(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
2013 年 8 月 22 日(22.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/122247 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 71/64 (2006.01) *B01D 71/70* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 71/82* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *C07C 7/144* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *C07C 9/04* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053829

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 18 日(18.02.2013)

(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 2012-033399 2012 年 2 月 17 日(17.02.2012) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐野 聡(SANO, Satoshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 永田 伊知郎(NAGATA, Ichirou); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小玉 啓祐(KODAMA, Keisuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋３丁目１番１０号 石井ビル３階 Tokyo (JP).

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

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

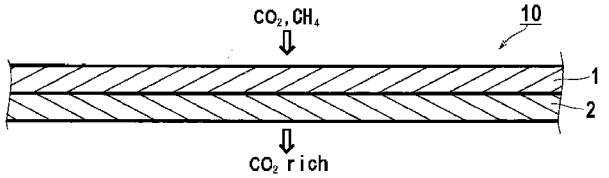
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/122247 A1

(54) **Title**: COMPOSITE MEMBRANE FOR GAS SEPARATION, PRODUCTION METHOD THEREFOR, GAS SEPARATION MODULE USING SAME, GAS SEPARATION DEVICE, AND GAS SEPARATION METHOD

(54) 発明の名称 : ガス分離複合膜、その製造方法、それを用いたガス分離モジュール、及びガス分離装置、並びにガス分離方法



(57) **Abstract**: A composite membrane for gas separation having a gas separation layer containing a cross-linked organic-inorganic hybrid resin on a gas-permeable support layer, wherein the cross-linked organic-inorganic hybrid resin has a structure in which a polyimide compound or a polymer incorporating an oxanthrene unit is cross-linked via a specific cross-linking chain.

(57) 要約: 架橋有機－無機ハイブリッド樹脂を含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、架橋有機－無機ハイブリッド樹脂は、オキサントレン単位を組み込んだポリマーまたはポリイミド化合物が、特定の架橋鎖で架橋された構造を有するガス分離複合膜。

明　細　書

発明の名称 ：

ガス分離複合膜、その製造方法、それを用いたガス分離モジュール、及びガス分離装置、並びにガス分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガス分離複合膜、その製造方法、それを用いたガス分離モジュール、及びガス分離装置、並びにガス分離方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子化合物からなる素材には、その素材ごとに特有の気体透過性がある。その性質に基づき、特定の高分子化合物から構成された膜によって、所望の気体成分を選択的に透過させて分離することができる。この気体分離膜の産業上の利用態様として、地球温暖化の問題と関連し、火力発電所やセメントプラント、製鉄所高炉等において、大規模な二酸化炭素発生源からこれを分離回収することが検討されている。そして、この膜分離技術は、比較的小さなエネルギーで達成できる環境問題の解決手段として着目されている。一方、天然ガスやバイオガス（生物の排泄物、有機質肥料、生分解性物質、汚水、ゴミ、エネルギー作物などの発酵、嫌気性消化により発生するガス）は主としてメタンと二酸化炭素の混合ガスであり、その二酸化炭素等の不純物を除去する手段として膜分離方法が検討されている。

具体的に天然ガスの精製ではその素材としてセルロースやポリイミドが検討されてきた。しかし、実際のプラントにおける高圧条件および高二酸化炭素濃度では膜が可塑化し、これによる分離選択性の低下が問題となっていた（非特許文献１、３１３－３２２頁および非特許文献２、３）。この膜の可塑化を抑制するためには、膜を構成する高分子化合物に架橋構造を導入することが有効であることが知られており、ポリイミド樹脂を用いた分離膜においてその研究がなされている（非特許文献１、３－２７頁、特許文献１）。さらに、ガス分離膜に架橋構造の膜を利用したものとしては、特許文献２、

非特許文献４、５、６などが挙げられる。近年では、有機－無機ハイブリッド構造による高性能化も検討されている（特許文献２～４、非特許文献７、８）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許第７２４７１９１号明細書

特許文献2：米国特許２０１０／０３２６２７３号明細書

特許文献3：国際公開２００６－２５３２７号パンフレット

特許文献4：米国特許第７，６１９，０４２号明細書

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Ｙｕｒｉ Ｙａｍｐｏｌｓｋｉｉ，Ｂｅｎｎｙ Ｆｒｅｅｍａｎ，Ｍｅｍｂｒａｎｅ Ｇａｓ Ｓｅｐａｒａｔｉｏｎ

非特許文献2：Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ．Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ．Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ． Ｒｅｓｅａｒｃｈ．２００８，４７，２１０９．

非特許文献3：Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ．Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ．Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ． Ｒｅｓｅａｒｃｈ．２００２，４１，１３９３．

非特許文献4：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｍｂｒａｎｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ．１９９９，１５５，１４５．

非特許文献5：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｍｂｒａｎｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ．２０００，１７５，１８１．

非特許文献6：Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｊｏｕｒｎａｌ，１９９７，３３，１７１７．

非特許文献7：Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｂｕｌｌｅｔｉｎ． ２００５，５３，１３９．

非特許文献8：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｍｂｒａｎｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ．２００２，２０２，９７．

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、実用的なガス分離膜とするためには、薄層にすることで、十分な透過性を確保しなければならない。従来は単一素材を非対称膜とすることで、分離に寄与する部分をスキン層と呼ばれる薄層にして、高ガス透過性と分離選択性、さらには機械強度を満足させるようにしていた。しかし、これらを単一素材で兼ね備えたものとすることは難しい。そのため、分離機能と機械強度を付与するための機能を別々の素材とする複合膜が性能とコストの観点から望ましく、水処理用の逆浸透膜では複合膜が主流となりつつある。

一方、ガス分離膜においては、複合膜の研究が十分になされているとは言えない。また、本発明者が研究対象とした分離層に架橋構造膜を利用した技術についても、その知見を提示した例は少ない（上記特許文献２、３、非特許文献５、６、７、８）。そこで開示された技術では架橋に対して１００℃以上の高温が必要であったり、架橋に対して非常に長い時間を要したりする。このように、高いガス透過性と分離選択性を維持しつつ、製膜適性、さらには耐久性や耐劣化性に優れた実用的なガス分離膜を提供するにはまだ不十分であった。

さらに、実際の天然ガス精製で想定される高圧条件（通常１０気圧以上、望ましくは４０気圧以上）での使用適性や、長鎖炭化水素やトルエンなどの不純物に対する安定性については改善の余地がある。

耐久性を付与するために有機－無機ハイブリッド構造の導入についても着目されており、例えば、ハイパーブランチポリイミド構造とのハイブリッド膜についての検討が開示されている（非特許文献１、国際公開第２０１１／０２４９０８号パンフレット参照）。しかし、本発明者の確認によると、その膜では優れた分離選択性を発現するものの、ガス透過性が著しく低下することが分かった（後記比較例参照）。これでは、より薄層化しなければ実用的なガス透過性を確保できないがために実用的な複合膜を得ることが難しい。また、各文献において、前述のような実際の天然ガス精製で想定されるような高圧条件での性能評価については言及されていない。本発明者の確認に

よれば、高圧条件ではポリマー膜の可塑化や自由体積が圧縮され、低圧条件でのそれとは著しく異なるため、所望の高いガス分離選択性を実現するには適切な架橋構造・架橋性官能基密度を調整することが必要であるとの感触を得た。

[0006] 上記の点を考慮し、本発明は、優れたガス透過性を有しながら、高いガス分離選択性を実現し、さらには高圧条件での使用適性や、トルエンなどの可塑化不純物に対する安定性を付与することを目的とする。また高い製膜適性を達成するガス分離複合膜、その製造方法、それを用いたガス分離モジュール、及びガス分離装置の提供を目的とする。

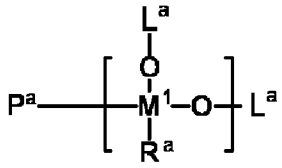
課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題は以下の手段により解決された。

〔１〕架橋有機－無機ハイブリッド樹脂を含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、

架橋有機－無機ハイブリッド樹脂は、オキサントレン単位を組み込んだポリマーまたはポリイミド化合物が、特定の架橋鎖で架橋された構造を有し、特定の架橋鎖が下記一般式（Ａ）で表される部位を含むガス分離複合膜。

[化1]



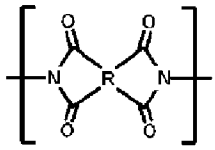
(A)

[式中、R^aはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、あるいは＊－Ｏ－＊＊を表す。＊は式中のM^1との結合手を意味する。＊＊は隣接するM^1との連結部を意味する。M^1は、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、およびＳｂからなる群から選択される金属原子を表す。P^aはポリイミド化合物もしくはオキサントレン単位を組み込んだポリマーを表す。L^aは隣接するM^1との連結部を表す。]

〔２〕ポリイミド化合物に由来する構造部が、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位と、一般式（ＩＩＩ－ａ）又は（ＩＩＩ－ｂ）で表される繰り

返し単位とを含む〔１〕に記載のガス分離複合膜。

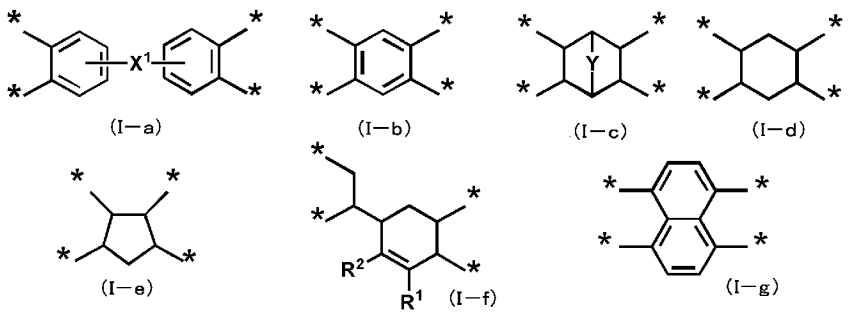
[化2]



(I)

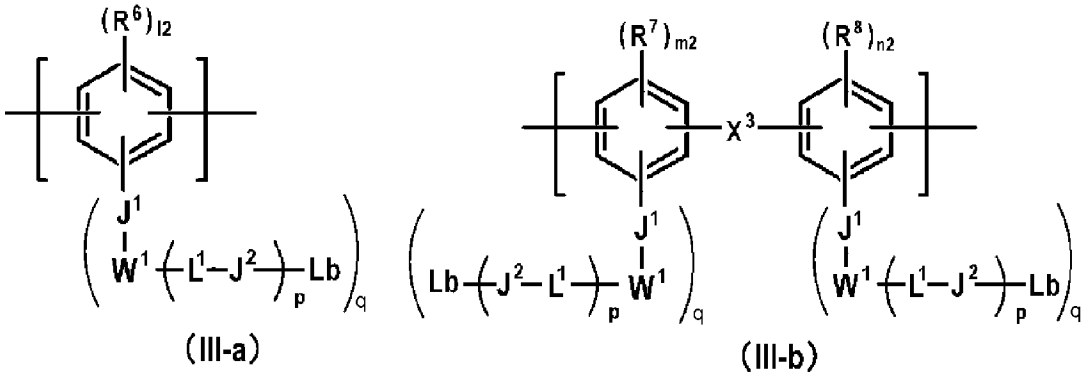
［一般式（Ｉ）中、Ｒは下記式（１－ａ）～（１－ｇ）から選択される原子群である。式（Ｉ－ａ）～（Ｉ－ｇ）中、Ｘ[1]は単結合または２価の連結基を表す。Ｙはメチレン基またはビニレン基を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ[1]とＲ[2]が互いに結合し環を形成してもよい。＊は一般式（Ｉ）におけるイミドのカルボニル基との結合部位を表す。］

[化3]



(I−a) (I−b) (I−c) (I−d) (I−e) (I−f) (I−g)

[化4]



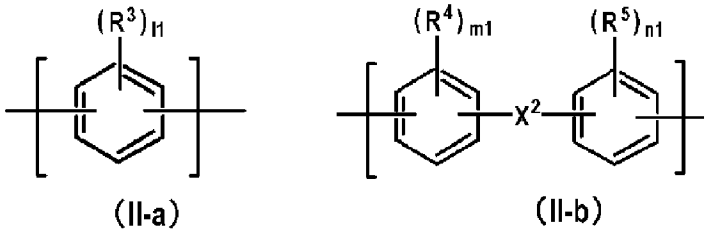
(III-a) (III-b)

［式中、Ｒ[6]、Ｒ[7]およびＲ[8]は置換基を表す。Ｊ[1]、Ｊ[2]、Ｗ[1]は単結合又は二価の連結基を表す。Ｉ２、ｍ２、ｎ２は０～３の整数である。Ｌ[1]は二価の連結基を表す。ｐは０以上の整数を表す。ｑは１以上の整数を表す。Ｘ[3]は単結合又は二価の連結基である。Ｌｂは一般式（Ａ）におけるＭ[1]との連結部を意

味する。]

〔３〕ポリイミド化合物に由来する構造部が、さらに、下記一般式（ＩＩ－ａ）又は（ＩＩ－ｂ）で表される繰り返し単位を有する〔２〕に記載のガス分離複合膜。

[化5]

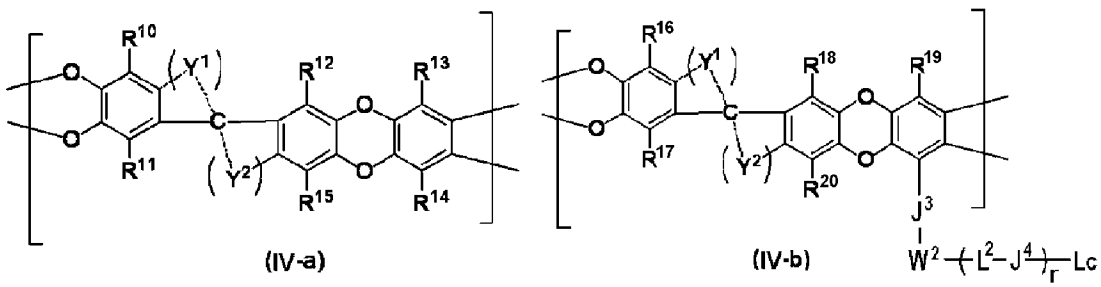


[式中、Ｒ３、Ｒ４、およびＲ５は、アルキル基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、メルカプト基、アミド基、アルコキシ基、スルホン基、またはハロゲン原子を表す。Ｉ１、ｍ１およびｎ１は０～４の整数である。Ｘ２は単結合又は二価の連結基を表す。]

〔４〕オキサントレン単位を組み込んだポリマーが固有多孔性樹脂（ＰＩＭ）である〔１〕に記載のガス分離複合膜。

〔５〕オキサントレン単位を組み込んだポリマーが、下記一般式（ＩＶ－ａ）で表される繰り返し単位と、下記一般式（ＩＶ－ｂ）で表される繰り返し単位とを含むポリマーである〔１〕または〔４〕に記載のガス分離複合膜。

[化6]



[式中、Ｒ１０～Ｒ２０は水素原子又は置換基を表す。Ｊ３、Ｊ４、Ｗ２は単結合又は二価の連結基を表す。Ｌ２は二価の連結基を表す。ｒは０以上の整数を表す。Ｙ１およびＹ２は炭素原子およびベンゼン環とともに環を形成する原子群を表す。Ｌｃは一般式（Ａ）におけるＭ１との連結部を意味する。]

〔６〕供給されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスであり、４０℃、４０気圧における二酸化炭素の透過速度が２０ＧＰＵ超であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比（R_{CO2}／R_{CH4}）が１５以上である〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

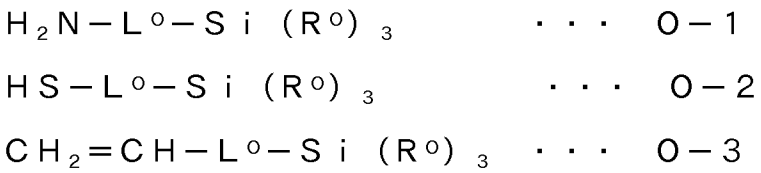
〔７〕支持層がガス分離層側の多孔質層とその逆側の不織布層とからなる〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

〔８〕多孔質層の分画分子量が１００，０００以下である〔７〕に記載のガス分離複合膜。

〔９〕架橋有機－無機ハイブリッド樹脂の架橋サイト比［η］は０．１３以上である〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

〔１０〕架橋有機－無機ハイブリッド樹脂を構成する原料樹脂の架橋性官能基密度［γ］が０．７～０．９５である〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

〔１１〕架橋有機－無機ハイブリッド樹脂が、その架橋鎖を構成する架橋剤として、下記式（Ｏ－１）、（Ｏ－２）、または（Ｏ－３）で表される化合物を用いてなる、〔１〕～〔１０〕のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。



$H_2N-L^o-Si(R^o)_3$ ・・・ Ｏ－１

$HS-L^o-Si(R^o)_3$ ・・・ Ｏ－２

$CH_2=CH-L^o-Si(R^o)_3$ ・・・ Ｏ－３

（式中、L^oは単結合又は連結基を表す。R^oはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す。）

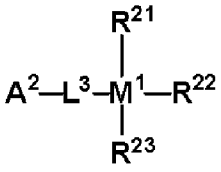
〔１２〕架橋有機－無機ハイブリッド樹脂を含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜の製造方法であって、

ポリイミド化合物もしくはオキサントレン単位を組み込んだポリマーと、金属原子M^1（M^1は、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、およびＳｂか

らなる群から選択される金属原子を表す。）を有する架橋剤とを含む塗布液を、支持層上側に塗布し、塗布液に活性放射線を照射する、あるいは熱を付与することにより架橋反応させる有機－無機ハイブリッドガス分離複合膜の製造方法。

〔１３〕架橋剤が下記一般式（Ｂ）で表される化合物である〔１２〕に記載の有機－無機ハイブリッドガス分離複合膜の製造方法。

[化7]



(B)

[式中、A^2は、反応性基を表す。L^3は、単結合あるいは二価の連結基を表す。R^{21}、R^{22}およびR^{23}はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す。M^1はと同様である。]

〔１４〕前記架橋剤が下記式（Ｏ－１）、（Ｏ－２）、または（Ｏ－３）で表される化合物である〔１３〕に記載のガス分離複合膜の製造方法。

$H_2N-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－１

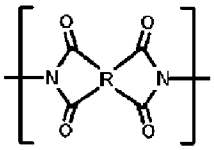
$HS-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－２

$CH_2=CH-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－３

（式中、L^Oは単結合又は連結基を表す。R^Oはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す。）

〔１５〕ポリイミド化合物が、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位と、下記一般式（ＶＩ－ａ）又は一般式（ＶＩ－ｂ）で表される繰り返し単位とを含む化合物である〔１２〕～〔１４〕のいずれか１項に記載の有機－無機ハイブリッドガス分離複合膜の製造方法。

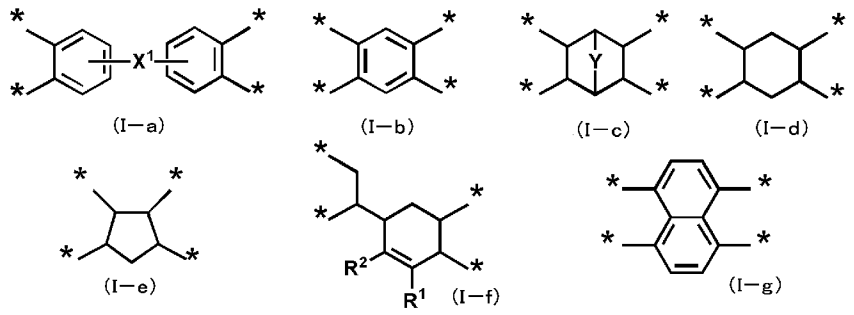
[化8]



(I)

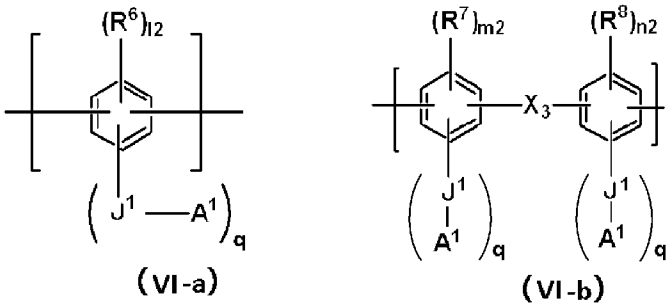
[一般式（Ｉ）中、Ｒは下記式（１－ａ）～（１－ｇ）から選択される原子群である。式（Ｉ－ａ）～（Ｉ－ｇ）中、Ｘ[1]は単結合または２価の連結基を表す。Ｙはメチレン基またはビニレン基を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ[1]とＲ[2]が互いに結合し環を形成してもよい。＊は一般式（Ｉ）におけるイミドのカルボニル基との結合部位を表す。）

[化9]



(I−a) (I−b) (I−c) (I−d) (I−e) (I−f) (I−g)

[化10]

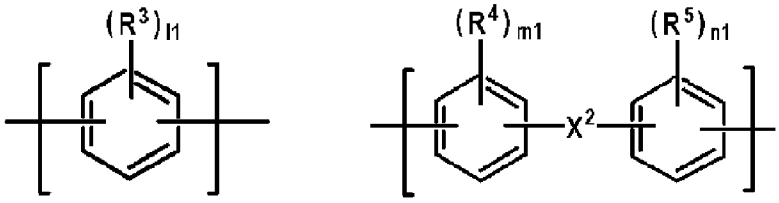


(VI-a) (VI-b)

[式中、Ｒ[6]、Ｒ[7]およびＲ[8]は置換基を表す。Ｊ[1]は単結合又は二価の連結基を表す。Ｉ２、ｍ２、ｎ２は０～３の整数である。ｑは１以上４以下の整数を表す。Ｘ[3]は単結合又は二価の連結基である。Ａ[1]は、反応性基を表す。]

〔１６〕ポリイミド化合物が、さらに、下記一般式（ＩＩ－ａ）又は一般式（ＩＩ－ｂ）で表される繰り返し単位を有する〔１５〕に記載の有機－無機ハイブリッドガス分離複合膜の製造方法。

[化11]

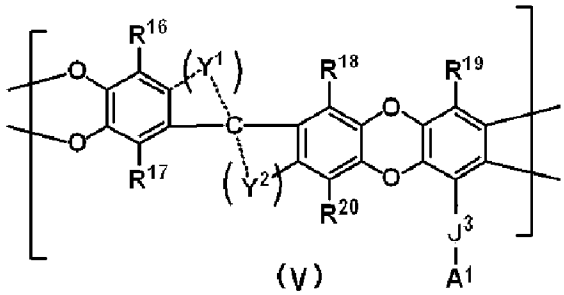


(II-a) (II-b)

[式中、R^3、R^4、およびR^5は、置換基を表す。l１、ｍ１およびｎ１は０～４の整数である。X^2は単結合又は二価の連結基を表す。]

〔１７〕オキサントレン単位を組み込んだポリマーが、下記一般式（Ｖ）で表される繰り返し単位を含むポリマーである〔１２〕～〔１４〕のいずれか１項に記載のガス分離複合膜の製造方法。

[化12]



(V)

[式中、R^{16}～R^{20}は水素原子又は置換基を表す。J^3は単結合又は二価の連結基を表す。Y^1およびY^2は炭素原子およびベンゼン環とともに環を形成する原子群を表す。A^1は、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルケニル基、アルキニル基またはメルカプト基を表す。]

〔１８〕〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載のガス分離複合膜を具備するガス分離モジュール。

〔１９〕〔１８〕に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

〔２０〕〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載のガス分離複合膜を用いて、二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるガス分離方法。

[0008] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基（以下、置換

基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよい。また、特に断らなくても、複数の置換基等が近接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい。さらに、繰り返し単位を一般式で示したとき、それを一種で含んでいても、二種以上で含んでいてもよい意味である。

発明の効果

[0009] 本発明のガス分離複合膜は、優れたガス透過性を有しながら、高いガス分離選択性を実現し、さらには高圧条件での使用適性や、トルエンなどの可塑化不純物に対する安定性を有する。また、それを用いた高性能ガス分離モジュール及びガス分離装置の提供を可能とする。さらに、本発明のガス分離複合膜の製造方法によれば上記高い性能を発揮するガス分離複合膜を製造することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明のガス分離複合膜の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明のガス分離複合膜の別の実施形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のガス分離複合膜は、特定の無機成分をもつ架橋鎖で架橋された架橋樹脂を含む分離層を有してなる。これにより、上述した優れた作用効果を奏する理由は未解明の点を含むが、以下のように推定される。

天然ガス等の分離ガス中には、通常、微量の水分やベンゼン、トルエン、高級脂肪鎖炭化水素などの不純物が含まれている。そのような場合にも、本発明の有機－無機ハイブリッド膜では、主骨格をなす有機樹脂の利点を維持し、その上で架橋鎖をなす無機成分の撥水・撥油効果のため膨潤が抑制され、性能低下が効果的に抑えられたものと考えられる。また、膜内で均質かつ劣化の抑えられた架橋形態が実現され、高圧下での使用においても十分な耐

久性を示し、かつ、良好な曲げ性を有し、薄い支持層にも適合して優れた性能を発揮するものと考えられる。

以下に、本発明についてその好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0012] ［複合膜］

本発明の複合膜はガス透過性の支持層の上側に、架橋ポリイミド樹脂を含有してなるガス分離層が形成されている。この複合膜は、多孔質性の支持体の少なくとも表面に、上記のガス分離層をなす塗布液（ドープ）を塗布（本明細書において塗布とは浸漬により表面に付着される態様を含む意味である。）、活性放射線を照射することにより形成することが好ましい。図１は、本発明の好ましい実施形態であるガス分離複合膜１０を模式的に示す断面図である。１はガス分離層、２は多孔質層からなる支持層である。図２は、本発明の好ましい実施形態であるガス分離複合膜２０を模式的に示す断面図である。この実施形態では、ガス分離層１及び多孔質層２に加え、支持層として不織布層３が追加されている。

[0013] 支持層上側とは、支持層とガス分離層との間に他の層が介在してもよい意味である。なお、上下の表現については、特に断らない限り、分離対象となるガスが供給される方向を「上」とし、分離されたガスが出される方向を「下」とする。

[0014] 本発明のガス分離複合膜は、多孔質性の支持体の表面ないし内面にガス分離層を形成・配置するようにしてもよく、少なくとも表面に形成して簡便に複合膜とすることができる。多孔質性の支持体の少なくとも表面に、ガス分離層を形成することで、高分離選択性と高ガス透過性、更には機械的強度を兼ね備えるという利点を有する複合膜とすることができる。分離層の膜厚としては機械的強度、分離選択性を維持しつつ高ガス透過性を付与する条件において可能な限り薄膜であることが好ましい。

[0015] 本発明のガス分離複合膜において、ガス分離層の厚さは特に限定されないが、０．０１～５．０μｍであることが好ましく、０．１～１．０μｍであることがより好ましい。

