酵によって有機化合物 C を生成するための発酵槽であってもよい。

[0143] 膜分離システム 100 は、水溶液供給経路 70、非透過流体排出経路 71、及び透過流体排出経路 72 をさらに備える。水溶液供給経路 70 は、運転時に、タンク 30 から膜分離装置 20 に水溶液 S を供給するための経路であり、タンク 30 の出口 31 と、膜分離装置 20 の入口 23 a とに接続されている。水溶液供給経路 70 には、例えば、水溶液 S の流量を制御するポンプ 50 が配置されている。

[0144] 非透過流体排出経路 71 は、運転時に、膜分離装置 20 から非透過流体 S2 を排出するための経路であり、膜分離装置 20 の出口 23 b に接続されている。非透過流体排出経路 71 には、例えば、非透過流体 S2 の流量を制御するポンプ 51 が配置されている。なお、非透過流体排出経路 71 には、ポンプ 51 が配置されていなくてもよい。非透過流体排出経路 71 は、タンク 30 の入口 32 に接続されており、運転時に、非透過流体 S2 をタンク 30 に送るように構成されていてもよい。すなわち、運転時に、非透過流体 S2 がタンク 30 にて水溶液 S に混合され、水溶液供給経路 70 及び非透過流体排出経路 71 を循環する構成であってもよい。非透過流体 S2 をタンク 30 に送る場合、タンク 30 内では、水溶液 S 及び非透過流体 S2 が混合され、水溶液 S における有機化合物 C の含有率が低下する。タンク 30 が発酵槽である場合、水溶液 S における有機化合物 C の含有率が低下することによって、微生物による発酵が停止することを抑制でき、これにより、発酵物の製造を連続して行うことができる。

[0145] 透過流体排出経路 72 は、運転時に、膜分離装置 20 から透過流体 S1 を排出するための経路であり、膜分離装置 20 の出口 24 a に接続されている

。透過流体排出経路 7 2 には、例えば、減圧装置 5 2 が配置されている。減圧装置 5 2 は、膜分離装置 2 0 の透過空間内を減圧することができる。減圧装置 5 2 は、真空ポンプなどの真空装置であることが好ましい。真空ポンプは、典型的には気体輸送式の真空ポンプであり、往復運動式の真空ポンプや回転式の真空ポンプなどが挙げられる。往復運動式の真空ポンプとしては、ダイヤフラム型や揺動ピストン型の真空ポンプが挙げられる。回転式の真空ポンプとしては、液封ポンプ；油回転ポンプ（ロータリポンプ）；メカニカルブースターポンプ；ルーツ型、クロー型、スクリー型、ターボ型、スクロール型などの各種ドライポンプなどが挙げられる。減圧装置 5 2 としてのポンプは、回転数などを変化させるための可変速機構を備えていてもよい。可変速機構の例は、ポンプのモータを駆動するインバータである。可変速機構でポンプの回転数などを制御することによって、膜分離装置 2 0 の透過空間の圧力を適切に調整することができる。

[0146] 透過流体排出経路 7 2 には、透過流体 S 1 を冷却するための熱交換器がさらに配置されていてもよい。熱交換器によれば、気体の透過流体 S 1 を凝縮させることができる。熱交換器は、例えば、不凍液などの冷却媒体と気体の透過流体 S 1 との間で熱交換を生じさせる気-液熱交換器である。熱交換器は、膜分離装置 2 0 と減圧装置 5 2 との間（減圧装置 5 2 よりも上流側）に位置していてもよく、減圧装置 5 2 と、後述する回収部 4 0 との間（減圧装置 5 2 よりも下流側）に位置していてもよい。

[0147] 膜分離システム 1 0 0 は、回収部 4 0 をさらに備える。回収部 4 0 は、膜分離装置 2 0 から送られた透過流体 S 1 を回収し、例えば、透過流体 S 1 を貯蔵することができる。回収部 4 0 は、例えば、透過流体 S 1 を貯蔵するタンクである。回収部 4 0 の入口 4 1 には、透過流体排出経路 7 2 が接続されている。

