

(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8月15日(15.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/166604 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 71/06 (2006.01) B01D 71/38 (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) B01D 71/44 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) C08L 39/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/000643

(22) 国際出願日: 2024年1月12日(12.01.2024)

(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 2023-018949 2023年2月10日(10.02.2023) 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). 国立大学法人神戸大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 安井 知己 (YASUI Tomoki); 〒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). 伊藤 悠里 (ITO Yuri); 〒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). 西

山 真哉 (NISHIYAMA Shinya); 〒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). 神尾 英治 (KAMIO Eiji); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP). 小林 寛 (KOBAYASHI Kan); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP). 松山 秀人 (MATSUYAMA Hideto); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目 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: SEPARATION FUNCTION LAYER AND SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 分離機能層及び分離膜

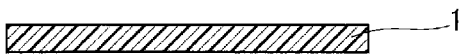


FIG.1

(57) Abstract: The present invention provides a new separation function layer that is suited for separating an acidic gas from a gas mixture that includes the acidic gas. A separation function layer 1 according to the present invention comprises: an ionic liquid L; a hydrophilic polymer A that forms a crystal structure in the ionic liquid L; and a polymer B that is different from the polymer A. A separation membrane 10 according to the present invention comprises: the separation function layer 1; and a porous support 3 that supports the separation function layer 1.

(57) 要約: 本発明は、酸性ガスを含む混合気体から酸性ガスを分離することに適した新たな分離機能層を提供する。本発明の分離機能層 1 は、イオン液体 L と、イオン液体 L 中で結晶構造を形成する親水性のポリマー A と、ポリマー A とは異なるポリマー B と、を含む。本発明の分離膜 10 は、分離機能層 1 と、分離機能層 1 を支持している多孔性支持体 3 と、を備える。

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))

明 細 書

発明の名称： 分離機能層及び分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、分離機能層及び分離膜に関する。

背景技術

[0002] 二酸化炭素などの酸性ガスを含む混合気体から酸性ガスを分離する方法として、膜分離法が開発されている。膜分離法は、混合気体に含まれる酸性ガスを吸収剤に吸収させて分離する吸収法と比べて、運転コストを抑えながら酸性ガスを効率的に分離することができる。

[0003] 膜分離法に用いられる分離膜としては、分離機能層を多孔性支持体の上に形成した複合膜が挙げられる。例えば、特許文献１は、イオン液体を含む構造体を分離機能層として備えた複合膜を開示している。特許文献１において、分離機能層は、イオン液体とともに、ポリマー網目構造と、無機粒子から形成された無機粒子網目構造とを含んでいる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０２０－３７６８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 酸性ガスを含む混合気体から酸性ガスを分離することに適した新たな分離機能層が求められている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、
イオン液体と、
前記イオン液体中で結晶構造を形成する親水性のポリマーＡと、
前記ポリマーＡとは異なるポリマーＢと、
を含む、分離機能層を提供する。

[0007] さらに本発明は、
上記の分離機能層と、
前記分離機能層を支持している多孔性支持体と、
を備えた、分離膜を提供する。

[0008] さらに本発明は、
分離機能層と、
前記分離機能層を支持している多孔性支持体と、
を備え、
前記分離機能層は、イオン液体と、前記イオン液体中で結晶構造を形成する親水性のポリマーAとを含む、分離膜を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、酸性ガスを含む混合気体から酸性ガスを分離することに適した新たな分離機能層を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態にかかる分離機能層を模式的に示す断面図である。
[図2]本発明の一実施形態にかかる分離膜を模式的に示す断面図である。
[図3]本発明の分離膜を備えた膜分離装置の概略断面図である。
[図4]本発明の分離膜を備えた膜分離装置の変形例を模式的に示す斜視図である。
[図5]例C 1～C 1 2の分離機能層について、イオン液体の含有率と、イオン液体の漏洩率との関係を示すグラフである。
[図6]例C 1～C 1 2の分離機能層について、イオン液体の含有率と、分離機能層の破断エネルギーとの関係を示すグラフである。
[図7]例C 1～C 1 2の分離機能層について、イオン液体の含有率と、分離機能層の破断応力との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の第1態様にかかる分離機能層は、
イオン液体と、

前記イオン液体中で結晶構造を形成する親水性のポリマー A と、
前記ポリマー A とは異なるポリマー B と、
を含む。

[0012] 本発明の第 2 態様において、例えば、第 1 態様にかかる分離機能層では、前記イオン液体が親水性又は両親媒性を有する。

[0013] 本発明の第 3 態様において、例えば、第 1 又は第 2 態様にかかる分離機能層では、前記イオン液体は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアンアミド、及び 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリシアノメタニドからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む。

[0014] 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 つにかかる分離機能層では、前記ポリマー A がヒドロキシル基を有する。

[0015] 本発明の第 5 態様において、例えば、第 4 態様にかかる分離機能層では、前記ポリマー A は、前記ヒドロキシル基に由来する水素結合を介して、前記ポリマー B と結合している。

[0016] 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 つにかかる分離機能層では、前記ポリマー A がポリビニルアルコールを含む。

[0017] 本発明の第 7 態様において、例えば、第 1～第 6 態様のいずれか 1 つにかかる分離機能層では、前記ポリマー B は、アミド基及びイミド基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを有する。

[0018] 本発明の第 8 態様において、例えば、第 1～第 7 態様のいずれか 1 つにかかる分離機能層では、前記ポリマー B が直鎖状である。

[0019] 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 つにかかる分離機能層では、前記ポリマー B がポリビニルピロリドンを含む。

[0020] 本発明の第 10 態様において、例えば、第 1～第 9 態様のいずれか 1 つにかかる分離機能層は、前記イオン液体の含有率が 60 wt % 以上である。

[0021] 本発明の第 11 態様において、例えば、第 1～第 10 態様のいずれか 1 つにかかる分離機能層は、厚さが 100 μm 以下である。

[0022] 本発明の第 12 態様において、例えば、第 1～第 11 態様のいずれか 1 つ

にかかる分離機能層は、破断強度が100kPa以上である。

[0023] 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つにかかる分離機能層では、前記分離機能層の一方の面に隣接する空間に、二酸化炭素及び水素からなる混合気体を供給するとともに、前記分離機能層の他方の面に隣接する空間を減圧した場合に、前記分離機能層を透過する二酸化炭素の透過係数が100Barre以上である。

ここで、前記混合気体における前記二酸化炭素の濃度は、標準状態で50vol%であり、前記一方の面に隣接する空間に供給される前記混合気体は、温度が30℃であり、圧力が0.1MPaであり、前記他方の面に隣接する空間は、当該空間内の圧力が測定環境における大気圧に対して0.1MPa小さくなるように減圧されている。

[0024] 本発明の第14態様において、例えば、第1～第13態様のいずれか1つにかかる分離機能層は、酸性ガスを含む混合気体から前記酸性ガスを分離するために用いられる。

[0025] 本発明の第15態様にかかる分離膜は、
第1～第14態様のいずれか1つにかかる分離機能層と、
前記分離機能層を支持している多孔性支持体と、
を備える。

[0026] 本発明の第16態様にかかる分離膜は、
分離機能層と、
前記分離機能層を支持している多孔性支持体と、
を備え、
前記分離機能層は、イオン液体と、前記イオン液体中で結晶構造を形成する親水性のポリマーAとを含む。

[0027] 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。

[0028] <分離機能層の実施形態>

図1は、本実施形態の分離機能層1を模式的に示す断面図である。分離機

能層 1 は、イオン液体 L と、イオン液体 L 中で結晶構造を形成する親水性のポリマー A と、ポリマー A とは異なるポリマー B と、を含んでいる。分離機能層 1 において、イオン液体 L は、例えば、ポリマー A 及びポリマー B の間の空間に存在し、当該空間を満たしている。分離機能層 1 は、典型的には、イオン液体 L を含むイオンゲル膜である。本明細書において、イオン液体は、25℃で液体の塩（イオン性化合物）を意味する。

[0029] 図 1 の分離機能層 1 は、自立膜（単層膜）として機能することができる。分離機能層 1 は、混合気体に含まれる酸性ガスを優先的に透過させることができる。

[0030] （イオン液体）

分離機能層 1 に含まれるイオン液体 L は、例えば、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン及びホスホニウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含み、好ましくはイミダゾリウムイオンを含む。これらのイオンは、例えば、炭素数 1 以上の置換基を含む。

[0031] 炭素数 1 以上の置換基としては、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素数 3 以上 14 以下のシクロアルキル基、炭素数 6 以上 20 以下のアリール基等が挙げられ、これらは更にヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、一価のエーテル基等で置換されていてもよい（例えば、炭素数 1 以上 20 以下のヒドロキシアルキル基等）。エーテル基としては、例えば、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコール基が挙げられる。

[0032] 炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコサデシル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、*i*-ペンチル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル

基、1, 1-ジメチルプロピル基、t-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基等が挙げられ、これらは更にヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、一価のエーテル基等で置換されていてもよい。

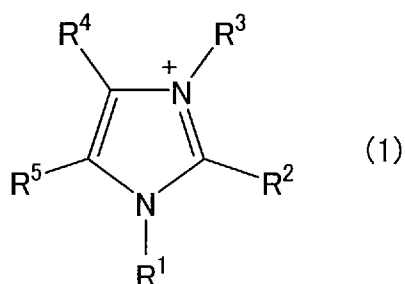
[0033] 上述のアルキル基は、シクロアルキル基によって置換されていてもよい。シクロアルキル基によって置換されたアルキル基の炭素数は、例えば、1以上20以下である。シクロアルキル基によって置換されたアルキル基としては、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルプロピル基等が挙げられ、これらは更にヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、一価のエーテル基等で置換されていてもよい。

[0034] 炭素数3以上14以下のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、アダマンチル基等が挙げられ、これらは更にヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、一価のエーテル基等で置換されていてもよい。

[0035] 炭素数6以上20以下のアリール基としては、フェニル基、トルイル基、キシリル基、メシチル基、アニシル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられ、これらは更にヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、一価のエーテル基等で置換されていてもよい。

[0036] 本実施形態において、イオン液体Lは、下記式(1)で表されるイミダゾリウムイオンを含むことが好ましい。

[化1]



[0037] 式(1)において、R¹~R⁵は、それぞれ独立して、水素原子、又は上述した炭素数1以上の置換基である。R¹は、好ましくは炭素数1以上の置換基で

あり、より好ましくは炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 2 以上 10 以下のアルキル基であり、特に好ましくはエチル基又は n -ブチル基である。R³は、好ましくは炭素数 1 以上の置換基であり、より好ましくは炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。R²、R⁴及びR⁵のそれぞれは、水素原子であることが好ましい。

[0038] イオン液体Lにおいて、上述したイオンは、対アニオンと塩を形成してもよい。対アニオンとしては、アルキルスルフェート、トシレート、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、トルエンスルホネート、アセテート、ビス（フルオロスルホニル）イミド、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、チオシアネート、ジシアンアミド、トリシアノメタニド、テトラシアノボレート、ヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ハライド等が挙げられ、好ましくは、ジシアンアミド、テトラフルオロボレート、トリシアノメタニド等である。

[0039] イオン液体Lの具体例としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアンアミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロフェレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨーダイド、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムビス（トリフル

オロメタンスルホニル) イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロ(トリフルオロメチル)ボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリブロミド、1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリウムクロライド、1, 3-ジイソプロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジ-tert-ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリウムクロライド、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨーダイド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムヨーダイド、1-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウムブロミド、1-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-メチル-3-[6-(メチルスルフィニル)ヘキシル]イミダゾリウムp-トルエンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリシアノメタニド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラシアノボレート、1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド等が挙げられる。

[0040] 分離機能層1に含まれるイオン液体Lは、親水性又は両親媒性を有することが好ましい。親水性又は両親媒性を有するイオン液体Lと、親水性を有するポリマーAとを組み合わせることによって、分離機能層1の機械的強度が向上する傾向がある。

[0041] 本明細書において、「イオン液体が親水性を有する」とは、下記試験1において、イオン液体が水に溶解し、かつ、下記試験2において、イオン液体がイソプロピルアルコール(IPA)に溶解せず、相分離が確認されること

を意味する。「イオン液体が両親媒性を有する」とは、下記試験 1 において、イオン液体が水に溶解し、かつ、下記試験 2 において、イオン液体が IPA に溶解することを意味する。

