

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6316379号  
(P6316379)

(45) 発行日 平成30年4月25日(2018.4.25)

(24) 登録日 平成30年4月6日(2018.4.6)

(51) Int.Cl.	F I
<b>BO1J 20/22 (2006.01)</b>	BO1J 20/22 A
<b>CO8L 21/00 (2006.01)</b>	CO8L 21/00
<b>CO8K 5/098 (2006.01)</b>	CO8K 5/098
<b>BO1J 20/34 (2006.01)</b>	BO1J 20/34 E
<b>BO1D 53/047 (2006.01)</b>	BO1J 20/34 H
請求項の数 11 (全 26 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-216275 (P2016-216275)	(73) 特許権者	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成28年11月4日(2016.11.4)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(62) 分割の表示	特願2013-532607 (P2013-532607) の分割	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
原出願日	平成24年9月4日(2012.9.4)	(72) 発明者	犬伏 康貴 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式 会社クラレ内
(65) 公開番号	特開2017-74590 (P2017-74590A)	(72) 発明者	堀 啓志 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式 会社クラレ内
(43) 公開日	平成29年4月20日(2017.4.20)	(72) 発明者	栗原 豊明 東京都千代田区大手町一丁目1番3号 株 式会社クラレ内
審査請求日	平成28年11月4日(2016.11.4)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-192289 (P2011-192289)		
(32) 優先日	平成23年9月5日(2011.9.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 吸着材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

周期表の3～4族に属する金属のイオンから選択される少なくとも1種の金属イオンと該金属イオンに多座配位可能な有機配位子とアニオン性配位子とを含み、かつ吸着に伴い体積変化が可能な金属錯体(A)と、エラストマー(B)とからなる組成物であって、金属錯体(A)とエラストマー(B)との質量比が10:90～90:10の範囲内である組成物の成形体からなる吸着材。

【請求項2】

エラストマー(B)が、ガラス転移温度が273K以下である重合体ブロックを少なくとも1つ有する熱可塑性エラストマーである請求項1に記載の吸着材。

【請求項3】

該吸着材が、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1～4の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、シロキサン、水蒸気又は有機蒸気を吸着するための吸着材である請求項1または2に記載の吸着材。

【請求項4】

請求項1または2に記載の吸着材からなる吸蔵材。

【請求項5】

該吸蔵材が、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1～4の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、水蒸気または有機蒸気を吸蔵するための吸蔵材である請求項4に記載の吸蔵材。

## 【請求項 6】

気密保持可能でガスの出入口を備えた耐圧容器を備え、耐圧容器の内部にガス吸蔵空間を設けたガス貯蔵装置であって、前記ガス吸蔵空間に請求項 4 に記載の吸蔵材を内装してあるガス貯蔵装置。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載のガス貯蔵装置から供給される燃料ガスにより駆動力を得る内燃機関を備えたガス自動車。

## 【請求項 8】

請求項 1 または 2 に記載の吸着材からなる分離材。

## 【請求項 9】

該分離材が、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、シロキサン、水蒸気または有機蒸気を分離するための分離材である請求項 8 に記載の分離材。

10

## 【請求項 10】

分離材と混合ガスとを 0.01 ~ 10 MPa の圧力範囲で接触させる工程を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の分離材を用いる分離方法。

## 【請求項 11】

該分離方法が圧カスイング吸着法または温度スイング吸着法である請求項 10 に記載の分離方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、吸着材に関する。さらに詳しくは、周期表の 1 ~ 13 族に属する金属のイオンから選択される少なくとも 1 種の金属イオンとアニオン性配位子とを含み、かつ吸着に伴い体積変化が可能な金属錯体と、エラストマーとからなる組成物であって、金属錯体とエラストマーとの質量比が 1 : 99 ~ 99 : 1 の範囲内である組成物からなる吸着材に関する。本発明の吸着材は、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、水蒸気または有機蒸気などを吸着するための吸着材、吸蔵するための吸蔵材及び分離するための分離材として好ましい。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