[0148] 膜分離システム 1 0 0 は、膜分離システム 1 0 0 の各部材を制御する制御器 6 0 をさらに備えていてもよい。制御器 6 0 は、例えば、A/D変換回路、入出力回路、演算回路、記憶装置などを含むDSP（Digital Signal Proc

essor)である。制御器60には、膜分離システム100を適切に運転するためのプログラムが格納されている。

[0149] 膜分離システム100の経路のそれぞれは、特に言及がない限り、例えば、金属製又は樹脂製の配管で構成されている。

実施例

[0150] 以下に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0151] (例1)

まず、シリコーン樹脂組成物(信越化学工業製、KS-847T、トルエン溶液、固形分30wt%)100gに、希釈溶媒としてトルエン(富士フィルム和光純薬製、特級)54gと、硬化触媒として白金系触媒(信越化学工業製、CAT-PL-50T)1gを添加し、塗布液(付加型シリコーン樹脂組成物)を作製した。この塗布液を多孔性支持体の上に塗布することによって塗布膜(厚さ500 μ m)を得た。多孔性支持体としては、日東電工社製のRS-50(PVDF微多孔層とPET不織布との積層体)を用いた。塗布膜は、RS-50のPVDF微多孔層の上に形成した。

[0152] 次に、塗布膜を90℃で20分間加熱し、硬化させることによって、厚さ50 μ mの分離機能層を作製した。これにより、例1の浸透気化膜を得た。

[0153] (例2～4)

以下の表1に示すシリコーン樹脂組成物を用いたことを除き、例1と同じ方法によって、例2～4の浸透気化膜を得た。

[0154] (例5)

シリコーン樹脂組成物(信越化学工業製、KE-1935A)50gに、シリコーン樹脂組成物(信越化学工業製、KE-1935B)50gを添加し、塗布液(付加型シリコーン樹脂組成物)を作製したこと、塗付膜の厚さを70 μ mに変更したこと、及び、塗布膜の硬化温度を150℃に変更したことを除き、例1と同じ方法によって、例5の浸透気化膜を得た。

[0155] (例6)

シリコーン樹脂組成物（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、YSR3022）100gに、希釈溶媒としてトルエン（富士フィルム和光純薬製特級）62gと、硬化触媒としてスズ系触媒（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、YC6831）3gを添加し、塗布液（縮合型シリコーン樹脂組成物）を作製したことを除き、例1と同じ方法によって、例6の浸透気化膜を得た。

[0156]（例7）

まず、シリコーン樹脂組成物（東レダウコーニング社製、SILPOT184）15gに、希釈溶媒としてトルエン（富士フィルム和光純薬製、特級）46.5gと、硬化剤（東レダウコーニング社製、SILPOT184）1.5gを添加し、塗布液（付加型シリコーン樹脂組成物）を作製した。この塗布液を多孔性支持体（日東電工社製、RS-50）の上に塗布したが、塗布液が多孔性支持体にしみ込んだため、浸透気化膜を作製することができなかった。

[0157]（例8）

まず、シリコーン樹脂組成物（東レダウコーニング社製、SILPOT184）7.27gに、希釈溶媒としてトルエン（富士フィルム和光純薬製、特級）46g、硬化剤（東レダウコーニング社製、SILPOT184）0.73g、及び、ゼオライトフィラー（東ソー社製、HSZ-890）8gを添加し、塗布液（付加型シリコーン樹脂組成物）を作製した。この塗布液を多孔性支持体（日東電工社製、RS-50）の上に塗布したが、塗布液が多孔性支持体にしみ込んだため、浸透気化膜を作製することができなかった。

[0158]（例9）

まず、シリコーンゴムマクロマー（Gelbest社製、DMS-S12）2.4gに、ゼオライトフィラー（東ソー社製、HSZ-890）8g、及び、トルエン（富士フィルム和光純薬製、特級）10gを加え、攪拌を行った。この溶液に、トルエン（富士フィルム和光純薬製、特級）36g、シリ

コーン樹脂組成物（東レダウコーニング社製、SILPOT184）5.09 g、及び、硬化剤（東レダウコーニング社製、SILPOT184）0.51 gを添加し、塗布液（付加型シリコーン樹脂組成物）を作製した。この塗布液を多孔性支持体（日東電工社製、RS-50）の上に塗布したが、塗布液が多孔性支持体にしみ込んだため、浸透気化膜を作製することができなかった。