試験 1：室温（25℃）の条件下でイオン液体 0.5 g をマイクロチューブなどの容器に加え、さらに、当該容器に水（イオン交換水）0.5 g を加える。次に、容器を密閉してから、当該容器を 10 回程度手で振る。容器を 1 分間静置し、容器内において、イオン液体が水に溶解しているかどうかを目視で確認する。

試験 2：室温の条件下でイオン液体 0.5 g をマイクロチューブなどの容器に加え、さらに、当該容器に IPA 0.5 g を加える。次に、容器を密閉してから、当該容器を 10 回程度手で振る。容器を 1 分間静置し、容器内において、イオン液体が IPA に溶解しているかどうかを目視で確認する。

[0042] なお、本明細書では、試験 1 において、イオン液体が水に溶解せず、相分離が確認される場合には、イオン液体が疎水性を有すると判断する。

[0043] 親水性又は両親媒性を有するイオン液体 L としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアンアミド（[EMIM][DCA]）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリシアノメタニド（[EMIM][TCM]）などが挙げられる。イオン液体 L は、[EMIM][DCA]、及び [EMIM][TCM] からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含むことが好ましく、[EMIM][DCA] を含むことがより好ましい。[EMIM][DCA] は、分離機能層 1 による酸性ガスの透過性能を向上させることに適している。

[0044] 分離機能層 1 におけるイオン液体 L の含有率は、ガス分離性能の観点から、例えば 5 wt % 以上であり、30 wt % 以上、50 wt % 以上、60 wt % 以上、70 wt % 以上、さらには 80 wt % 以上であってもよい。イオン液体 L の含有率が高ければ高いほど、分離機能層 1 が高い分離性能を有する傾向がある。イオン液体 L の含有率の上限は、特に限定されず、例えば 95 wt % 以下であり、90 wt % 以下であってもよい。イオン液体 L の含有率

が95wt%以下であることによって、分離機能層1の自立性を容易に確保できる傾向がある。

[0045] 分離機能層1において、ポリマー（ポリマーA及びB）に対するイオン液体Lの重量比は、特に限定されず、例えば50/50～90/10である。

[0046] （ポリマーA）

上述のとおり、ポリマーAは、イオン液体L中で結晶構造を形成する。言い換えると、ポリマーAは、イオン液体L中で結晶化する。イオン液体Lにおいて、ポリマーA全体が結晶化してもよいが、ポリマーAが部分的に結晶化することが好ましい。一例として、イオン液体Lにおいて、ポリマーAの一部が結晶化しており、ポリマーAの他の部分がイオン液体Lにより膨潤していてもよい。「ポリマーAがイオン液体L中で結晶構造を形成する」とは、室温（25℃）で、ポリマーA及びイオン液体Lを含む試料に対してX線回折（XRD）測定を行った場合に、ポリマーAの結晶構造に由来するピークが確認できることを意味する。XRD測定に用いる試料は、5gのイオン液体L及び10.24gの水からなる混合液体に1.3gのポリマーAを溶解させ、得られた溶液を30℃で24時間乾燥させた後に、さらに70℃で24時間乾燥させることによって調製する。溶液の乾燥は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製のシャーレを用いて行うことができる。

[0047] ポリマーAの結晶化は、例えば、イオン液体L中で、複数のポリマーAの分子が物理的架橋していることに起因している。物理的架橋とは、複数のポリマー分子が分子間力などの相互作用によって凝集することを意味する。ポリマーAは、イオン液体L中で、物理的架橋点を有していると言える。なお、ポリマーAは、例えば、化学的架橋構造を有さない。化学的架橋とは、複数のポリマー分子が共有結合を介して互いに結合することを意味する。

[0048] さらに、本実施形態において、ポリマーAは、親水性を有する。本明細書において、「ポリマーが親水性を有する」とは、ポリマーのハンセン溶解度パラメータと、H₂Oのハンセン溶解度パラメータとの距離R_aが19MPa^{1/2}

²未満であることを意味する。

[0049] ハンセン溶解度パラメータとは、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)」に開示されている。ハンセン溶解度パラメータは、例えば、HSPiPなどの公知のソフトウェアを用いて算出することができる。

[0050] ポリマーのハンセン溶解度パラメータと、 H_2O のハンセン溶解度パラメータとの距離 R_a は、以下の式(i)から算出することができる。ただし、式(i)において、 δD_1 、 δP_1 及び δH_1 は、それぞれ、ポリマーの分散項($MP a^{1/2}$)、分極項($MP a^{1/2}$)及び水素結合項($MP a^{1/2}$)である。 δD_2 、 δP_2 及び δH_2 は、それぞれ、 H_2O の分散項($18.1 MP a^{1/2}$)、分極項($17.1 MP a^{1/2}$)及び水素結合項($16.9 MP a^{1/2}$)である。

$$R_a = \{4 \times (\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2\}^{1/2} \quad (i)$$

[0051] ポリマーAのハンセン溶解度パラメータと、 H_2O のハンセン溶解度パラメータとの距離 R_{a1} は、好ましくは $18 MP a^{1/2}$ 以下であり、 $17 MP a^{1/2}$ 以下、 $16 MP a^{1/2}$ 以下、 $15 MP a^{1/2}$ 以下、 $14 MP a^{1/2}$ 以下、 $13 MP a^{1/2}$ 以下、 $12 MP a^{1/2}$ 以下、 $11 MP a^{1/2}$ 以下、 $10 MP a^{1/2}$ 以下、さらには $9 MP a^{1/2}$ 以下であってもよい。距離 R_{a1} の下限は、特に限定されず、例えば $3 MP a^{1/2}$ 以上であり、 $5 MP a^{1/2}$ 以上であってもよい。

[0052] ポリマーAは、単独重合体であってもよく、共重合体であってもよい。共重合体としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体などが挙げられる。ポリマーAは、分岐構造を有しておらず、直鎖状であることが好ましい。ただし、ポリマーAは、分岐構造を有していてもよい。なお、本明細書において、「ポリマーが直鎖状である」とは、ポリマーに含まれる構成単位が、分岐せずに直線状に並んでいることを意味する。

- [0053] ポリマーAは、ヒドロキシル基などの極性基を有することが好ましい。一例として、ポリマーAは、極性基に起因して親水性を有している。分離機能層1において、ポリマーAは、ヒドロキシル基を有し、当該ヒドロキシル基に由来する水素結合を介して、ポリマーBと結合していることが好ましい。この場合、分離機能層1は、機械的強度が高い傾向がある。
- [0054] ポリマーAは、好ましくはポリビニルアルコール（PVA）を含む。PVAは、例えば、[EMIM][DCA]、[EMIM][TCM]などのイオン液体L中で結晶構造を形成することができる。さらに、PVAのハンセン溶解度パラメータと、H₂Oのハンセン溶解度パラメータとの距離 R_a は8.1 MPa^{1/2}程度であり、PVAは親水性を有していると言える。
- [0055] ポリマーAとしてのPVAのけん化度は、70mol%以上であることが好ましく、75mol%以上、80mol%以上、さらには85mol%以上であってもよい。PVAのけん化度は、場合によっては90mol%以上であってもよい。PVAのけん化度の上限は、特に限定されず、例えば99mol%以下であり、95mol%以下であってもよく、場合によっては85mol%以下であってもよい。ポリマーAとして、けん化度が低いPVAを用いた場合、分離機能層1では、イオン液体Lの漏洩がより抑制される傾向がある。PVAのけん化度は、日本産業規格（JIS）K6726：1994の規定に準拠して測定することができる。
- [0056] ポリマーAの重量平均分子量は、10000以上であることが好ましく、30000以上、さらには50000以上であってもよい。ポリマーAの重量平均分子量は、場合によっては130000以上であってもよい。ポリマーAの重量平均分子量が高ければ高いほど、分離機能層1の機械的強度が向上する傾向がある。ポリマーAの重量平均分子量の上限は、特に限定されず、例えば300000以下であり、200000以下であってもよい。ポリマーAの重量平均分子量は、例えば、示差屈折率検出器（RID）を備えたゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）によって、ポリマーAの分子量分布を測定し、得られたクロマトグラム（チャート）から、標準ポリス

チレンによる検量線を用いて算出することができる。

[0057] 分離機能層 1 におけるポリマー A の含有率は、特に限定されず、例えば 1 w t % 以上であり、5 w t % 以上、10 w t % 以上、15 w t % 以上、さらには 20 w t % 以上であってもよい。ポリマー A の含有率が高ければ高いほど、分離機能層 1 の強度が向上する傾向がある。ポリマー A の含有率の上限は、特に限定されず、例えば 30 w t % 以下であり、場合によっては 20 w t % 以下であってもよい。

[0058] (ポリマー B)

上述のとおり、ポリマー B は、ポリマー A とは異なる。詳細には、ポリマー A 及びポリマー B は、互いに異なる組成を有する。ポリマー B は、例えば、イオン液体 L 中で結晶構造を形成しない。言い換えると、ポリマー B は、ポリマー A と比べて、イオン液体 L に対する溶解性が高い。

[0059] ポリマー B は、親水性を有していることが好ましい。ただし、ポリマー B は、親水性を有していなくてもよい。ポリマー B のハンセン溶解度パラメータと、H₂O のハンセン溶解度パラメータとの距離 R_a^2 は、例えば 30 MP a^{1/2} 以下であり、好ましくは 19 MP a^{1/2} 未満である。距離 R_a^2 の下限は、特に限定されず、例えば 3 MP a^{1/2} 以上であり、5 MP a^{1/2} 以上であってもよい。

[0060] ポリマー A がヒドロキシル基を有する場合、ポリマー B は、ヒドロキシル基と水素結合を形成できる官能基を有することが好ましい。このような官能基としては、アミド基、イミド基などが挙げられる。ポリマー B は、アミド基及びイミド基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを有することが好ましく、アミド基を有することがより好ましい。一例として、ポリマー B は、アミド基を含む環構造（ラクタム構造）を有していてもよい。

[0061] 本発明の好ましい一形態では、ポリマー B は、化学的架橋構造を有さない。このポリマー B は、単独重合体であってもよく、共重合体であってもよい。共重合体としては、ポリマー A について上述したものが挙げられる。このポリマー B は、分岐構造を有しておらず、直鎖状であることが好ましい。化

学的架橋構造を有さないポリマーBとしては、例えばポリビニルピロリドン（PVP）などが挙げられる。

[0062] 本発明の別の好ましい形態では、ポリマーBは、化学的架橋構造を有する。言い換えると、このポリマーBは、プレポリマーの架橋物である。以下では、ポリマーBがプレポリマーの架橋物である態様について詳細に説明する。

[0063] [プレポリマー]

ポリマーBを形成するためのプレポリマーは、モノマーに由来する構成単位を含むポリマー鎖を有する。このポリマー鎖は、例えば、モノマーがラジカル重合することによって形成されている。プレポリマーの架橋物では、複数のポリマー鎖が架橋鎖によって架橋されている。ポリマー鎖と架橋鎖とは、ヒドラゾン結合、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合、エーテル結合及びエステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1種の結合により結合されていることが好ましい。

[0064] プレポリマーは、単独重合体、共重合体、又はこれらの混合物であってもよい。共重合体としては、ポリマーAについて上述したものが挙げられる。一例として、プレポリマーは、(メタ)アクリル系ポリマーを含んでもよい。(メタ)アクリル系ポリマーは、(メタ)アクリル基及び／又は(メタ)アクリルアミド基を含むモノマーbに由来する構成単位Uを有するポリマーである。(メタ)アクリル系ポリマーは、例えば、モノマーbに由来する構成単位Uを主成分として有し、実質的に構成単位Uのみから構成されていてもよい。ただし、(メタ)アクリル系ポリマーは、構成単位U以外の他の構成単位をさらに含んでもよい。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」は、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。通常、プレポリマーが(メタ)アクリル系ポリマーを含む場合、その架橋物も(メタ)アクリル系ポリマーであると言える。すなわち、ポリマーBは、(メタ)アクリル系ポリマーであってもよい。

[0065] プレポリマーは、後述する架橋剤と反応可能な架橋点を有するポリマーで

あることが好ましい。架橋点は、プレポリマーの末端、主鎖及び側鎖のいずれかに位置する。架橋点は、高度に三次元的に架橋された架橋物が得られる観点から、プレポリマーの側鎖に位置することが好ましい。

[0066] プレポリマーは、架橋点として機能する官能基、特に極性基、を有することが好ましい。極性基とは、炭素及び水素以外の原子を含む原子団を意味し、典型的には、N原子及びO原子からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む原子団を意味する。プレポリマーが極性基を有することにより、高度に三次元的に架橋された架橋物を容易に得ることができる。極性基を有するプレポリマーの架橋物は、イオン液体を安定して保持できる傾向もある。