これまで、脱臭、排ガス処理などの分野で種々の吸着材が開発されている。活性炭はその代表例であり、活性炭の優れた吸着性能を利用して、空気浄化、脱硫、脱硝、有害物質除去など各種工業において広く使用されている。近年は半導体製造プロセスなどへ窒素の需要が増大しており、かかる窒素を製造する方法として、分子ふるい炭を使用して圧カスイング吸着法や温度スイング吸着法により空気から窒素を製造する方法が使用されている。また、分子ふるい炭は、メタノール分解ガスからの水素精製など各種ガス分離精製にも応用されている。

## 【0003】

圧カスイング吸着法や温度スイング吸着法により混合ガスを分離する際には、一般に、分離吸着材として分子ふるい炭やゼオライトなどを使用し、その平衡吸着量または吸着速度の差により分離を行っている。しかしながら、平衡吸着量の差によって混合ガスを分離する場合、これまでの吸着材では除去したいガスのみを選択的に吸着することができないため分離係数が小さくなり、装置の大型化は不可避であった。また、吸着速度の差によって混合ガスを分離する場合、ガスの種類によっては除去したいガスのみを吸着できるが、吸着と脱着を交互に行う必要があり、この場合も装置は依然として大型にならざるを得なかった。

40

## 【0004】

一方、より優れた吸着性能を与える吸着材として、外部刺激により動的構造変化を生じる高分子金属錯体が開発されている。この新規な動的構造変化高分子金属錯体をガス吸着

50

材として使用した場合、ある一定の圧力まではガスを吸着しないが、ある一定圧を越えるとガス吸着が始まるという特異な現象が観測されている。また、ガスの種類によって吸着開始圧が異なる現象が観測されている。

【0005】

この現象を、例えば圧力スイング吸着方式のガス分離装置における吸着材に応用した場合、非常に効率良いガス分離が可能となる。また、圧力のスイング幅を狭くすることができ、省エネルギーにも寄与する。さらに、ガス分離装置の小型化にも寄与し得るため、高純度ガスを製品として販売する際のコスト競争力を高めることができることは勿論、自社工場内部で高純度ガスを用いる場合であっても、高純度ガスを必要とする設備に要するコストを削減できるため、結局最終製品の製造コストを削減する効果を有する。

10

【0006】

高分子金属錯体を吸着材として使用するに際しては、粉末状のままではなく成形してから用いることが好ましい。例えば、高分子金属錯体を成形する方法として、打錠成形によるペレット化が知られている（特許文献1、特許文献2参照）。しかしながら、外部刺激により動的構造変化を生じる高分子金属錯体について、本発明者らが打錠成形でのペレット化を行った結果、外部刺激により動的構造変化を生じる高分子金属錯体はガスの吸着に伴って体積が膨張するため（例えば、非特許文献1参照）、ペレットの形状を維持することができないことを確認した。

【0007】

銅イオンとテトラフルオロホウ酸イオンと4,4'-ビピリジルとからなる高分子金属錯体について、滑剤としてステアリン酸マグネシウムを用いることでペレット状に打錠成形できること、並びに糖をバインダーとして用いることで粒状に成形できることが知られている（非特許文献1参照）。しかしながら、ペレット化することでメタンの吸着開始圧が粉末と比較して1MPa程度高圧側にシフトしており、高分子金属錯体本来の性質を維持したまま成形することはできていない。

20

【0008】

多孔性配位高分子金属錯体及び熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする熱伝導性樹脂組成物が開示されている（特許文献3参照）。熱可塑性樹脂の具体例として、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー及びオレフィン系エラストマーが挙げられているが、得られる組成物はガス吸着を目的としたものではなく、かかる事項には一切言及がなされていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】WO2003/102000公報

【特許文献2】WO2006/050898公報

【特許文献3】特開2008-63413公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】H. Kajiro, A. Kondo, K. Kaneko, H. Kano, International Journal of Molecular Sciences, 第11巻、3803~3845頁(2010年)