[0159] （例 10）

シリコーン樹脂組成物（信越化学工業製、KS-847T、トルエン溶液、固形分30wt%）50 gに、シリカフィラー（日本アエロジル社製、AEROSIL RX50）15 g、希釈溶媒としてトルエン（富士フィルム和光純薬製、特級）87 g、及び、硬化触媒として白金系触媒（信越化学工業製、CAT-PL-50T）0.5 gを添加し、塗布液（付加型シリコーン樹脂組成物）を作製したことを除き、例1と同じ方法によって、例10の浸透気化膜を得た。

[0160] （例 11）

分離機能層におけるスズの含有率が500wtppmになるように、スズ系触媒（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、YC6831）を塗布液に添加したことを除き、例1と同じ方法によって、例11の浸透気化膜を得た。

[0161] （例 12～13）

分離機能層におけるスズの含有率が表1に示す値になるように、スズ系触媒の添加量を調整したことを除き、例11と同じ方法によって、例12～13の浸透気化膜を得た。

[0162] [スズの含有率]

分離機能層を作製するための材料におけるスズの含有率から、分離機能層に含まれるスズの重量を算出し、得られた算出値から分離機能層におけるスズの含有率を算出した。なお、上記のスズの重量は、分離機能層を作製するための材料から、硬化時などに揮発する水や有機溶剤などを除いたものであ

る。

[0163] [ヤング率]

まず、例 1～6 及び 10～13 の浸透気化膜が備える分離機能層と組成及び厚さが同じ層をはく離ライナーの上に作製した。はく離ライナーとしては、剥離処理されたポリエチレテレフタレート（PET）フィルム（三菱ケミカル社製、MRE38）を用いた。上記の層は、はく離ライナーの剥離面上に作製した。次に、はく離ライナーを取り除くことによって、分離機能層の自立膜を作製した。この自立膜について、上述の方法で、ヤング率 A1 及び A2 を測定した。さらに、ヤング率 A1 及び A2 に基づいて、上記の式（1）により比率 R を算出した。なお、ヤング率 A1 及び A2 の測定において、引張試験機としては、島津製作所製のオートグラフ AGS-50NX を用いた。

[0164] [PV 特性]

例 1、6 及び 10～13 について、上述の方法によって、試験 2 を実施する前の浸透気化膜の水に対する BuOH の分離係数 $\alpha_{1\text{BuOH}}$ 、当該試験 2 を実施した後の浸透気化膜の水に対する BuOH の分離係数 $\alpha_{2\text{BuOH}}$ 、及び比率 R1 を特定した。さらに、例 2、4 及び 6 について、上述の方法によって、試験 2 を実施する前の浸透気化膜の水に対する IPA の分離係数 $\alpha_{1\text{IPA}}$ 、当該試験 2 を実施した後の浸透気化膜の水に対する IPA の分離係数 $\alpha_{2\text{IPA}}$ 、及び比率 R2 を特定した。

[0165] [タック評価]

例 1～6 及び 10～13 において、上記の試験 2 を実施した後の浸透気化膜について、タック評価を行った。タック評価は、浸透気化膜の分離機能層の表面に 1 本の指を置き、1 秒静止してから指を持ち上げることによって行った。指を持ち上げたときに、分離機能層に指の跡が残った場合、タックありと判断した。分離機能層に指の跡が残らなかった場合、タックなしと判断した。

[0166] [クラック評価]

例1～6及び10～13において、上記の試験2を実施した後の浸透気化膜について、分離機能層の表面を目視で確認し、クラックの有無を確認した。

[0167] [表1]

	シリコン樹脂組成物	硬化反応	硬化触媒	シリコン樹脂組成物中の ポリシロキサン		フィラー	スズ含有率 [wtppm]	ヤグ率 A1 [MPa]	ヤグ率 A2 [MPa]	比率R [%] (*1)
				重量平均 分子量	置換基					
例1	KS847T	付加型	白金系	470,000	メチル	なし	0	0.73	0.93	27
例2	KS847	付加型	白金系	340,000	メチル	なし	0	0.77	0.84	9
例3	KS3601	付加型	白金系	399,000	メチル	なし	0	11.47	11.87	3
例4	KS3650	付加型	白金系	353,000	メチル	なし	0	6.82	6.85	0
例5	KE1935	付加型	なし	97,500	メチル	なし	0	0.86	0.82	-5
例6	YSR3022	縮合型	スズ系	452,000	メチル	なし	9130	3.95	0.46	-88
例7	SILPOT184	付加型	なし	38,900	メチル	なし	-	-	-	-
例8	SILPOT184	付加型	なし	38,900	メチル	HSZ-890	-	-	-	-
例9	SILPOT184	付加型	なし	38,900	メチル	HSZ-890	-	-	-	-
例10	KS847T	付加型	白金系	470,000	メチル	RX50	0	4.94	5.21	5
例11	KS847T	付加型	白金系	470,000	メチル	なし	500	0.62	0.53	-15
例12	KS847T	付加型	白金系	470,000	メチル	なし	1000	0.35	0.27	-23
例13	KS847T	付加型	白金系	470,000	メチル	なし	1500	0.29	0.17	-41