[0067] 極性基としては、例えば、アミノ基、アミド基、イミド基、モルホリノ基、カルボキシル基、エステル基、ヒドロキシル基、エーテル基などが挙げられる。アミノ基は、1級アミノ基だけでなく、アルキル基等で置換された2級アミノ基や3級アミノ基を含む。アミド基としては、(メタ)アクリルアミド基、アセトアミド基、ピロリドン基などが挙げられる。エーテル基としては、ポリエチレングリコール基、ポリプロピレングリコール基等のポリアルキルエーテル基；エポキシ基；ビニロキシ基等が挙げられる。

[0068] プレポリマーは、極性基含有モノマーに由来する構成単位を含むことが好ましい。極性基含有モノマーは、例えば、アミド基含有モノマー、イミド基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、ビニロキシ基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマー及びヒドロキシル基含有モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、アミド基含有モノマー、イミド基含有モノマー、ビニロキシ基含有モノマー及びカルボキシル基含有モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0069] アミド基含有モノマーとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N,N-ジアリルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタ

クリルアミド、N，N'－メチレンビスアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

[0070] イミド基含有モノマーとしては、例えば、N－（メタ）アクリロイルオキシスクシンイミド、N－（メタ）アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、N－（メタ）アクリロイルオキシエチレンスクシンイミド等が挙げられる。

[0071] アミノ基含有モノマーとしては、例えば、アミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0072] エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3－エチルオキセタン－3－イル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0073] ビニロキシ基含有モノマーとしては、（メタ）アクリル酸2－（2－ビニロキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2－ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸4－ビニロキシプロピル等が挙げられる。

[0074] カルボキシル基含有モノマーとしては、（メタ）アクリル酸等が挙げられる。

[0075] ヒドロキシル基含有モノマーとしては、4－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0076] 極性基含有モノマーは、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。例えば、N－メチルアクリルアミドやN，N－ジメチルアクリルアミド（DMAAm）とともに、N，N'－メチレンビスアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド（DAAm）、N－アクリロイルオキシスクシンイミド（NSA）等を共重合させてプレポリマーを形成してもよい。一例として、プレポリマーは、N，N－ジメチルアクリルアミドに由来する構成単位、及び、N－アクリロイルオキシスクシンイミドに由来する構成単位を含んでいてもよく、N，N－ジメチルアクリルアミドとN－アクリロイルオ

キシスクシンイミドとの共重合体であってもよい。

[0077] プレポリマーは、極性基含有モノマー以外の他のモノマーに由来する構成単位を含んでいてもよい。他のモノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。一例として、プレポリマーは、*n*-ブチル（メタ）アクリレートに由来する構成単位、及び、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位を含んでいてもよく、*n*-ブチル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸との共重合体であってもよい。

[0078] ポリマーBは、例えば、N，N-ジメチルアクリルアミドとN-アクリロイルオキシスクシンイミドとの共重合体に由来する構造、及び、*n*-ブチル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸との共重合体に由来する構造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、N，N-ジメチルアクリルアミドとN-アクリロイルオキシスクシンイミドとの共重合体に由来する構造を含む。

[0079] プレポリマーは、架橋剤として機能する構成単位、例えば多官能（メタ）アクリレートに由来する構成単位、を含んでいてもよい。この構成単位を有するプレポリマーは、自己架橋することができる。多官能（メタ）アクリレートは、1分子内に2つ以上の（メタ）アクリル基を有するモノマーを意味する。多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、1，2-エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

[0080] プレポリマーの重量平均分子量（M_w）は、分離機能層1の機械的強度の観点から、例えば2500以上が好ましく、5000以上がより好ましく、10000以上がさらに好ましい。プレポリマーの重量平均分子量の上限値は、特に限定されず、例えば250万であり、100万が好ましく、75万がより好ましい。プレポリマーの重量平均分子量は、ポリマーAについて上

述した方法によって特定することができる。

[0081] プレポリマーは、例えば、架橋点として機能する官能基を有するモノマーを重合開始剤の存在下で重合させることによって得られる。モノマーの重合は、分離機能層 1 の柔軟性及び延伸性を向上させる観点から、ラジカル重合であることが好ましい。ラジカル重合は、熱重合であってもよく、光重合（例えば紫外線照射による重合）であってもよい。

[0082] 重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤、過酸化物系開始剤、過酸化物と還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤、置換エタン系開始剤等を使用することができる。光重合を行う場合には、各種光重合開始剤を使用することができる。光重合では、2-オキソグルタル酸などの光増感剤を用いてもよい。

[0083] アゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライド等が挙げられる。

[0084] 過酸化物系開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；ジベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーマレエート、t-ブチルヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、過酸化水素等が挙げられる。

[0085] レドックス系開始剤としては、過酸化物とアスコルビン酸との組み合わせ（過酸化水素水とアスコルビン酸との組み合わせ等）、過酸化物と鉄(II)

）塩との組み合わせ（過酸化水素水と鉄（ⅠⅠ）塩との組み合わせ等）、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ等が挙げられる。

[0086] 置換エタン系開始剤としては、フェニル置換エタン等が挙げられる。

[0087] 光重合開始剤としては、アセトフェノン系、ケタール系、ベンゾフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾイル系、キサントン系、活性ハロゲン化合物（トリアジン系、ハロメチルオキサジアゾール系、クマリン系）、アクリジン系、ビミダゾール系、オキシムエステル系等が挙げられる。

[0088] アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-トリル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノンなどが挙げられる。

[0089] ケタール系光重合開始剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタールなどが挙げられる。

[0090] ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えば、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'-ジクロロベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0091] ベンゾイン系又はベンゾイル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、メチル-ο-ベンゾイルベンゾエートなどが挙げられる。

[0092] キサントン系光重合開始剤としては、例えば、ジエチルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントン、モノイソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントンなどが挙げられる。

- [0093] トリアジン系光重合開始剤としては、例えば、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエニル-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-ビフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メチルビフェニル)-s-トリアジン、p-ヒドロキシエトキシスチリル-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシスチリル-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、3, 4-ジメトキシスチリル-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-ベンズオキソラン-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(o-ブromo-p-N, N-(ジエトキシカルボニルアミノ)-フェニル)-2, 6-ジ(クロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N, N-ジエトキシカルボニルアミノ)-フェニル)-2, 6-ジ(クロロメチル)-s-トリアジンなどが挙げられる。
- [0094] ハロメチルオキサジアゾール系光重合開始剤としては、例えば、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(シアノスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(ナフト-1-イル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-スチリル)スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾールなどが挙げられる。
- [0095] クマリン系光重合開始剤としては、例えば、3-メチル-5-アミノ-(s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-クロロ-5-ジエチルアミノ-(s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-ブチル-5-ジメチルアミノ-(s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリンなどが挙げられる。
- [0096] アクリジン系光重合開始剤としては、例えば、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンなどが挙げられる。

- [0097] ビイミダゾール系光重合開始剤としては、例えば、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体などのロフィンダイマー；2-メルカプトベンズイミダゾール；2,2'-ジベンゾチアゾリルジスルフィドなどが挙げられる。
- [0098] オキシムエステル系光重合開始剤としては、例えば、1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(*O*-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9*H*-カルバゾール-3-イル]-1-(*O*-アセチルオキシム)などが挙げられる。
- [0099] 重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。重合開始剤は、好ましくは2,2'-アゾビスイソブチロニトリルである。重合開始剤の配合量は、特に限定されず、モノマー100質量部に対して、例えば0.1質量部以上であり、0.3質量部以上が好ましい。重合開始剤の配合量は、モノマー100質量部に対して、3質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましい。
- [0100] プレポリマーの合成は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、有機溶媒が好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系有機溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチル-2-ピロリドンなどの極性溶剤；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系有機溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系有機溶剤；*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系／脂環族炭化水素系有機溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系有機溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系有機溶剤；*n*-ブチルカルビトール、*iso*-アミルカルビトールなどのカルビトール系有機溶剤などが挙げられる。有機溶媒は、1種又は2種以上を組

み合わせて使用することができる。

[0101] プレポリマーの合成方法としては、特に限定されず、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合、原子移動ラジカル重合（A T R P : Atom Transfer Radical Polymerization）、可逆的付加開裂連鎖移動重合（R a f t : Reversible Addition Fragmentation chain Transfer）などの公知の方法を利用できるが、作業性の観点から、溶液重合が好ましい。一例として、プレポリマーは、溶剤存在下での光重合によって合成してもよく、無溶剤での光重合、特にUV重合、によって合成してもよい。

[0102] A T R P開始剤としては、例えば、2-ブロモイソ酪酸t e r t-ブチル、2-ブロモイソ酪酸メチル、2-ブロモイソブチリルブロミド、2-ブロモイソ酪酸エチル、2-ブロモイソ酪酸2-ヒドロキシエチル、エチレンビス（2-ブロモイソブチラート）、1-トリス（ヒドロキシメチル）エタン、ペンタエリスリトールテトラキス（2-ブロモイソブチラート）等のハロゲン化アルキルが挙げられる。

[0103] A T R P触媒用配位子としては、例えば、2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ジピリジル、4, 4'-ジ-t e r t-ブチル-2, 2'-ジピリジル、4, 4'-ジノニル-2, 2'-ジピリジル、N-ブチル-2-ピリジルメタンイミン、N-オクチル-2-ピリジルメタンイミン、N-ドデシル-N-（2-ピリジルメチレン）アミン、N-オクタデシル-N-（2-ピリジルメチレン）アミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。

[0104] A T R P触媒用金属塩としては、例えば、塩化銅（I）、塩化銅（II）、臭化銅（I）、臭化銅（II）、塩化チタン（II）、塩化チタン（III）、塩化チタン（IV）、臭化チタン（IV）、塩化鉄（II）等が挙げられる。

[0105] R A F T剤としては、例えば、シアノメチルドデシルトリチオ炭酸、2-（ドデシルチオカルボノチオイルチオ）-2-メチルプロピオン酸、2-シアノ-2-プロピルドデシルトリチオ炭酸等が挙げられる。

[0106] 熱重合によってプレポリマーを合成する場合、重合温度は、例えば25～80℃であり、好ましくは30～70℃、より好ましくは40～60℃である。光重合によってプレポリマーを合成する場合、重合温度は、好ましくは10～60℃であり、より好ましくは20～50℃、さらに好ましくは20～40℃である。

[0107] 熱重合によってプレポリマーを合成する場合、重合時間は、例えば1～100時間、好ましくは20～80時間、より好ましくは30～70時間、さらに好ましくは40～60時間である。光重合によってプレポリマーを合成する場合、重合時間は、例えば0.1～100時間、好ましくは1～70時間、より好ましくは5～40時間、さらに好ましくは10～30時間である。

[0108] 光重合によってプレポリマーを合成する場合、利用する紫外線の波長は、モノマーがラジカル重合することが可能であれば特に限定されず、例えば200～550nmの波長域から選択でき、好ましくは250～500nm、より好ましくは300～400nmである。紫外線の強度は、特に限定されないが、重合時間や安全性を考慮すると、例えば1～3000mJ/(cm²・s)であり、好ましくは10～2000mJ/(cm²・s)である。

[0109] [架橋剤]

ポリマーBは、例えば、プレポリマーと架橋剤との反応によって形成することができる。ただし、プレポリマーが架橋剤として機能する構成単位を含む場合、ポリマーBは、プレポリマー同士の反応によって形成することができる。架橋剤は、プレポリマーの組成などに応じて適宜選択することができる。架橋剤としては、例えば、多官能（メタ）アクリレート、ヒドラジド系架橋剤、アミン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、過酸化物系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、尿素系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、カップリング剤系架橋剤（例えばシランカップリング剤）等が挙げられる。架橋剤は、1種又は2種以上を組み合わせ使用すること

ができる。ポリマーBは、アミン系架橋剤及びエポキシ系架橋剤からなる群より選ばれる少なくとも1つの架橋剤による架橋物であることが好ましく、アミン系架橋剤による架橋物、詳細にはプレポリマーとアミン系架橋剤との反応物、であることがより好ましい。

[0110] 多官能（メタ）アクリレートとしては、プレポリマーについて上述したものが挙げられる。

[0111] ヒドラジド系架橋剤としては、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、ナフタレン酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタミン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ブラッシル酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、アセトンジカルボン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、トリメリット酸ジヒドラジド、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸ジヒドラジド、アコニット酸ジヒドラジド、ピロメリット酸ジヒドラジドなどの多価ヒドラジド類が挙げられ、アジピン酸ジヒドラジドが好ましい。