[0016] 支持層に好ましく適用される多孔質支持体は、機械的強度及び高気体透過性の付与に合致する目的のものであれば、特に限定されるものではなく有機、無機どちらの素材であっても構わないが、好ましくは有機高分子の多孔質膜であり、その厚さは１～３０００μｍ、好ましくは５～５００μｍであり、より好ましくは５～１５０μｍである。この多孔質膜の細孔構造は、通常平均細孔直径が１０μｍ以下、好ましくは０．５μｍ以下、より好ましくは０．２μｍ以下であり、空孔率は好ましくは２０～９０％であり、より好ましくは３０～８０％である。また、その気体透過率は二酸化炭素透過速度で３×１０^{-5}ｃｍ^{3}（ＳＴＰ）／ｃｍ・ｓｅｃ・ｃｍＨｇ以上であることが好ましい。多孔質膜の素材としては、従来公知の高分子、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等、ポリスチレン、酢酸セルロース、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアラミド等の各種樹脂を挙げることができる。なかでも、前記ポリイミド化合物を塗布して架橋するときの製造適正に優れ、高いガス透過性と分離選択性とを同時に達成する観点から、支持層が、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシドからなるものであることが好ましく、ポリアクリロニトリルからなるものであることがより好ましい。多孔質膜の形状としては、平板状、スパイラル状、管状、中空糸状などいずれの形状をとることができる。

[0017] 本発明においては、ガス分離層を形成する支持層を適用することを必須の要件とする。この支持層は上述したように薄く、多孔質な素材であることが、十分なガス透過性を確保することができ好ましい。また、後述するガス分離層の優れたガス分離選択性を最大限に引き出すためにも、薄膜多孔質の形態が好ましい。一方、ガス分離膜の成形に高温・長時間等のシビアな反応条件が課される場合には、上述した薄く多孔質の支持層を損傷し、複合膜として十分な性能を発揮できない場合がある。かかる観点から、本発明が採用す

る架橋性の有機－無機ハイブリッド構造を利用したガス分離複合膜は穏和な条件で製膜することができ、優れた効果を発揮し、製造適性と製品品質との両面で高い性能を発揮しうるものである。

[0018] 本発明においては、ガス分離層を形成する支持層としてさらに機械的強度を付与するために支持体が形成されていることが望ましい。その支持体としては、織布、不織布、ネット等が挙げられるが、製膜性およびコスト面から不織布が好適に用いられる。不織布としてはポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリアミド等からなる繊維を単独あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。不織布は、例えば、水に均一に分散した主体繊維とバインダー繊維を円網や長網等で抄造し、ドライヤーで乾燥することにより製造できる。また、毛羽を除去したり機械的性質を向上させたり等の目的で、不織布を２本のロール挟んで圧熱加工を施すことも好ましい。

[0019] 本発明のガス分離複合膜は、ガス分離回収法、ガス分離精製法として好適に用いることができる。例えば、水素、ヘリウム、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、酸素、窒素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、メタン、エタンなどの炭化水素、プロピレンなどの不飽和炭化水素、テトラフルオロエタンなどのパーフルオロ化合物などのガスを含有する気体混合物から特定の気体を効率よく分離し得るガス分離膜とすることができる。特に二酸化炭素／炭化水素（メタン）を含む気体混合物から二酸化炭素を選択分離するガス分離膜及びこの製造方法、これを用いたモジュール、分離装置とすることが好ましい。

[0020] とりわけ、供給されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスであり、４０℃、４０気圧という高圧における二酸化炭素の透過速度が２０ＧＰＵ超であることが好ましく、２０～３００ＧＰＵであることがより好ましい。二酸化炭素とメタンとの透過速度比（R_{CO2}／R_{CH4}）は、１５以上であることが好ましく、２０以上であることがより好ましく、２０～５０であることが特に好ましい。

本発明のガス分離複合膜の性能を好適に引き出す観点から、供給されるガスの圧力は、１０気圧以上であることが好ましく、２０気圧以上であることがより好ましく、３０気圧以上であることがさらに好ましく、４０気圧以上であることが特に好ましい。

実際の天然ガスには、主成分のメタンの他に、長鎖炭化水素やトルエンなどの不純物が含まれている。これらの炭化水素系不純物ガスの組成や含有量は、産出される場所により、大きく異なる為、その影響度合いを見積もることは困難であるものの、膜を可塑化させてしまったり、あるいは膜の自由体積を遮蔽してしまうなどの悪影響を及ぼす懸念があり、ガス分離複合膜の性能を好適に引き出す観点からは、１ｖｏｌ％以上である場合もガス分離性能が安定であることが好ましく、３ｖｏｌ％以上である場合も安定であることがより好ましく、５ｖｏｌ％以上である場合も安定であることがさらに好ましい。

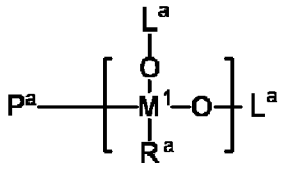
[0021] 上記選択的なガス透過には膜への溶解・拡散機構が関与すると考えられるが、このような観点を活かし、ポリエチレンオキシ（ＰＥＯ）組成を含む分離膜が検討されている（Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｍｂｒａｎｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ １９９９，１６０，８７－９９参照）。これは二酸化炭素がポリエチレンオキシ組成との相互作用が強いことに起因する。このポリエチレンオキシ膜はガラス転移温度の低い柔軟なゴム状のポリマー膜であるため、ガス種による拡散係数の差は小さく、分離選択性は溶解度の差の効果によるものが主である。これに対し、本発明によれば、そこに適用されるポリイミド化合物のガラス転移温度が高く、上記溶解・拡散作用を発揮させながら、膜の熱的な耐久性という観点でも大幅に改善することができる。

[0022] 本発明においてガス分離層に適用される架橋有機－無機ハイブリッド樹脂は、ポリイミド化合物もしくはオキサントレン単位を組み込んだポリマーが一般式（Ｉ）で表される部位を含む架橋鎖で架橋された構造を有する。

[0023] ［一般式（Ａ）について］

一般式（Ａ）で表される繰り返し単位について詳しく説明する。

[0024] [化13]



（A）

[0025] ・R^a

R^aはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、あるいは＊－Ｏ－＊＊を表す。＊は式中のM^1との結合手を意味する。＊＊は隣接するM^1との連結部を意味する。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基の好ましいものについては、後記置換基Ｚの例が挙げられる。なかでも、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基などが特に好ましい。R^aは好ましくはアルキル基、アルコキシ基、＊－Ｏ－＊＊を表す。R^aがアルコキシ基を表す場合は、ゾルーゲル反応の一部が未反応で反応残基として残存していることになるため、なるべく＊－Ｏ－＊＊となり、繰り返し単位が続いていることが安定な架橋構造を実現する上で好ましい。

[0026] ・M^1

M^1は、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、およびＳｂからなる群から選択される金属原子を表す。好ましくはＳｉ、Ｇｅ、Ｍｇ、Ｔｉであり、さらに好ましくはＳｉ，Ｇｅである。M_1は後述する架橋剤を複数組み合わせることで異種の原子が組み合わされて有機ー無機ハイブリッド構造が構成されていることも望ましい。

[0027] ・P^a

P^aはポリイミド化合物もしくはオキサントレン単位を組み込んだポリマー構造部位を表す。各樹脂の好ましいものは、次項で詳説する。

[0028] ・L^a

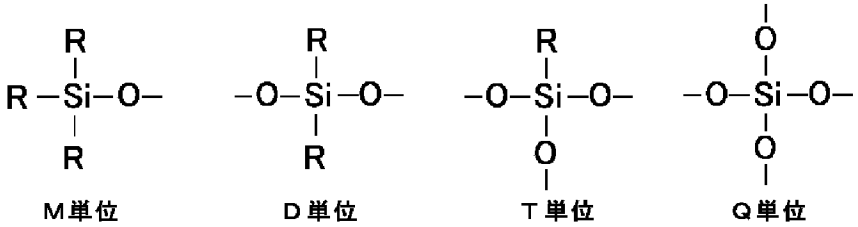
L^aは隣接するM^1との連結部を表す。

[0029] 上記の架橋形態について、金属M^1がＳｉである場合を例にとって言うと、一般式（Ａ）の部位がシルセスキオキサン結合を形成し、架橋ネットワーク

を構成することが好ましい。

ケイ素には４つの結合手があるため、ポリシロキサンの基本構成単位は、メチル基やフェニル基に代表される有機基がケイ素原子１個につき何個あるかで分類され、下記に示すように４つに分けることができる。下式においてＲは有機基である。

[0030] [化14]



[0031] シルセスキオキサンとは基本構成単位がＴ単位であるポリシロキサンの総称を意味する。シルセスキオキサン中のケイ素は３個の酸素と結合し、酸素は２個のケイ素と結合しているため、その理論組成は$RSiO_{3/2}$となる（２分の３を示すラテン語は「セスキ（ＳＥＳＱＵＩ）」である。）。本発明においては、上記Ｔ単位の式においてＲが上記Ｐａとの結合を意味することとなる。３つの結合手は隣接するM^1（Ｓｉ）と結合していても、その他の構成元素と結合していてもよい。すなわち、上述のように、一部未反応部分があり、－Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ－結合を構成せず、上記Ｓｉ－R^aとしてR^aで規定されるそれ以外の基となっていてもよい。

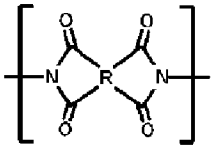
[0032] ［ポリイミド化合物構造部］

前記Ｐａにおけるポリイミド化合物の構造を有する部位は、

一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位と、

一般式（ＩＩＩ－ａ）又は（ＩＩＩ－ｂ）で表される繰り返し単位とを含むポリイミド化合物であることが好ましい。また、ポリイミド化合物の構造は、必要により一般式（ＩＩ－ａ）又は一般式（ＩＩ－ｂ）で表される繰り返し単位をさらに含んでいてもよい。ここで、各繰り返し単位は、ぞれぞれ、少なくとも一種のものが含まれていればよく、同種のものが複数含まれていてもよい意味である。

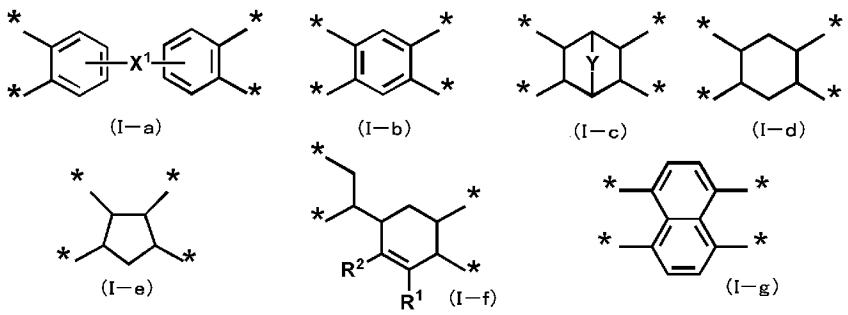
[0033] [化15]



(I)

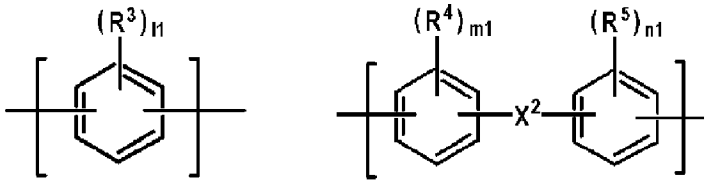
[0034] 式中、Ｒは炭素数４～１２の炭化水素環を１つ以上含有する構造部である。前記Ｒが下記一般式（１－ａ）、式（１－ｂ）、一般式（１－ｃ）、式（１－ｄ）、式（１－ｅ）、一般式（１－ｆ）、及び式（１－ｇ）からなる群から選択される原子群であることが好ましい。この母核（Ｒ）は式（１－ａ）、（１－ｂ）、（１－ｃ）であることが好ましく、（１－ａ）、（１－ｃ）であることがより好ましく、（１－ａ）であることが特に好ましい。

[0035] [化16]



(I−a) (I−b) (I−c) (I−d) (I−e) (I−f) (I−g)

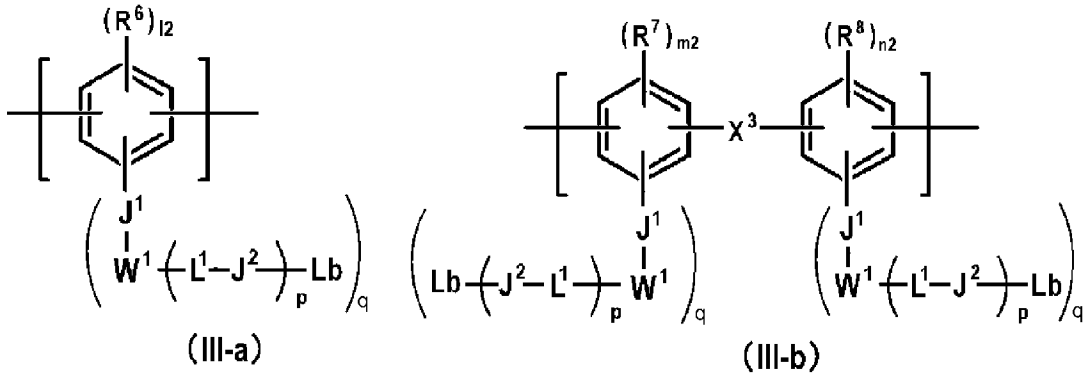
[0036] [化17]



(II-a) (II-b)

[0037]

[化18]



(III-a) (III-b)

[0038] ・X^1、X^2、X^3

X^1、X^2、X^3は、それぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表す。連結基としては、＊－CR^F_2－＊（R^Fは水素原子又は置換基を表す。R^Fが置換基の場合、互いに連結して縮環を形成してもよい）、＊－O－＊、＊－SO_2－＊、＊－CO－＊、＊－S－＊であることが好ましく、＊－CR^F_2－＊、＊－O－＊、＊－SO_2－＊、＊－CO－＊であることがより好ましい。＊はフェニレン基との結合部位を表す。R^Fが置換基を表すとき、その具体例としては、後記置換基Ｚが挙げられ、なかでもハロゲン化アルキル基が好ましく、フッ化アルキル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。なお、本明細書において「互いに結合して環を形成してもよい」というときには、単結合、二重結合等により結合して環状構造を形成するものであっても、縮合して縮環構造を形成するものであってもよい。

[0039] ・Y

Ｙはメチレン基またはビニレン基を表す。ビニレン基が好ましい。

[0040] ・R^1、R^2

R^1、R^2は各々独立して水素原子又は置換基を表す。その置換基としては、それぞれ独立に下記に示される置換基群Ｚより選ばれるいずれか１つを用いることができる。本明細書において置換基というときには、特に断らない限り、下記の置換基Ｚをその好ましい範囲とする。R^1およびR^2は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0041] R^1、R^2は水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子、メ

チル基又はエチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0042] ・R^3、R^4、R^5

R^3、R^4、R^5は各々独立に置換基を表し、アルキル基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、メルカプト基、アミド基（カルバモイル基）、アルコキシ基、スルホニル基含有基（アルキルスルホニル基等）、またはハロゲン原子を表すことが好ましい。その好ましいものは、置換基Ｚで規定したものと同義である。上記置換基の数を示すｌ１、ｍ１、ｎ１は０～４の整数であるが、１～４が好ましく、３～４がより好ましい。R^3、R^4、R^5が複数のアルキル基である場合、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0043] ・R^6、R^7、R^8

R^6、R^7、R^8は各々独立して置換基を表す。その好ましいものは、置換基Ｚで規定したものと同義である。その置換基の数を示すｌ２、ｍ２、ｎ２は０～３の整数であるが、１～４が好ましく、２～３がより好ましい。

[0044] ・J^1、J^2

J^1、J^2は単結合又は二価の連結基を表す。連結基としては＊－Ｏ－＊＊、＊－Ｓ－＊＊、＊－ＣＯ－＊＊、＊－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－＊＊、＊－ＣＯＮR^{J1}－＊＊、＊－ＯＣ（＝Ｏ）－＊＊、＊－ＣＯＯ$^-$Ｎ$^+$$R^{J2}R^{J3}R^{J4}$－＊＊、＊－$SO_3^-N^+R^{J5}R^{J6}R^{J7}$－＊＊、メチレン基、フェニレン基、又は＊－$C_6H_5$ＣＯ－＊＊基を表す。＊は$J^2$のきＬ^{1}側、$J^1$のときフェニレン基側の結合手、＊＊はその逆の結合手を表す。R^{J1}～R^{J7}はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基である。中でも、＊－ＣＯ－＊＊、＊－ＣＯＯ－＊＊、＊－ＣＯＮR^{J1}－＊＊、＊－ＯＣＯ－＊＊、メチレン基、フェニレン基、又は＊－C_6H_4ＣＯ－＊＊基を表すことが好ましい。R^{J1}～R^{J7}の好ましい範囲は置換基群Ｚで説明するアルキル基、アリール基の好ましい範囲と同義である。これらのうち、J^1、J^2としては＊－ＣＯ－＊＊、＊－ＣＯＯ－＊＊又は＊－ＯＣＯ－＊＊が好ましく、＊－ＣＯＯ－＊＊が

特に好ましい。

[0045] ・W^1

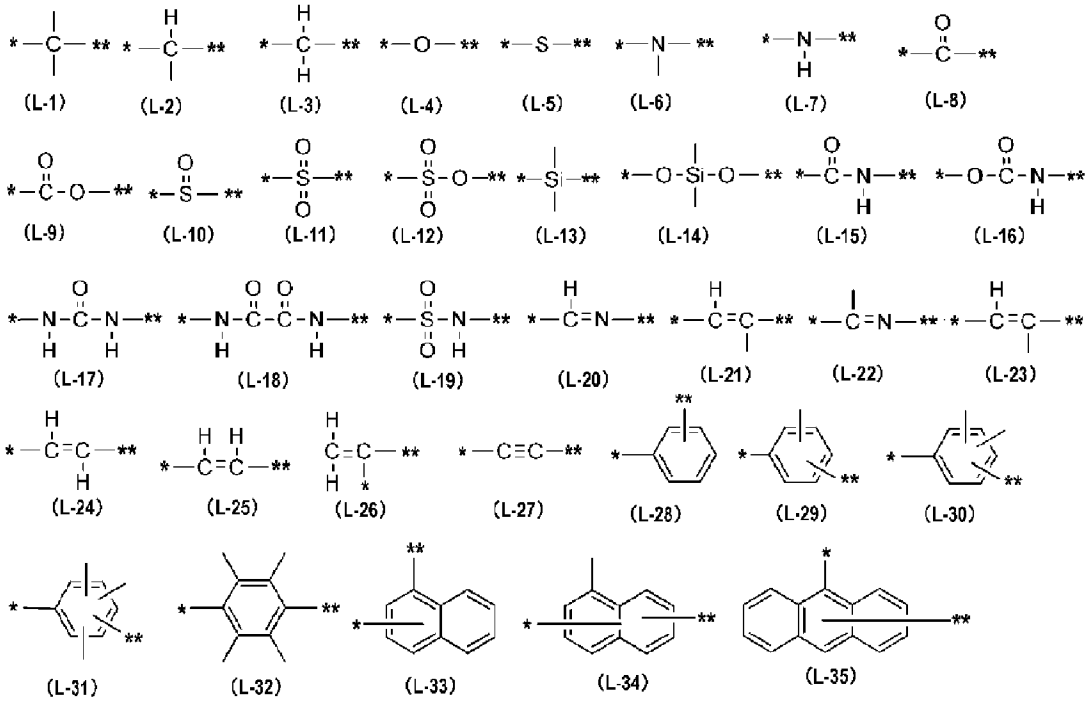
W^1は単結合又は二価の連結基を表す。二価の連結基としては、例えば、直鎖、分岐もしくは環状のアルキレン基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～１２、更に好ましくは炭素数１～４のアルキレン基であり、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、オクチレン、デシレンなどが挙げられる。）、アルキレンオキシ基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～１２、更に好ましくは炭素数１～４のアルキレンオキシ基であり、例えばメチレンオキシ、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、ブチレンオキシ、ペンチレンオキシ、ヘキシレンオキシ、オクチレンオキシ、デシレンオキシなどが挙げられる。）、アラルキレン基（好ましくは炭素数７～３０、より好ましくは炭素数７～１３のアラルキレン基であり、例えばベンジリデン、シンナミリデンなどが挙げられる。）、アリーレン基（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～１５のアリーレン基であり、例えば、フェニレン、クメニレン、メシチレン、トリレン、キシリレンなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。更なる置換基としてはヒドロキシ基又はハロゲン原子が好ましく、ヒドロキシ基又はフッ素原子がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。また、分子内にエーテル結合を含むことが好ましい。

[0046] ・L^1

L^1は二価の連結基を表し、その具体的な例としては下記の（Ｌ－１）～（Ｌ－３５）で表される構造単位又はこれらを組み合わせて構成される連結基を挙げることができる。なお、下記連結基の＊がW^1側の結合手であり、＊＊がJ^2側の結合手である。

[0047]

[化19]



[0048] L^1は、（Ｌ－１）～（Ｌ－３５）、アルキレン基、アルキレンオキシ基又はアリーレン基が好ましく、アルキレン基又はアルキレンオキシ基であることがより好ましい。

[0049] ・ｐ

ｐは０以上の整数を表す。０～１０で表される整数が好ましく、０～５で表される整数がより好ましい。

[0050] ・ｑ

ｑは１以上４以下の整数を表す。

[0051] ・Ｌｂ

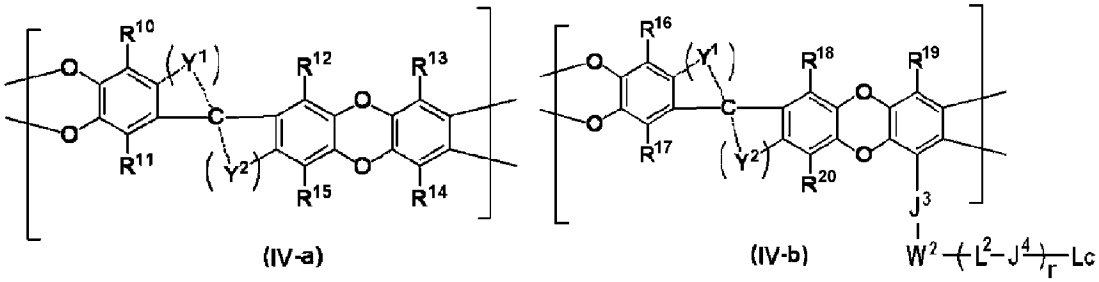
Ｌｂは前記一般式（Ａ）におけるM^1との連結部を意味する。

[0052] ［オキサントレン単位を組み込んだポリマー構造部］

前記オキサントレン単位を組み込んだポリマー構造部としては、固有多孔性樹脂（ＰＩＭ：Ｐｏｌｙｍｅｒ ｏｆ Ｉｎｔｒｉｎｓｉｃ Ｍｉｃｒｏｐｏｒｏｓｉｔｙ）の骨格を有することが好ましく、下記一般式（ＩＶ－ａ）で表される繰り返し単位と、一般式（ＩＶ－ｂ）で表される繰り返し単位とを含む化合物であることが好ましい。ここで、各繰り返し単位は、ぞれぞ

れ、少なくとも一種のものが含まれていればよく、同種のものが複数含まれていてもよい意味である。

[0053] [化20]



[0054] ・R10～R20

式中、R10～R20は各々独立して水素原子又は置換基を表す。その置換基としては、それぞれ独立に後記置換基群Zより選ばれるいずれか1つを用いることができる。なかでも、水素原子又はアルキル基、シアノ基、ハロゲン、ヘテロ環基、カルボキシル基であることが好ましく、水素原子、シアノ基又はカルボキシル基であることがより好ましい。

[0055] ・J3およびJ4、W2

J3およびJ4、W2は単結合又は二価の連結基を表す。その好ましい範囲は、それぞれ、J1、J2、W1と同じである。

[0056] ・L2

L2は二価の連結基を表す。その好ましい範囲は、前記L1と同じである。

[0057] ・r

rは0以上の整数を表す。rが2以上の場合、複数存在するL2、J4は同一でも異なっていてもよい。

[0058] ・Y1、Y2

Y1およびY2は炭素原子およびベンゼン環と環を形成する原子群を表す。好ましくは、炭素原子、酸素原子、水素原子、および／または窒素原子からなる原子群であり、より好ましくは炭素原子、水素原子、および／または酸素原子からなる原子群である。さらに好ましくは炭素数1～4のアルキレン基もしくは炭素数1～4のアルキレンオキシ基である。Y1およびY2が環を

形成する場合、置換基を有していてもよく、その置換基としては後記の置換基群Ｚから選択される。なかでも、アルキル基が置換されていることが好ましい。

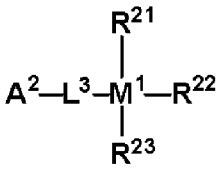
[0059] ・Ｌｃ

Ｌｃは前記一般式（Ａ）におけるM^1との連結部を意味する。

[0060] ［製造方法］

本発明の架橋有機－無機ハイブリッド膜は、ポリイミド化合物またはオキサントレン単位を組み込んだポリマーと、下記金属原子M^1を有する架橋剤（好ましくは、下記一般式（Ｂ）で表される架橋剤）を含む塗布液を前記支持層上側に塗布し、該塗布液に活性放射線を照射する、あるいは熱を付与することにより架橋反応させ、形成されることが望ましい。

[0061] [化21]



(B)

[0062] ・A^2

式中、A^2は、反応性基を表し、好ましくは、水酸基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基、イソシアネート基またはメルカプト基を表し、より好ましくはアルケニル基、アルコキシ基、アミノ基またはメルカプト基を表す。アルケニル基、アルキニル基の好ましいものについては後記置換基Ｚの例が挙げられるが、アルケニル基の中で特に好ましくはビニル基である。