(*1) 比率R(%)=100×(A2-A1)/A1

[0168] [表2]

	PV 特性						タック 評価	クラック 評価
	分離係数 $\alpha_{1\text{aHF}}$	分離係数 $\alpha_{2\text{aHF}}$	比率 R1 [%] (*1)	分離係数 $\alpha_{1\text{PA}}$	分離係数 $\alpha_{2\text{PA}}$	比率 R2 [%] (*2)		
例 1	20.2	20.1	-0.5	-	-	-	なし	なし
例 2	-	-	-	10.4	12.0	15	なし	なし
例 3	-	-	-	-	-	-	なし	なし
例 4	-	-	-	9.3	11.2	23	なし	なし
例 5	-	-	-	-	-	-	なし	なし
例 6	22.2	1	-95	15.8	1	-94	あり	あり
例 10	32.2	30.2	-6	-	-	-	なし	なし
例 11	24.2	24.5	1	-	-	-	なし	なし
例 12	22.6	20.3	-10	-	-	-	なし	なし
例 13	20.9	11.4	-45	-	-	-	あり	あり

(*1) 比率 R1 (%)=100×(α_{2aHF}-α_{1aHF})/α_{1aHF}

(*2) 比率 R2 (%)=100×(α_{2PA}-α_{1PA})/α_{1PA}

[0169] 表 1 中の略称は以下のとおりである。

KS847T : シリコン樹脂組成物 (信越化学工業製、KS-847T)

KS847 : シリコン樹脂組成物 (信越化学工業製、KS-847)

KS3601 : シリコン樹脂組成物 (信越化学工業製、KS-3601)

KS3650 : シリコン樹脂組成物 (信越化学工業製、KS-3650)

KE1935：シリコン樹脂組成物（信越化学工業製、KE-1935）

YSR3022：シリコン樹脂組成物（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、YSR3022）

SILPOT184：シリコン樹脂組成物（東レダウコーニング社製、SILPOT184）

CAT-PL-50T：白金系触媒（信越化学工業製、CAT-PL-50T）

YC6831：スズ系触媒（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、YC6831）

HSZ-890：ゼオライトフィラー（東ソー社製、HSZ-890）

RX50：シリカフィラー（日本アエロジル社製、AEROSIL RX50、表面修飾基：トリメチルシリル（TMS）基）

[0170] 比率Rがー30%以上である分離機能層を備えた浸透気化膜（例1～5及び10～12）は、80℃の混合液体Lに3週間浸漬させた場合であっても、タック評価やクラック評価の結果が良好であり、分離機能層の劣化が確認できなかった。特に、例1、2、4及び10～12では、PV特性がほとんど低下しなかった。一方、比率Rがー30%を下回る分離機能層を備えた浸透気化膜（例6及び13）は、80℃の混合液体Lに3週間浸漬させることによって、タックやクラックが生じ、分離機能層の劣化が確認された。さらに、例6及び13では、PV特性が大きく低下した。以上の結果から、例1～5及び10～12の浸透気化膜は、揮発性の有機化合物を含む水溶液から当該有機化合物を分離する操作を長期間行った場合に、劣化が十分に抑制されており、このような用途に適していると推定される。なお、表1からは、分離機能層におけるスズの含有率が1100wtppm以下である場合に、比率Rがー30%以上となる傾向が読み取れる。