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、本発明の第一の目的は、従来よりも吸着量が多いガス吸着材、有効吸蔵量が多いガス吸蔵材、或いは従来よりも高い選択性を発現するガス分離材として使用できる吸着材を提供することである。また、本発明の第二の目的は、高分子金属錯体を構成成分として含む組成物を成形加工し、ガスなどを吸着させた後も、形状を維持することができ、成形前と比較しても遜色の無いガス吸脱着能を発揮できる吸着材を提供することである

50

。【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは鋭意検討し、周期表の1～13族に属する金属のイオンから選択される少なくとも1種の金属イオンとアニオン性配位子とを含み、かつ吸着に伴い体積変化が可能な金属錯体(A)と、エラストマー(B)とからなる組成物であって、金属錯体(A)とエラストマー(B)との質量比が1:99～99:1の範囲内である組成物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明に至った。

【0013】

すなわち、本発明によれば、以下のものが提供される。

(1) 周期表の1～13族に属する金属のイオンから選択される少なくとも1種の金属イオンとアニオン性配位子とを含み、かつ吸着に伴い体積変化が可能な金属錯体(A)と、エラストマー(B)とからなる組成物であって、金属錯体(A)とエラストマー(B)との質量比が1:99～99:1の範囲内である組成物からなる吸着材。

(2) 金属錯体(A)が該金属イオンに多座配位可能な有機配位子を含む(1)に記載の吸着材。

(3) 金属錯体(A)の、吸着に伴う体積変化率が0.5～50%である(1)または(2)に記載の吸着材。

(4) エラストマー(B)が、ガラス転移温度が273K以下である重合体ブロックを少なくとも1つ有する熱可塑性エラストマーである(1)～(3)のいずれか一項に記載の吸着材。

(5) 該吸着材が、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1～4の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、硫酸化物、窒素酸化物、シロキサン、水蒸気又は有機蒸気を吸着するための吸着材である(1)～(4)のいずれか一項に記載の吸着材。

(6) (1)～(4)のいずれか一項に記載の吸着材からなる吸蔵材。

(7) 該吸蔵材が、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1～4の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、水蒸気または有機蒸気を吸蔵するための吸蔵材である(6)に記載の吸蔵材。

(8) 気密保持可能でガスの出入口を備えた耐圧容器を備え、耐圧容器の内部にガス吸蔵空間を設けたガス貯蔵装置であって、前記ガス吸蔵空間に(6)に記載の吸蔵材を内装してあるガス貯蔵装置。

(9) (8)に記載のガス貯蔵装置から供給される燃料ガスにより駆動力を得る内燃機関を備えたガス自動車。

(10) (1)～(4)のいずれか一項に記載の吸着材からなる分離材。

(11) 該分離材が、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1～4の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、硫酸化物、窒素酸化物、シロキサン、水蒸気または有機蒸気を分離するための分離材である(10)に記載の分離材。

(12) 分離材と混合ガスとを0.01～10MPaの圧力範囲で接触させる工程を含むことを特徴とする(10)に記載の分離材を用いる分離方法。

(13) 該分離方法が圧力スイング吸着法または温度スイング吸着法である(12)に記載の分離方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、周期表の1～13族に属する金属のイオンから選択される少なくとも1種の金属イオンとアニオン性配位子とを含み、かつ吸着に伴い体積変化が可能な金属錯体(A)と、エラストマー(B)とからなる組成物であって、金属錯体(A)とエラストマー(B)との質量比が1:99～99:1の範囲内である組成物からなる吸着材を提供することができる。

【0015】

本発明の吸着材は、各種ガスの吸着性能に優れているので、二酸化炭素、水素、一酸化

10

20

30

40

50

炭素、酸素、窒素、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、水蒸気または有機蒸気などを吸着するための吸着材として使用することができる。

【0016】

また、本発明の吸蔵材は、各種ガスの吸蔵性能に優れているので、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、水蒸気または有機蒸気などを吸蔵するための吸蔵材としても使用することができる。

【0017】

さらに、本発明の分離材は、各種ガスの分離性能に優れているので、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素、希ガス、硫化水素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、シロキサン、水蒸気または有機蒸気などを分離するための分離材としても使用することができる。