[0063] 本発明においては、前記架橋剤として、下記式（Ｏ－１）、（Ｏ－２）、または（Ｏ－３）で表される化合物を用いることが特に好ましい。

$H_2N-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－１

$HS-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－２

$CH_2=CH-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－３

[0064] 式中、L^Oは単結合又は連結基を表す。連結基としては、炭素数１～１０のアルキレン基（より好ましくは炭素数１～６、さらに好ましくは１～３）、炭素数２～１０のアルケニレン基（より好ましくは炭素数２～６、さらに好ましくは２～４）、炭素数６～２２のアリーレン基（より好ましくは炭素数６～１０）、カルボニル基、エーテル基（－Ｏ－）、チオエーテル基（－Ｓ－）、イミノ基（－ＮＲ^N－：R^Nは炭素数１～６のアルキル基、より好ましくは炭素数１～３）、またはこれらを組み合せた連結基が好ましい。具体的には、単結合、前記炭素数のアルキレン基、前記炭素数のアルケニレン基、カルボニル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カーボネート基、アミド基、ウレタン基、炭素数１～２０の（オリゴ）アルキレンオキシ基（－（Ｌｒ－Ｏ－）ｘ－：ｘは１以上の整数、Ｌｒはアルキレン基、以下同様）、炭素数２～２０のカルボニル（オリゴ）オキシアルキレン基（－ＣＯ－（Ｏ－Ｌｒ）ｘ－）、炭素数２～２０のカルボニルオキシ（オリゴ）アルキレンオキシ基（－ＣＯＯ－（Ｌｒ－Ｏ－）ｘ－）、炭素数１～２０の（オリゴ）アルキレンイミノ基（－（Ｌｒ－ＮＲ^N－）ｘ）、炭素数２～２０のアルキレン（オリゴ）イミノアルキレン基（－Ｌｒ－（ＮＲ^N－Ｌｒ－）ｘ－）、炭素数２～２０のカルボニル（オリゴ）イミノアルキレン基（－ＣＯ－（ＮＲ^N－Ｌｒ－）ｘ－）が挙げられる。なかでも、好ましい例としては、前記炭素数のアルキレン基、前記炭素数のアルケニレン基、前記炭素数の（オリゴ）アルキレンオキシ基、前記炭素数のカルボニル（オリゴ）オキシアルキレン基、前記炭素数のカルボニルオキシ（オリゴ）アルキレンオキシ基、前記炭素数のアルキレン（オリゴ）イミノアルキレン基、前記炭素数のカルボニル（オリゴ）イミノアルキレン基が好ましい。Ｌｒは炭素数１～６のアルキレン基が好ましく、炭素数１～３のアルキレン基がより好ましい。複数のＬｒやR^N、ｘ等は同じである必要はない。

[0065] R^Oはアルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が特に好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１４

がより好ましい）、アルコキシ基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が特に好ましい）、またはアリールオキシ基（炭素数６～２２が好ましく、６～１４がより好ましい）を表す。

[0066] ・L^3

L^3は、単結合あるいは二価の連結基を表す。その連結基としては、前記の（Ｌ－１）～（Ｌ－３５）で表される構造単位又はこれらを組み合わせて構成される連結基を挙げることができる。

[0067] ・R^{21}、R^{22}、R^{23}

R^{21}、R^{22}およびR^{23}はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、あるいはアリールオキシ基を表し、より好ましくはアルコキシ基である。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基の好ましいものについては、後記置換基Ｚの例が挙げられる。なかでも、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基などが特に好ましい。なお、前記R^{21}～R^{23}、A^2はその２つ以上が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0068] ・M^1

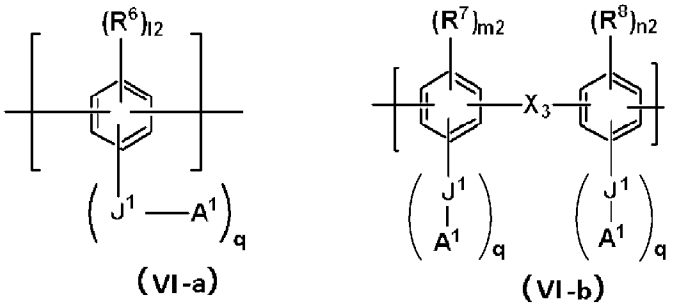
M^1は上記一般式（Ａ）のM^1と同義である。

[0069] （ポリイミド化合物）

前記ポリイミド化合物としては、前記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位と、下記一般式（ＶＩ－ａ）又は（ＶＩ－ｂ）で表される繰り返し単位とを有する重合体であることが好ましい。当該ポリイミド化合物は、さらに前記一般式（ＩＩ－ａ）又は（ＩＩ－ｂ）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0070]

[化22]



(VI-a) (VI-b)

[0071] 式中、A^1は、反応性基であり、好ましくは、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキニル基またはメルカプト基を表し、より好ましくは水酸基、カルボキシル基、アルケニル基、メルカプト基であり、さらに好ましくはカルボキシル基、アルケニル基、メルカプト基であり、特に好ましくはカルボキシル基またはメルカプト基である。

[0072] R^6、R^7、R^8、J^1、I2、m2、n2、X^3、qは、それぞれ前記で説明した一般式（ＩＩＩ－ａ）あるいは一般式（ＩＩＩ－ｂ）におけるものと同義であり、その好ましい範囲も同じである。

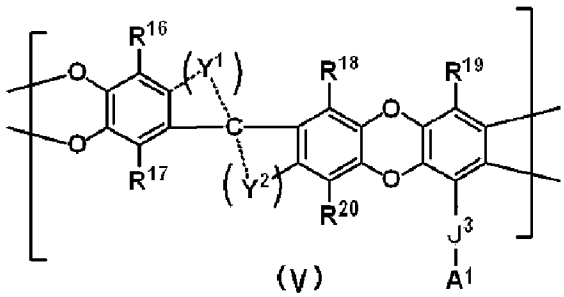
[0073] ポリイミドは酸無水物とジアミンとの縮合重合により合成することができる。その方法としては一般的な書籍（例えば、株式会社エヌ・ティー・エス発行、今井淑夫、横田力男編著、最新ポリイミド～基礎と応用～、３～４９頁など）で記載の手法を適宜選択することができる。本発明で使用し得る一般的な酸無水物の具体例としては例えば以下のようなものが挙げられる。

[0074] （オキサントレン単位を組み込んだポリマー）

前記オキサントレン単位を組み込んだポリマーとしては、前記一般式（Ｖ）で表される繰り返し単位を少なくとも一種含むポリマー化合物がより好ましい。当該ポリマーは、前記一般式（ＩＶ－ａ）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0075]

[化23]



(V)

[0076] 式中、Ｒ16～Ｒ20、Ｙ1、Ｙ2およびＪ3は一般式（ＩＶ－ｂ）におけるものと同義であり、その好ましい範囲も同義である。

[0077] Ａ1は一般式（ＶＩ－ａ）あるいは一般式（ＶＩ－ｂ）におけるＡ1と同義であり、その好ましい範囲も同義である。

[0078] 上記本発明の製造方法の好ましい実施形態によれば、適切なポリマーを選択したうえで、さらに適切な無機アルコキシド化合物を選択、添加することで任意の有機－無機ハイブリッド構造、組成比、架橋密度を得ることができる。一般的にガス分離膜では架橋させると、自由体積空間が小さくなるため、ガス透過率は著しく低下するが、本実施形態によると、ゾルーゲル法で架橋された有機－無機ハイブリッド膜ではその低下率が、他の架橋方法と比較して小さく、さらに無機アルコキシドを増やしてもガス透過性の低下を抑制されつつ分離選択性が向上する。Ｘ線結晶回折分析の結果、無機アルコキシドの添加量を増やすことで低角側の規則性が増していることが分かっており、この作用により、ガス透過性を低下率を抑制あるいは向上させていると推測している。連結基についてはカルボキシル基を有するポリマーとの酸塩基相互作用や、チオール基を有するポリマーとのエンチオール反応により、より強固な架橋膜が得られる。製膜適性の高い有機溶剤に容易に可溶であり、さらに光ラジカル酸発生剤を共存させることで活性放射線を照射することによりゾルーゲル反応を起こすことも可能とし、低温で有機－無機ハイブリッド構造のガス分離膜を得ることができる。

[0079] なお、本明細書において「化合物」ないし「樹脂」という語を末尾に付して呼ぶとき、あるいは特定の化合物をその名称や式で示すときには、当該化

合物そのものに加え、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の置換基を伴ったあるいは所定の形態で修飾された誘導体を含む意味である。また、本明細書において置換基に関して「基」という語を末尾に付して呼ぶとき、あるいは特定の化合物をその名称で呼ぶときには、その基もしくは化合物に任意の置換基を有していてもよい意味である。

[0080] 置換基群Ｚ：

アルキル基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１０のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、Ｉｓｏ－プロピル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－オクチル、ｎ－デシル、ｎ－ヘキサデシル）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数３～１０のシクロアルキル基であり、例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～３０、より好ましくは炭素数２～２０、特に好ましくは炭素数２～１０のアルケニル基であり、例えばビニル、アリル、２－ブテニル、３－ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～３０、より好ましくは炭素数２～２０、特に好ましくは炭素数２～１０のアルキニル基であり、例えばプロパルギル、３－ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、特に好ましくは炭素数６～１２のアリール基であり、例えばフェニル、ｐ－メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数０～３０、より好ましくは炭素数０～２０、特に好ましくは炭素数０～１０のアミノ基であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１０のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、２－エチルヘキシロキシなどが挙げられる。

）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、特に好ましくは炭素数６～１２のアリールオキシ基であり、例えばフェニルオキシ、１－ナフチルオキシ、２－ナフチルオキシなどが挙げられる。）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２のヘテロ環オキシ基であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。）、

[0081] アシル基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２のアシル基であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～３０、より好ましくは炭素数２～２０、特に好ましくは炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数７～３０、より好ましくは炭素数７～２０、特に好ましくは炭素数７～１２のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数２～３０、より好ましくは炭素数２～２０、特に好ましくは炭素数２～１０のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数２～３０、より好ましくは炭素数２～２０、特に好ましくは炭素数２～１０のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、

[0082] アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数２～３０、より好ましくは炭素数２～２０、特に好ましくは炭素数２～１２のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数７～３０、より好ましくは炭素数７～２０、特に好ましくは炭素数７～１２のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが

挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数０～３０、より好ましくは炭素数０～２０、特に好ましくは炭素数０～１２のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、

[0083] カルバモイル基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、特に好ましくは炭素数６～１２のアリールチオ基であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２のヘテロ環チオ基であり、例えばピリジルチオ、２－ベンズイミゾリルチオ、２－ベンズオキサゾリルチオ、２－ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）、

[0084] スルホニル基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２のスルホニル基であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２のスルフィニル基であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２のウレイド基であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０

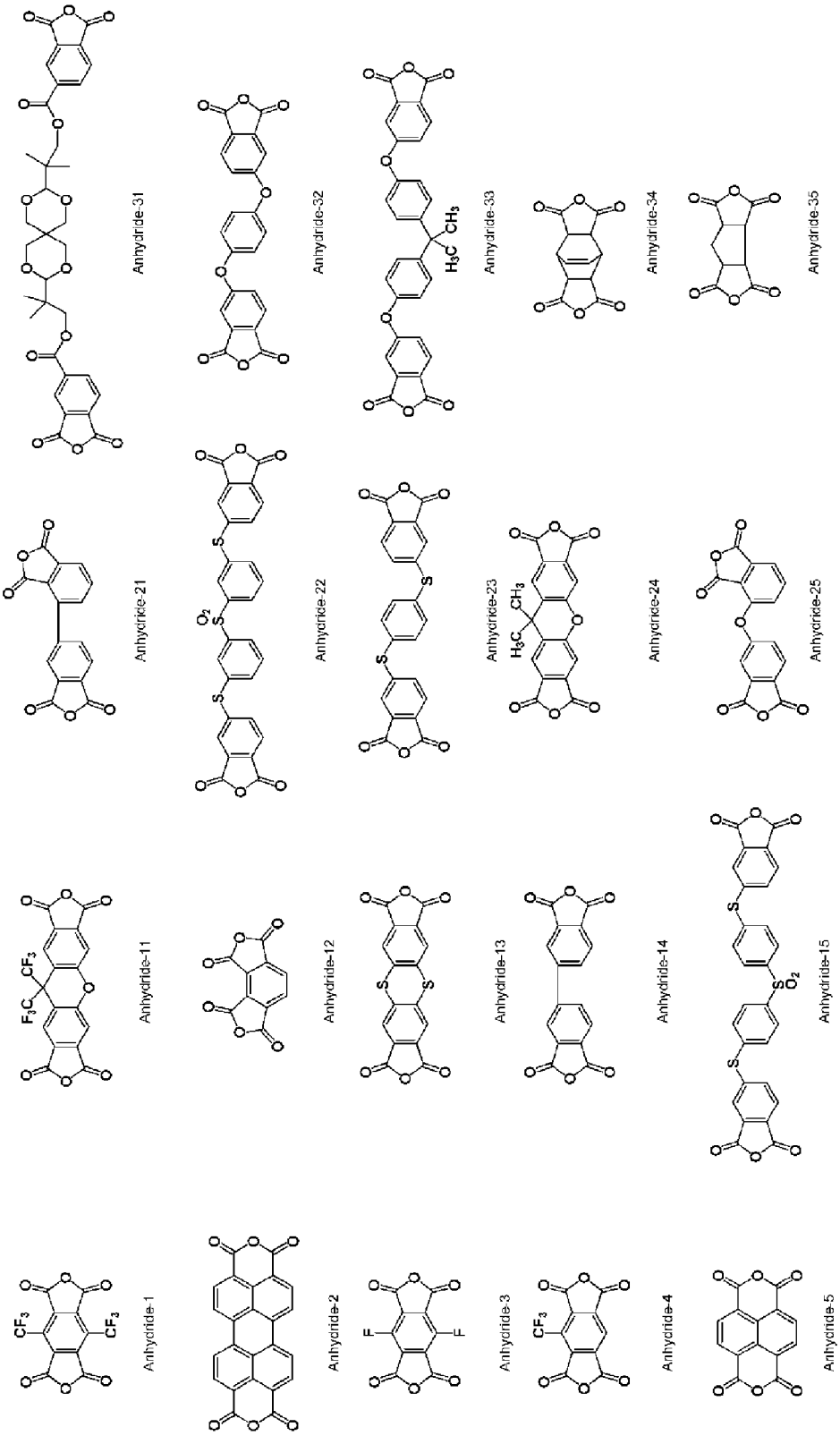
、特に好ましくは炭素数１～１２のリン酸アミド基であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、より好ましくはフッ素原子が挙げられる）、

[0085] シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、オキソ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～１２のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数３～４０、より好ましくは炭素数３～３０、特に好ましくは炭素数３～２４のシリル基であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数３～４０、より好ましくは炭素数３～３０、特に好ましくは炭素数３～２４のシリルオキシ基であり、例えばトリメチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は、更に上記置換基群Ｚより選択されるいずれか１つ以上の置換基により置換されてもよい。

なお、本発明において、１つの構造部位に複数の置換基があるときには、それらの置換基は互いに連結して環を形成していたり、上記構造部位の一部又は全部と縮環して芳香族環もしくは不飽和複素環を形成していたりしてもよい。

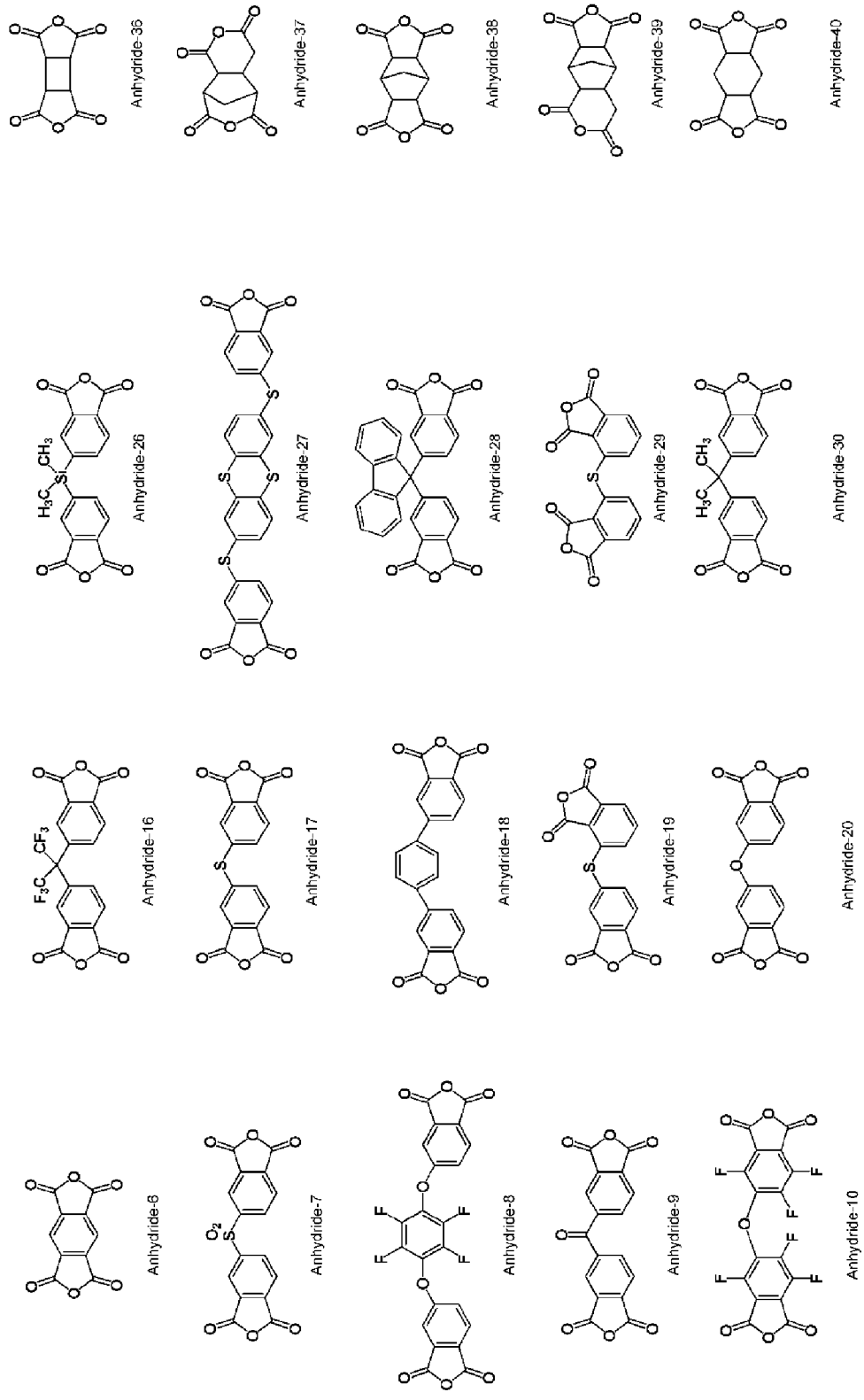
[0086]

[化24]


Anhydride-1
Anhydride-2
Anhydride-3
Anhydride-4
Anhydride-5
Anhydride-11
Anhydride-12
Anhydride-13
Anhydride-14
Anhydride-15
Anhydride-21
Anhydride-22
Anhydride-23
Anhydride-24
Anhydride-25
Anhydride-31
Anhydride-32
Anhydride-33
Anhydride-34
Anhydride-35

[0087]

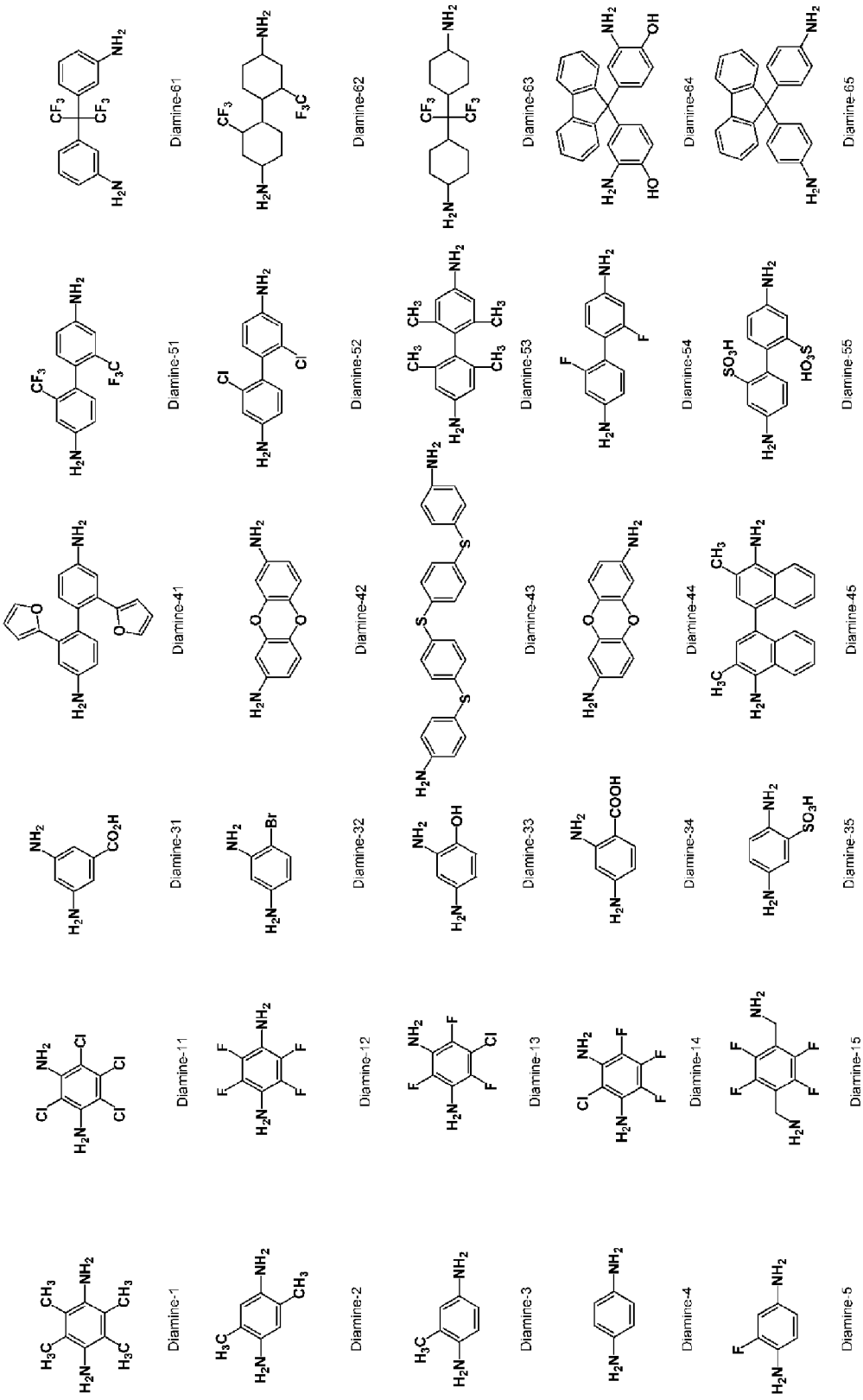
[化25]



[0088] さらに一般的なジアミンの具体例としては以下のようなものが挙げられる

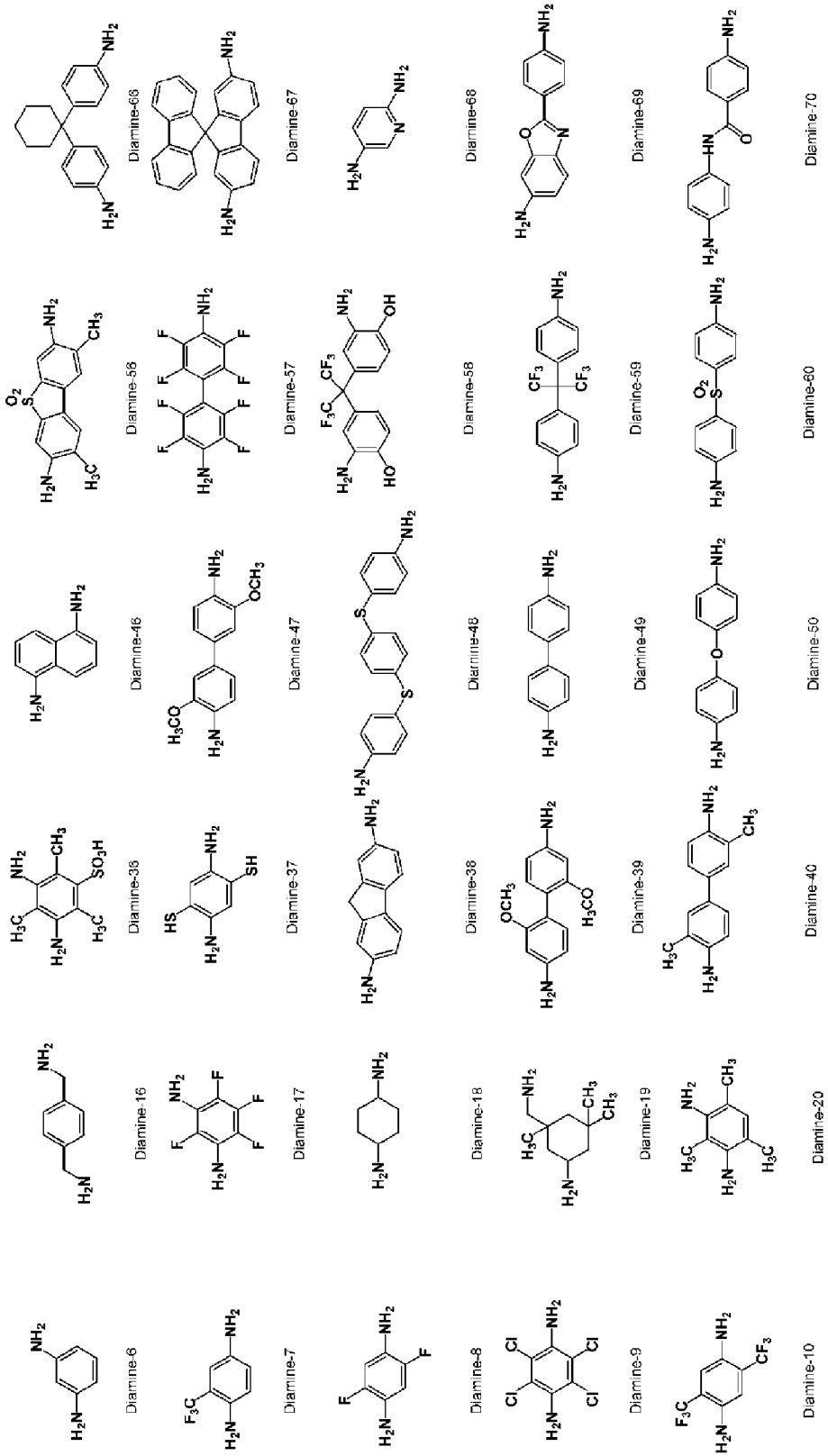
。

[0089] [化26]



[0090]

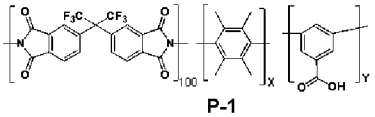
[化27]



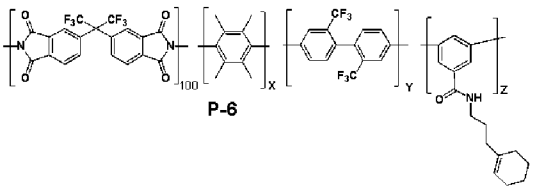
[0091] ポリマーの好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限るもの