産業上の利用可能性

[0171] 本実施形態の浸透気化膜は、揮発性の有機化合物を含む水溶液から当該有

機化合物を分離することに適している。

請求の範囲

- [請求項1] シリコーン樹脂を含む分離機能層を備えた浸透気化膜であって、
下記試験を実施する前の前記分離機能層のヤング率 A_1 (MPa) に対する、当該試験を実施した後の前記分離機能層のヤング率 A_2 (MPa) から前記ヤング率 A_1 を差し引いた値の比率 R が -30% 以上である、浸透気化膜。
試験： n -ブタノール及び水からなる混合液体に前記分離機能層を3週間浸漬させる。前記混合液体から前記分離機能層を取り出し、前記分離機能層を乾燥させる。ここで、前記混合液体における n -ブタノールの含有率が $1.0\text{ wt}\%$ であり、前記混合液体の温度が 80°C である。
- [請求項2] 前記比率 R が 30% 以下である、請求項1に記載の浸透気化膜。
- [請求項3] 前記ヤング率 A_1 が 0.1 MPa 以上である、請求項1に記載の浸透気化膜。
- [請求項4] 前記分離機能層におけるスズの含有率が 1100 wt ppm 以下である、請求項1に記載の浸透気化膜。
- [請求項5] シリコーン樹脂を含む分離機能層を備えた浸透気化膜であって、
前記分離機能層におけるスズの含有率が 1100 wt ppm 以下である、浸透気化膜。
- [請求項6] 前記シリコーン樹脂は、付加型シリコーン樹脂組成物から形成されている、請求項1又は5に記載の浸透気化膜。
- [請求項7] 前記付加型シリコーン樹脂組成物は、アルケニル基を有するポリオルガノシロキサンP1と、ヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサンP2とを含む、請求項6に記載の浸透気化膜。
- [請求項8] 前記付加型シリコーン樹脂組成物は、白金を有する硬化触媒を含む、請求項6に記載の浸透気化膜。
- [請求項9] 前記分離機能層は、フィラーをさらに含む、請求項1又は5に記載の浸透気化膜。

- [請求項10] 前記フィラーは、ゼオライト及びシリカからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、請求項9に記載の浸透気化膜。
- [請求項11] 前記フィラーは、炭化水素基を含む修飾基によって修飾された表面を有する、請求項9に記載の浸透気化膜。
- [請求項12] 前記修飾基は、オルガノシリル基、及びポリオルガノシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、請求項11に記載の浸透気化膜。
- [請求項13] 揮発性の有機化合物を含む水溶液から前記有機化合物を分離するために用いられる、請求項1又は5に記載の浸透気化膜。
- [請求項14] 前記有機化合物は、微生物が生成した発酵物である、請求項13に記載の浸透気化膜。

[図1]

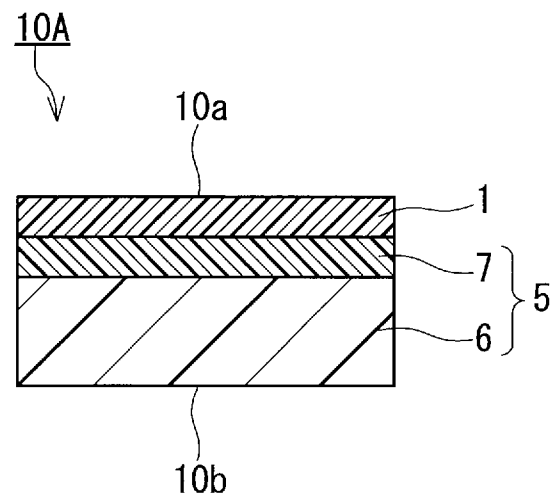


FIG.1

[図2]

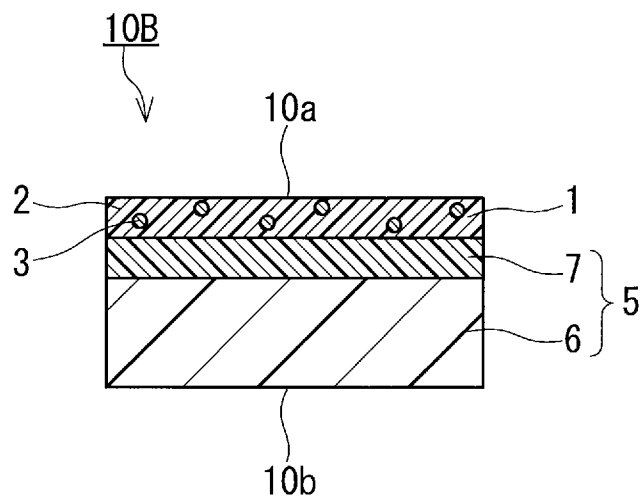


FIG.2

[図3]