10

【0018】

本発明の吸着材は、ガスなどを吸着させた際の高分子金属錯体の体積変化に伴う成形加工後の体積膨張がほとんどなく、吸着後もその形状を維持することができる。さらに、成形加工後も高分子金属錯体本来のガス吸脱着能を維持し、加工前と同等の吸着性能、吸蔵性能、分離性能を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】テレフタル酸のカルボキシレートイオンと金属イオンとからなるパドルホイール骨格中の金属イオンのアキシャル位に 4, 4' - ビピリジルが配位して形成されるジャン

20

グルジム骨格の模式図である。

【図2】ジャングルジム骨格が二重に相互貫入した三次元構造の模式図である。

【図3】本発明の金属錯体の吸脱着に伴う構造変化の模式図である。(Movable: 可動; Jungle-Gym-Type Interpenetrated Framework: 相互貫入ジャングルジム型構造、Adsorption: 吸着、Desorption: 脱着、"Closed" state: 「閉じた」状態、"Open" state: 「開いた」状態。)

【図4】ガス貯蔵装置を備えたガス自動車の概念図である。

【図5】合成例1で得た金属錯体の真空乾燥前の結晶構造である。

【図6】合成例1で得た金属錯体の真空乾燥後の結晶構造である。

【図7】合成例2で得た金属錯体の真空乾燥前の結晶構造である。

30

【図8】合成例2で得た金属錯体の真空乾燥後の結晶構造である。

【図9】実施例1で得た組成物の 273 K における二酸化炭素の吸着等温線である。

【図10】比較例1で得た組成物の 273 K における二酸化炭素の吸着等温線である。

【図11】合成例1で得た金属錯体の 273 K における二酸化炭素の吸着等温線である。

【図12】実施例2で得た組成物の 273 K における二酸化炭素の吸脱着等温線である。

【図13】実施例3で得た組成物の 273 K における二酸化炭素の吸脱着等温線である。

【図14】実施例4で得た組成物の 273 K における二酸化炭素の吸脱着等温線である。

【図15】実施例5で得た組成物の 273 K における二酸化炭素の吸脱着等温線である。

【図16】実施例6で得た組成物の 273 K における二酸化炭素の吸脱着等温線である。

【図17】比較例2で得た組成物の 273 K における二酸化炭素の吸脱着等温線である。

40

【図18】合成例1で得た金属錯体の 273 K における二酸化炭素の吸脱着等温線である。

【図19】合成例2で得た金属錯体の 273 K における二酸化炭素の吸脱着等温線である。

【図20】実施例7で得た組成物の 273 K における二酸化炭素とメタンの吸脱着等温線である。

【図21】実施例8で得た組成物の 273 K における二酸化炭素とメタンの吸脱着等温線である。

【図22】比較例3で得た組成物の 273 K における二酸化炭素とメタンの吸脱着等温線である。

50

【図23】合成例1で得た金属錯体の273Kにおける二酸化炭素とメタンの吸脱着等温線である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の吸着材は、周期表の1~13族に属する金属のイオンから選択される少なくとも1種の金属イオンとアニオン性配位子とを含み、かつ吸着に伴い体積変化が可能な金属錯体(A)と、エラストマー(B)とからなる組成物であって、金属錯体(A)とエラストマー(B)との質量比が1:99~99:1の範囲内である組成物からなる。