ではない。本発明の架橋膜を得るに際しては、これらのポリマーと後述する架橋剤と組み合わせる、あるいはポリマーに無機アルコキシド成分が含まれている場合には単独に用いても良い。

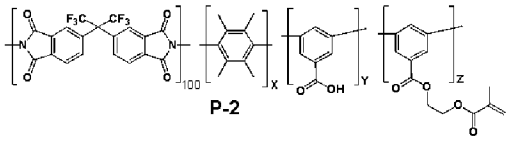
[0092] [化28]



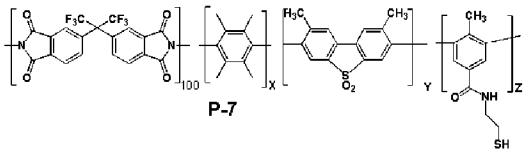
P-1



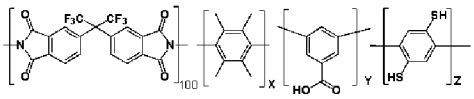
P-6



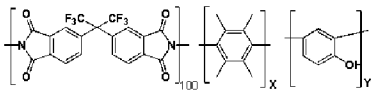
P-2



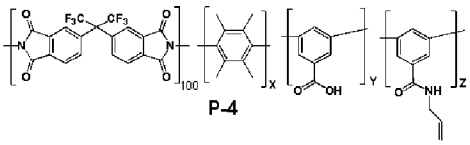
P-7



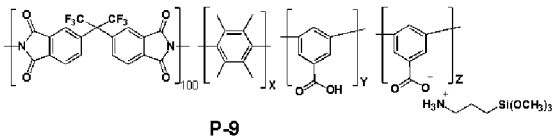
P-3



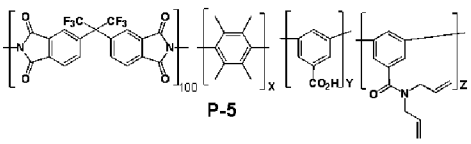
P-8



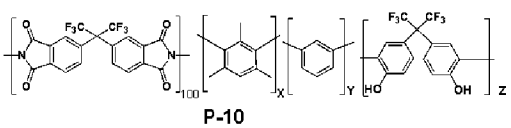
P-4



P-9



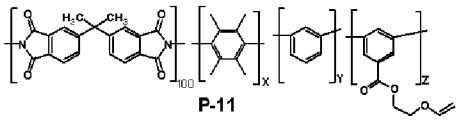
P-5

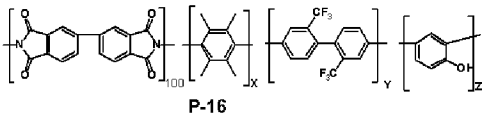


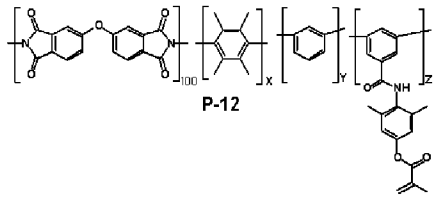
P-10

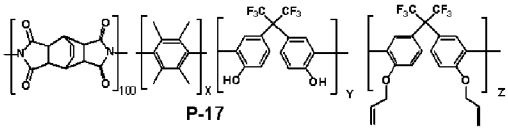
[0093]

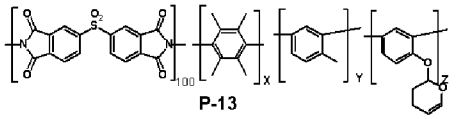
[化29]

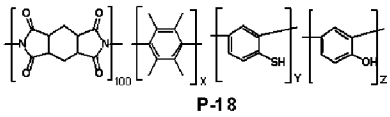

P-11

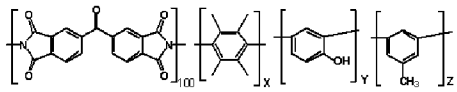

P-16

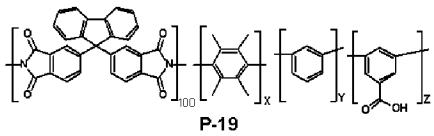

P-12

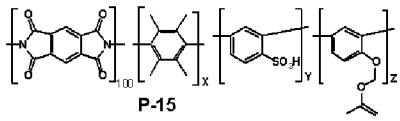

P-17

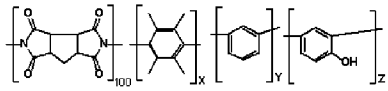

P-13


P-18


P-14

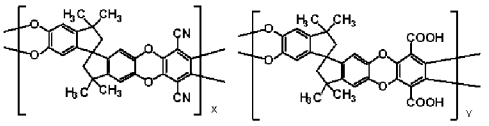

P-19


P-15

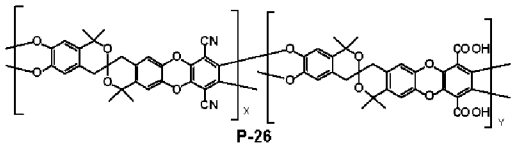

P-20

[0094]

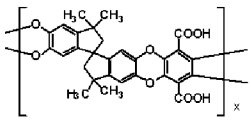
[化30]



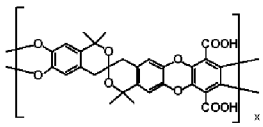
P-21



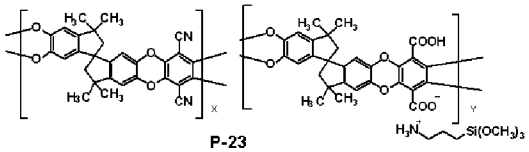
P-26



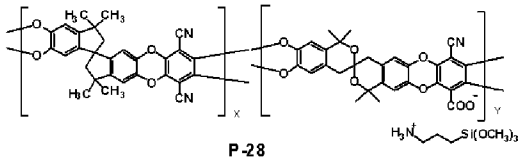
P-22



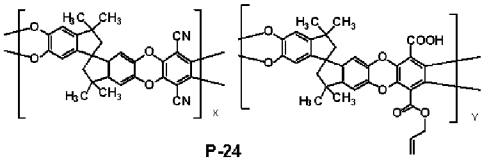
P-27



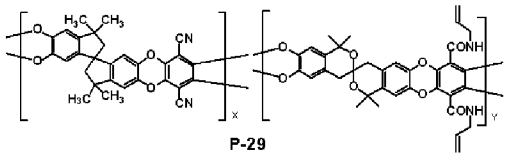
P-23



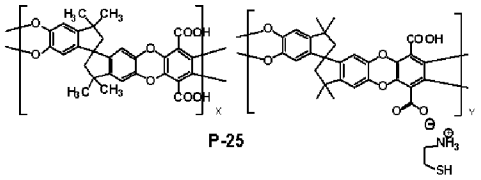
P-28



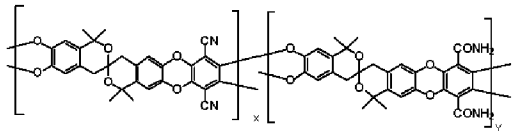
P-24



P-29



P-25



P-30

[0095]

[表A]

【表Ａ】
前記化学式のモル比〔式中の特定ユニット１００に対するx/y/zの比率〕

	平均分子量	x	y	z
P-1	98,000	20	80	－
P-2	113,000	20	70	10
P-3	76,000	40	40	20
P-4	97,000	20	50	30
P-5	121,000	20	50	30
P-6	66,000	15	70	15
P-7	90,000	10	85	5
P-8	91,000	10	90	－
P-9	70,000	20	70	10
P-10	81,000	20	70	10
P-11	103,000	20	70	10
P-12	96,000	20	70	10
P-13	78,000	30	60	10
P-14	131,000	10	80	10
P-15	57,000	10	75	15
P-16	67,000	5	5	90
P-17	149,000	10	80	10
P-18	153,000	80	10	10
P-19	91,000	15	5	80
P-20	93,000	15	5	80
P-21	82,000	50	50	－
P-22	79,000	100	－	－
P-23	101,000	90	10	－
P-24	114,000	80	20	－
P-25	124,000	80	20	－
P-26	103,000	70	30	－
P-27	69,000	100	－	－
P-28	71,000	85	15	－
P-29	54,000	60	40	－
P-30	52,000	20	80	－

分子量は重量平均分子量である。

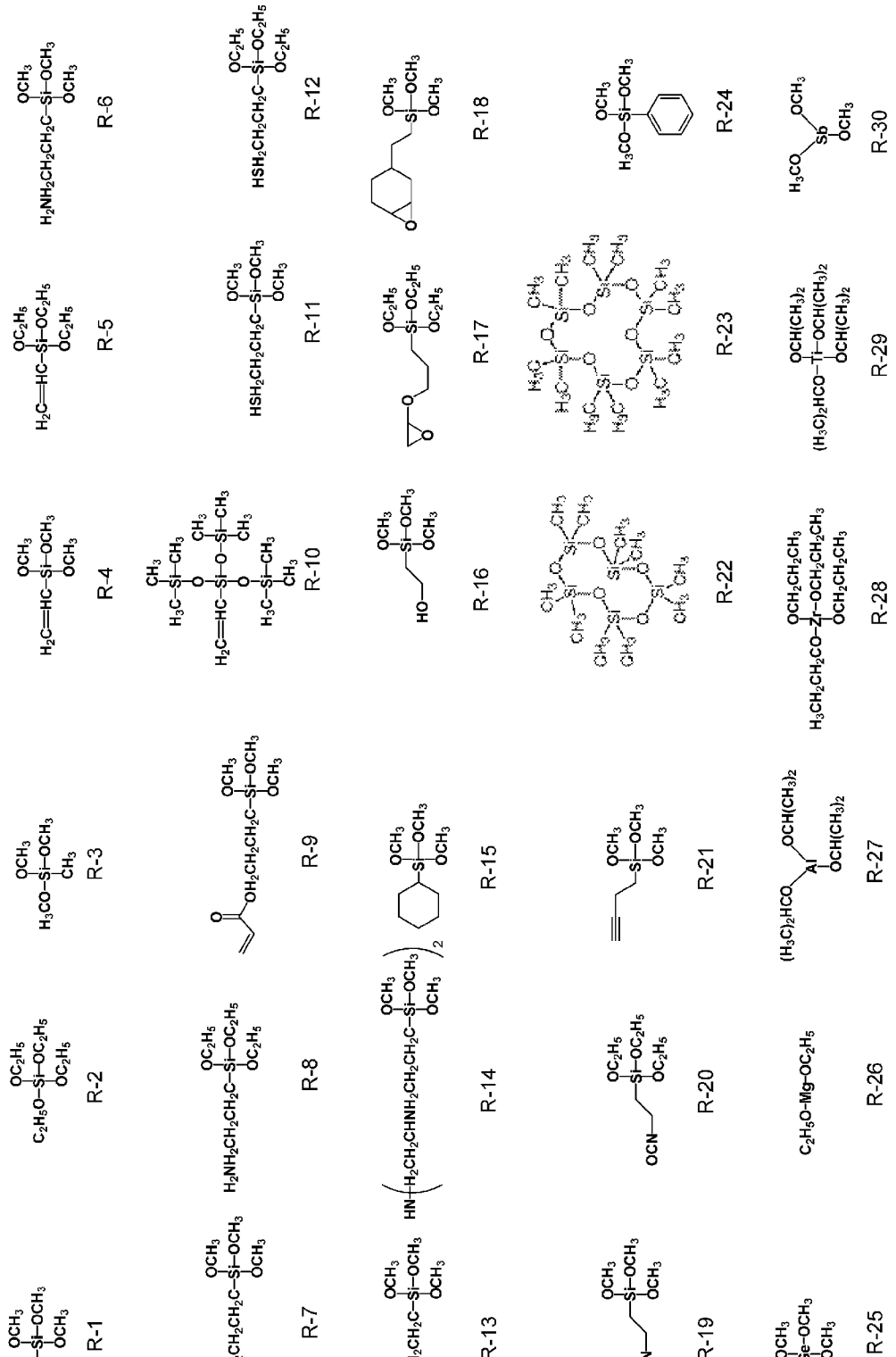
[0096] 本発明に係るポリマーは、他のモノマーとの共重合体であってもよい。用いられる他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等の公知のモノマーも挙げられる。このようなモノマー類を共重合させることで、製膜性、膜強度、親水性、疎水性、溶解性、反応性、安定性等の諸物性を改善することができる。モノマーの合成法としては、例えば丸善株式会社　日本化学会編の「第５版　実験化学講座１６　有機化合物の合成（ＩＩ－１）」におけるエステル合成の項目や「第５版　実験化学講座２６　高分子化学」におけるモノマーの取り扱い、精製の項

目などを参考とすることができる。

[0097] つぎに本発明のポリマーと組み合わせて用いることのできる架橋剤として好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限るものではない。

[0098]

[化31]


R-1
R-2
R-3
R-4
R-5
R-6
R-7
R-8
R-9
R-10
R-11
R-12
R-13
R-14
R-15
R-16
R-17
R-18
R-19
R-20
R-21
R-22
R-23
R-24
R-25
R-26
R-27
R-28
R-29
R-30

[0099] 本発明のガス分離膜は、熱あるいは光といった何らかのエネルギーを付与することで硬化することにより形成することができる。

[0100] 前記ポリイミド化合物ないしオキサントレン単位を組み込んだポリマーの部分構造に対応するモノマーとしては、オリゴマー、プレポリマーとしたものを用いてもよい。高分子化合物を得る上での重合体については、ブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体などのいずれの形態を有する共重合体でも良い。

[0101] 前記ポリイミド化合物において、一般式（Ｉ）、（ＩＩ－ａ）、（ＩＩ－ｂ）、（ＩＩＩ－ａ）、（ＩＩＩ－ｂ）で表される部分構造の比率は、特に規定されるものではないが、架橋構造を複数有する部分構造の組成比が増加するに従い、分子構造の影響は多大にあるものの概して膜の強度、分離選択性は向上するが気体の透過性は低下する傾向があるため、それぞれ組成比として１～５０質量%、好ましくは５～３０質量%の範囲を目安として用いることが好ましいが、この範囲に限定されることなく、ガス分離の目的（回収率、純度など）に応じて組成比を変えることによりガス透過性と分離選択性を調整されるものである。

[0102] 前記ポリイミド化合物において一般式（Ｉ）の構成単位の共重合比（R_{I}）、一般式（ＩＩ－ａ）及び（ＩＩ－ｂ）の構成単位の共重合比（R_{II}）、一般式（ＩＩＩ－ａ）及び（ＩＩＩ－ｂ）の構成単位の共重合比（R_{III}）は特に限定されないが下記であることが好ましい。

	好ましい	より好ましい	特に好ましい
R_{II}	０～９０ｍｏｌ%	１～６０ｍｏｌ%	５～３０ｍｏｌ%
R_{III}	０．１～９０ｍｏｌ%	５～５０ｍｏｌ%	５～３０ｍｏｌ%
R_{IV}	０～９０ｍｏｌ%	０．１～９０ｍｏｌ%	１～９０ｍｏｌ%

＊R_{IV}はその他の構成単位の共重合比。ただし、上記の好ましい範位において、通常、$R_{I}=R_{II}+R_{III}+R_{IV}$を満たすものとする。

[0103] 前記ポリイミド化合物あるいはオキサントレン単位を組み込んだポリマーの分子量は、架橋膜であるため特に限定されるものではない。各部分構造に対応するポリマーとしては、好ましくは重量平均分子量として１０００～１０００，０００であり、より好ましくは５，０００～５００，０００であり、さらに好ましくは５，０００～１００，０００である。

[0104] 分子量及び分散度は特に断らない限りＧＰＣ（ゲルろ過クロマトグラフィー）法を用いて測定した値とし、分子量はポリスチレン換算の重量平均分子量とする。ＧＰＣ法に用いるカラムに充填されているゲルは芳香族化合物を繰り返し単位に持つゲルが好ましく、例えばスチレン－ジビニルベンゼン共重合体からなるゲルが挙げられる。カラムは２～６本連結させて用いることが好ましい。用いる溶媒は、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、Ｎ－メチルピロリジノン等のアミド系溶媒が挙げられる。測定は、溶媒の流速が０．１～２ｍＬ／ｍｉｎの範囲で行うことが好ましく、０．５～１．５ｍＬ／ｍｉｎの範囲で行うことが最も好ましい。この範囲内で測定を行うことで、装置に負荷がかからず、さらに効率的に測定ができる。測定温度は１０～５０℃で行うことが好ましく、２０～４０℃で行うことが最も好ましい。なお、使用するカラム及びキャリアは測定対象となる高分子化合物の物性に応じて適宜選定することができる。

[0105] ［架橋ポリイミド化合物］

（架橋サイト比［η］）

本発明においては、前記架橋ポリイミド化合物における、前記ポリイミド化合物のイミド基と架橋サイトとの比［η］（架橋サイトの数／イミド基の数）が０．１３以上であることが好ましく、０．１５以上がより好ましく、０．３以上がさらに好ましい。また０．４９以下が好ましく、０．４８以下がより好ましく、０．４６以下がさらに好ましく、０．４以下が特に好ましい。なお、オキサントレン単位を組み込んだポリマーを利用する態様につい

ては、オキサントレン環の数の２倍を、前記イミド基数に該当するものとして架橋サイト比［η］を算定すればよい。

本明細書において「架橋サイト比［η］」は、架橋された架橋性官能基の数に基づくものであり、ポリイミド化合物に導入されていても、架橋されなかった架橋性官能基の数は除かれた算定値（比率）である。一般的には、１～２％程度（η≒０．０１～０．０２）の低い架橋サイト比であっても、架橋膜としての性質を十分に発揮することが知られているが、本発明が目的とするような高CO_2濃度条件あるいは天然ガス中に含まれるベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物あるいはヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素不純物の影響による膜の可塑化にともなう影響を抑制するためには通常の架橋サイト比では不十分である。この値を０．１３以上とすることで、前記のような環境における分離選択性の低下を抑制することができる。逆に架橋サイト比[η]が高いと、膜が高密度に架橋されてしまうことから、膜中の自由体積空間の割合が少なくなり、ガスの透過性が低下する傾向がある。よって、η値をあまり大きすぎる値にしないことで、架橋密度向上に伴うガス透過率の低下を抑制することができ、さらには折り曲げ時のクラック、脆性といった機械強度も改善することができる。

[0106] この架橋サイト比を所望の範囲とするには、ポリイミド化合物の合成時に適宜官能性架橋基の存在割合（例えば、後述する架橋性官能基密度［γ］）を調整したり、架橋反応条件を変化させたりして架橋転化率（例えば、架橋性官能基の総数に対する架橋された官能基の数の比率（架橋転化率）［α］）を調整することにより行うことができ、計算上は［η］＝［γ］×［α］／２００となる。具体的には、所定の範囲内で架橋サイトをもつモノマーの組成比を増やす、反応性を高める、多官能化する、あるいは別の架橋性置換基を有する素材を併用することで、架橋サイト比［η］を高めることができる。

[0107] （架橋構造）

本発明の架橋樹脂においては前記一般式（Ａ）を含む架橋構造を有するこ

とが必須であるが、P^a側の連結基として有機連結基をさらに有することが好ましい。当該有機連結基の具体例を挙げると、－$CR^{A1}_2CH_2$－（R^{A1}は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基）、－$R^{A2}COO$－、－$R^{A2}OOC$－（R^{A2}は炭素数１～１０のアルキル基を表す。）、－$NR^{A3}CO$－（R^{A3}は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基））、－CH_2OCH_2－、－CH_2SCH_2－、－OC（＝O）O－、－C（＝O）$O^-N^+R^{A4}_3$－（R^{A4}は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基）、－$SO_3^-N^+R^{A5}_3$－（R^{A5}は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基）、または－$PO_3^-N^+R^{A6}_3$－（R^{A6}は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基）で表される連結基、あるいはそれらの組合せを含むことが好ましい。中でも好ましくは、－C（＝O）$O^-N^+R^{A4}_3$－あるいは－CH_2SCH_2－であることがより好ましい。

[0108]（架橋性官能基密度［γ］）

一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位に対する、一般式（ＩＩＩ－ａ）ないし一般式（ＩＩＩ－ｂ）の官能基Ｌｂの数の比率を架橋性官能基密度［γ］という。このγ（官能基Ｌｂの数／一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の数）の好ましい範囲は、０．１以上であることが好ましく、さらに好ましくは０．３以上であり、より好ましくは０．５以上であり、さらに好ましくは０．６以上であり、最も好ましくは０．７以上である。上限は特に制限されないが、２．０以下であることが実際的であり、０．９５以下であることが好ましい。なお、オキサントレン単位を組み込んだポリマーを利用する態様については、オキサントレン環の数が前記一般式（Ｉ）の数に該当するものとして架橋性官基密度［γ］を算定することができる。

それぞれのポリマー種について好ましい範囲を示すと、ポリイミド系樹脂の場合には、０．６以上であることが好ましく、０．７以上であることがより好ましい。上限としては、０．９５以下が実際的である。オキサントレン系樹脂の場合には、１．２以上であることが好ましく、１．４以上であることがより好ましい。上限としては、４以下が実際的である。

[0109] 上記架橋性官能基密度［γ］が架橋樹脂にもたらす作用については、未解

明の点を含むが、γは極性基の密度を表しておりガスの分離選択性を左右するパラメータになりうると解される。本発明者のこれまでの知見によれば、この極性基の比率を高めるとポリマー鎖同士の相互作用が強くなるため、膜の密度が大きくなる。すなわち、膜中の自由体積の割合とその自由体積空間の平均的なサイズの両方が小さくなる。自由体積の平均的なサイズが小さくなると、ガス分子の大きさに起因するガス分子の拡散係数の分離選択性が向上するため分離選択性が向上する一方で、自由体積空間の割合が少なくなるために、ガス透過性は逆に低下する傾向がある。特に、４０気圧ないし６０気圧を超える高圧下でのガス分離処理においてその影響は顕著となるが、上述したγの特に好ましい範囲である０．７以上０．９５以下とすることで、実用上の要求レベルを満足する分離選択性とガス透過性を両立させたガス分離複合膜を得ることを可能としたものである。この点も、本願発明の好ましい実施形態に包含される重要な利点である。

[0110] この架橋性官能基密度は、ポリイミド化合物を合成するときの基質（モノマー）の仕込み量で調節することができる。

[0111] （架橋転化率［α］）

本発明の架橋転化率［α］は、架橋膜であるため分析することは一般的に困難ではあるが、例えば反射型赤外分光法測定において、－Ｏ－Ｍ^{1}－Ｏ－結合のピーク（Ｍ^{1}は一般式（Ａ）と同義。Ｍ^{1}がＳｉのとき、一般的には１１００ｃｍ$^{-1}$）や赤外分光あるいは^{1}Ｈ－ＮＭＲにおける二重結合ピークの架橋前後における減少度、あるいは適切な溶媒に膨潤させた後に溶出されるモノマー成分との差から算出されるゲル分率により見積もることができる。架橋転化率は２０％以上１００％以下が好ましく、５０％以上９４％以下がより好ましく、３０％以上８９％以下がさらに好ましい。

[0112] この架橋転化率は、架橋剤の添加量や化合物のゾルーゲル反応の架橋条件により調節を行うことができ、重合開始剤の種類、架橋反応における温度、基質濃度、熱量、活性放射線の光量および照射時間を各種調整することで、架橋転化率を調節することができる。具体的には例えば、ラジカル重合での

架橋反応において反応率を高めるために、熱あるいは光エネルギーの総エネルギーを増やすか、材料であれば重合開始剤である光開始剤（ケトン系化合物など）あるいは熱開始剤（アゾ系化合物などであれば分解温度の低い化合物など）の活性を上げることが挙げられる。

[0113] ［ガス分離膜の製造方法］

本発明のガス分離膜の製造方法は、好ましくは、上記ポリイミド化合物を含有する塗布液を支持体に塗布し、その塗布膜を、活性放射線を照射することにより形成する製造方法である。塗布膜を構成するための塗布液（ドープ）の成分組成は特に限定されないが、上記ポリイミド化合物と重合開始剤とを有機溶剤中に含むものであることが好ましい。ポリイミド化合物の含有量は特に限定されないが、塗布液中に、０．１～３０質量％含まれることが好ましく、１～１０質量％含まれることがより好ましい。上記下限値以上とすることで、濃度が薄い場合には、多孔質支持体上に製膜した際に、容易に下層に浸透してしまうがために分離に寄与する表層に欠陥が生じる可能性が高くなり、上記上限値以下とすることで濃度が高い場合における多孔質支持体上に製膜した際に孔内に高濃度に充填されてしまうことに起因する薄層化あるいは透過性が低くなる現象を最低限に抑制することができる。本発明のガス分離膜は、分離層のポリマーの分子量、構造、組成さらには溶液粘度を調整することで適切に製造することができる。

[0114] 製膜に際しては、前記分離層をなす塗布膜を支持体等の上面に形成し、これを加熱硬化することが好ましい。加熱温度は特に限定されないが、過度の加熱による支持体の劣化などの抑制を考慮し、１００℃以下であることが好ましく、７０℃以下であることがより好ましい。効率的な加熱処理の観点では、２０℃以上であることが好ましく、４０℃以上であることがより好ましい。加熱時間は特に制限されないが、１０分以上１６時間以下が実際的である。

[0115] 〔有機溶剤〕

有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、ｎ－ヘキサン、ｎ－

ヘプタン等の炭化水素系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、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、イソブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルシクロペンチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系有機溶剤、Ｎ－メチルピロリドン、２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの有機溶剤は支持体を浸蝕するなどの悪影響を及ぼさない範囲で適切に選択されるものであるが、好ましくは、エステル系（好ましくは酢酸ブチル）、アルコール系（好ましくはメタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール）、脂肪族ケトン（好ましくは、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン）、エーテル系（エチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル）が好ましく、さらに好ましくは脂肪族ケトン系、アルコール系、エーテル系である。またこれらは、１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0116] 好ましくは後述する重合開始剤を含有し、活性放射線の照射により硬化することにより形成されるガス分離膜である。ここで活性放射線とは、その照射により膜組成物中において開始種を発生させうるエネルギーを付与するこ

とができるものであれば、特に制限はなく、広くα線、γ線、Ｘ線、紫外線、可視光線、電子線などを包含するものである。なかでも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から紫外線及び電子線が好ましく、特に紫外線が好ましい。