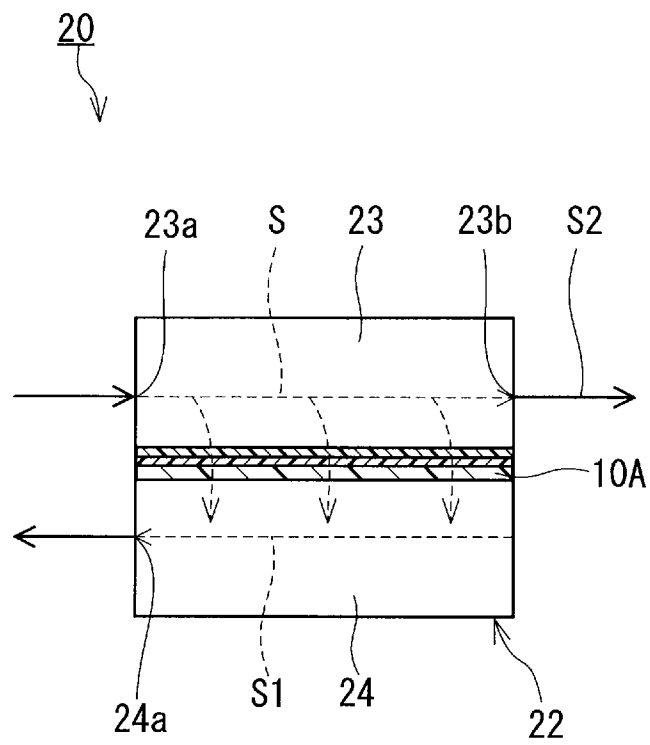


FIG.3

[図4]

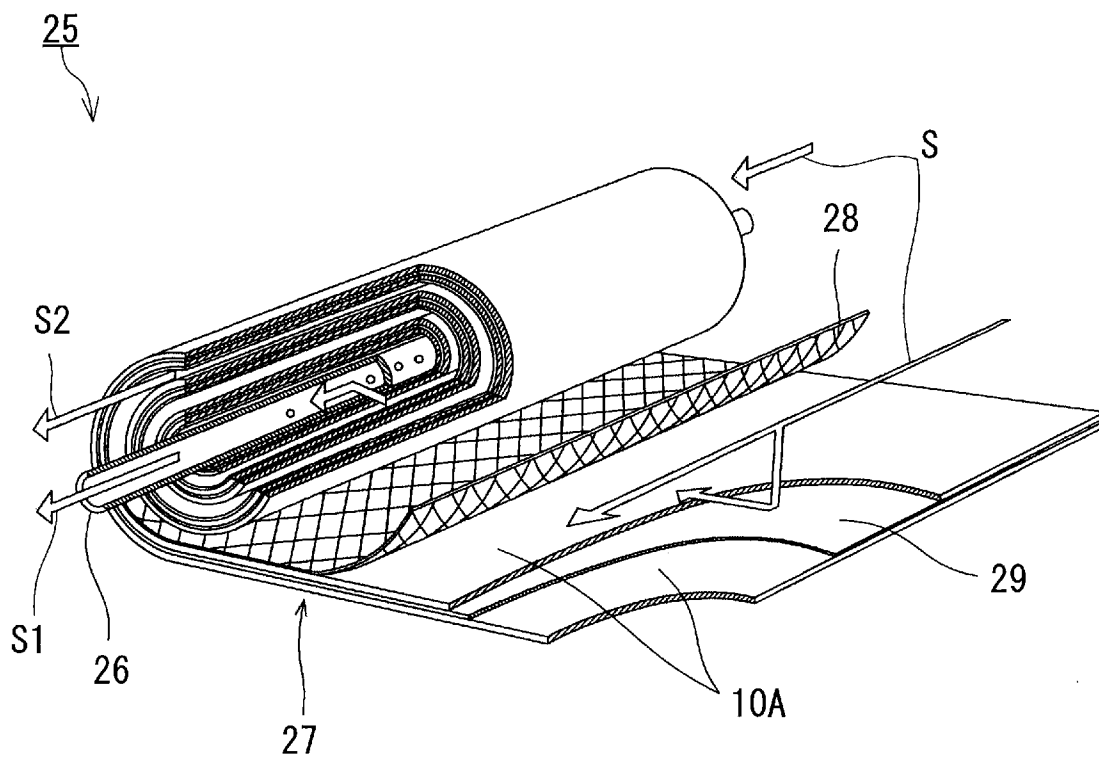


FIG.4

[図5]