【0021】

金属錯体(A)に含まれる金属イオンは、周期表の1~13族に属する金属のイオンから選択される少なくとも1種の金属イオンである。周期表1族に属する金属のイオンとは、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン及びフランシウムイオンである。周期表2族に属する金属のイオンとはベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン及びラジウムイオンである。周期表3族に属する金属のイオンとは、スカンジウムイオン、イットリウムイオン、ランタノイドのイオン及びアクチノイドのイオンである。周期表4族に属する金属のイオンとは、チタンイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン及びラザホージウムイオンである。周期表5族に属する金属のイオンとは、バナジウムイオン、ニオブイオン、タンタルイオン及びドブニウムイオンである。周期表6族に属する金属のイオンとは、クロムイオン、モリブデンイオン、タングステンイオン及びシーボーギウムイオンである。周期表7族に属する金属のイオンとは、マンガンイオン、テクネチウムイオン、レニウムイオン及びポロニウムイオンである。周期表8族に属する金属のイオンとは、鉄イオン、ルテニウムイオン、オスミウムイオン及びハッシウムイオンである。周期表9族に属する金属のイオンとは、コバルトイオン、ロジウムイオン、イリジウムイオン及びマイトネリウムイオンである。周期表10族に属する金属のイオンとは、ニッケルイオン、パラジウムイオン、白金イオン及びダームスタチウムイオンである。周期表11族に属する金属のイオンとは、銅イオン、銀イオン、金イオン及びレントゲニウムイオンである。周期表12族に属する金属のイオンとは、亜鉛イオン、カドミウムイオン、水銀イオン及びウンウンビウムイオンである。周期表13族に属する金属のイオンとは、ホウ素イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、インジウムイオン、タリウムイオン及びウンウントリウムイオンである。

【0022】

金属錯体(A)に用いられる周期表の1~13族に属する金属のイオンから選択される金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、スカンジウムイオン、ジルコニウムイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、ルテニウムイオン、コバルトイオン、ロジウムイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、銅イオン、亜鉛イオン、カドミウムイオン、アルミニウムイオンなどを使用することができる。金属イオンは、単一の金属イオンを使用することが好ましいが、2種以上の金属イオンを含む混合金属錯体であってもよい。また、本発明に用いる金属錯体(A)は、単一の金属イオンからなる金属錯体を2種以上混合して使用することもできる。

【0023】

金属錯体(A)の製造においては、上記金属イオンを含有する金属塩を使用することができる。金属塩としては、例えば、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、スカンジウム塩、ジルコニウム塩、バナジウム塩、クロム塩、マンガン塩、鉄塩、ルテニウム塩、コバルト塩、ロジウム塩、ニッケル塩、パラジウム塩、銅塩、亜鉛塩、カドミウム塩、アルミニウム塩などを使用することができる。金属塩は、単一の金属塩を使用することが好ましいが、2種以上の金属塩を混合して用いてもよい。また、これらの金属塩としては、酢酸塩、ギ酸塩などの有機酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩などの無機酸塩を使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

金属錯体 ( A ) に用いられるアニオン性配位子としては、例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンなどのハロゲン化物イオン；テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロケイ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオンなどの無機酸イオン；トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオンなどのスルホン酸イオン；ギ酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、イソ酪酸イオン、吉草酸イオン、カブロン酸イオン、エナント酸イオン、シクロヘキサンカルボン酸イオン、カプリル酸イオン、オクチル酸イオン、ペラルゴン酸イオン、カプリン酸イオン、ラウリン酸イオン、ミリスチン酸イオン、ペンタデシル酸イオン、パルミチン酸イオン、マルガリン酸イオン、ステアリン酸イオン、ツベルクロステアリン酸イオン、アラキジン酸イオン、ベヘン酸イオン、リグノセリン酸イオン、 $\alpha$ -リノレン酸イオン、エイコサペンタエン酸イオン、ドコサヘキサエン酸イオン、リノール酸イオン、オレイン酸イオンなどの脂肪族モノカルボン酸イオン；安息香酸イオン、2, 5 - ジヒドロキシ安息香酸イオン、3, 7 - ジヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸イオン、2, 6 - ジヒドロキシ - 1 - ナフトエ酸イオン、4, 4' - ジヒドロキシ - 3 - ビフェニルカルボン酸イオンなどの芳香族モノカルボン酸イオン；ニコチン酸イオン、イソニコチン酸イオンなどの複素芳香族モノカルボン酸イオン；1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートイオン、フマレートイオンなどの脂肪族ジカルボン酸イオン；1, 3 - ベンゼンジカルボキシレートイオン、1, 4 - ベンゼンジカルボキシレートイオン、1, 4 - ナフタレンジカルボキシレートイオン、2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートイオン、2, 7 - ナフタレンジカルボキシレートイオン、4, 4' - ビフェニルジカルボキシレートイオンなどの芳香族ジカルボン酸イオン；2, 5 - チオフェンジカルボキシレート、2, 2' - ジチオフェンジカルボキシレートイオン、2, 3 - ピラジンジカルボキシレートイオン、2, 5 - ピリジンジカルボキシレートイオン、3, 5 - ピリジンジカルボキシレートイオンなどの複素芳香族ジカルボン酸イオン；1, 3, 5 - ベンゼントリカルボキシレートイオン、1, 3, 4 - ベンゼントリカルボキシレートイオンなどの芳香族トリカルボン酸イオン；1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボキシレートイオンなどの芳香族テトラカルボン酸イオン；イミダゾレートイオン、2 - メチルイミダゾレートイオン、ベンゾイミダゾレートイオンなどの複素環化合物のイオンなどを使用することができる。ここで、アニオン性配位子とは金属イオンに対して配位する部位がアニオン性を有する配位子を意味する。