[0117] 本発明において、紫外線を使用する場合には、後述の光重合開始剤を添加することが必要となる。電子線硬化の場合は、重合開始剤が不要であり、透過深さも深いので好ましい。電子線加速器としてはスキャニング方式、ダブルスキャニング方式又はカーテンビーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式である。電子線特性としては、加速電圧が３０～１０００ｋＶ、好ましくは５０～３００ｋＶである。吸収線量として好ましくは５～２００ｋＧｙ（０．５～２０Ｍｒａｄ）、より好ましくは２０～１００ｋＧｙ（２～１０Ｍｒａｄ）である。加速電圧及び吸収線量が上記範囲内であると、十分な量のエネルギーが透過し、エネルギー効率がよい。電子線を照射する雰囲気は窒素雰囲気により酸素濃度を２００ｐｐｍ以下にすることが好ましく、この範囲内では表面近傍の架橋、硬化反応が良好に進む。

[0118] 紫外線光源としては、水銀灯が用いられる。水銀灯は２０～２４０Ｗ／ｃｍ^{2}のランプを用い、速度０．３～２０ｍ／分で使用される。膜と水銀灯との距離は一般に１～３０ｃｍであることが好ましい。卓上型紫外線硬化装置を用いる場合は、１秒～１０分程度、素材、環境により光量、光源の配置を適宜調整したうえで硬化させるのが望ましい。

[0119] 放射線硬化装置、条件などについては、「ＵＶ・ＥＢ硬化技術」（（株）総合技術センター発行）や「低エネルギー電子線照射の応用技術」（２０００年、（株）シーエムシー発行）などに記載されている公知のものを用いることができる。硬化時に加熱工程を併用してもよい。

[0120] 〔重合開始剤〕

本発明のガス分離膜を形成する工程において、ラジカル重合開始剤を添加することが好ましく、光重合開始剤を添加することが特に好ましい。

本発明における光重合開始剤は光の作用、又は、増感色素の電子励起状態との相互作用を経て、化学変化を生じ、ラジカル、酸及び塩基のうちの少なくともいずれか１種を生成する化合物である。

光重合開始剤は、照射される活性光線、例えば、４００～２００ｎｍの紫外線、遠紫外線、ｇ線、ｈ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー光、ＡｒＦエキシマレーザー光、電子線、Ｘ線、分子線又はイオンビームなどに感度を有するものを適宜選択して使用することができる。

[0121] 具体的な光重合開始剤は当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば、Ｂｒｕｃｅ Ｍ. Ｍｏｎｒｏｅら著、Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｒｅｖｕｅ，９３，４３５（１９９３）．や、Ｒ．Ｓ．Ｄａｖｉｄｓｏｎ著、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ ｂｉｏｌｏｇｙ Ａ ：Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，７３．８１（１９９３）．や、Ｊ．Ｐ．Ｆａｕｓｓｉｅｒ’Ｐｈｏｔｏｉｎｉｔｉａｔｅｄ Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ－Ｔｈｅｏｒｙ ａｎｄ Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ’：Ｒａｐｒａ Ｒｅｖｉｅｗ ｖｏｌ．９，Ｒｅｐｏｒｔ，Ｒａｐｒａ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９８）．や、Ｍ．Ｔｓｕｎｏｏｋａ ｅｔ ａｌ．，Ｐｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．，２１，１（１９９６）．に多く、記載されている。また、（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（１９９３年）、１８７～１９２ページ参照）に化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が多く、記載されている。更には、Ｆ．Ｄ．Ｓａｅｖａ，Ｔｏｐｉｃｓ ｉｎ Ｃｕｒｒｅｎｔ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，１５６，５９（１９９０）．、Ｇ．Ｇ．Ｍａｓｌａｋ，Ｔｏｐｉｃｓ ｉｎ Ｃｕｒｒｅｎｔ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，１６８，１（１９９３）．、Ｈ．Ｂ．Ｓｈｕｓｔｅｒ ｅｔ ａｌ，ＪＡＣＳ，１１２，６３２９（１９９０）．、Ｉ．Ｄ．Ｆ．Ｅａｔｏｎ ｅｔ ａｌ，ＪＡＣＳ，１０２，３２９８（１９８０）．等に記載されているような、増感色素の電子励起状態との相互作用を経て、酸化的もしくは還元的に結合解裂を生じる化合物群も知られる。

[0122] 好ましい光重合開始剤としては（ａ）芳香族ケトン類、（ｂ）芳香族オニウム塩化合物、（ｃ）有機過酸化物、（ｄ）ヘキサアリールビイミダゾール化合物、（ｅ）ケトオキシムエステル化合物、（ｆ）ボレート化合物、（ｇ）アジニウム化合物、（ｈ）メタロセン化合物、（ｉ）活性エステル化合物、（ｊ）炭素ハロゲン結合を有する化合物等が挙げられる。

[0123] （ａ）芳香族ケトン類の好ましい例としては、「ＲＡＤＩＡＴＩＯＮ ＣＵＲＩＮＧ ＩＮ ＰＯＬＹＭＥＲ ＳＣＩＥＮＣＥ ＡＮＤ ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ」Ｊ．Ｐ．ＦＯＵＡＳＳＩＥＲ Ｊ．Ｆ．ＲＡＢＥＫ （１９９３）、ｐ７７～１１７記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物等が挙げられる。より好ましい（ａ）芳香族ケトン類の例としては、特公昭４７－６４１６記載のα－チオベンゾフェノン化合物、特公昭４７－３９８１記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭４７－２２３２６記載のα－置換ベンゾイン化合物、特公昭４７－２３６６４記載のベンゾイン誘導体、特開昭５７－３０７０４号公報記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭６０－２６４８３号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭６０－２６４０３号公報、特開昭６２－８１３４５号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平１－３４２４２号公報、米国特許第４，３１８，７９１号、ヨーロッパ特許０２８４５６１Ａ１号記載のα－アミノベンゾフェノン類、特開平２－２１１４５２号公報記載のｐ－ジ（ジメチルアミノベンゾイル）ベンゼン、特開昭６１－１９４０６２号公報記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平２－９５９７号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平２－９５９６号公報記載のアシルホスフィン、特公昭６３－６１９５０号公報記載のチオキサントン類、特公昭５９－４２８６４号公報記載のクマリン類等を挙げることができる。

[0124] （ｂ）芳香族オニウム塩としては、周期律表の第Ｖ、ＶＩ及びＶＩＩ族の元素、具体的にはＮ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｏ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、又はＩの芳香族オニウム塩が含まれる。例えば、欧州特許１０４１４３号明細書、米国特許４８３７１２４号明細書、特開平２－１５０８４８号公報、特開平

２－９６５１４号公報に記載されるヨードニウム塩類、欧州特許３７０６９３号明細書、同２３３５６７号明細書、同２９７４４３号明細書、同２９７４４２号明細書、同２７９２１０号明細書、及び同４２２５７０号各明細書、米国特許３９０２１４４号明細書、同４９３３７７号明細書、同４７６００１３号明細書、同４７３４４４４号明細書、及び同２８３３８２７号明細書各明細書に記載されるスルホニウム塩類、ジアゾニウム塩類（置換基を有してもよいベンゼンジアゾニウム等）、ジアゾニウム塩樹脂類（ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド樹脂等）、Ｎ－アルコキシピリジニウム塩類等（例えば、米国特許４，７４３，５２８号明細書、特開昭６３－１３８３４５号公報、特開昭６３－１４２３４５号公報、特開昭６３－１４２３４６号公報、及び特公昭４６－４２３６３号公報の各公報等に記載されるもので、具体的には１－メトキシ－４－フェニルピリジニウム　テトラフルオロボレート等）、更には特公昭５２－１４７２７７号公報、同５２－１４２７８号公報、及び同５２－１４２７９号公報の各公報記載の化合物が好適に使用される。これらは活性種としてラジカルや酸を生成する。

[0125] （ｃ）「有機過酸化物」としては分子中に酸素－酸素結合を１個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、３，３′４，４′－テトラー（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３′４，４′－テトラー（ｔ－アミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３′４，４′－テトラー（ｔ－ヘキシルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３′４，４′－テトラー（ｔ－オクチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３′４，４′－テトラー（クミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、３，３′４，４′－テトラー（ｐ－イソプロピルクミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、ジ－ｔ－ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

[0126] （ｄ）ヘキサアリールビイミダゾールとしては、特公昭４５－３７３７７号公報、特公昭４４－８６５１６号公報記載のロフィンダイマー類、例えば２，２′－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェ

ニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－ブロモフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ，ｐ－ジクロロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラ（ｍ－メトキシフェニル）ビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ，ｏ′－ジクロロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－ニトロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－メチルフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール、２，２′－ビス（ｏ－トリフルオロフェニル）－４，４′，５，５′－テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0127] （ｅ）ケトオキシムエステルとしては３－ベンゾイロキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイロキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－ｐ－トルエンスルホニルオキシイミノブタン－２－オン、２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン等が挙げられる。

[0128] 本発明に用いることができる光重合開始剤の他の例である（ｆ）ボレート塩の例としては米国特許３，５６７，４５３号明細書、同４，３４３，８９１号明細書、ヨーロッパ特許１０９，７７２号明細書、同１０９，７７３号明細書に記載されている化合物が挙げられる。

光重合開始剤の他の例である（ｇ）アジニウム塩化合物の例としては、特開昭６３－１３８３４５号公報、特開昭６３－１４２３４５号公報、特開昭６３－１４２３４６号公報、特開昭６３－１４３５３７号公報ならびに特公昭４６－４２３６３号公報に記載のＮ－Ｏ結合を有する化合物群を挙げることができる。

[0129] 光重合開始剤の他の例である（ｈ）メタロセン化合物の例としては、特開

昭５９－１５２３９６号公報、特開昭６１－１５１１９７号公報、特開昭６３－４１４８４号公報、特開平２－２４９号公報、特開平２－４７０５号公報に記載のチタノセン化合物ならびに、特開平１－３０４４５３号公報、特開平１－１５２１０９号公報に記載の鉄－アレーン錯体を挙げることができる。

上記チタノセン化合物の具体例としては、ジーシクロペンタジエニルーＴｉージークロライド、ジーシクロペンタジエニルーＴｉービスーフェニル、ジーシクロペンタジエニルーＴｉービスー２，３，４，５，６ーペンタフルオロフェニー１ーイル、ジーシクロペンタジエニルーＴｉービスー２，３，５，６ーテトラフルオロフェニー１ーイル、ジーシクロペンタジエニルーＴｉービスー２，４，６ートリフルオロフェニー１ーイル、ジーシクロペンタジエニルーＴｉー２，６ージフルオロフェニー１ーイル、ジーシクロペンタジエニルーＴｉービスー２，４ージフルオロフェニー１ーイル、ジーメチルシクロペンタジエニルーＴｉービスー２，３，４，５，６ーペンタフルオロフェニー１ーイル、ジーメチルシクロペンタジエニルーＴｉービスー２，３，５，６ーテトラフルオロフェニー１ーイル、ジーメチルシクロペンタジエニルーＴｉービスー２，４ージフルオロフェニー１ーイル、ビス（シクロペンタジエニル）ービス（２，６ージフルオロー３ー（ピリー１ーイル）フェニル）チタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ビス〔２，６ージフルオロー３ー（メチルスルホンアミド）フェニル〕チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス〔２，６ージフルオロー３ー（Ｎーブチルビアロイルーアミノ）フェニル〕チタン等を挙げることができる。

[0130] （ｉ）活性エステル化合物の例としては、欧州特許０２９０７５０号明細書、同０４６０８３号明細書、同１５６１５３号明細書、同２７１８５１号明細書、及び同０３８８３４３号明細書の各明細書、米国特許３９０１７１０号明細書、及び同４１８１５３１号各明細書、特開昭６０－１９８５３８号公報、及び特開昭５３－１３３０２２号公報の各公報に記載されるニトロベンズルエステル化合物、欧州特許０１９９６７２号明細書、同８４５１５

号明細書、同１９９６７２号明細書、同０４４１１５号明細書、及び同０１０１１２２号明細書の各明細書、米国特許４６１８５６４号明細書、同４３７１６０５号明細書、及び同４４３１７７４号明細書の各明細書、特開昭６４－１８１４３号公報、特開平２－２４５７５６号公報、及び特開平４－３６５０４８号公報の各公報記載のイミノスルホネート化合物、特公昭６２－６２２３号公報、特公昭６３－１４３４０号公報、及び特開昭５９－１７４８３１号公報の各公報に記載される化合物等が挙げられる。

[0131] （ｊ）炭素ハロゲン結合を有する化合物の好ましい例としては、たとえば、若林ら著、Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊａｐａｎ，４２、２９２４（１９６９）記載の化合物、英国特許１３８８４９２号明細書記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報記載の化合物、独国特許３３３７０２４号明細書記載の化合物等を挙げることができる。

[0132] また、Ｆ．Ｃ．Ｓｃｈａｅｆｅｒ等によるＪ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．２９、１５２７（１９６４）記載の化合物、特開昭６２－５８２４１号公報記載の化合物、特開平５－２８１７２８号公報記載の化合物等を挙げることができる。ドイツ特許第２６４１１００号明細書に記載されているような化合物、ドイツ特許第３３３３４５０号明細書に記載されている化合物、ドイツ特許第３０２１５９０号明細書に記載の化合物群、又はドイツ特許第３０２１５９９号明細書に記載の化合物群、等を挙げることができる。

[0133] 本発明における有機－無機ハイブリッド構造は、ゾルーゲル反応により構築することが望ましい（参考文献：作花済夫著、ゾルーゲル法応用の展開、シーエムシー出版）。ゾルーゲル反応は、無機アルコキシドに水を添加し加水分解したのち反応せしめるものであり、酸あるいは塩基存在下で反応が促進される。したがって、前記活性放射線照射によりラジカルさらには酸あるいは塩基が発生するような活性化剤はより好ましく本発明では使用される。より具体的には、光酸ラジカル発生剤としてＯ－トシルベンゾイン（ＣＡＳ：１６７８－４３－９）などが好ましく用いられる（参考文献：１） Ｐｈｏｔｏ－ｃｕｒｉｎｇ ｏｆ ａｃｒｙｌ－ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ ａｌｋ

oxysilane a) 井上 弘, 松川公洋, 有薗敏克, 田中佳子, 西岡 昇, ネットワークポリマー, 19, 195(1998); b) H. Inoue, K. Matsukawa, Y. Tanaka, N. Nishioka, J. Photopolym. Sci. Technol., 12, 129 (1999). 2) Photocuring of acrylic-silica organic-inorganic hybrid H. Inoue, Y. Matsuura, K. Matsukawa, Y. Otani, N. Higashi, M. Niwa, J. Photopolym. Sci. Technol., 13, 109 (2000).)。

[0134] 重合開始剤の使用量は好ましくは、重合性化合物1質量部に対して、0.001質量部～10質量部であり、より好ましくは0.01質量部～5質量部である。

[0135] 〔共増感剤〕

更に本発明のガス分離膜の作製プロセスにおいて、感度を一層向上させる、又は酸素による重合阻害を抑制する等の作用を有する公知の化合物を共増感剤として、更に、加えてもよい。

このような共増感剤の例としては、アミン類、例えばM. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号公報、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号に記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等が挙げられる。

[0136] 別の例としてはチオール及びスルフィド類、例えば、特開昭53-702号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報

記載のチオール化合物、特開昭５６－７５６４３号公報のジスルフィド化合物等が挙げられ、具体的には、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、２－メルカプトベンゾイミダゾール、２－メルカプト－４（３Ｈ）－キナゾリン、β－メルカプトナフタレン等が挙げられる。

また別の例としては、アミノ酸化合物（例、Ｎ－フェニルグリシン等）、特公昭４８－４２９６５号公報に記載の有機金属化合物（例、トリブチル錫アセテート等）、特公昭５５－３４４１４号公報に記載の水素供与体、特開平６－３０８７２７号公報に記載のイオウ化合物（例、トリチアン等）、特開平６－２５０３８７号公報に記載のリン化合物（ジエチルホスファイト等）、特願平６－１９１６０５号明細書記載のＳｉ－Ｈ、Ｇｅ－Ｈ化合物等が挙げられる。

[0137] 〔その他の成分等〕

本発明のガス分離膜には、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することもできる。高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらは２種以上併用してもかまわない。

また、液物性調整のためにノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤や、有機フルオロ化合物などを添加することもできる

[0138] 界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級アルキルスルホンアミドのアルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩などのアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン

脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、また、この他にもアルキルベタインやアミドベタインなどの両性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッソ系界面活性剤などを含めて、従来公知である界面活性剤及びその誘導体から適宜選ぶことができる。

[0139] 高分子分散剤として、具体的にはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド等が挙げられ、中でもポリビニルピロリドンを用いることも好ましい。

[0140] 本発明のガス分離膜を形成する条件に特に制限はないが、温度は－３０～１００℃が好ましく、－１０～８０℃がより好ましく、５～５０℃が特に好ましい。

[0141] 本発明においては、膜を形成時に空気や酸素などの気体を共存させてもよいが、不活性ガス雰囲気下であることが望ましい。

[0142] また、本発明のガス分離膜を作製する際に、媒体として有機溶剤を添加することができる。具体的に使用できる有機溶剤としては特に限定されるものではないが、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン等の炭化水素系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、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、イソブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール等の脂肪族ケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジエチレン

グリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジブチルブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系有機溶剤、Ｎ－メチルピロリドン、２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらは、１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明のガス分離膜の膜厚は０．０１～１００μｍであることが好ましく、０．１～２μｍであることがより好ましい。

[0143] ［ガス混合物の分離方法］

本発明のガス混合物の分離方法は、少なくとも一種の酸性ガスを含むガス混合物から酸性ガスを気体分離膜によって分離する方法において、本発明のガス分離膜又は前記複合膜を用いることができる酸性ガスが二酸化炭素又は硫化水素であることが好ましい。

[0144] 本発明のガス分離膜を用いる気体の分離方法において、原料の気体混合物の成分は特に規定されるものではないが、ガス混合物の主成分が二酸化炭素及びメタン又は二酸化炭素及び水素であることが好ましい。ガス混合物が二酸化炭素や硫化水素のような酸性ガス共存下で特に優れた性能を発揮し、好ましくは二酸化炭素とメタン等の炭化水素、二酸化炭素と窒素、二酸化炭素と水素の分離において優れた性能を発揮する。

[0145] ［ガス分離膜モジュール・気体分離装置］

本発明のガス分離膜は多孔質支持体と組み合わせた複合膜とすることが好ましく、更にはこれを用いたガス分離膜モジュールとすることが好ましい。また、本発明のガス分離膜、複合膜又はガス分離膜モジュールを用いて、ガスを分離回収又は分離精製させるための手段を有する気体分離装置とすることができる。

本発明のガス分離膜はモジュール化して好適に用いることができる。モジュールの例としては、スパイラル型、中空糸型、プリーツ型、管状型、プレート＆フレーム型などが挙げられる。また本発明の高分子膜は、例えば、特

開２００７－２９７６０５号に記載のような吸収液と併用した膜・吸収ハイブリッド法としての気体分離回収装置に適用してもよい。

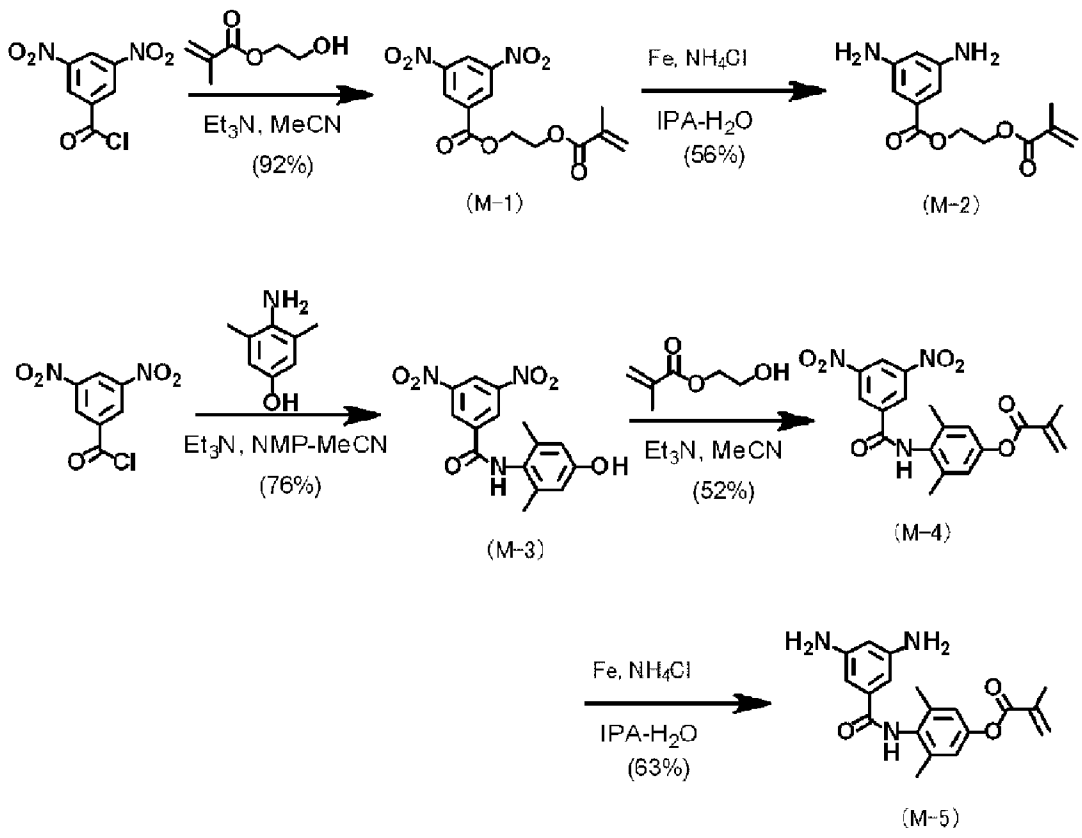
実施例

[0146] 以下に実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、文中「部」及び「％」とあるのは特に示さない限り質量基準とする。

[0147] 〔合成例〕

＜モノマー（Ｍ－２）、（Ｍ－５）の合成＞

[0148] [化32]



[0149] Ｍｅ：メチル基 Ｅｔ：エチル基

ＩＰＡ：イソプロピルアルコール ＮＭＰ：Ｎ－メチルピロリドン

[0150] 化合物（Ｍ－１）の合成

３Ｌの三口フラスコに２－ヒドロキシエチルメタクリレート（和光純薬工業株式会社製、製品番号：０８６－０４３８５）１３０．１４ｇ（１．０ｍ

ｏｌ）、アセトニトリル２６０ｍｌを加えて窒素気流下、氷冷下で攪拌しているところに、３，５－ジニトロベンゾイルクロリド（東京化成株式会社製、製品番号：Ｄ０８２５）２３０．５６ｇ（１．０ｍｏｌ）のアセトニトリル溶液（４６０ｍｌ）を加えた。更にトリエチルアミン（和光純薬株式会社製、製品番号：２９２－０２６５６）１４６．５ｍｌ（１．０５ｍｍｏｌ）を３０分以上かけて滴下した。滴下終了後、氷冷却下で１時間攪拌した後、徐々に室温まで昇温した。反応混合物に水を加えて、生じた結晶を濾過したのち、集めた粗結晶をイオン交換水、メタノールで洗浄して、化合物（Ｍ－１）を２９７．５ｇ得た。（収率：９２％）化合物（Ｍ－１）はこれ以上精製することなく、次の反応に用いた。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ）δ・＝９．２５（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝２．１Ｈｚ、１Ｈ），９．１７（ｂｒ．ｄ、Ｊ＝２．１Ｈｚ、２Ｈ），６．１５－６．１７（ｍ，１Ｈ），５．６５－５．６２（ｍ，１Ｈ），４．５０－４．６２（ｍ，２Ｈ），４．７０－４．８０（ｍ，２Ｈ）、１．９６（ｓ、３Ｈ）．

[0151] 化合物（Ｍ－２）の合成

３Ｌの三口フラスコに還元鉄（和光純薬工業株式会社製、製品番号：０９６－００７８５）３０７．５ｇ（５．５１ｍｏｌ）、塩化アンモニウム（和光純薬工業株式会社製、製品番号：０１８－２０９８５）４９．１ｇ（０．９２ｍｏｌ）、２－プロパノール１２３０ｍｌ、水２５０ｍｌを加えて加熱還流下で攪拌した。加熱還流を確認したところで、氷酢酸を４９ｍｌ加えてさらに加熱還流下で５分間攪拌した後、化合物（Ｍ－１）２９７．５３ｇ（０．９１８ｍｏｌ）を注意深く加え、さらに２時間加熱還流下で攪拌した。反応液を室温付近まで冷却したのち、メタノール２Ｌを添加し、セライト濾過することで鉄残渣を取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮物に酢酸エチルを加えてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン－酢酸エチル混合溶液より再結晶することで化合物（Ｍ－２）を１３４．６ｇ得た。（収率：５６％）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ）δ・＝６．７８（ｂｒ．ｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ、

２Ｈ），６．１９（ｂｒ．ｔ、Ｊ＝２．１Ｈｚ、１Ｈ），６．１２－６．１６（ｍ，１Ｈ），４．４８－４．５４（ｍ，２Ｈ），４．４３－４．４８（ｍ，２Ｈ）、１．９５（ｓ、３Ｈ）．

[0152] 化合物（Ｍ－３）の合成

５００ｍｌの三口フラスコに４－アミノ－３，５－キシレノール（東京化成株式会社製、製品番号：Ａ１８６０）１３．７２ｇ（０．１０ｍｏｌ）、Ｎ－メチルピロリドン４１ｍｌ、アセトニトリル４１ｍｌを加えて窒素気流下、氷冷下で攪拌しているところに、トリエチルアミン（和光純薬会社製、製品番号：２９２－０２６５６）１４．７ｍｌ（１．０ｍｏｌ）を加えた。更に３，５－ジニトロベンゾイルクロリド（東京化成株式会社製、製品番号：Ｄ０８２５）２３．０６ｇ（０．１０ｍｏｌ）のアセトニトリル溶液３０ｍｌを３０分以上かけて滴下した。滴下終了後、氷冷却下で１時間攪拌した後、徐々に室温まで昇温した。反応混合物に水を加えて、生じた結晶を濾過したのち、集めた粗結晶をイオン交換水、アセトニトリル－H_2O（１：１）で洗浄して、化合物（Ｍ－３）を１４．６ｇ得た。（収率：４４％）化合物（Ｍ－３）はこれ以上精製することなく、次の反応に用いた。

[0153] 化合物（Ｍ－４）の合成

５００ｍｌの三口フラスコに化合物（Ｍ－３）９．５ｇ（０．０２９ｍｏｌ）、アセトニトリル１８０ｍｌを加えて窒素気流下、氷冷下で攪拌しているところに、トリエチルアミン（和光純薬会社製、製品番号：２９２－０２６５６）４．４ｍｌ（０．０３２ｍｏｌ）を加えた。更にメタクリロイルクロリド（東京化成株式会社製、製品番号：１３０－１１７４２）３．０ｇ（０．０２９ｍｏｌ）のアセトニトリル溶液（３０ｍｌ）を３０分以上かけて滴下した。滴下終了後、氷冷却下で１時間攪拌した後、徐々に室温まで昇温した。反応混合物に水を加えて、生じた結晶を濾過したのち、集めた粗結晶をイオン交換水、アセトニトリル－H_2O（１：１）で洗浄して、化合物（Ｍ－４）を７．２ｇ得た。（収率：５２％）化合物（Ｍ－４）はこれ以上精製することなく、次の反応に用いた。