[0112] アミン系架橋剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N-ジシナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、テトラメチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミンシンナムアルデヒド付加物などの脂肪族多価アミン類；4, 4-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4, 4-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4-ジアミノベンズアニリド、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどの芳香族多価アミ

ン類；ポリエチレングリコールジアミン、ポリプロピレングリコールジアミン、ジエチレングリコールビス（3-アミノプロピル）エーテルなどの主鎖にポリエーテルを有するジアミン類等が挙げられ、ジエチレングリコールビス（3-アミノプロピル）エーテルが好ましい。

[0113] イソシアネート系架橋剤としては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、2-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ポリイソシアネート；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0114] イソシアネート系架橋剤としては、例示したイソシアネート系化合物の二重体や三量体、反応生成物又は重合物（例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの二重体や三量体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリ

エーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネート) 等も用いることができる。イソシアネート系架橋剤としては、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物が好ましい。

[0115] エポキシ系架橋剤としては、例えば、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジルー-m-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルートリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)トルエン、1, 3, 5-トリグリシジールイソシアヌル酸、N, N, N', N'-テトラグリシジルー-m-キシレンジアミン、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等の1分子内に2つ以上又は3つ以上のエポキシ基を有するエポキシ系化合物が挙げられ、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンが好ましい。

[0116] なお、ポリマーBは、架橋構造を有さない(メタ)アクリル系ポリマーであってもよい。ポリマーBは、例えば、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレートに由来する構成単位を主成分として含み、実質的に当該構成単位のみから構成されていてもよい。ポリマーBは、プレポリマーについて上述した組成及び構造を有し

ていてもよい。

[0117] ポリマーBの重量平均分子量は、例えば5000以上であり、10000以上が好ましく、20000以上がより好ましく、40000以上がさらに好ましい。ポリマーBの重量平均分子量の上限値は、特に限定されず、例えば500万であり、200万が好ましく、150万がより好ましい。ポリマーBの重量平均分子量は、ポリマーAについて上述した方法によって特定することができる。

[0118] 分離機能層1におけるポリマーBの含有率は、特に限定されず、例えば1wt%以上であり、5wt%以上、10wt%以上、さらには15wt%以上であってもよい。ポリマーBの含有率が高ければ高いほど、分離機能層1による酸性ガスの透過性能が向上する傾向がある。ポリマーBの含有率の上限は、特に限定されず、例えば30wt%以下であり、20wt%以下であってもよい。なお、分離機能層1は、場合によっては、ポリマーBを含んでいなくてもよい。

[0119] 分離機能層1において、ポリマーBに対するポリマーAの重量比(A/B)は、特に限定されず、例えば20/80~80/20であり、40/60~80/20、さらには60/40~80/20であってもよい。

[0120] (他の成分)

分離機能層1は、イオン液体L、ポリマーA及びポリマーB以外の他の成分をさらに含んでいてもよい。他の成分としては、界面活性剤などが挙げられる。

[0121] (分離機能層の製造方法)

分離機能層1の製造方法は、例えば、下記の工程(i)及び工程(ii)からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。

工程(i)：イオン液体L、ポリマーA、及びポリマーBを含む混合液M1を乾燥させる。

工程(ii)：イオン液体L、ポリマーA、プレポリマー及び架橋剤を含む混合液M2において、ポリマーBが形成されるように、プレポリマーを架

橋剤と反応させる。

[0122] まず、工程（i）を含む製造方法について説明する。工程（i）を含む製造方法は、化学的架橋構造を有さないポリマーBを含む分離機能層1の作製に適している。

[0123] 混合液M1は、例えば、水などの溶媒をさらに含んでいる。混合液M1における不揮発成分（イオン液体L、ポリマーA及びポリマーB）の濃度は、特に限定されず、例えば10wt%～90wt%であり、20wt%～50wt%であってもよい。

[0124] 本発明の好ましい一形態では、混合液M1を基材に塗布することにより作製した塗布膜を乾燥させることによって分離機能層1を作製する。基材は、典型的には、はく離ライナーである。はく離ライナーとしては、例えば、樹脂を含むフィルム；紙；アルミニウムやステンレス鋼などの金属材料を含むシートなどが挙げられる。金属材料を含むシートは、耐熱性が高い傾向がある。はく離ライナーは、表面平滑性に優れる点から、樹脂を含むフィルムであることが好ましい。はく離ライナーにおいて、樹脂に含まれるポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体；ポリウレタン；エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられ、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、が好ましい。

[0125] はく離ライナーの表面には、剥離処理が施されていてもよい。剥離処理は、例えば、はく離ライナーの表面に剥離処理剤を付与することによって行うことができる。剥離処理剤としては、シリコン系剥離処理剤、長鎖アルキル系剥離処理剤、フッ素剥離処理剤、硫化モリブデン系剥離処理剤などが挙げられる。剥離処理剤は、単独又は2種以上組み合わせて用いられてもよい。はく離ライナーは、好ましくは、剥離処理が施されたポリエチレンテレフタレート（PET）製のフィルムである。

- [0126] はく離ライナーの厚さは、特に限定されず、例えば5～100 μm であり、好ましくは10～50 μm である。
- [0127] 混合液M1を基材に塗布する方法は、特に限定されず、例えば、スピコート法、ディップコート法などを利用できる。アプリケーションタやワイヤーバーなどを利用して混合液M1を基材に塗布してもよい。混合液M1を基材に塗布することによって塗布膜が形成される。
- [0128] 本発明の別の好ましい形態では、混合液M1をモールド内に配置してから、混合液M1を乾燥させることによって分離機能層1を作製する。モールドは、典型的には、PTFE製のシャーレである。
- [0129] 混合液M1（詳細には、混合液M1を基材に塗布することにより作製した塗布膜、又は、モールド内に配置した混合液M1）の乾燥処理は、例えば、混合液M1を室温下で放置することによって行うことができる。ただし、混合液M1を加熱することによって、混合液M1を乾燥させてもよい。乾燥処理の時間は、例えば1時間以上であり、5時間以上であってもよい。基材又はモールドから分離機能層1を引き剥がすことによって、自立膜として機能する分離機能層1を得ることができる。
- [0130] 次に、工程（ii）を含む製造方法について説明する。工程（ii）を含む製造方法によれば、化学的架橋構造を有するポリマーBを含む分離機能層1が得られる。
- [0131] 混合液M2は、ポリマーBに代えて、プレポリマー及び架橋剤を含むことを除き、上述の混合液M1と同様の組成を有する。一例として、混合液M2を基材に塗布してから、プレポリマーと架橋剤との反応を行う、又は、混合液M2をモールド内に配置してから、プレポリマーと架橋剤との反応を行うことによって、分離機能層1を作製することができる。基材やモールドとしては上述したものをを用いることができる。
- [0132] プレポリマー及び架橋剤の反応は、例えば、混合液M2（詳細には、混合液M2を基材に塗布することにより作製した塗布膜、又は、モールド内に配置した混合液M2）に対して加熱処理を行うことによって進行させることが

できる。加熱処理の温度は、特に限定されず、例えば30℃以上であり、50℃～110℃であってもよい。加熱処理の時間は、例えば1分以上であり、5分以上であってもよい。プレポリマー及び架橋剤の反応が進行することによって、架橋構造を有するポリマーBが形成される。これにより、イオン液体L、ポリマーA及びポリマーBを含む分離機能層1が形成される。

[0133] (分離機能層の物性など)

分離機能層1の厚さは、例えば500μm以下であり、好ましくは300μm以下であり、100μm以下であってもよく、50μm以下であってもよく、25μm以下であってもよく、15μm以下であってもよく、10μm以下であってもよく、5.0μm以下であってもよく、2.0μm以下であってもよい。分離機能層1の厚さは、0.05μm以上であってもよく、0.1μm以上であってもよい。

[0134] 分離機能層1は、ポリマーAに起因して、機械的強度が高い傾向がある。一例として、分離機能層1に対して引張試験を行った場合に、分離機能層1の破断強度は、例えば100kPa以上であり、300kPa以上、500kPa以上、1000kPa以上、1500kPa以上、2000kPa以上、2500kPa以上、さらには3000kPa以上であることが好ましい。分離機能層1の破断強度の上限は、特に限定されず、例えば10000kPa以下である。分離機能層1の引張試験は、JIS K7161-1:2014の規定に準拠して行うことができる。本明細書において、破断強度は、JIS K7161-1:2014に規定された引張破壊応力 σ_b を意味する。

[0135] 分離機能層1では、イオン液体Lの漏洩が抑制されている傾向もある。一例として、分離機能層1に含まれるイオン液体Lの重量に対する、分離機能層1に対して圧縮試験を行ったときに分離機能層1から漏洩するイオン液体Lの重量の比率（漏洩率）は、例えば5.0wt%以下であり、3.0wt%以下であり、さらには2.0wt%以下であってもよい。圧縮試験では、分離機能層1からイオン液体Lが実質的に漏洩しなくてもよい。ここで、圧

縮試験は、分離機能層1に対して1.16MPaの圧縮荷重を2分間加えることによって行う。このとき、圧縮荷重を加える方向は、分離機能層1の厚さ方向と一致させる。圧縮試験は、室温（25℃）の条件で行う。

[0136] 上述のとおり、分離機能層1は、混合気体に含まれる酸性ガスを優先的に透過させることができる。一例として、分離機能層1に対する二酸化炭素の透過速度T1は、例えば0.1GPU以上であり、0.3GPU以上、0.4GPU以上、0.5GPU以上、0.6GPU以上、0.7GPU以上、0.8GPU以上、0.9GPU以上、さらには1.0GPU以上であってもよい。透過速度T1の上限は、特に限定されず、例えば1000GPU以下であり、場合によっては100GPU以下であってもよく、10GPU以下であってもよい。なお、GPUは、 $10^{-6} \cdot \text{cm}^3(\text{STP})/(\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$ を意味する。

[0137] さらに、分離機能層1に対する二酸化炭素の透過係数C1は、例えば100Barreer以上であり、150Barreer以上、170Barreer以上、200Barreer以上、230Barreer以上、250Barreer以上、270Barreer以上、さらには300Barreer以上であることが好ましい。透過係数C1の上限値は、特に限定されず、例えば1000Barreerである。ただし、Barreerは、 $10^{-10} \cdot \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$ を意味する。 $\text{cm}^3(\text{STP})$ は、1気圧、0℃での二酸化炭素の体積を意味する。透過係数C1（Barreer）は、透過速度T1（GPU）に分離機能層1の厚さ（ μm ）を乗じた値である。

[0138] 透過速度T1及び透過係数C1は、次の方法によって算出できる。まず、分離機能層1の一方の面に隣接する空間に、二酸化炭素及び水素からなる混合気体を供給するとともに、分離機能層1の他方の面に隣接する空間を減圧する。これにより、分離機能層1を透過した透過流体が得られる。透過流体の重量、並びに、透過流体における二酸化炭素の体積比率及び水素の体積比率を測定する。測定結果から透過速度T1及び透過係数C1を算出できる。上記の操作において、混合気体における二酸化炭素の濃度は、標準状態（0

℃、101kPa)で50vol%である。分離機能層1の一方の面に隣接する空間に供給される混合気体は、温度が30℃であり、圧力が0.1MPaである。分離機能層1の他方の面に隣接する空間は、空間内の圧力が測定環境における大気圧に対して0.1MPa小さくなるように減圧されている。

[0139] 上記の透過速度 T_1 及び透過係数 C_1 の測定条件において、分離機能層1の水素に対する二酸化炭素の分離係数 α_1 は、特に限定されず、例えば5以上であり、6以上、7以上、8以上、9以上、さらには10以上であることが好ましい。分離係数 α_1 の上限は、特に限定されず、例えば50以下である。分離係数 α_1 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、混合気体における二酸化炭素の体積比率及び水素の体積比率である。 Y_A 及び Y_B は、それぞれ、分離機能層1を透過した透過流体における二酸化炭素の体積比率及び水素の体積比率である。

$$\text{分離係数 } \alpha_1 = (Y_A / Y_B) / (X_A / X_B)$$

[0140] (分離機能層の用途)