10

20

30

## 【 0 0 2 5 】

上記の中でも、アニオン性配位子としては、カルボキシレート基を有するものが好ましい。すなわち、脂肪族モノカルボン酸イオン、芳香族モノカルボン酸イオン、複素芳香族モノカルボン酸イオン、脂肪族ジカルボン酸イオン、芳香族ジカルボン酸イオン、複素芳香族ジカルボン酸イオン、芳香族トリカルボン酸イオン及び芳香族テトラカルボン酸イオンから選ばれるいずれかであることが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

上記のアニオン性配位子がカルボキシレート基、スルホネート基などを有する有機配位子の場合、該有機配位子はカルボキシル基、スルホ基などのアニオンになり得る置換基以外にイオン化しない置換基をさらに有していてもよい。例えば1, 4 - ベンゼンジカルボキシレートイオンは、2 - ニトロ - 1, 4 - ベンゼンジカルボキシレートイオンであってもよい。置換基の数は1, 2または3個が好ましい。置換基としては、特に限定されないが、例えばアルキル基 (メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、イソブチル基、*tert* - ブチル基、ペンチル基などの直鎖または分岐を有する炭素数1 ~ 5のアルキル基)、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基、*n* - プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n* - ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert* - ブトキシ基など)、アミノ基、モノアルキルアミノ基 (メチルアミノ基など)、ジアルキルアミノ基 (ジメチルアミノ基など)、ホルミル基、エポキシ基、アシロキシ基 (アセトキシ基、*n* - プロパノイルオキシ基、*n*

40

50

- ブタノイルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基など)、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アセチル基、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

【0027】

金属錯体(A)に用いられるアニオン性配位子は、1種のみアニオン性配位子を含んでいてもよく、2種以上のアニオン性配位子を含んでいてもよい。金属錯体(A)は、単一のアニオン性配位子を含む金属錯体を2種以上混合して使用することもできる。

【0028】

金属錯体(A)の製造においては、上記アニオン性配位子を含有する塩を使用することができる。塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを使用することができる。塩は、単一の塩を使用することが好ましいが、2種以上の塩を混合して用いてもよい。

10

【0029】

また、金属錯体(A)に用いられるアニオン性配位子は、金属イオン源として使用される金属塩のカウンターアニオンをそのまま使用してもよい。

【0030】

さらに、金属錯体(A)の製造においては、上記アニオン性配位子を含有する共役酸またはその酸無水物を使用することができる。酸は、単一の酸を使用することが好ましいが、2種以上の酸を混合して用いてもよい。

20

【0031】

本発明に用いられる金属錯体(A)は、物質を吸着可能であって、吸着に伴い体積変化が可能である。本明細書において金属錯体の体積変化とは、金属錯体の細孔内に物質が吸着されることにより錯体骨格中の細孔の構造や大きさが変化することによる体積の変化と定義する。細孔内に吸着される物質としては、例えば、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1~4の炭化水素、希ガス、アンモニアなどのガス状物質、或いは水、常温常圧で液体である有機化合物などの液体状物質が挙げられる。