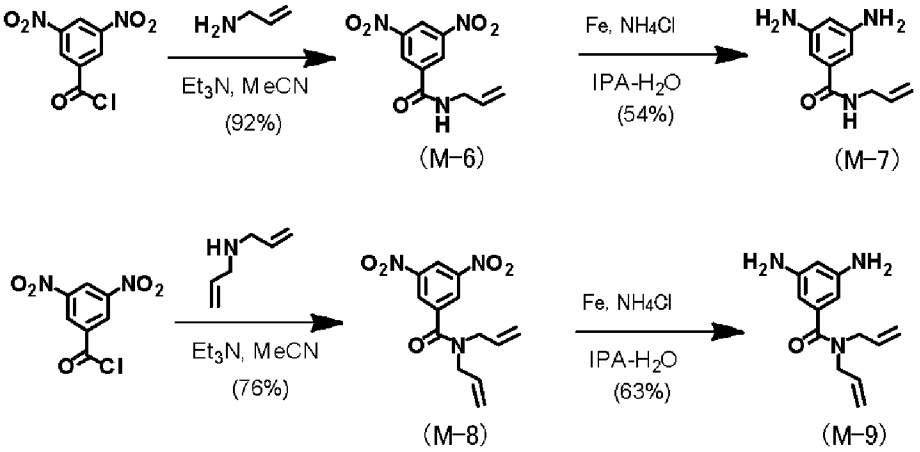
[0154] モノマー（Ｍ－５）の合成

５００ｍＬの三口フラスコに還元鉄（和光純薬工業株式会社製、製品番号：０９６－００７８５）１３．０ｇ（ｍｏｌ）、塩化アンモニウム（和光純薬工業株式会社製、製品番号：０１８－２０９８５）１．３ｇ（ｍｏｌ）、２－プロパノール１３０ｍｌ、水２５０ｍｌを加えて加熱還流下で攪拌した。加熱還流を確認したところで、氷酢酸を１．３ｍｌを加えてさらに加熱還流下で５分間攪拌した後、化合物（Ｍ－４）１３．０ｇ（ｍｏｌ）を注意深く加え、さらに２時間加熱還流下で攪拌した。反応液を室温付近まで冷却したのち、酢酸エチル０．５Ｌを添加し、セライト濾過することで鉄残渣を取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮物に酢酸エチルを加えてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン－酢酸エチル混合溶液より再結晶することで化合物（Ｍ－５）を７．０１ｇ得た。（収率：６３％）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ）δ・＝９．３５（ｂｒ．ｓ、１Ｈ）、６．９１（ｂｒ．２Ｈ）、６．３５（ｂｒ．ｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ、２Ｈ），６．２６（ｂｒ．ｓ、１Ｈ），５．９９（ｂｒ，１Ｈ），５．８９（ｂｒ、１Ｈ）、４．９２（ｂｒ．ｓ，４Ｈ），２．１６（ｓ，６Ｈ）、２．００（ｓ、３Ｈ）．

[0155] ＜モノマー（Ｍ－７）、（Ｍ－９）の合成＞

[0156] [化33]



[0157] 化合物（Ｍ－６）の合成

３Ｌの三口フラスコにアリルアミン塩酸塩（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ａ０２２６）２５．０ｇ（０．２７ｍｏｌ）、アセトニトリル２６０ｍｌを加えて窒素気流下、氷冷下で攪拌しているところに、３，５－ジニトロベンゾイルクロリド（東京化成株式会社製、製品番号：Ｄ０８２５）６１．６ｇ（０．２７ｍｏｌ）のアセトニトリル溶液（１５０ｍｌ）を加えた。更にトリエチルアミン（和光純薬株式会社製、製品番号：２９２－０２６５６）８２ｍｌ（０．５９ｍｍｏｌ）を３０分以上かけて滴下した。滴下終了後、室温に昇温し、さらに２時間攪拌した。その後、反応混合物に水を加えた後、水層を酢酸エチルで抽出、集めた有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。生じた粗結晶をヘキサン－酢酸エチル（５：１）で分散洗浄して、化合物（Ｍ－６）を５８．２ｇ得た。（収率：９２％）化合物（Ｍ－６）はこれ以上精製することなく、次の反応に用いた。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ｄｍｓｏ－ｄ６）δ・＝９．４０（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝５．６Ｈｚ、１Ｈ），９．０７（ｂｒ．ｄ、Ｊ＝２．１Ｈｚ、２Ｈ），８．９６（ｔ、Ｊ＝２．１Ｈｚ、１Ｈ）、５．８６－５．９７（ｍ，１Ｈ），５．２０－５．２７（ｍ，１Ｈ），５．１２－５．１７（ｍ，１Ｈ），３．９６－４．０２（ｍ，２Ｈ）．

[0158] 化合物（Ｍ－７）の合成

２Ｌの三口フラスコに還元鉄（和光純薬工業株式会社製、製品番号：０９６－００７８５）１７４ｇ（３．１２ｍｏｌ）、塩化アンモニウム（和光純薬工業株式会社製、製品番号：０１８－２０９８５）１７．４ｇ（０．３３ｍｏｌ）、２－プロパノール７００ｍｌ、水１００ｍｌを加えて加熱還流下で攪拌した。加熱還流を確認したところで、氷酢酸を１８ｍｌ加えてさらに加熱還流下で５分間攪拌した後、化合物（Ｍ－６）５８．２ｇ（０．２５ｍｏｌ）を注意深く加え、さらに２時間加熱還流下で攪拌した。反応液を室温付近まで冷却したのち、メタノール２Ｌを添加し、セライト濾過することで鉄残渣を取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮物に

酢酸エチルを加えてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン－酢酸エチル混合溶液より再結晶することで化合物（Ｍ－７）を２３．６ｇ得た。（収率：５４％）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ｄｍｓｏ－ｄ６）δ・＝８．１４（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝５．６Ｈｚ、１Ｈ），６．２２（ｂｒ．ｄ、Ｊ＝２．１Ｈｚ、２Ｈ）、５．９２－５．９５（ｍ，１Ｈ），５．７８－５．９０（ｍ，１Ｈ），５．０８－５．１５（ｍ，１Ｈ），５．０２－５．０７（ｍ，１Ｈ）、４．８４（ｂｒ．ｓ，４Ｈ）．

[0159] 化合物（Ｍ－８）の合成

１Ｌの三口フラスコにジアリルアミン（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｄ００６９）４１．１７ｇ（０．４２ｍｏｌ）、アセトニトリル２６０ｍｌを加えて窒素気流下、氷冷下で攪拌しているところに、３，５－ジニトロベンゾイルクロリド（東京化成株式会社製、製品番号：Ｄ０８２５）９７．７ｇ（０．４２ｍｏｌ）のアセトニトリル溶液（２００ｍｌ）を加えた。更にトリエチルアミン（和光純薬株式会社製、製品番号：２９２－０２６５６）６５．０ｍｌ（０．４７ｍｍｏｌ）を３０分以上かけて滴下した。滴下終了後、氷冷却下で１時間攪拌した後、徐々に室温まで昇温した。反応混合物に水を加えた後、水層を酢酸エチルで抽出、集めた有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。生じた粗結晶をヘキサン－酢酸エチル（５：１）で分散洗浄して、化合物（Ｍ－８）を８６．０ｇ得た。（収率：７０％）化合物（Ｍ－８）はこれ以上精製することなく、次の反応に用いた。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$）δ・＝９．６９（ｂｒ．ｔ，Ｊ＝２．１Ｈｚ、１Ｈ），８．６６（ｂｒ．ｄ、Ｊ＝２．１Ｈｚ、２Ｈ），５．７０－６．０（ｍ，２Ｈ），５．２５－５．４５（ｍ，２Ｈ），５．２７（ｂｒ．ｄ，２Ｈ，　Ｊ＝１７．４Ｈｚ），４．１８（ｂｒ．ｓ，２Ｈ）、３．８５（ｂｒ．ｓ、２Ｈ）．

[0160] 化合物（Ｍ－９）の合成

２Ｌの三口フラスコに還元鉄（和光純薬工業株式会社製、製品番号：０９

６－００７８５）１６６ｇ（２．９７ｍｏｌ）、塩化アンモニウム（和光純薬工業株式会社製、製品番号：０１８－２０９８５）１６．６ｇ（０．３１ｍｏｌ）、２－プロパノール１２００ｍｌ、水２００ｍｌを加えて加熱還流下で攪拌した。加熱還流を確認したところで、氷酢酸を４９ｍｌ加えてさらに加熱還流下で５分間攪拌した後、化合物（Ｍ－８）８３．０ｇ（０．２８ｍｏｌ）を注意深く加え、さらに２時間加熱還流下で攪拌した。反応液を室温付近まで冷却したのち、メタノール２Ｌを添加し、セライト濾過することで鉄残渣を取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮物に酢酸エチルを加えてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン－酢酸エチル混合溶液より再結晶することで化合物（Ｍ－９）を４１．５ｇ得た。（収率：６３％）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$）δ・＝６．１２（ｂｒ．ｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ、２Ｈ），６．０２（ｂｒ．ｔ、Ｊ＝２．１Ｈｚ、１Ｈ），５．６－５．９（ｍ、２Ｈ）、５．１５－５．２４（ｍ、３Ｈ）、５．１４（ｂｒ，１Ｈ），４．０８（ｂｒ．ｓ，２Ｈ），３．８７（ｂｒ．ｓ，２Ｈ）、３．６３（ｓ、４Ｈ）．

Ｍｅ：メチル基　　Ｅｔ：エチル基

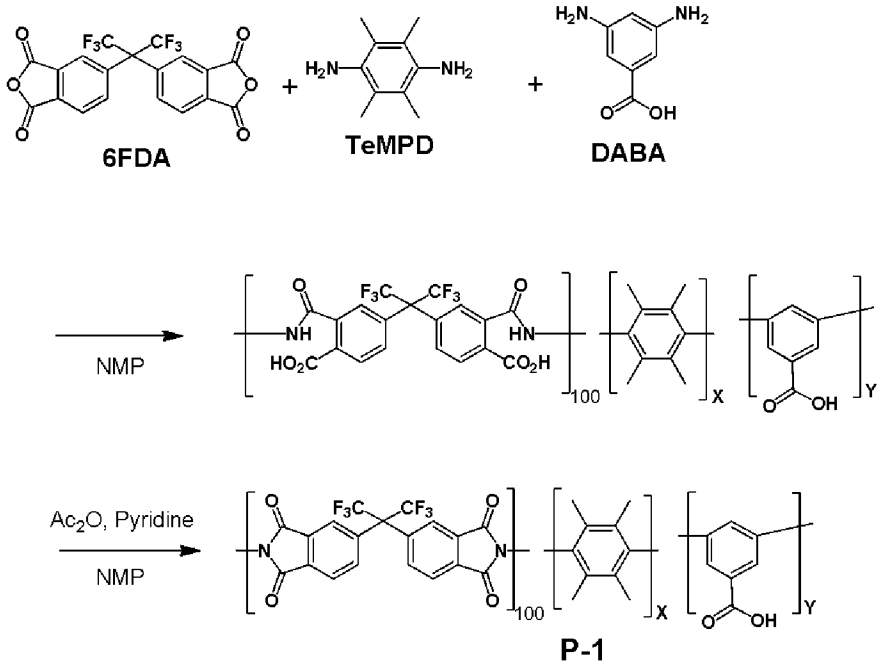
ＩＰＡ：イソプロピルアルコール

[0161] 〔合成例〕

＜ポリマー（Ｐ－１）の合成＞

[0162]

[化34]



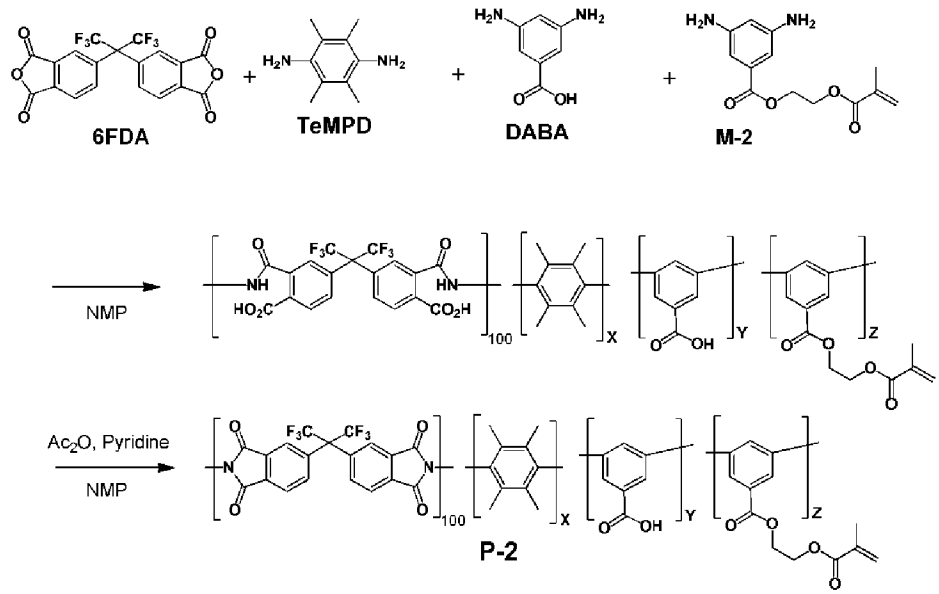
Ｘ＝２０、Ｙ＝８０

[0163] ポリマー（Ｐ－１）の合成

１Ｌの三口フラスコにＮ－メチルピロリドン１２３ｍｌ、６ＦＤＡ（東京化成株式会社製、製品番号：）５４．９７ｇ（０．１２４ｍｏｌ）を加えて４０℃で溶解させ、窒素気流下で攪拌しているところに、２，３，５，６－テトラメチルフェニレンジアミン（東京化成株式会社製、製品番号：Ｔ１４５７）４．０９８ｇ（０．０２４８ｍｏｌ）、ＤＡＢＡ１５．１３８ｇ（０．０９９２ｍｏｌ）のＮ－メチルピロリドン８４．０ｍｌ溶液を３０分かけて系内を４０℃に保ちつつ滴下した。反応液を４０℃で２．５時間攪拌した後、ピリジン（和光純薬株式会社製、製品番号：）２．９４ｇ（０．０３７ｍｏｌ）、無水酢酸（和光純薬株式会社製、製品番号：）３１．５８ｇ（０．３１ｍｏｌ）をそれぞれ加えて、さらに８０℃で３時間攪拌した。その後、反応液にアセトン６７６．６ｍＬを加え、希釈した。５Ｌステンレス容器にメタノール１．１５Ｌ、アセトン２３０ｍＬを加えて攪拌しているところに、反応液のアセトン希釈液を滴下した。得られたポリマー結晶を吸引ろ過し、６０℃で送風乾燥させて５０．５ｇのポリマー（Ｐ－１）を得た。

＜ポリマー（Ｐ－２）の合成＞

[0164] [化35]



Ｘ＝２０、Ｙ＝７０、Ｚ＝１０

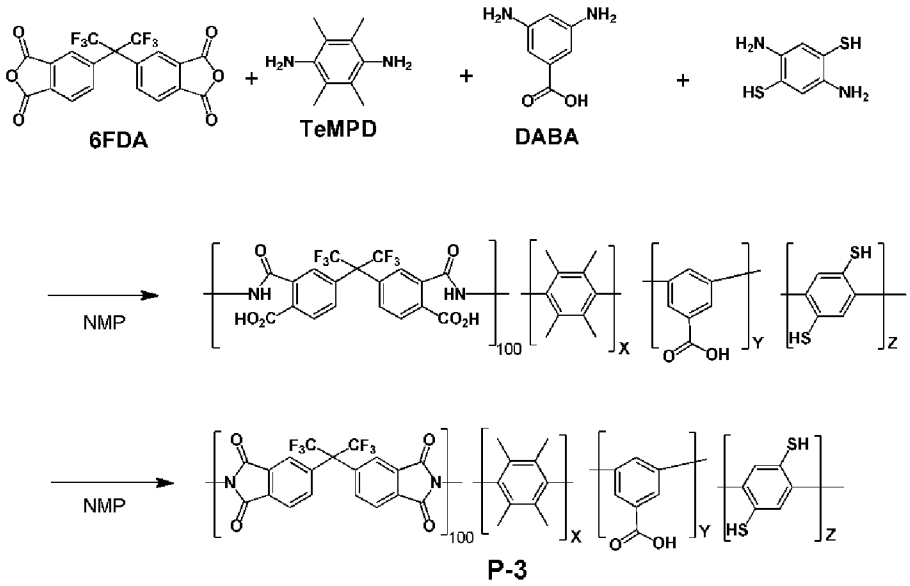
[0165] ポリマー（Ｐ－２）の合成

１Ｌの三口フラスコにＮ－メチルピロリドン１２３ｍｌ、６ＦＤＡ（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｈ０７７１）５４．９７ｇ（０．１２４ｍｏｌ）を加えて４０℃で溶解させ、窒素気流下で攪拌しているところに、２，３，５，６－テトラメチルフェニレンジアミン（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｔ１４５７）４．０９８ｇ（０．０２４８ｍｏｌ）、ＤＡＢＡ１３．１２ｇ（０．０８６８ｍｏｌ）、モノマー（Ｍ－２）３．２７７ｇ（０．０１２４ｍｏｌ）、Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０（０．１３２ｇ）のＮ－メチルピロリドン８７．２ｍｌ溶液を３０分かけて系内を４０℃に保ちつつ滴下した。反応液を４０℃で２．５時間攪拌した後、ピリジン（和光純薬株式会社製、製品番号：１６６－２２５７５）２．９４ｇ（０．０３７ｍｏｌ）、無水酢酸（和光純薬株式会社製、製品番号：０１８－００２８６）３１．５８ｇ（０．３１ｍｏｌ）をそれぞれ加えて、さらに８０℃で３時間攪拌した。その後、反応液にアセトン６７６．６ｍＬを加え、希釈した。５Ｌステンレス容器にメタノール１．１５Ｌ、アセトン２３０ｍＬを加えて攪拌して

いるところに、反応液のアセトン希釈液を滴下した。析出したポリマーを吸引ろ過し、６０℃で送風乾燥させて５４．７ｇのポリマー（Ｐ－２）を得た。

＜ポリマー（Ｐ－３）の合成＞

[0166] [化36]



Ｘ＝４０、Ｙ＝４０、Ｚ＝２０

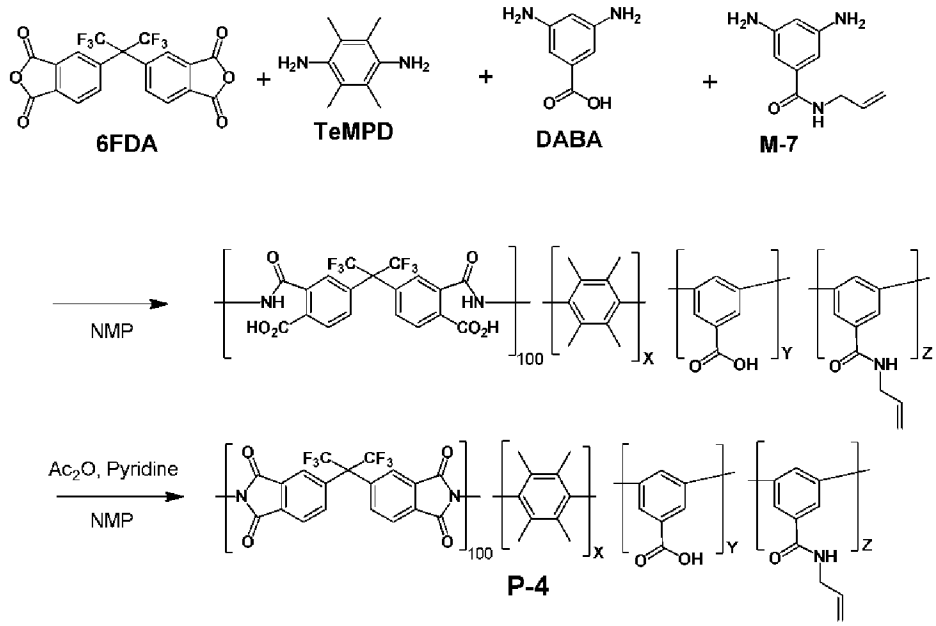
[0167] ポリマー（Ｐ－３）の合成

１Ｌの三口フラスコにＮ－メチルピロリドン１２３ｍｌ、６ＦＤＡ（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｈ０７７１）３３．３１８ｇ（０．０７５ｍｏｌ）を加えて４０℃で溶解させ、窒素気流下で攪拌しているところに、２，３，５，６－テトラメチルフェニレンジアミン（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｔ１４５７）４．９２７５ｇ（０．０３ｍｏｌ）、ＤＡＢＡ４．５６４５ｇ（０．０３ｍｏｌ）、２，５－メルカプト－１，４－フェニレンジアミン・二塩酸塩（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｄ２０２２）３．６７７ｇ（０．０１５ｍｏｌ）、炭酸リチウム１．１０８５ｇ（０．０１５ｍｏｌ）のＮ－メチルピロリドン８７．２ｍｌ溶液を３０分かけて系内を４０℃以下に保ちつつ滴下した。反応液を室温℃で２．５時間攪拌した後、ディーンスターク水分離器を設置し、トルエンおよびＮ－メチルピロリ

ドンをそれぞれ１２３ｍｌを加えて、さらに１８０℃に昇温して２．５時間撹拌した。反応終了後、室温付近まで冷却したのち、反応液にアセトン６７６．６ｍＬを加え、希釈した。５Ｌステンレス容器にメタノール１．１５Ｌ、水１．１５Ｌを加えて撹拌しているところに、反応液のアセトン希釈液を滴下した。析出したポリマーを吸引ろ過し、６０℃で送風乾燥させて３３．２ｇのポリマー（Ｐ－３）を得た。

[0168] ＜ポリマー（Ｐ－４）の合成＞

[0169] [化37]



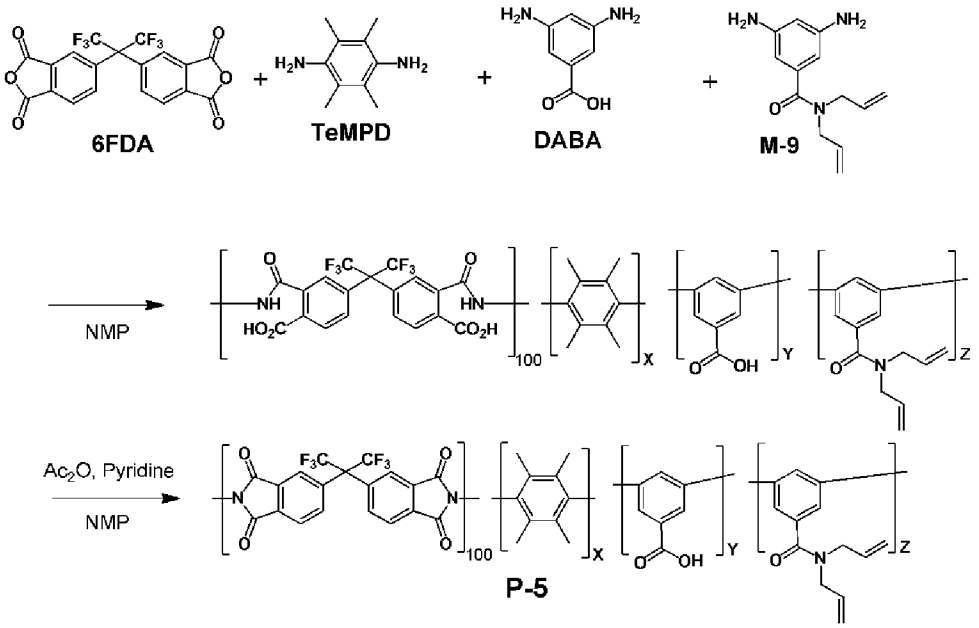
[0170] ポリマー（Ｐ－４）の合成

１Ｌの三口フラスコにＮ－メチルピロリドン３９７ｍｌ、６ＦＤＡ（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｈ０７７１）１６６．５９ｇ（０．３７５ｍｏｌ）を加えて４０℃で溶解させ、窒素気流下で撹拌しているところに、２，３，５，６－テトラメチルフェニレンジアミン（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｔ１４５７）１２．３１９ｇ（０．０７５ｍｏｌ）、ＤＡＢＡ２８．５３ｇ（０．１８７ｍｏｌ）、モノマー（Ｍ－７）１９．７３ｇ（０．１１２ｍｏｌ）、のＮ－メチルピロリドン３２４ｍｌ溶液を３０分かけて系内を４０℃に保ちつつ滴下した。反応液を４０℃で２．５時間撹拌した後、ピリジン（和光純薬株式会社製、製品番号：１６６－２２５７５）８．

９ｇ（０．１１３ｍｏｌ）、無水酢酸（和光純薬株式会社製、製品番号：０１８－００２８６）１１４．９ｇ（１．１３ｍｏｌ）をそれぞれ加えて、さらに８０℃で３時間攪拌した。その後、反応液にアセトン１．５Ｌ、水５０ｍｌを加え、希釈した。２０Ｌステンレス容器にメタノール５Ｌ、アセトン２３０ｍＬを加えて攪拌しているところに、反応液のアセトン希釈液を滴下した。析出したポリマーを吸引ろ過し、６０℃で送風乾燥させて１１５ｇのポリマー（Ｐ－４）を得た。

[0171] ＜ポリマー（Ｐ－５）の合成＞

[0172] [化38]