本実施形態の分離機能層1の用途としては、酸性ガスを含む混合気体から酸性ガスを分離する用途が挙げられる。混合気体の酸性ガスとしては、二酸化炭素、硫化水素、硫化カルボニル、硫黄酸化物(SO_x)、シアン化水素、窒素酸化物(NO_x)などが挙げられ、好ましくは二酸化炭素である。混合気体は、酸性ガス以外の他のガスを含んでいる。他のガスとしては、例えば、水素、窒素などの非極性ガス、及び、ヘリウムなどの不活性ガスが挙げられ、好ましくは水素である。特に、本実施形態の分離機能層1は、二酸化炭素及び水素を含む混合気体から二酸化炭素を分離する用途に適している。ただし、分離機能層1の用途は、上記の混合気体から酸性ガスを分離する用途に限定されない。

[0141] <分離膜の実施形態>

図2に示すように、本実施形態の分離膜10は、上述した分離機能層1を備え、例えば、多孔性支持体3をさらに備えている。多孔性支持体3は、分

離機能層 1 を支持している。分離膜 10 は、分離機能層 1 と多孔性支持体 3 との間に配置された中間層 2 をさらに備えていてもよい。中間層 2 は、例えば、分離機能層 1 及び多孔性支持体 3 のそれぞれに直接接している。

[0142] なお、分離膜 10 が備える分離機能層 1 は、場合によっては、ポリマー B を含んでいなくてもよい。

本発明は、その別の側面から、

分離機能層 1 と、

分離機能層 1 を支持している多孔性支持体 3 と、

を備え、

分離機能層 1 は、イオン液体 L と、イオン液体 L 中で結晶構造を形成する親水性のポリマー A とを含む、分離膜 10 を提供する。

[0143] (中間層)

中間層 2 は、例えば、樹脂を含み、樹脂（マトリクス）に分散したナノ粒子をさらに含む。ナノ粒子は、マトリクス内で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。ただし、中間層 2 は、ナノ粒子を含んでいなくてもよく、実質的に樹脂から構成されていてもよい。

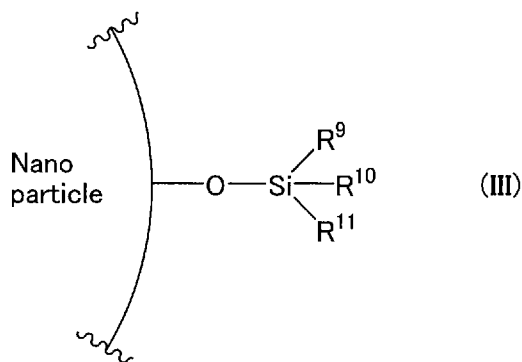
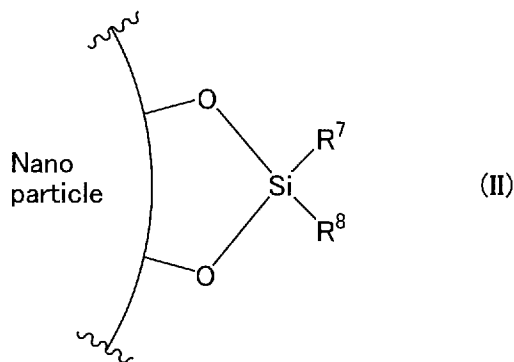
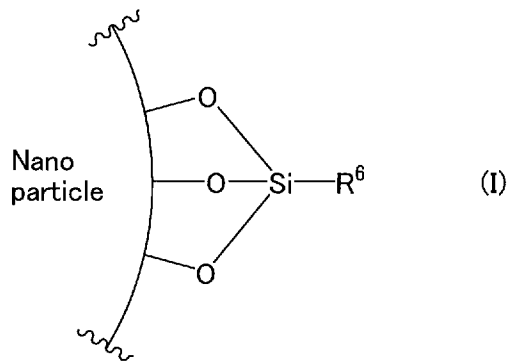
[0144] マトリクスの材料は、特に限定されず、例えば、ポリジメチルシロキサンなどのシリコーン樹脂；ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂；ポリエチレンオキシドなどのエポキシ樹脂；ポリイミド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリトリメチルシリルプロピン、ポリジフェニルアセチレンなどのポリアセチレン樹脂；ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン樹脂が挙げられる。マトリクスは、シリコーン樹脂を含むことが好ましい。

[0145] ナノ粒子は、無機材料を含んでいてもよく、有機材料を含んでいてもよい。ナノ粒子に含まれる無機材料としては、例えば、シリカ、チタニア及びアルミナが挙げられる。ナノ粒子は、シリカを含むことが好ましい。

[0146] ナノ粒子は、炭素原子を含む修飾基によって修飾された表面を有していてもよい。この修飾基によって修飾された表面を有するナノ粒子は、マトリクス中での分散性に優れている。ナノ粒子は、例えば、修飾基によって修飾さ

れた表面を有していてもよいシリカナノ粒子である。修飾基は、例えば、ケイ素原子をさらに含む。ナノ粒子において、修飾基によって修飾された表面は、例えば、以下の式 (I) ~ (III) で表される。

[化2]

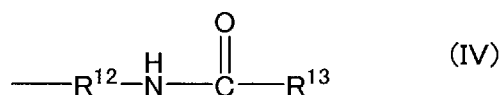


[0147] 式 (I) ~ (III) の $R^6 \sim R^{11}$ は、互いに独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基である。炭化水素基の炭素数は、1 以上であれば特に限定されない。炭化水素基の炭素数は、例えば 25 以下であってもよく、20 以下であってもよく、10 以下であってもよく、5 以下であってもよい。場合によ

っては、炭化水素基の炭素数は、25より大きくてもよい。炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状の鎖式炭化水素基であってもよく、脂環式又は芳香環式の環式炭化水素基であってもよい。好ましい一形態では、炭化水素基は、炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。炭化水素基は、例えばメチル基又はオクチル基であり、好ましくはメチル基である。炭化水素基の置換基としては、例えば、アミノ基及びアシルオキシ基が挙げられる。アシルオキシ基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基が挙げられる。

[0148] 別の好ましい一形態では、式(I)～(III)の $R^6 \sim R^{11}$ について上述した置換基を有していてもよい炭化水素基は、下記式(IV)で表される。式(IV)で表される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ナノ粒子は、分離膜10における酸性ガスの透過速度を向上させることに適している。

[化3]



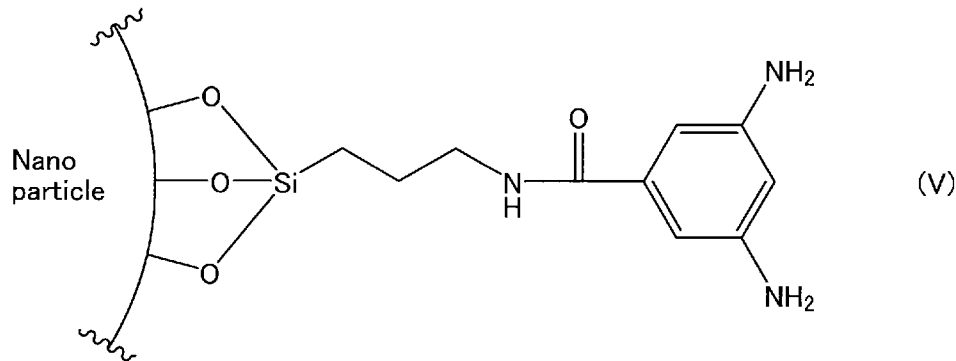
[0149] 式(IV)において、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基である。アルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基及びペンタン-1,5-ジイル基が挙げられ、好ましくはプロパン-1,3-ジイル基である。アルキレン基の置換基としては、アミド基、アミノアルキレン基などが挙げられる。

[0150] 式(IV)において、 R^{13} は、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基又はアリール基である。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。アルキル基及びアリール基としては、例えば、イオン液体Lについて上述したものが挙げられる。アルキル基及びアリール基の

置換基としては、アミノ基、カルボキシル基などが挙げられる。R¹³は、例えば、3, 5-ジアミノフェニル基である。

[0151] ナノ粒子において、修飾基によって修飾された表面は、下記式 (V) で表されることが好ましい。

[化4]



[0152] 修飾基は、式 (I) ~ (III) に示された構造に限定されない。修飾基は、式 (I) ~ (III) の R⁶ ~ R¹¹ の代わりに、ポリアミド構造又はポリジメチルシロキサン構造を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。修飾基において、例えば、このポリマー鎖がケイ素原子に直接結合している。このポリマー鎖の形状としては、例えば、直鎖状、デンドリマー状及びハイパーブランチ状が挙げられる。

[0153] ナノ粒子の表面を修飾基によって修飾する方法は、特に限定されない。例えば、ナノ粒子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ナノ粒子の表面を修飾することができる。修飾基がポリアミド構造を含む場合、例えば、特開 2010-222228 号に開示された方法によって、ナノ粒子の表面を修飾することができる。

[0154] ナノ粒子の平均粒径は、ナノメートルオーダー (<1000 nm) である限り、特に限定されず、例えば 100 nm 以下であり、好ましくは 50 nm 以下であり、より好ましくは 20 nm 以下である。ナノ粒子の平均粒径の下限値は、例えば 1 nm である。ナノ粒子の平均粒径は、例えば、次の方法によって特定することができる。まず、中間層 2 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、特定のナノ粒子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ナノ粒子の粒径（粒子の直径）とみなす。任意の個数（少なくとも50個）のナノ粒子の粒径をそれぞれ算出し、算出値の平均値をナノ粒子の平均粒径とみなす。ナノ粒子の形状は、特に限定されず、球状であってもよく、楕円体状であってもよく、鱗片状であってもよく、繊維状であってもよい。

[0155] 中間層2におけるナノ粒子の含有率は、例えば5 wt %以上であり、好ましくは10 wt %以上であり、より好ましくは15 wt %以上である。中間層2におけるナノ粒子の含有率の上限値は、特に限定されず、例えば30 wt %である。

[0156] 中間層2の厚さは、特に限定されず、例えば50 μm 未満であり、好ましくは40 μm 以下であり、より好ましくは30 μm 以下である。中間層2の厚さの下限値は、特に限定されず、例えば1 μm である。中間層2は、例えば、50 μm 未満の厚さを有する層である。

[0157] （多孔性支持体）

多孔性支持体3は、中間層2を介して分離機能層1を支持する。多孔性支持体3としては、例えば、不織布；多孔質ポリテトラフルオロエチレン；芳香族ポリアミド繊維；多孔質金属；焼結金属；多孔質セラミック；多孔質ポリエステル；多孔質ナイロン；活性炭素繊維；ラテックス；シリコーン；シリコーンゴム；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド及びポリフェニレンオキシドからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む透過性（多孔質）ポリマー；連続気泡又は独立気泡を有する金属発泡体；連続気泡又は独立気泡を有するポリマー発泡体；シリカ；多孔質ガラス；メッシュスクリーンなどが挙げられる。多孔性支持体3は、これらのうちの2種以上を組み合わせたものであってもよい。

[0158] 多孔性支持体3は、例えば0.01～0.4 μm の平均孔径を有する。多

孔性支持体3の厚さは、特に限定されず、例えば10 μ m以上であり、好ましくは20 μ m以上であり、より好ましくは50 μ m以上である。多孔性支持体3の厚さは、例えば300 μ m以下であり、好ましくは200 μ m以下であり、より好ましくは150 μ m以下である。

[0159] (分離膜の製造方法)

分離膜10は、例えば、次の方法によって作製することができる。まず、多孔性支持体3及び中間層2の積層体を準備する。この積層体は、例えば、次の方法によって作製できる。まず、中間層2の材料を含む塗布液を調製する。次に、多孔性支持体3の上に、中間層2の材料を含む塗布液を塗布し、塗布膜を形成する。塗布液の塗布方法は、特に限定されず、例えば、スピンコート法、ディップコート法などを利用できる。ワイヤーバーなどを利用して塗布液を塗布してもよい。次に、塗布膜を乾燥し、中間層2を形成する。塗布膜の乾燥は、例えば、加熱条件下で行うことができる。塗布膜の加熱温度は、例えば50℃以上である。塗布膜の加熱時間は、例えば1分以上であり、5分以上であってもよい。さらに、中間層2の表面には、必要に応じて易接着処理を施してもよい。易接着処理としては、下塗り剤の塗布、コロナ放電処理、プラズマ処理などの表面処理が挙げられる。

[0160] 次に、多孔性支持体3及び中間層2の積層体における中間層2の上に、分離機能層1を形成するための混合液M1（又は混合液M2）を塗布する。得られた塗布膜を乾燥させることにより、中間層2の上に分離機能層1が形成され、分離膜10を得ることができる。なお、本実施形態では、分離機能層1の強度が改善されている。そのため、ロールトゥロールの方式で、中間層2の上に分離機能層1を形成することもできる。