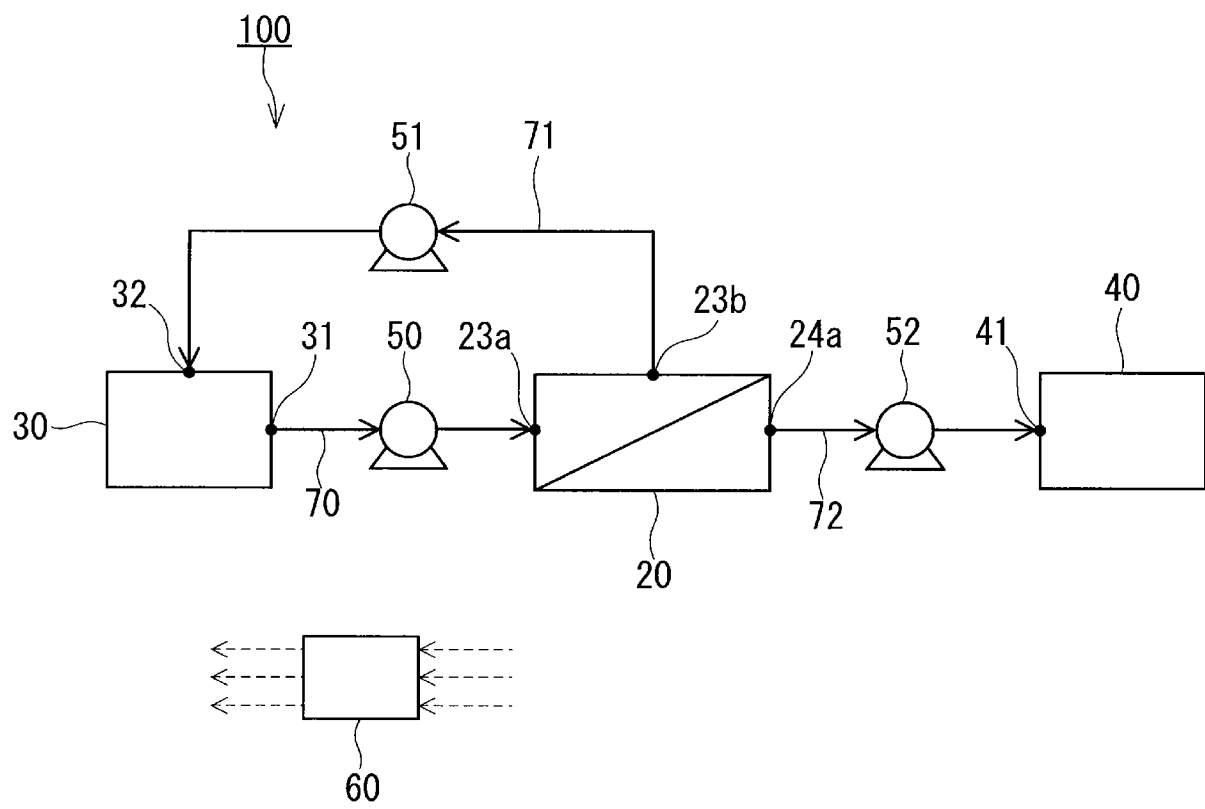


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/032764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 65/10(2006.01)i; **B01D 69/02**(2006.01)i; **B01D 69/12**(2006.01)i; **B01D 71/02**(2006.01)i; **B01D 71/70**(2006.01)i
 FI: B01D71/70; B01D69/02; B01D71/02; B01D65/10; B01D69/12

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)