Ｘ＝２０、Ｙ＝５０、Ｚ＝３０

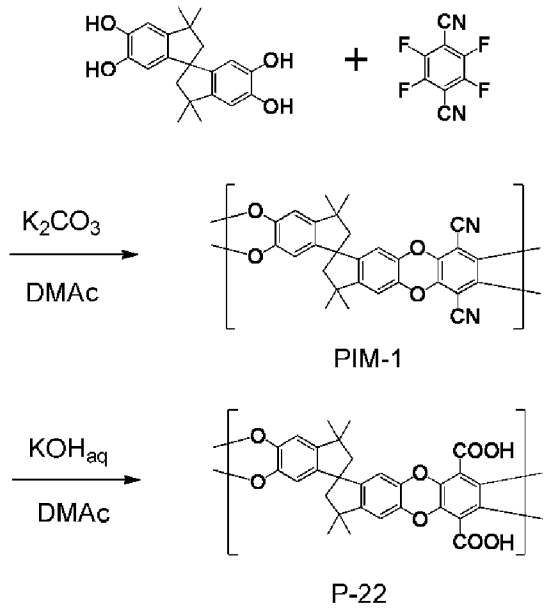
[0173] ポリマー（Ｐ－５）の合成

１Ｌの三口フラスコにＮ－メチルピロリドン３９７ｍｌ、６ＦＤＡ（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｈ０７７１）１６６．５９ｇ（０．３７５ｍｏｌ）を加えて４０℃で溶解させ、窒素気流下で攪拌しているところに、２，３，５，６－テトラメチルフェニレンジアミン（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｔ１４５７）１２．３１９ｇ（０．０７５ｍｏｌ）、ＤＡＢＡ２８．５３ｇ（０．１８７ｍｏｌ）、モノマー（Ｍ－９）２６．０２ｇ（０．１１２ｍｏｌ）、のＮ－メチルピロリドン３２４ｍｌ溶液を３０分かけ

て系内を４０℃に保ちつつ滴下した。反応液を４０℃で２．５時間攪拌した後、ピリジン（和光純薬株式会社製、製品番号：１６６－２２５７５）８．９ｇ（０．１１３ｍｏｌ）、無水酢酸（和光純薬株式会社製、製品番号：０１８－００２８６）１１４．９ｇ（１．１３ｍｏｌ）をそれぞれ加えて、さらに８０℃で３時間攪拌した。その後、反応液にアセトン１．５Ｌ、水５０ｍｌを加え、希釈した。２０Ｌステンレス容器にメタノール５Ｌ、アセトン２３０ｍＬを加えて攪拌しているところに、反応液のアセトン希釈液を滴下した。析出したポリマーを吸引ろ過し、６０℃で送風乾燥させて１２０ｇのポリマー（Ｐ－５）を得た。

[0174] ＜ポリマー（Ｐ－２２）の合成＞

[0175] [化39]



ＤＭＡＣ：Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド

[0176] １Ｌの三口フラスコにＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド３４０ｍｌ、テトラヒドロキシテトラメチルインダン（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｔ１７３７）１７．２２２ｇ（０．０５０６ｍｏｌ）、２，３，５，６－テトラフルオロ－１，４－テレフタロニトリル（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｔ１０５０）１０．１２２８ｇ（０．０５１ｍｏｌ）、炭酸カリウム（関東化学製、製品番号５８０１０－１７）、５５．２６ｇ（０．４ｍｏｌ

）を加えて反応混合物を室温１２０℃で２４時間攪拌した。その後、反応液に水を加えて析出したポリマーを吸引ろ過し、得られたポリマーを水、メタノールで洗浄して１８．２ｇのポリマー（ＰＩＭ－１）を得た。

１Ｌの三口フラスコにＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド３４０ｍｌ、ポリマーＰＩＭ－１、１Ｎ水酸化カリウム水溶液１００ｍｌを加えて、混合物を１００℃で均一な溶液になるまで加熱、攪拌した。反応終了後、メタノール、水を加えて希釈した後、濃塩酸ー氷水に注ぎ込み析出したポリマーをろ別し、得られたポリマーを水、メタノールで洗浄して１１．１ｇのポリマーＰ－２２を得た。

[0177] 〔実施例１・比較例１〕

５０ｍｌ褐色バイアル瓶に、ポリマー（Ｐ－１）を０．６ｇ、テトラヒドロフラン８．６ｇを混合して３０分攪拌した後、架橋剤アミノプロピルトリメトキシシラン（Ｒ－６）：０．０５６８ｇのテトラヒドロフラン溶液３８ｍｌを加えて、更に３０分攪拌した。１０ｃｍ四方の清浄なガラス板上に、ポリアクリロニトリル多孔質膜（ＧＭＴ社製）を静置し、前記ポリマー液をアプリケータを用いて多孔質支持膜表面に薄くキャストさせ、ポリプロピレン製の蓋をして一晩静置したのち、送風乾燥機にて７０℃で３時間乾燥させた（複合膜１０１）。ポリマー（Ｐ－１）層の厚さは約０．３μｍであり、ポリアクリロニトリル多孔質膜の厚さは不織布を含めて約１７０μｍであった。

[0178] ５０ｍｌ褐色バイアル瓶に、ポリマー（Ｐ－２）を０．６ｇ、メチルエチルケトン８．６ｇを混合して３０分攪拌した後、架橋剤メルカプトプロピルトリメトキシシラン（Ｒ－１１）：０．０２０４ｇのテトラヒドロフラン溶液３８ｍｌ、光ラジカル酸発生剤２－フェニル－２－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）アセトフェノン（東京化成工業株式会社製、製品番号：Ｐ１４１０）０．００１２ｇを加えて、更に３０分攪拌した。１０ｃｍ四方の清浄なガラス板上に、ポリアクリロニトリル多孔質膜（ＧＭＴ社製）を静置し、前記ポリマー液をアプリケータを用いて多孔質支持膜表面に薄くキャストさ

せ、セン特殊光源株式会社製光硬化装置（ＴＣＴ１０００Ｂ－２８ＨＥ）を用いて、６３ｍＷにて３０秒間露光させた。その後、送風乾燥機にて７０℃で３時間乾燥させて、複合膜１０２を得た。ポリマー（Ｐ－２）層の厚さは約０．２μｍであり、ポリアクリロニトリル多孔質膜の厚さは不織布を含めて約１８０μｍであった。

[0179] 前記膜１０２におけるＰ－２の代わりにＰ－３を用いて、架橋剤を（Ｒ－４）に変更した以外は同様にして複合膜１０３を作製した。

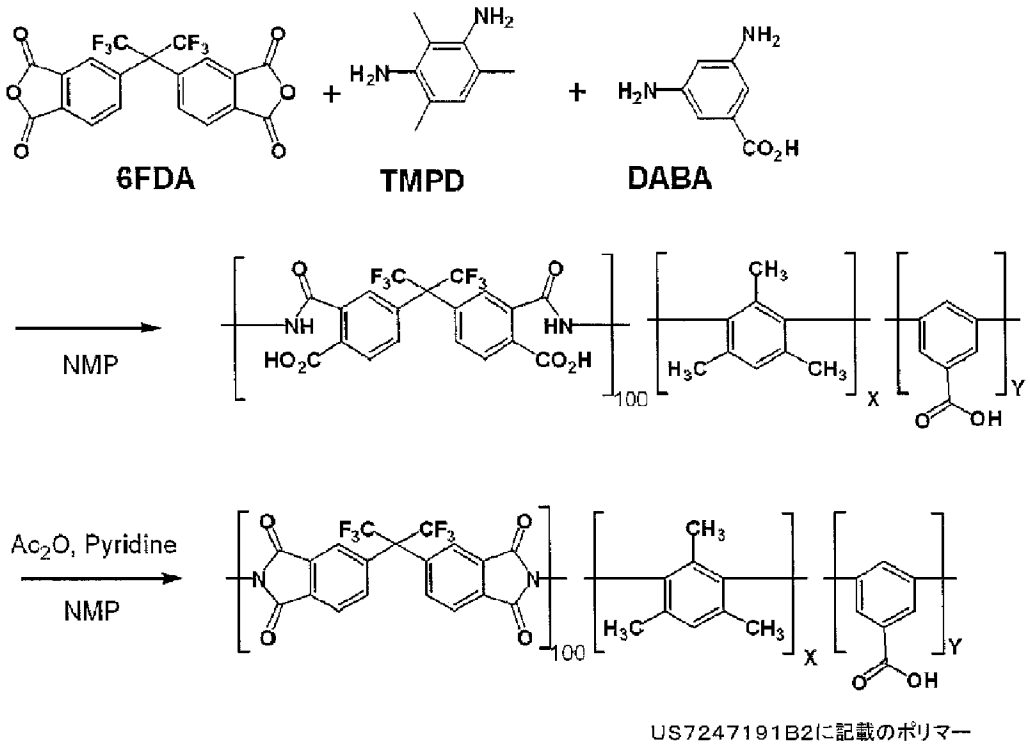
[0180] 前記膜１０３において、ポリマー、架橋剤および多孔質支持膜を表１のとおりに変更することで、それぞれ対応する複合膜を作製した。

[0181] ＜ＵＳ７２４７１９１Ｂ２に記載のポリマー＞

１Ｌの三口フラスコにＮ－メチルピロリドン１００ｍｌ、６ＦＤＡ（東京化成株式会社製、製品番号：Ｈ０７１１）１２．０ｇ（０．０２７ｍｏｌ）を加えて４０℃で溶解させ、窒素気流下で攪拌しているところに、メシチレンジアミン（東京化成株式会社製、製品番号：Ｔ１２７５）３．２５ｇ（０．０２１６ｍｏｌ）、３，５－ジアミノ安息香酸（東京化成株式会社製、製品番号：Ｄ０２９４）０．８２ｇ（０．００５４ｍｏｌ）のＮ－メチルピロリドン６５ｍｌ溶液を３０分かけて系内を４０℃に保ちつつ滴下した。反応液を４０℃で２．５時間攪拌した後、ピリジン（和光純薬株式会社製、製品番号：１６６－２２５７５）０．６４ｇ（０．００８１ｍｏｌ）、無水酢酸（和光純薬株式会社製、製品番号：０１８－００２８６）６．８９ｇ（０．０６８ｍｏｌ）をそれぞれ加えて、さらに８０℃で３時間攪拌した。その後、反応液にアセトン１５０ｍＬを加え、希釈した。５Ｌステンレス容器にメタノール１．５Ｌを加えて攪拌しているところに、反応液のアセトン希釈液を滴下した。得られたポリマー結晶を吸引ろ過し、６０℃で送風乾燥させて８．３ｇのポリマー（Ａ）を得た。このポリマー（Ａ）にプロピレングリコールを３，５－ジアミノ安息香酸の等量分加えて、ＵＳ７２４７１９１Ｂ２記載の方法と同様の手法を用いて、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリスルホン（Ｐｓｆ）およびポリフェニレンオキシド（ＰＰＯ）の各多孔質支

持膜上に試料１０１と同様にアプリケータを用いて架橋複合膜ｃ１１、ｃ１２、ｃ１３を調製した。

[0182] [化40]

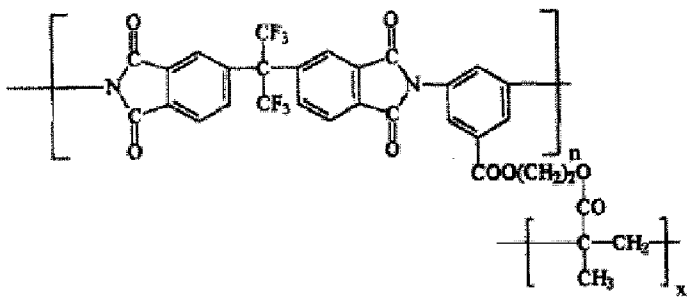


US7247191B2に記載のポリマー

Ｘ＝６０、Ｙ＝４０

[0183] Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｊｏｕｒｎａｌ ｖｏｌ３３、Ｎｏ．１０－１２，１７１７－１７２１（１９９７）を参照し、６ＦＤＡ／Ｍ－２光硬化－ポリフェニレンオキシド（ＰＰＯ）複合膜ｃ１４を作製した。

[0184] [化41]

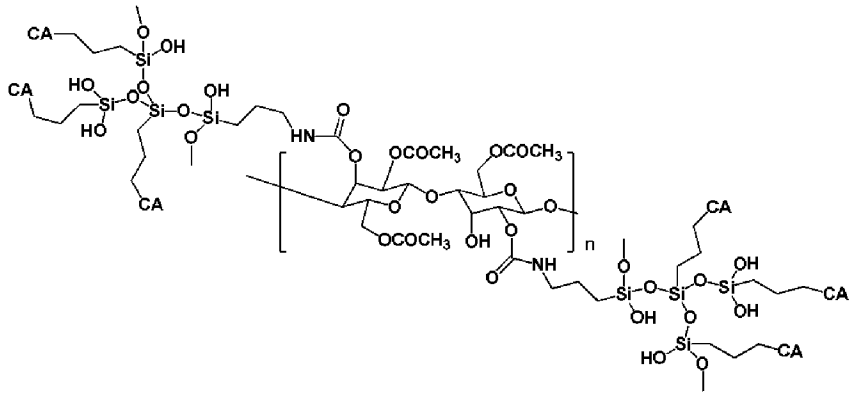


Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｊｏｕｒｎａｌ，１９９７，３３，１７１７．に記載されたポリマー

[0185] ＜ＵＳ２０１０／０３２６２７３Ａ１に記載のポリマー＞

ＵＳ２０１０／０３２６２７３Ａ１記載の方法と同様の手法を用いて、セルロース系架橋有機－無機ハイブリッド膜ｃ１５を作製した。

[0186] [化42]

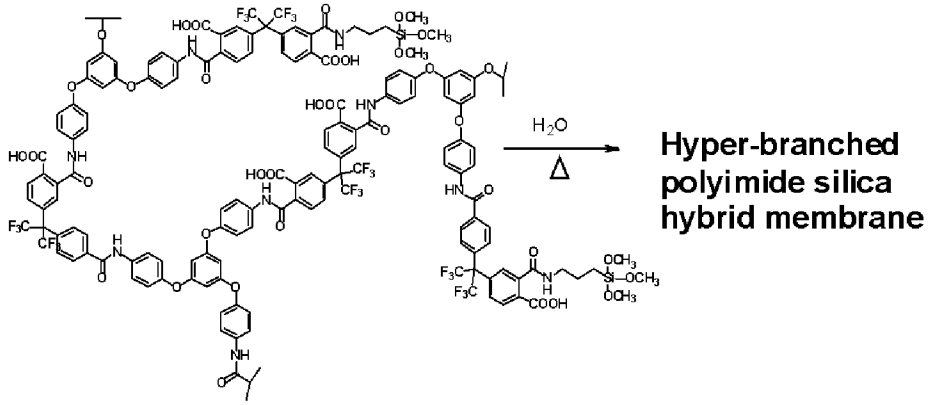


US2010／0326273A1に記載のポリマー

[0187] ＜Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｂｕｌｌｅｔｉｎに記載のポリマー＞

Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｂｕｌｌｅｔｉｎ，　２００５，５３，１３９－１４６記載の方法と同様の手法を用いて、ハイパーブランチポリイミド架橋有機－無機ハイブリッド膜ｃ１６を作製した。

[0188] [化43]

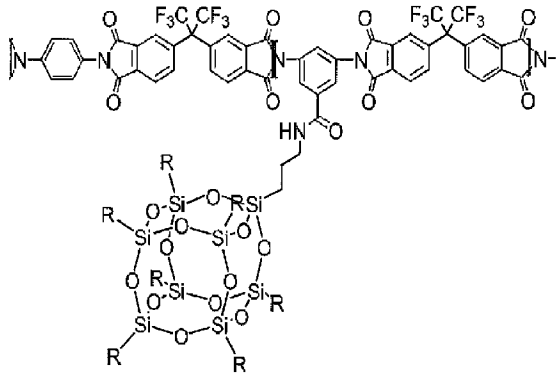


Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｂｕｌｌｅｔｉｎ，　２００５，５３，１３９－１４６に記載されたポリマー

[0189] 米国特許第７，６１９，０４２号明細書を参照し、オリゴマーシルセスキオキサンを側鎖に有する６ＦＤＡポリイミド複合膜ｃ１７を作製した。

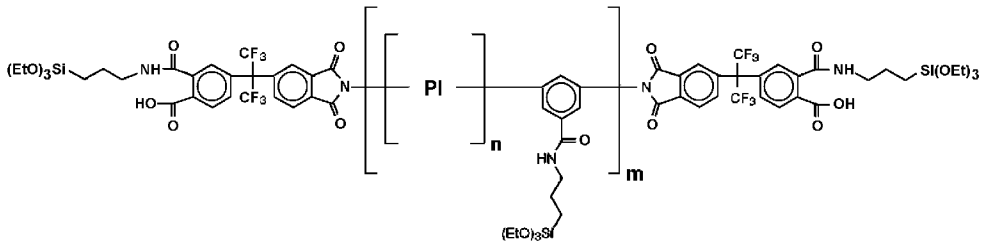
[0190]

[化44]



[0191] Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｍｂｒａｎｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ．２００２，２０２，９７．を参照し、６ＦＤＡ－６ＦｐＤＡ－ＤＡＢＡポリイミド複合膜ｃ１８を作製した。

[0192] [化45]



[0193] （ガス透過率の測定）

得られた複合膜について、高圧測定用ステンレス製メンブレンセル（ＤＥＮＩＳＳＥＮ社製）を用い、４０℃条件、二酸化炭素（CO_2）、メタン（CH_4）の混合ガス（１：１）を用いて、ガス供給側の圧力を全圧４０気圧としてCO_2、CH_4のガス透過率を測定した。膜のガス透過性は、ＴＣＤ検知式ガスクロマトグラフィーによりガス透過率（Ｐｅｒｍｅａｎｃｅ）を算出することにより比較した。ガス透過率（Ｐｅｒｍｅａｎｃｅ）の単位はＧＰＵ（ジーピーユー）単位（$1GPU = 1\times10^{-6}cm^3(STP)/(s\cdot cm^2\cdot cmHg)$）で表した。

[0194] （折り曲げ試験［製膜適性試験］）

本発明のガス分離膜はモジュール又はエレメントと呼ばれる膜が充填されたパッケージとして使用することが望ましい。ガス分離膜をモジュールとし

て使用する場合は膜表面積を大きくするために高密度に充填されているため、平膜ではスパイラル状に折り曲げて充填するため、十分な折曲げ強度が付与されていなければならない。本性能を確認するために得られた複合膜を１８０度折り曲げては戻す操作を５０回実施した後、再度ガス透過率測定できたか否かを確認した。

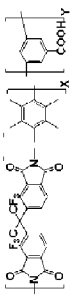
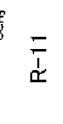
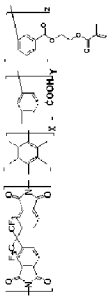
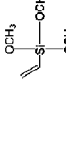
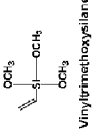
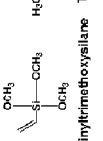
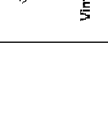
Ａ：問題なく透過率測定ができた

Ｂ：透過率測定ができなかった

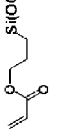
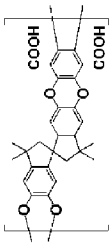
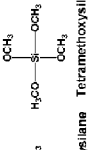
[0195] ガス透過率、折り曲げ試験の結果を表１に示す。

[0196]

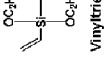
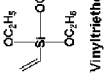
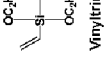
[表1-1]

試料 No.	支持膜	ポリマー	架橋剤	架橋温度/時間	CO_2 透過率 (GPU)	CO_2/CH_4 選択性	折り曲げ試験 (製膜適性)
101	PAN	 P-1	 R-6	乾燥:70℃ /3h	69	38	A
102	PAN	 P-2	R-11	乾燥:70℃ /3h	71	38	A
103	PAN	P-3	 Vinyltrimethoxysilane R-4	乾燥:70℃ /3h	71	37	A
104	PAN	P-3	 Vinyltrimethoxysilane Tetramethoxysilane R-4, R-1	室温/1min 乾燥:70℃ /3h	105	37	A
105	PAN	P-3	 Vinyltrimethoxysilane Tetramethoxygelmanium R-4, R-23	乾燥:70℃ /3h	89	36	A
106	PAN	P-3	 Vinyltrimethoxysilane R-4	乾燥:70℃ /3h	70	39	A

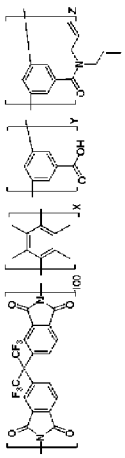
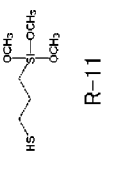
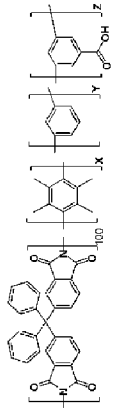
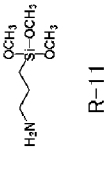
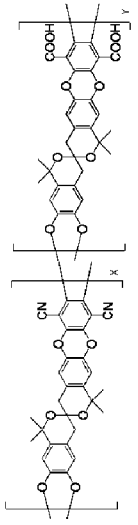
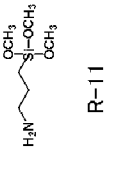
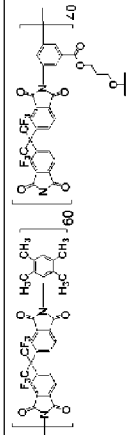
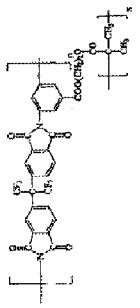
[0197] [表1-2]

107	PSf	P-3	 R-9	乾燥:70℃ /3h、12 0℃/2h	70	39	A
108	PPO	P-3	 Vinyltrimethoxysilane R-4	乾燥:70℃ /3h、10 0℃/2h	66	43	A
109	PTFE	 P-22	 R-11	乾燥:70℃ /3h、10 0℃/2h	48	30	A
110	PTFE	P-25	 Vinyltrimethoxysilane Tetramethoxysilane R-4、R-1	乾燥:70℃ /3h、10 0℃/2h	58	30	A
111	PAN	P-25	R-9	乾燥:70℃ /3h、10 0℃/2h	67	32	A
112	PAN	P-3	Vinyltrimethoxysilane R-23 R-5、R-23	乾燥:70℃ /3h	82	37	A

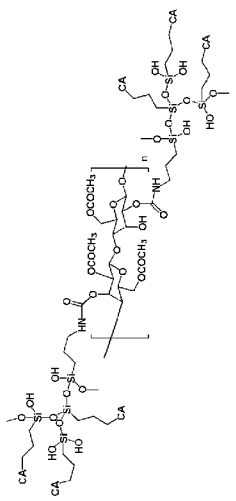
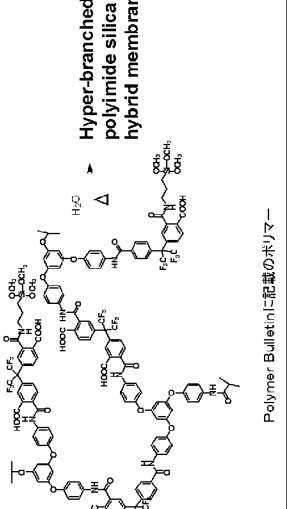
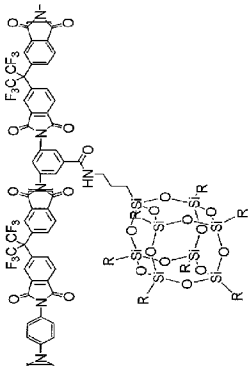
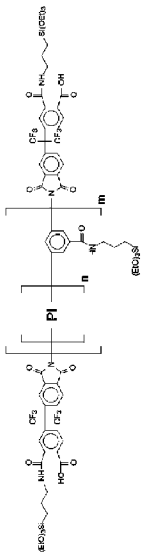
[0198] [表1-3]

113	PAN	P-3	 C_2H_5O-Mg-OC_2H_5 Vinyltriethoxysilane R-24 R-5、R-24	乾燥:70℃ /3h	53	31	A
114	PAN	P-3	 Vinyltriethoxysilane R-25 R-5、R-25	乾燥:70℃ /3h	58	32	A
115	PAN	P-3	 Vinyltriethoxysilane R-26 R-5、R-26	乾燥:70℃ /3h	67	33	A
116	PAN	P-3	 Vinyltriethoxysilane R-27 R-5、R-27	乾燥:70℃ /3h	61	35	A
117	PAN	P-3	 Vinyltriethoxysilane R-28 R-5、R-28	乾燥:70℃ /3h	43	31	A
118	PAN	P-4	R-11	乾燥:70℃ /3h	75	33	A

[0199] [表1-4]

119	PAN	 P-5	 R-11	乾燥:70℃ /3h	68	34	A
120	PAN	 P-19	 R-11	乾燥:70℃ /3h	93	29	A
121	PAN	 P-26	 R-11	乾燥:70℃ /3h	89	27	A
c11	PAN	 —	—	150℃/25h	膜破壊	-	B
c12	PSf	同上	—	150℃/25h	膜破壊	-	B
c13	PPO	同上	—	150℃/25h	20	18	B
c14	PPO		—	80℃/60min 150℃/60 min 165℃/30 min 190℃/10 min	11	21	B

[0200] [表1-5]

c15	–	 US2010/0326273A1に記載のポリマー	–	110°C/48min	0.7	20	A
c16	–	 Hyper-branched polyimide silica hybrid membrane Polymer Bulletin に記載のポリマー	–	100°C/60min 200°C/60min 300°C/60min	0.9	23	A
c17	–		–	110°C/48hrs	11	12	A
c18	–		–	220°C/60min.	2.4	9.6	A

ＰＡＮ：ポリアクリロニトリル

ＰＳｆ：ポリスルホン

ＰＰＯ：ポリフェニレンオキサイド

ＰＴＦＥ：ポリテトラフルオロエチレン

なお、ｃ１７、ｃ１８は、それぞれ、米国特許第７，６１９，０４２号及びＪｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｍｂｒａｎｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ． ２００２，２０２，９７．に基づいて合成した化合物であり、前記の構造を有するポリマーを加水分解により縮合させて架橋させたものである。

室温：約２５℃

[0201] 上記の結果より、本発明のガス分離膜は高い二酸化炭素透過性と分離選択性に優れ、さらには高い折り曲げ強度が付与されていることがわかる。

[0202] 〔実施例２・比較例２〕

（サンプルエラー率）

前記実施例、比較例に記載のガス分離膜を各々５０サンプル作製し、その折の水素の透過率を測定し、ガス透過率値が1×10^{6}ｍｌ／m^{2}・２４ｈ・ａｔｍを越えたサンプルをピンホール有りの膜として判断し、作製サンプル数からその数を除した値をサンプルエラー率として算出した。

[0203] 前記の実施例および比較例に記載のガス分離膜のサンプルエラー率の結果を以下の表２に示す。

[0204] ［表２］

試料Ｎｏ．	サンプルエラー率［％］
１０１	６
１０２	４
１０３	１２
１０４	６
１０５	８

１０６	６
１０７	８
１０８	４
１０９	４
１１０	４
１１１	４
１１２	６
１１３	４
１１４	６
１１５	６
１１６	８
１１７	８
１１８	４
１１９	４
１２０	６
１２１	１２
ｃ１１	－
ｃ１２	－
ｃ１３	４６
ｃ１４	６６
ｃ１５	１２
ｃ１６	１８
ｃ１７	１４
ｃ１８	２０