[0161] なお、分離膜10の作製方法は、上記の方法に限定されない。例えば、次の方法によって分離膜10を作製してもよい。まず、上述の方法によって、はく離ライナーなどの基材の上に形成された分離機能層1を準備する。次に、中間層2の材料を含む塗布液を分離機能層1の上に塗工して乾燥させることによって、中間層2を形成する。中間層2及び分離機能層1の積層体を多

孔性支持体 3 に転写する。これにより、分離膜 10 が得られる。

[0162] (分離膜の形状)

本実施形態において、分離膜 10 は、典型的には平膜である。ただし、分離膜 10 は、平膜以外の形状であってもよく、例えば、中空糸膜であってもよい。一例として、中空糸膜としての分離膜 10 は、分離機能層 1 及び多孔性支持体 3 を備えている一方、中間層 2 を備えていなくてもよい。

[0163] (分離膜の特性)

本実施形態の分離膜 10 は、分離機能層 1 に起因して、混合気体に含まれる酸性ガスを優先的に透過させることができる。一例として、分離膜 10 を透過する二酸化炭素の透過速度 T_2 は、例えば 50 GPU 以上であり、80 GPU 以上、100 GPU 以上、120 GPU 以上、150 GPU 以上、さらには 180 GPU 以上であってもよい。透過速度 T_2 の上限は、特に限定されず、例えば 1000 GPU 以下である。

[0164] 透過速度 T_2 は、分離機能層 1 の透過速度 T_1 及び透過係数 C_1 について上述した方法によって測定することができる。このとき、二酸化炭素及び水素からなる混合気体は、例えば、分離膜 10 の分離機能層側の主面 11 に隣接する空間に供給される。さらに、分離膜 10 の多孔性支持体側の主面 12 に隣接する空間が減圧される。

[0165] 透過速度 T_2 の測定条件において、分離膜 10 の水素に対する二酸化炭素の分離係数 α_2 は、特に限定されず、例えば 5 以上であり、6 以上、7 以上、8 以上、9 以上、さらには 10 以上であることが好ましい。分離係数 α_2 の上限は、特に限定されず、例えば 50 以下である。分離係数 α_2 は、分離係数 α_1 について上述した方法によって算出することができる。

[0166] <膜分離装置の実施形態>

図 3 に示すとおり、本実施形態の膜分離装置 100 は、分離膜 10 及びタンク 20 を備えている。膜分離装置 100 では、分離膜 10 に代えて、分離機能層 1 を単体で使用することも可能である。タンク 20 は、第 1 室 21 及び第 2 室 22 を備えている。分離膜 10 は、タンク 20 の内部に配置されて

いる。タンク20の内部において、分離膜10は、第1室21と第2室22とを隔てている。分離膜10は、タンク20の1対の壁面の一方から他方まで延びている。

[0167] 第1室21は、入口21a及び出口21bを有する。第2室22は、出口22aを有する。入口21a、出口21b及び出口22aのそれぞれは、例えば、タンク20の壁面に形成された開口である。

[0168] 膜分離装置100を用いた膜分離は、例えば、次の方法によって行われる。まず、入口21aを通じて、酸性ガスを含む混合気体30を第1室21に供給する。混合気体30における酸性ガスの濃度は、特に限定されず、標準状態で、例えば0.01vol%（100ppm）以上であり、好ましくは1vol%以上であり、より好ましくは10vol%以上であり、さらに好ましくは30vol%以上であり、特に好ましくは50vol%以上である。混合気体30における酸性ガスの濃度の上限値は、特に限定されず、標準状態で、例えば90vol%である。

[0169] 混合気体30の供給によって、第1室21内が昇圧されてもよい。膜分離装置100は、混合気体30を昇圧するためのポンプ（図示せず）をさらに備えていてもよい。第1室21に供給される混合気体30の圧力は、例えば0.1MPa以上、好ましくは0.3MPa以上である。

[0170] 第1室21に混合気体30を供給した状態で、第2室22内を減圧してもよい。膜分離装置100は、第2室22内を減圧するためのポンプ（図示せず）をさらに備えていてもよい。第2室22は、第2室22内の空間が測定環境における大気圧に対して、例えば10kPa以上、好ましくは50kPa以上、より好ましくは100kPa以上小さくなるように減圧されてもよい。

[0171] 第1室21内に混合気体30が供給されることによって、分離膜10の他方の面側において混合気体30よりも酸性ガスの含有率が高い透過流体35を得ることができる。すなわち、透過流体35が第2室22に供給される。透過流体35は、例えば、酸性ガスを主成分として含んでいる。ただし、透

過流体 35 は、酸性ガス以外の他のガスを少量含んでいてもよい。透過流体 35 は、出口 22a を通じて、タンク 20 の外部に排出される。

[0172] 混合気体 30 における酸性ガスの濃度は、第 1 室 21 の入口 21a から出口 21b に向かって徐々に低下する。第 1 室 21 で処理された混合気体 30（非透過流体 36）は、出口 21b を通じて、タンク 20 の外部に排出される。

[0173] 本実施形態の膜分離装置 100 は、流通式（連続式）の膜分離方法に適している。ただし、本実施形態の膜分離装置 100 は、バッチ式の膜分離方法に用いられてもよい。

[0174] <膜分離装置の変形例>

膜分離装置 100 は、スパイラル型の膜エレメント、中空糸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 110 は、中心管 41 及び積層体 42 を備えている。積層体 42 が分離膜 10 を含んでいる。積層体 42 は、分離膜 10 に代えて、分離機能層 1 を単体で含んでいてもよい。

[0175] 中心管 41 は、円筒形状を有している。中心管 41 の表面には、中心管 41 の内部に透過流体 35 を流入させるための複数の孔が形成されている。中心管 41 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 41 の内径は、例えば 20～100mm の範囲にある。

[0176] 積層体 42 は、分離膜 10 の他に、供給側流路材 43 及び透過側流路材 44 をさらに含む。積層体 42 は、中心管 41 の周囲に巻回されている。膜分離装置 110 は、外装材（図示せず）をさらに備えていてもよい。

[0177] 供給側流路材 43 及び透過側流路材 44 としては、例えば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）からなる樹脂製ネットを用いることができる。

[0178] 膜分離装置 110 では、供給側流路材 43 及び透過側流路材 44 と接触している分離膜 10 に応力が加わっている。上述のとおり、分離膜 10 では、分離機能層 1 の強度が高い傾向があるため、上記の応力によって、分離膜 10 の特性がほとんど低下しない。一例として、膜分離装置 110 を作製する前後において、分離膜 10 の分離係数 α_2 がほとんど低下しない傾向がある。

[0179] 膜分離装置 110 を用いた膜分離は、例えば、次の方法によって行われる。まず、巻回された積層体 42 の一端に混合気体 30 を供給する。積層体 42 の分離膜 10 を透過した透過流体 35 が中心管 41 の内部に移動する。透過流体 35 は、中心管 41 を通じて外部に排出される。膜分離装置 110 で処理された混合気体 30（非透過流体 36）は、巻回された積層体 42 の他端から外部に排出される。これにより、混合気体 30 から酸性ガスを分離することができる。

実施例

[0180] 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。

[0181] (例 A1)

まず、ポリマー A としてのポリビニルアルコール（PVA、Sigma Aldrich 社製、重量平均分子量 85000-124000、けん化度 87-89 mol%）4 g を水 36 g に添加して、90℃まで昇温した。PVA が完全に溶解するまで攪拌し、PVA 水溶液を調製した。次に、ポリマー B としてのポリビニルピロリドン（PVP、Sigma Aldrich 社製、重量平均分子量 360000）1.6 g を水 38.4 g に添加した。25℃で PVP が完全に溶解するまで攪拌し、PVP 水溶液を調製した。

[0182] 次に、PVA 水溶液 1.5 g、PVP 水溶液 1.5 g、及び、イオン液体 L としての 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアンアミド（[EMIM][DCA]）0.63 g を混合し、完全に溶解するまでよく攪拌した。これにより、混合液を得た。

[0183] 次に、得られた混合液をP T F E製のモールド（シャーレ）内に配置し、3 0℃の恒温槽中で4 8時間乾燥させ、さらに、7 0℃のホットプレート上で3時間乾燥させた。これにより、例A 1の分離機能層（自立膜）を得た。

[0184] （例A 2～A 3）

イオン液体Lと、ポリマーA及びBとの重量比を表1に示すように変更したことを除き、例A 1と同じ方法によって、例A 2～A 3の分離機能層（自立膜）を得た。

[0185] （例A 4）

ポリマーBを用いなかったこと、及び、ポリマーAに対するイオン液体Lの重量比を7 5 / 2 5としたことを除き、例A 1と同じ方法によって、例A 4の分離機能層（自立膜）を得た。

[0186] （例A 5）

ポリマーAを用いなかったこと、及び、ポリマーBに対するイオン液体Lの重量比を7 5 / 2 5としたことを除き、例A 1と同じ方法によって、分離機能層（自立膜）の作製を試みたが、混合液が十分に固まらず、分離機能層は得られなかった。

[0187] [圧縮試験]

例A 1～A 4の分離機能層について、上述した方法によって圧縮試験を行った。このとき、分離機能層に含まれるイオン液体Lの重量に対する、分離機能層に対して圧縮試験を行ったときに分離機能層から漏洩したイオン液体の重量の比率（漏洩率）を特定した。結果を表1に示す。

[0188] [引張試験]

例A 1～A 4の分離機能層について、上述した方法によって引張試験を行い、破断強度を測定した。結果を表1に示す。

[0189] [ガス透過試験]

例A 1～A 4の分離機能層について、差圧法ガス透過試験装置（G T R テック社製、G T R - 3 1 A H N D）を用いて、以下の方法により、二酸化炭素の透過速度T 1、二酸化炭素の透過係数C 1、及び、水素に対する二酸化

炭素の分離係数 α_1 (CO_2/H_2)を測定した。まず、約3cm四方に切断した分離機能層を金属セル中にセットし、リークが発生しないようにOリングでシールした。次に、分離機能層の一方の主面に混合気体が接触するように、金属セル内に混合気体を注入した。混合気体は、実質的に二酸化炭素及び水素からなっていた。混合気体における二酸化炭素の濃度は、標準状態で50vol%であった。金属セル内に注入された混合気体は、温度が30℃であり、圧力が0.1MPaであった。次に、分離機能層の他方の主面に隣接する金属セル内の空間を真空ポンプで減圧した。このとき、この空間は、空間内の圧力が測定環境における大気圧に対して0.1MPa小さくなるように減圧されていた。これにより、分離機能層の他方の主面から透過流体が得られた。得られた透過流体の組成、透過流体の重量などに基づいて、透過速度 T_1 、透過係数 C_1 及び分離係数 α_1 を算出した。結果を表1に示す。

[0190] [表1]

		例 A1	例 A2	例 A3	例 A4	例 A5
ポリマー A		PVA	PVA	PVA	PVA	—
ポリマー B		PVP	PVP	PVP	—	PVP
イオン液体		[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]
重量比(イオン液体/ポリマー)		75/25	85/15	65/35	75/25	75/25
重量比(ポリマー A/ポリマー B)		71/29	71/29	71/29	100/0	0/100
自立膜	漏洩率(wt%)	1.7	3.8	0	2.1	—
	破断強度(kPa)	1640	358	3147	2376	—
	膜厚(μm)	432	490	300	450	—
	CO_2 透過速度 T_1 (GPU)	0.60	0.99	0.57	0.37	—
	CO_2 透過係数 C_1 (Barrer)	259	486	171	167	—
	CO_2/H_2 分離係数 α_1 (—)	11.3	15.2	8.4	7.7	—

[0191] 表1からわかるとおり、ポリマーA及びポリマーBを含む例A1～A3の分離機能層では、例A4と比べて、二酸化炭素の透過性能が良好であった。

[0192] (例B1)

まず、多孔性支持体としての限外ろ過膜（日東電工社製、NTU-317

5 M) を準備した。次に、シリコーン樹脂（モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社製、YSR3022）の6 wt %デカン溶液を調製し、さらに、触媒（モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社製、YC6831）をシリコーン樹脂固形分の1 %、硬化遅延剤としてアセチルアセトン（富士フイルム和光純薬株式会社製）をシリコーン樹脂固形分の3 %添加した。得られた溶液を多孔性支持体の上に塗布した。塗布は、バーコーターを用いて塗工厚さ68.6 μm の条件で行った。次に、得られた塗布膜を130°Cで5分乾燥させた。これにより、多孔性支持体及び中間層の積層体を得た。中間層の厚さは約1 μm であった。さらに、積層体について、出力0.1 kWでコロナ処理を施した。