B01D53/22; B01D61/00-71/82; C02F1/44

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-45829 A (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 14 February 1992 (1992-02-14) claims, p. 1, left column, line 16 to right column, line 1, p. 2, upper right column, line 15 to p. 4, upper right column, line 5, examples	1-13
Y	claims, p. 1, left column, line 16 to right column, line 1, p. 2, upper right column, line 15 to p. 4, upper right column, line 5, examples	7-12, 14
A	JP 2018-53229 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05) claims, paragraphs [0039], [0040]	1-14
A	JP 2006-291078 A (KONOSHIMA CHEMICAL CO., LTD.) 26 October 2006 (2006-10-26) paragraph [0035]	1-14
X	JP 63-116705 A (GFT GESELLSCHAFT FUER EMISSIONS TECHNOLOGIE MBH) 21 May 1988 (1988-05-21) claims, p. 3, lower left column to p. 5, lower right column, examples	1-6, 9-10, 13-14
Y	claims, p. 3, lower left column to p. 5, lower right column, examples	7-8, 11-12, 14



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

09 November 2023

Date of mailing of the international search report

21 November 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/032764

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-136905 A (KURARAY CO., LTD.) 24 August 1982 (1982-08-24) claims, p. 2, upper left column to p. 4, upper left column, examples	1-6, 13
Y	claims, p. 2, upper left column to p. 4, upper left column, examples	7-12, 14
A	JP 2011-183378 A (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) 22 September 2011 (2011-09-22) claims	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/032764

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 4-45829 A	14 February 1992	(Family: none)	
JP 2018-53229 A	05 April 2018	(Family: none)	
JP 2006-291078 A	26 October 2006	(Family: none)	
JP 63-116705 A	21 May 1988	US 4925562 A claims, column 2, line 60 to column 5, line 65, examples EP 254758 A1	
JP 57-136905 A	24 August 1982	(Family: none)	
JP 2011-183378 A	22 September 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 65/10(2006.01)i; B01D 69/02(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; B01D 71/70(2006.01)i FI: B01D71/70; B01D69/02; B01D71/02; B01D65/10; B01D69/12										
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）） B01D53/22; B01D61/00-71/82; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で利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）										
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								
X	JP 4-45829 A（信越ポリマー株式会社）14.02.1992（1992 - 02 - 14） 特許請求の範囲、第1頁左欄第16行－右欄第1行、第2頁右上欄第15行－第4頁右上欄第5行、実施例	1-13								
Y	特許請求の範囲、第1頁左欄第16行－右欄第1行、第2頁右上欄第15行－第4頁右上欄第5行、実施例	7-12, 14								
A	JP 2018-53229 A（住友化学株式会社）05.04.2018（2018 - 04 - 05） 特許請求の範囲、段落0039、0040	1-14								
A	JP 2006-291078 A（神島化学工業株式会社）26.10.2006（2006 - 10 - 26） 段落0035	1-14								
X	JP 63-116705 A（ゲーエフテー ゲゼルシャフト フュア トレンテヒニク ミット ベシユレンクテル ハフツング）21.05.1988（1988 - 05 - 21） 特許請求の範囲、第3頁左下欄－第5頁右下欄、実施例	1-6, 9-10, 13-14								
Y	特許請求の範囲、第3頁左下欄－第5頁右下欄、実施例	7-8, 11-12, 14								
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 09.11.2023		国際調査報告の発送日 21.11.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 相田 元 4D 3647 電話番号 03-3581-1101 内線 3468								

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
X	JP 57-136905 A (株式会社クラレ) 24.08.1982 (1982 - 08 - 24) 特許請求の範囲、第2頁左上欄－第4頁左上欄、実施例	1-6, 13
Y	特許請求の範囲、第2頁左上欄－第4頁左上欄、実施例	7-12, 14
A	JP 2011-183378 A (財団法人地球環境産業技術研究機構) 22.09.2011 (2011 - 09 - 22) 特許請求の範囲	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/032764

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	4-45829	A	14.02.1992	(ファミリーなし)	
JP	2018-53229	A	05.04.2018	(ファミリーなし)	
JP	2006-291078	A	26.10.2006	(ファミリーなし)	
JP	63-116705	A	21.05.1988	US 4925562 A Claims, Column 2 line 60 - Column 5 line 65, Examples EP 254758 A1	
JP	57-136905	A	24.08.1982	(ファミリーなし)	
JP	2011-183378	A	22.09.2011	(ファミリーなし)	