――――――――――――――――――――

[0205] 上記の結果より、本発明のガス分離複合膜においては、そのガス分離層の形成において、ピンホールの少ない良好な膜を作製することができることがわかる。

[0206] 〔実施例３・比較例３〕

つぎに、実施例および比較例において作製したガス分離複合膜を８０℃、９０％湿度条件下（いすゞ製作所低温恒温恒湿器、水晶）で２４時間保存した後、前記と同様にガス透過率試験を実施し、CO_2／CH_4分離選択性の変化を調べた結果を以下に示す。

[0207] ［表３］

試料Ｎｏ.	分離選択性	分離選択性（湿熱試験後）
１０１	３８	３６
１０２	３８	３５
１０３	３７	３５
１０４	３７	３６
１０５	３６	３５
１０６	３９	３８
１０７	３９	３７
１０８	４３	４２
１０９	３０	３０
１１０	３０	２８
１１１	３２	２９
１１２	３７	３３
１１３	３１	２９
１１４	３２	３０
１１５	３３	３０
１１６	３５	３０
１１７	３１	２９
１１８	３３	３１

１１９	３４	３２
１２０	２９	２６
１２１	２７	２６
ｃ１３	１８	３．６
ｃ１４	２１	１．８
ｃ１５	２０	１８
ｃ１６	２３	１９
ｃ１７	１２	１０
ｃ１８	９．６	７．８

[0208] 〔実施例４・比較例４〕

つぎに、トルエン溶媒を張った蓋のできるガラス製容器内に、１００ｍｌビーカーを静置し、さらに実施例および比較例において作製したガス分離複合膜をビーカーの中に入れ、ガラス製の蓋を施し、密閉系とした。その後、４０℃条件下で２４時間保存した後、前記と同様にガス透過率試験を実施し、CO_2／CH_4分離選択性の変化を調べた結果を以下に示す。

[0209] ［表４］

試料Ｎｏ．	分離選択性	分離選択性（トルエン曝露試験後）
１０１	３８	３６
１０２	３８	３６
１０３	３７	３４
１０４	３７	３５
１０５	３６	３５
１０６	３９	３８
１０７	３９	３７

１０８	４３	４２
１０９	３０	３０
１１０	３０	２８
１１１	３２	３０
１１２	３７	３１
１１３	３１	３０
１１４	３２	３０
１１５	３３	２９
１１６	３５	２９
１１７	３１	２９
１１８	３３	３０
１１９	３４	３２
１２０	２９	２４
１２１	２７	２６
ｃ１３	１８	４．８
ｃ１４	２１	５．２
ｃ１５	２０	１７
ｃ１６	２３	１９
ｃ１７	１２	９．７
ｃ１８	９．６	８．９

[0210] 上記の結果を総合すると、本発明のガス分離膜は、高圧条件において優れたガス透過性とガス分離選択性、特に二酸化炭素の選択的な透過性に優れ、二酸化炭素／メタンの分離膜として優れることが分かる。さらには低温、短時間で強度のある複合膜を作製することができるために、製造適性に優れる。その上、湿熱経時やトルエン共存下での安定性に優れ、長期間にわたって安定した性能を発揮して、本発明のガス分離膜及び複合膜により、優れた気体分離方法、ガス分離膜モジュール、ガス分離膜モジュールを含むガス分離

、ガス精製装置を提供することができることが分かる。

[0211] 各架橋樹脂の架橋サイト比［η］及び架橋性官能基密度［γ］の値は下記表５のとおりであった。

[表5]

試料No.	η	γ
101	0.3	0.8
102	0.1	0.8
103	0.13	0.8
104	0.3	0.8
105	0.3	0.8
106	0.3	0.8
107	0.3	0.8
108	0.3	0.8
109	0.4	2.0
110	0.4	2.0
111	0.4	2.0
112	0.3	0.8
113	0.3	0.8
114	0.2	0.8
115	0.2	0.8
116	0.2	0.8
117	0.3	0.8
118	0.3	0.8
119	0.3	1.1
120	0.3	0.8
121	0.3	0.6
c11	0.2	0.4
c12	0.2	0.4
c13	0.2	0.4
c14	0.5	1.0
c15	0.33	0.33
c16	0.04	0.07
c17	0.1	0.2
c18	0.125	0.25

[0212] （参考例）

次いで、前記試験１０１の分離膜を用いて、下記各条件でガス分離処理試験を行った。その他の条件は上記実施例と同様である。ただし、試験１０１で用いたポリマーＰ－１の共重合比（ｘ、ｙ）をそれぞれ下記表６のとおりに変化させて分離処理を行った。

[0213]

[表6]

共重合比	γ	8 気圧 CO_2/CH_4=1/1 (vol/vol)混合ｶﾞｽ	50 気圧 CO_2/CH_4=1/1 (vol/vol)混合ｶﾞｽ	60 気圧 $CO_2/CH_4/C_4H_{12}$=1/8.5/0.5 (vol/vol/vol) 混合ｶﾞｽ
x/y=80/20	0.2	550(22)	350(14)	200(7)
x/y=60/40	0.4	225(35)	150(25)	95(10)
x/y=40/60	0.6	81(47)	45(18)	15(13)
x/y=20/80	0.8	48(50)	25(28)	10(23)

[0214] 上記の結果から分かるとおり、原料樹脂の架橋性官能基密度［γ］を調節することで、透過性と分離選択性とを所望の範囲に設定することができることが分かる。特に、上記のような高圧でありかつ長鎖炭化水素の有機化合物を含んだ条件では、γを高めることが好ましく、実用上要求される１０ないし２０という分離選択性を超える設定とできることがわかる。低圧条件下ないし長鎖炭化水素ガスを含まない系では、その傾向は必ずしも顕著ではなかった。

[0215] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

本願は、２０１２年２月１７日に日本国で特許出願された特願２０１２－０３３３９９に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

[0216] １　ガス分離層

２　多孔質層

３　不織布層

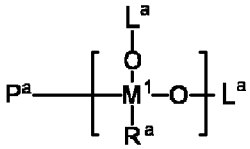
１０、２０　ガス分離複合膜

請求の範囲

［請求項1］ 架橋有機－無機ハイブリッド樹脂を含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、

前記架橋有機－無機ハイブリッド樹脂は、オキサントレン単位を組み込んだポリマーまたはポリイミド化合物が、特定の架橋鎖で架橋された構造を有し、該特定の架橋鎖が下記一般式（Ａ）で表される部位を含むガス分離複合膜。

［化1］

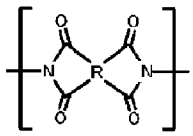


（Ａ）

［式中、Ｒ^{a}はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、あるいは＊－Ｏ－＊＊を表す。＊は式中のＭ^{1}との結合手を意味する。＊＊は隣接するＭ^{1}との連結部を意味する。Ｍ^{1}は、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、およびＳｂからなる群から選択される金属原子を表す。Ｐ^{a}は前記ポリイミド化合物もしくはオキサントレン単位を組み込んだポリマーを表す。Ｌ^{a}は隣接するＭ^{1}との連結部を表す。］

［請求項2］ 前記ポリイミド化合物に由来する構造部が、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位と、一般式（ＩＩＩ－ａ）又は（ＩＩＩ－ｂ）で表される繰り返し単位とを含む請求項１に記載のガス分離複合膜。

［化2］

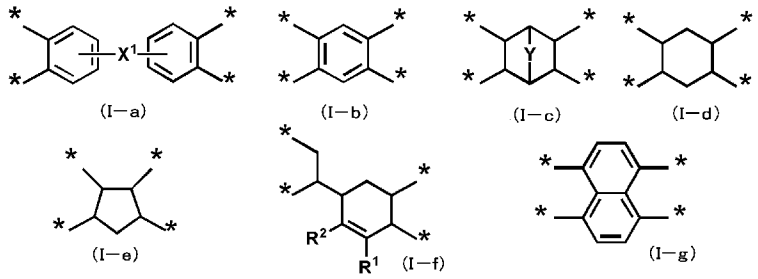


（Ｉ）

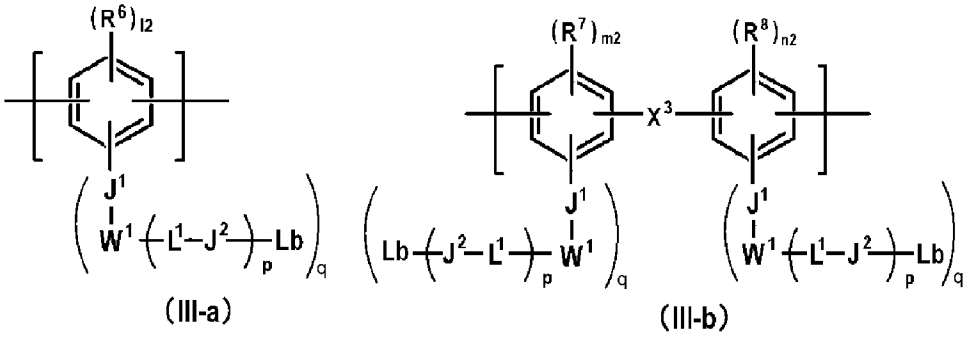
［一般式（Ｉ）中、Ｒは下記式（１－ａ）～（１－ｇ）から選択される原子群である。式（Ｉ－ａ）～（Ｉ－ｇ）中、Ｘ^{1}は単結合または２価の連結基を表す。Ｙはメチレン基またはビニレン基を表す。Ｒ^{1}

およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ[1]とＲ[2]が互いに結合し環を形成してもよい。＊は一般式（Ｉ）におけるイミドのカルボニル基との結合部位を表す。］

［化3］



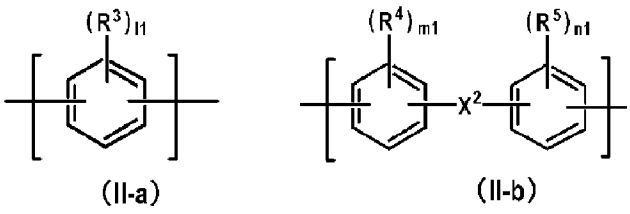
［化4］



［式中、Ｒ[6]、Ｒ[7]およびＲ[8]は置換基を表す。Ｊ[1]、Ｊ[2]、Ｗ[1]は単結合又は二価の連結基を表す。Ｉ２、ｍ２、ｎ２は０～３の整数である。Ｌ[1]は二価の連結基を表す。ｐは０以上の整数を表す。ｑは１以上の整数を表す。Ｘ[3]は単結合又は二価の連結基である。Ｌｂは前記一般式（Ａ）におけるＭ[1]との連結部を意味する。］

［請求項3］ 前記ポリイミド化合物に由来する構造部が、さらに、下記一般式（ＩＩ－ａ）又は（ＩＩ－ｂ）で表される繰り返し単位を有する請求項２に記載のガス分離複合膜。

［化5］

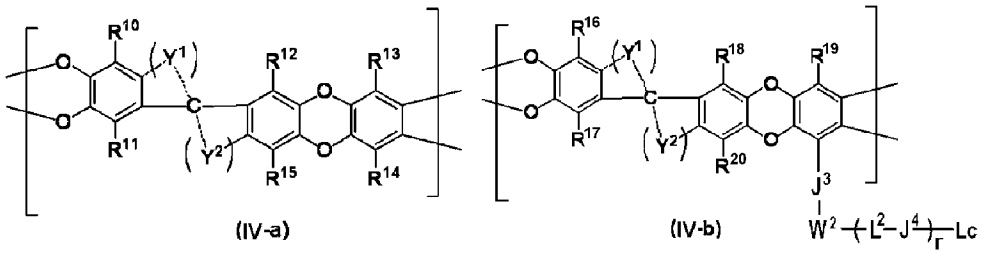


［式中、Ｒ[3]、Ｒ[4]、およびＲ[5]は、アルキル基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、メルカプト基、アミド基、アルコキシ基、スルホン基、またはハロゲン原子を表す。ｌ１、ｍ１およびｎ１は０～４の整数である。Ｘ[2]は単結合又は二価の連結基を表す。］

［請求項4］ 前記オキサントレン単位を組み込んだポリマーが固有多孔性樹脂（ＰＩＭ）である請求項１に記載のガス分離複合膜。

［請求項5］ 前記オキサントレン単位を組み込んだポリマーが、下記一般式（ＩＶ－ａ）で表される繰り返し単位と、下記一般式（ＩＶ－ｂ）で表される繰り返し単位とを含むポリマーである請求項１または４に記載のガス分離複合膜。

［化6］



［式中、Ｒ[10]～Ｒ[20]は水素原子又は置換基を表す。Ｊ[3]、Ｊ[4]、Ｗ[2]は単結合又は二価の連結基を表す。Ｌ[2]は二価の連結基を表す。ｒは０以上の整数を表す。Ｙ[1]およびＹ[2]は炭素原子およびベンゼン環とともに環を形成する原子群を表す。Ｌｃは前記一般式（Ａ）におけるＭ[1]との連結部を意味する。］

［請求項6］ 供給されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスであり、４０℃、４０気圧における二酸化炭素の透過速度が２０ＧＰＵ超であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比（R_{CO2}/R_{CH4}）が１５以上である請求項１～５のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

［請求項7］ 前記支持層がガス分離層側の多孔質層とその逆側の不織布層とからなる請求項１～６のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

［請求項8］ 前記多孔質層の分画分子量が１００，０００以下である請求項７に記載のガス分離複合膜。

[請求項9] 前記架橋有機－無機ハイブリッド樹脂の架橋サイト比［η］は０．１３以上である請求項１～８のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

[請求項10] 前記架橋有機－無機ハイブリッド樹脂を構成する原料樹脂の架橋性官能基密度［γ］が０．７～０．９５である請求項１～９のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

[請求項11] 前記架橋有機－無機ハイブリッド樹脂が、その架橋鎖を構成する架橋剤として、下記式（Ｏ－１）、（Ｏ－２）、または（Ｏ－３）で表される化合物を用いてなる、請求項１～１０のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

$H_2N-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－１

$HS-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－２

$CH_2=CH-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－３

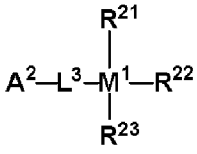
（式中、L^Oは単結合又は連結基を表す。R^Oはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す。）

[請求項12] 架橋有機－無機ハイブリッド樹脂を含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜の製造方法であって、

ポリイミド化合物もしくはオキサントレン単位を組み込んだポリマーと、金属原子M^1（M^1は、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、およびＳｂからなる群から選択される金属原子を表す。）を有する架橋剤とを含む塗布液を、支持層上側に塗布し、該塗布液に活性放射線を照射する、あるいは熱を付与することにより架橋反応させる有機－無機ハイブリッドガス分離複合膜の製造方法。

[請求項13] 前記架橋剤が下記一般式（Ｂ）で表される化合物である請求項１２に記載の有機－無機ハイブリッドガス分離複合膜の製造方法。

[化7]



(B)

[式中、A^2は、反応性基を表す。L^3は、単結合あるいは二価の連結基を表す。R^{21}、R^{22}およびR^{23}はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す。M^1は前記と同様である。]

[請求項14] 前記架橋剤が下記式（Ｏ－１）、（Ｏ－２）、または（Ｏ－３）で表される化合物である請求項１３に記載のガス分離複合膜の製造方法。

$H_2N-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－１

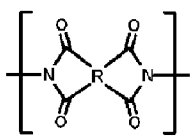
$HS-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－２

$CH_2=CH-L^O-Si(R^O)_3$ ・・・ Ｏ－３

（式中、L^Oは単結合又は連結基を表す。R^Oはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す。）

[請求項15] 前記ポリイミド化合物が、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位と、下記一般式（ＶＩ－ａ）又は一般式（ＶＩ－ｂ）で表される繰り返し単位とを含む化合物である請求項１２～１４のいずれか１項に記載の有機－無機ハイブリッドガス分離複合膜の製造方法。

[化8]

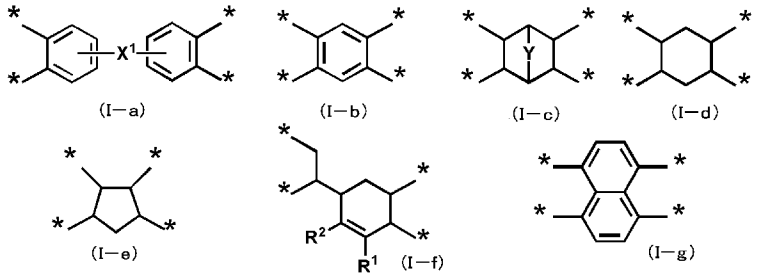


(I)

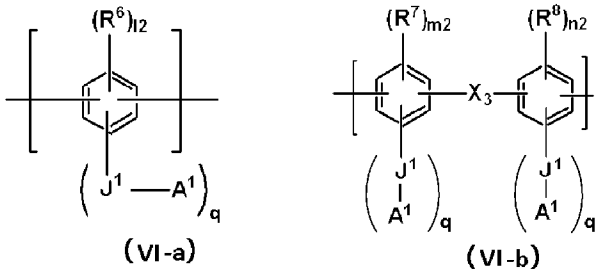
[一般式（Ｉ）中、Ｒは下記式（１－ａ）～（１－ｇ）から選択される原子群である。式（Ｉ－ａ）～（Ｉ－ｇ）中、X^1は単結合または

２価の連結基を表す。Ｙはメチレン基またはビニレン基を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ[1]とＲ[2]が互いに結合し環を形成してもよい。＊は一般式（Ｉ）におけるイミドのカルボニル基との結合部位を表す。）

[化9]



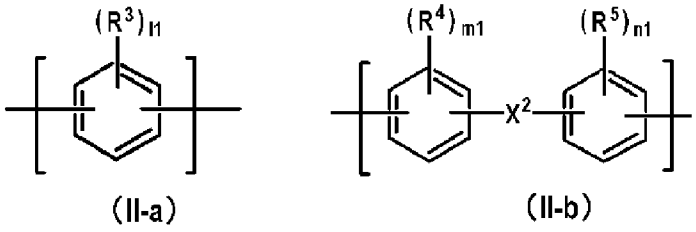
[化10]



[式中、Ｒ[6]、Ｒ[7]およびＲ[8]は置換基を表す。Ｊ[1]は単結合又は二価の連結基を表す。Ｉ２、ｍ２、ｎ２は０～３の整数である。ｑは１以上４以下の整数を表す。Ｘ[3]は単結合又は二価の連結基である。Ａ[1]は、反応性基を表す。]

[請求項16] 前記ポリイミド化合物が、さらに、下記一般式（ＩＩ－ａ）又は一般式（ＩＩ－ｂ）で表される繰り返し単位を有する請求項１５に記載の有機－無機ハイブリッドガス分離複合膜の製造方法。

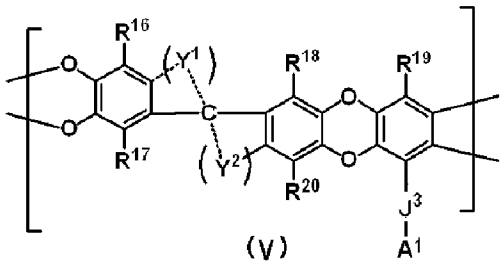
[化11]



［式中、Ｒ[3]、Ｒ[4]、およびＲ[5]は、置換基を表す。ｌ１、ｍ１およびｎ１は０～４の整数である。Ｘ[2]は単結合又は二価の連結基を表す。］

［請求項17］ 前記オキサントレン単位を組み込んだポリマーが、下記一般式（Ｖ）で表される繰り返し単位を含むポリマーである請求項１２～１４のいずれか１項に記載のガス分離複合膜の製造方法。

［化12］



（Ｖ）

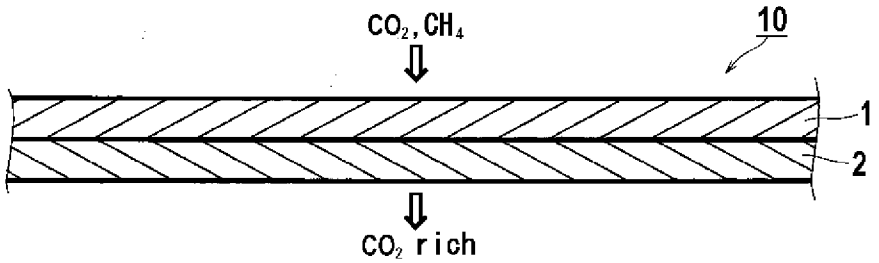
［式中、Ｒ[16]～Ｒ[20]は水素原子又は置換基を表す。Ｊ[3]は単結合又は二価の連結基を表す。Ｙ[1]およびＹ[2]は炭素原子およびベンゼン環とともに環を形成する原子群を表す。Ａ[1]は、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルケニル基、アルキニル基またはメルカプト基を表す。］

［請求項18］ 請求項１～１１のいずれか１項に記載のガス分離複合膜を具備するガス分離モジュール。

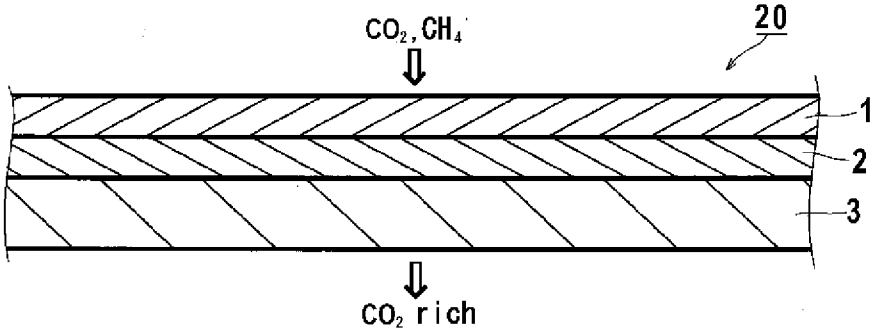
［請求項19］ 請求項１８に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

［請求項20］ 請求項１～１１のいずれか１項に記載のガス分離複合膜を用いて、二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるガス分離方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D71/64(2006.01)i, *B01D53/22*(2006.01)i, *B01D69/02*(2006.01)i, *B01D69/10*(2006.01)i, *B01D69/12*(2006.01)i, *B01D71/70*(2006.01)i, *B01D71/82*(2006.01)i, *C07C7/144*(2006.01)i, *C07C9/04*(2006.01)i, *C08G73/10*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D71/64, B01D53/22, B01D69/02, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/70, B01D71/82, C07C7/144, C07C9/04, C08G73/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2013/015335 A1 (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims 1, 5 to 13; paragraphs [0065] to [0084], [0090], [0092]; examples (Family: none)	1-20
P,A	WO 2013/015336 A1 (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims 1, 4 to 14; paragraphs [0070] to [0094]; examples (Family: none)	1-20
P,A	WO 2013/015337 A1 (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims 1, 4 to 11; paragraphs [0088] to [0100], [0105], [0108]; examples (Family: none)	1-20

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 April, 2013 (18.04.13)	07 May, 2013 (07.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053829

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2013/015338 A1 (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims 1, 3 to 14; paragraphs [0070] to [0089], [0095], [0100]; examples (Family: none)	1-20
A	JP 2007-45969 A (Meiji University), 22 February 2007 (22.02.2007), paragraphs [0011] to [0013]; examples (Family: none)	1-20
A	JP 2007-44653 A (Meiji University), 22 February 2007 (22.02.2007), claim 1; examples (Family: none)	1-20
A	JP 4-110029 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 April 1992 (10.04.1992), claims; examples (Family: none)	1-20
A	JP 4-110030 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 April 1992 (10.04.1992), claims; examples (Family: none)	1-20
A	JP 9-173801 A (The Tokyo Electric Power Co., Inc.), 08 July 1997 (08.07.1997), claim 1; tables 1 to 4 (Family: none)	1-20
A	JP 7-236822 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 12 September 1995 (12.09.1995), claim 1; examples (Family: none)	1-20

Claims 1 and 12 include all of gas separation composite membranes each having such a structure that a polymer or a polyimide compound each having an oxanthrene unit incorporated therein is crosslinked with a specific crosslinking chain as recited in claim 1. However, those which are disclosed in the meaning within PCT Article 5 are only gas separation composite membranes of each of which the skeleton is a polymer or a polyimide compound having a specific oxanthrene unit as recited in claims 2, 5, 15 and 17 incorporated therein. In general, the skeletal structure of a gas separation layer has great influence on the gas separation ability or strength of a membrane. Therefore, these claims are not supported in the meaning within PCT Article 6.

Therefore, this search has been carried out within the supported range as said above.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５３８２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D71/64(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/70(2006.01)i, B01D71/82(2006.01)i, C07C7/144(2006.01)i, C07C9/04(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D71/64, B01D53/22, B01D69/02, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/70, B01D71/82, C07C7/144, C07C9/04, C08G73/10

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

CAplus/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
PA	WO 2013/015335 A1（富士フイルム株式会社）2013.01.31，請求項１，５－１３、【００６５】～【００８４】、【００９０】、【００９２】、実施例（ファミリーなし）	1-20
PA	WO 2013/015336 A1（富士フイルム株式会社）2013.01.31，請求項１，４－１４、【００７０】～【００９４】、実施例（ファミリーなし）	1-20

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 １８．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 ０７．０５．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｑ　３２３３ 馳平　裕美 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
PA	WO 2013/015337 A1（富士フイルム株式会社）2013.01.31，請求項１，４－１１、【００８８】～【０１００】、【０１０５】、【０１０８】、実施例（ファミリーなし）	1-20
PA	WO 2013/015338 A1（富士フイルム株式会社）2013.01.31，請求項１，３－１４、【００７０】～【００８９】、【００９５】、【０１００】、実施例（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2007-45969 A（学校法人明治大学）2007.02.22，【００１１】～【００１３】、実施例（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2007-44653 A（学校法人明治大学）2007.02.22，請求項１、実施例（ファミリーなし）	1-20
A	JP 4-110029 A（ダイセル化学工業株式会社）1992.04.10，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-20
A	JP 4-110030 A（ダイセル化学工業株式会社）1992.04.10，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-20
A	JP 9-173801 A（東京電力株式会社）1997.07.08，請求項１、表１－４（ファミリーなし）	1-20
A	JP 7-236822 A（大日本インキ化学工業株式会社）1995.09.12，請求項１、実施例（ファミリーなし）	1-20

請求項１，１２は、オキサントレン単位を組み込んだポリマーまたはポリイミド化合物が請求項１に記載の特定の架橋鎖で架橋された構造を有するあらゆるガス分離複合膜を包含するものであるが、PCT 第５条の意味において開示されているのは、請求項２，５，１５，１７に記載された特定のオキサントレン単位を組み込んだポリマーまたはポリイミド化合物を骨格としたガス分離複合膜のみであり、一般にガス分離能や膜の強度にはガス分離層の骨格構造が大きく影響することから、PCT 第６条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は当該裏付けられた範囲で行った。