[0193] 次に、例A1と同じ方法によって、PVA水溶液及びPVP水溶液を調製した。次に、PVA水溶液1.5 g、PVP水溶液1.5 g、イオン液体Lとしての1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアンアミド（[EMIM][DCA]）0.63 g、及び、界面活性剤（AGCセイケミカル社製、サーフロンS-243）0.018 gを混合し、完全に溶解するまでよく攪拌した。これにより、混合液を得た。得られた混合液を上記の積層体の上に塗布して塗布膜を得た。混合液の塗布は、スピンコーターを用いて、1000 rpmの条件で行った。塗布膜を25°Cで1日以上放置し、乾燥させることにより、分離機能層を作製した。これにより、例B1の分離膜（複合膜）を得た。

[0194] （例B2～B5）

イオン液体Lや、ポリマーA及びBの重量比を表2に示すように変更したことを除き、例B1と同じ方法によって、例B2～B5の分離膜（複合膜）を得た。

[0195] （例B6）

イオン液体Lとして1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリシアノメタニド（[EMIM][TCM]）を用いたことを除き、例B1と同じ方法によって、例B6の分離膜（複合膜）を得た。

[0196] (例 B 7)

ポリマー B を用いなかったこと、及び、ポリマー A に対するイオン液体 L の重量比を 75 / 25 としたことを除き、例 B 1 と同じ方法によって、例 B 7 の分離膜（複合膜）を得た。

[0197] (例 B 8)

まず、三ツ口フラスコに還流管を取り付け、合成装置を組み立てた。三方コックには、真空ポンプ及び N₂ボンベをつないだ。真空引きを行うとともに、2 分間に 1 回窒素を供給する動作を 1 セットとして、合計 5 セットの窒素置換を行った。窒素置換後、ガラスシリンジを用いて、1, 4-ジオキサンを三ツ口フラスコ内に加えた。次に、バイアル瓶に、N, N-ジメチルアクリルアミド (DMAAm) (14.6 g、147.28 mmol)、N-アクリロイルオキシスクシンイミド (NSA) (1.32 g、7.80 mmol) 及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) (0.256 g、1.56 mmol) をこの順に量り取り、数分攪拌した。DMAAm と NSA のモル比 (DMAAm / NSA) は、95 / 5 であった。シリンジを用いて、得られた混合物を三ツ口フラスコ内に加えた。三ツ口フラスコ内の溶液をスターラーで 10 分程攪拌した。次に、還流管を冷却装置に接続し、60℃ に設定した油浴槽を用いて還流下で 24 時間重合を行った。

[0198] 重合後の溶液をナスフラスコに移し、エバポレーターによる処理を 60℃ で 30 分以上行うことによって、溶液から 1, 4-ジオキサンを除去した。次に、ナスフラスコに THF を加え、白色固体を溶解させた。次に、スポイトを用いて、得られた溶液を -10℃ に冷却したヘキサンに一滴ずつ滴下しながら、攪拌を行うことによって沈殿物を得た。30℃ の恒温槽を用いて、真空雰囲気下で 24 時間、沈殿物を処理することによって、プレポリマー (poly (DMAAm-co-NSA)) を得た。

[0199] 次に、ポリマー A としてのポリビニルアルコール (PVA、Sigma Aldrich 社製、重量平均分子量 85000-124000、けん化度 87-89 mol%) を水に添加して、90℃ まで昇温した。PVA が完全に溶

解するまで攪拌し、PVA水溶液を調製した。このPVA水溶液に、上記のプレポリマー（poly（DMAAm-co-NSA））を添加し、1時間攪拌した。さらに、イオン液体Lとしての1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアンアミド（[EMIM][DCA]）を添加し、30分間攪拌した。得られた混合液に、架橋剤としてのジエチレングリコールビス（3-アミノプロピル）エーテルを添加し、3分間攪拌した。これにより、分離機能層を形成するための混合液を作製した。

[0200] 次に、得られた混合液を多孔性支持体及び中間層の積層体の上に塗布して塗布膜を得た。多孔性支持体及び中間層の積層体としては、例B1で上述したもの（出力0.1kWでコロナ処理を施した積層体）を用いた。混合液の塗布は、スピンコーターを用いて、1000rpmの条件で行った。次に、塗布膜を25℃で1日以上放置し、乾燥させた。これにより、プレポリマーと架橋剤との反応が進行し、ポリマーBが形成されることによって、例B8の分離膜（複合膜）を得た。なお、この分離膜において、ポリマー（ポリマーA及びB）に対するイオン液体Lの重量比が75/25であり、ポリマーBに対するポリマーAの重量比（A/B）が71/29であった。

[0201] （例B9）

ポリマーAを用いなかったこと、及び、ポリマーBに対するイオン液体Lの重量比を75/25としたことを除き、例B1と同じ方法によって、分離膜（複合膜）の作製を試みたが、混合液が十分に固まらず、分離機能層が形成されなかった。

[0202] [ガス透過試験]

例A1～A4について上述した方法によって、例B1～B8の分離膜について、二酸化炭素の透過速度 T_2 、及び、水素に対する二酸化炭素の分離係数 α_2 （ CO_2/H_2 ）を測定した。結果を表2に示す。

[0203]

[表2]

	例B1	例B2	例B3	例B4	例B5	例B6	例B7	例B8	例B9		
ボ ⁺ リヤ ⁻ A	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	-		
ボ ⁺ リヤ ⁻ B	PVP	PVP	PVP	PVP	PVP	PVP	-	PDMAAm 架橋物	PVP		
イオン液体	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [TCM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]		
重量比(イオン液体/ボ ⁺ リヤ ⁻)	75/25	85/15	65/35	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25		
重量比(ボ ⁺ リヤ ⁻ A/ボ ⁺ リヤ ⁻ B)	71/29	71/29	71/29	50/50	29/71	71/29	100/0	71/29	0/100		
複合膜	分離機能層の膜厚(μm)		1.2	1.6	2.1	1.0	1.4	0.7	1.2	1.6	-
	CO ₂ 透過速度 T2 (GPU)		125	154	91	138	187	101	58	124	-
	CO ₂ /H ₂ 分離係数 α2 (-)		12	12	8	10	9	9	9	12	-

[0204] 表2からわかるとおり、少なくともポリマーAを含む分離機能層を備えた

例 B 1 ～ B 8 の分離膜では、二酸化炭素の透過性能が良好であった。

[0205] (例 C 1)

ポリマー A として、ポリビニルアルコール a 1 (PVA、東京化成工業製、重合度 2000、重量平均分子量 88000、けん化度 80 mol %) を用いたこと、及び、ポリマー A に対するイオン液体 L の重量比を 40/60 としたことを除き、例 A 4 と同じ方法によって、例 C 1 の分離機能層 (自立膜) を得た。

[0206] (例 C 2)

ポリマー A として、ポリビニルアルコール a 2 (PVA、Sigma Aldrich 社製、重量平均分子量 85000-124000、けん化度 87-89 mol %) を用いたことを除き、例 C 1 と同じ方法によって、例 C 2 の分離機能層 (自立膜) を得た。

[0207] (例 C 3)

ポリマー A として、ポリビニルアルコール a 3 (PVA、Sigma Aldrich 社製、重量平均分子量 85000-124000、けん化度 99 mol %) を用いたことを除き、例 C 1 と同じ方法によって、例 C 3 の分離機能層 (自立膜) を得た。

[0208] (例 C 4 ～ C 12)

ポリマー A の種類、及び、ポリマー A に対するイオン液体 L の重量比を表 3 に示すように変更したことを除き、例 C 1 と同じ方法によって、例 C 4 ～ C 12 の分離機能層 (自立膜) を得た。

[0209] [圧縮試験]

例 C 1 ～ C 12 の分離機能層について、上述した方法によって圧縮試験を行った。このとき、分離機能層に含まれるイオン液体 L の重量に対する、分離機能層に対して圧縮試験を行ったときに分離機能層から漏洩したイオン液体の重量の比率 (漏洩率) を特定した。結果を表 3 に示す。

[0210] [引張試験]

例 C 1 ～ C 12 の分離機能層について、上述した方法によって引張試験を

行い、破断エネルギー及び破断強度（破断応力）を測定した。結果を表3に示す。

[0211]

[表3]

		種類													
ポリアー A (PVA)	例 C1	例 C2	例 C3	例 C4	例 C5	例 C6	例 C7	例 C8	例 C9	例 C10	例 C11	例 C12	けん化度 (mol%)		
													a1	a2	a3
イオン液体		[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	[EMIM] [DCA]	
重量比(イオン液体/ポリアー)		40/60		50/50		60/40		75/25							
自立膜	破断エネルギー (kJ/m ³)	48019	70945	48882	50593	36526	43074	36168	25072	36152	6835	10535	3665		
	破断応力 (kPa)	10636	14651	20115	10298	9691	14814	7965	6460	11868	1489	2245	1627		
	漏洩率 (wt%)	0	0	0	0	0	0.69	0	0.72	2.78	0	2.13	9.66		

[0212] 図5～7は、例C1～C12の分離機能層について、イオン液体の含有率

と、各特性との関係を示すグラフである。表3や図5～7（特に図5）からわかるとおり、けん化度が低いPVAを用いた場合、分離機能層では、イオン液体の漏洩がより抑制される傾向がある。なお、これらの結果から、PVAのけん化度は、分離機能層の機械的強度に大きな影響を与えないこともわかる。

産業上の利用可能性

[0213] 本実施形態の分離機能層及び分離膜は、酸性ガスを含む混合気体から酸性ガスを分離することに適している。特に、本実施形態の分離機能層及び分離膜は、化学プラント又は火力発電のオフガスから二酸化炭素を分離することに適している。

請求の範囲

- [請求項1] イオン液体と、
前記イオン液体中で結晶構造を形成する親水性のポリマー A と、
前記ポリマー A とは異なるポリマー B と、
を含む、分離機能層。
- [請求項2] 前記イオン液体が親水性又は両親媒性を有する、請求項 1 に記載の
分離機能層。
- [請求項3] 前記イオン液体は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシア
ンアミド、及び1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリシアノメ
タニドからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、請求項 1 に記
載の分離機能層。
- [請求項4] 前記ポリマー A がヒドロキシル基を有する、請求項 1 に記載の分離
機能層。
- [請求項5] 前記ポリマー A は、前記ヒドロキシル基に由来する水素結合を介し
て、前記ポリマー B と結合している、請求項 4 に記載の分離機能層。
- [請求項6] 前記ポリマー A がポリビニルアルコールを含む、請求項 1 に記載の
分離機能層。
- [請求項7] 前記ポリマー B は、アミド基及びイミド基からなる群より選ばれる
少なくとも1つを有する、請求項 1 に記載の分離機能層。
- [請求項8] 前記ポリマー B が直鎖状である、請求項 1 に記載の分離機能層。
- [請求項9] 前記ポリマー B がポリビニルピロリドンを含む、請求項 1 に記載の
分離機能層。
- [請求項10] 前記イオン液体の含有率が60wt%以上である、請求項 1 に記載
の分離機能層。
- [請求項11] 厚さが100µm以下である、請求項 1 に記載の分離機能層。
- [請求項12] 破断強度が100kPa以上である、請求項 1 に記載の分離機能層
。
- [請求項13] 前記分離機能層の一方の面に隣接する空間に、二酸化炭素及び水素

からなる混合気体を供給するとともに、前記分離機能層の他方の面に隣接する空間を減圧した場合に、前記分離機能層を透過する二酸化炭素の透過係数が100Barrier以上である、請求項1に記載の分離機能層。

ここで、前記混合気体における前記二酸化炭素の濃度は、標準状態で50vol%であり、前記一方の面に隣接する空間に供給される前記混合気体は、温度が30℃であり、圧力が0.1MPaであり、前記他方の面に隣接する空間は、当該空間内の圧力が測定環境における大気圧に対して0.1MPa小さくなるように減圧されている。

[請求項14] 酸性ガスを含む混合気体から前記酸性ガスを分離するために用いられる、請求項1に記載の分離機能層。

[請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の分離機能層と、
前記分離機能層を支持している多孔性支持体と、
を備えた、分離膜。

[請求項16] 分離機能層と、
前記分離機能層を支持している多孔性支持体と、
を備え、
前記分離機能層は、イオン液体と、前記イオン液体中で結晶構造を形成する親水性のポリマーAとを含む、分離膜。

[図1]



FIG.1

[図2]

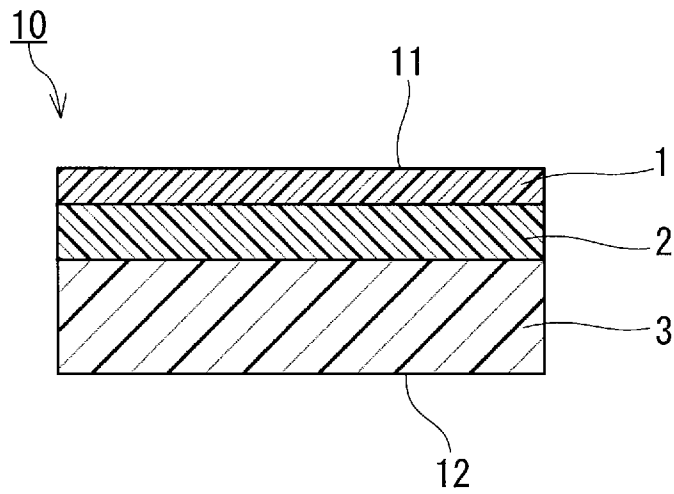


FIG.2

[図3]

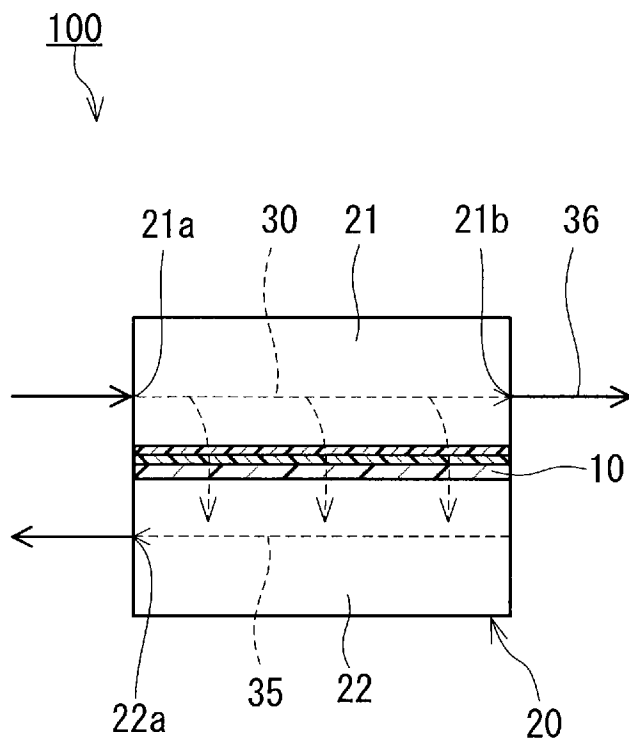


FIG.3

[図4]

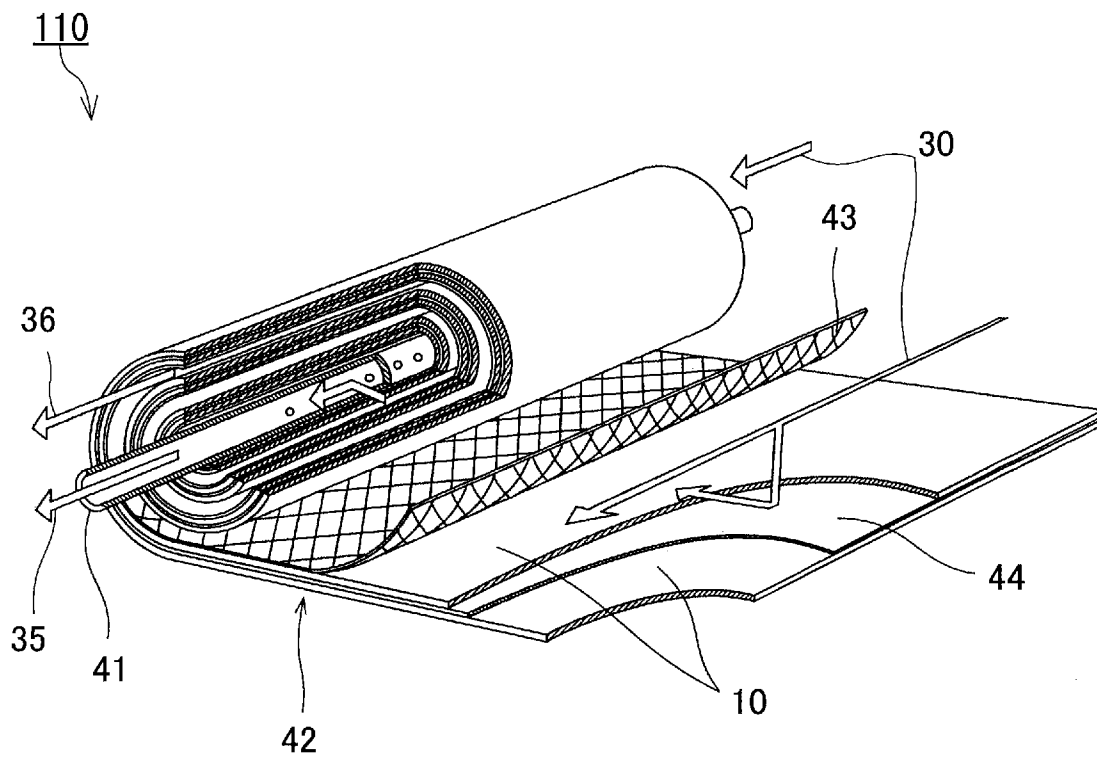


FIG.4

[図5]

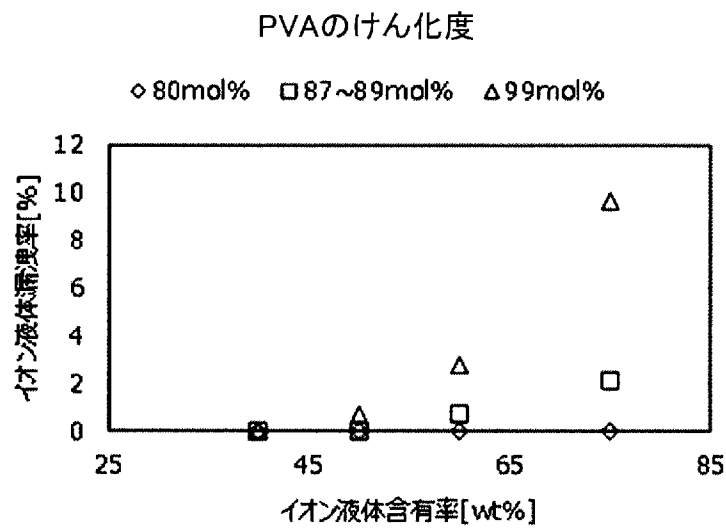


FIG.5

[図6]

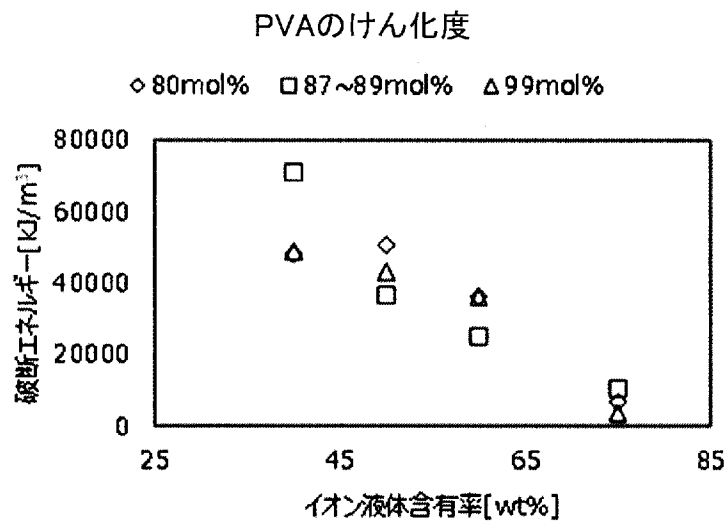


FIG.6

[図7]

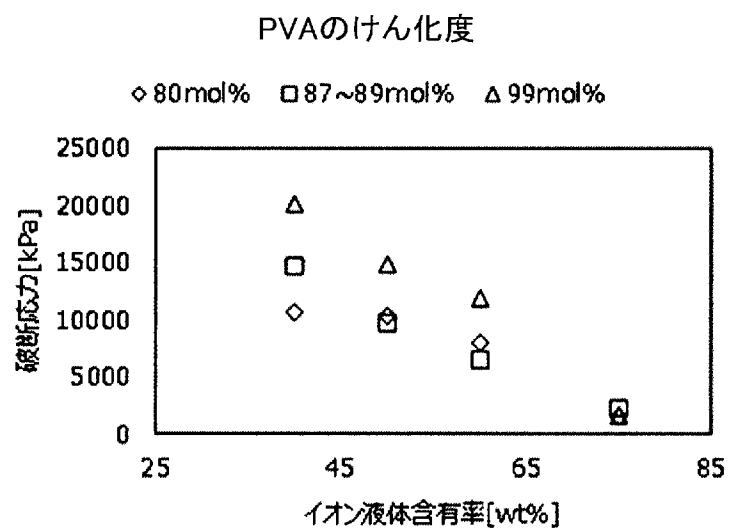


FIG.7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/000643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 71/06(2006.01)i; **B01D 69/00**(2006.01)i; **B01D 69/10**(2006.01)i; **B01D 69/12**(2006.01)i; **B01D 71/38**(2006.01)i;
B01D 71/44(2006.01)i; **C08L 29/04**(2006.01)i; **C08L 39/06**(2006.01)i
FI: B01D71/06; B01D69/00 500; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/38; B01D71/44; C08L29/04 A; C08L39/06

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)

B01D71/06; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/38; B01D71/44; C08L29/04; C08L39/06

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
Y	WO 2022/059368 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 24 March 2022 (2022-03-24) claims 1-12, paragraphs [0014], [0026], [0031]-[0032], [0036], [0043], [0090], [0093]	1-16
Y	WO 2017/163786 A1 (MOLECULAR GATE MEMBRANE MODULE TECH RESEARCH ASSOCIATION) 28 September 2017 (2017-09-28) paragraph [0038]	1-16
X	claims 1-15, paragraphs [0032], [0038], [0053]-[0061]	1-2, 4-9, 11-12, 14-16
A	WO 2019/130470 A1 (RENAISSANCE ENERGY RES K.K.) 04 July 2019 (2019-07-04) claims 1-18	1-16



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

08 March 2024

Date of mailing of the international search report

19 March 2024

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/000643

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/059368	A1	24 March 2022	US	2023/0347284	A1	
				claims 1-12, paragraphs [0023], [0035], [0046]-[0047], [0051], [0058], [0125], [0128]			
				CN	116096482	A	
WO	2017/163786	A1	28 September 2017	(Family: none)			
WO	2019/130470	A1	04 July 2019	US	2021/0008491	A1	
				claims 1-18			
				EP	3733265	A1	
				CN	111699031	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01D 71/06(2006.01)i; B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/38(2006.01)i; B01D 71/44(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i; C08L 39/06(2006.01)i FI: B01D71/06; B01D69/00 500; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/38; B01D71/44; C08L29/04 A; C08L39/06

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））

B01D71/06; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/38; B01D71/44; C08L29/04; C08L39/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年
日本国公開実用新案公報1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2022/059368 A1（日東電工株式会社） 24.03.2022（2022-03-24） 請求項1-12, 段落0014, 0026, 0031-0032, 0036, 0043, 0090, 0093	1-16
Y	WO 2017/163786 A1（次世代型膜モジュール技術研究組合） 28.09.2017（2017-09-28） 段落0038	1-16
X	請求項1-15, 段落0032, 0038, 0053-0061	1-2, 4-9, 11-12, 14-16
A	WO 2019/130470 A1（株式会社ルネッサンス・エネルギー・リサーチ） 04.07.2019（2019-07-04） 請求項1-18	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
08.03.2024

国際調査報告の発送日
19.03.2024

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）

石岡 隆 4D 2586

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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/JP2024/000643

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/059368	A1	24.03.2022	US 2023/0347284 A1 請求項1-12, 段落 0023, 0035, 0046-0047, 0051, 0058, 0125, 0128 CN 116096482 A	
WO	2017/163786	A1	28.09.2017	(ファミリーなし)	
WO	2019/130470	A1	04.07.2019	US 2021/0008491 A1 請求項1-18 EP 3733265 A1 CN 111699031 A	