【0032】

本発明に用いられる金属錯体(A)は、吸着に伴う体積変化率が0.5%~50%であることが好ましい。ここで、体積変化率とは、吸着前後における金属錯体(A)の構造単位の体積比と定義する。金属錯体(A)の構造単位の体積は、単結晶X線構造解析、粉末X線結晶構造解析などにより求めることができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0033】

体積変化率は、例えば、金属錯体を真空乾燥後に常温常圧下で放置したときの体積を基準体積とし、該金属錯体を錯体形成反応時に用いる溶媒に浸漬させたときに、基準体積から増加した体積と比較することで求めることができる。溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、塩化メチレン、クロロホルム、アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、水またはこれらの混合溶媒を使用することができる。浸漬温度としては、253~423Kが好ましい。

40

【0034】

本発明に用いられる金属錯体(A)は、上記の金属イオンに多座配位可能な有機配位子を含んでいてもよい。多座配位可能な有機配位子としては、例えば、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、ピラジン、2,5-ジメチルピラジン、4,4'-ビピリジル、2,2'-ジメチル-4,4'-ビピリジン、1,2-ビス(4-ピリジル)エチン、1,4-ビス(4-ピリジル)ブタジイン、1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン、3,6-ジ(4-ピリジル)-1,2,4,5-テトラジン、2,2'-ビ-1,6-ナフチリジン、フェナジン、ジアザピレン、トランス-1,2-ビス(4-ピリジル)エテン、4,4'-アゾピリジン、1,2-ビス(4-ピリジル)エタン、4,4'-ジピ

50

リジルスルフィド、1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン、1,2-ビス(4-ピリジル)-グリコール、N-(4-ピリジル)イソニコチンアミド、4,4'-ピピリジン-N,N'-ジオキシドなどの二座有機配位子、2,4,6-トリ(4-ピリジル)-1,3,5-トリアジンなどの三座有機配位子、テトラキス(3-ピリジルオキシメチレン)メタン及びテトラキス(4-ピリジルオキシメチレン)メタンなどの四座有機配位子を使用することができる。ここで、多座配位可能な中性有機配位子とは非共有電子対で金属イオンに対して配位する部位を少なくとも2箇所以上有する中性配位子を意味する。二座有機配位子は、非共有電子対で金属イオンに対して配位する部位を2箇所有する多座配位可能な中性有機配位子；三座有機配位子は、非共有電子対で金属イオンに対して配位する部位を3箇所有する多座配位可能な中性有機配位子；四座有機配位子は、非共有電子対で金属イオンに対して配位する部位を4箇所有する多座配位可能な中性有機配位子である。

10

## 【0035】

多座配位可能な有機配位子は置換基を有していてもよい。置換基としては、特に限定されないが、例えばアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基などの直鎖または分岐を有する炭素数1~5のアルキル基)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基など)、アミノ基、モノアルキルアミノ基(メチルアミノ基など)、ジアルキルアミノ基(ジメチルアミノ基など)、ホルミル基、エポキシ基、アシロキシ基(アセトキシ基、n-プロパノイルオキシ基、n-ブタノイルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基など)、ニトロ基、シアノ基、水酸基、アセチル基、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

20

## 【0036】

金属錯体(A)は、1種のみが多座配位可能な有機配位子を含んでいてもよく、2種以上の多座配位可能な有機配位子を含んでいてもよい。金属錯体(A)は、単一が多座配位可能な有機配位子を含む金属錯体を2種以上混合して使用することもできる。

## 【0037】

金属錯体(A)は、さらに本発明の効果を損なわない範囲で、単座有機配位子を含んでいてもよい。単座有機配位子とは、非共有電子対で金属イオンに対して配位する部位を1箇所持つ中性配位子を意味する。単座有機配位子としては、例えば、フラン、チオフェン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト、メチルイソシアニドなどを使用することができ、中でもピリジンが好ましい。単座有機配位子は炭素数1~23の炭化水素基を置換基として有してもよい。

30

## 【0038】

金属錯体(A)が該単座有機配位子を含む場合、その割合は本発明の効果を損なわない限り特に限定されるものではないが、多座配位可能な有機配位子と単座有機配位子との組成比は、1:5~1:1,000のモル比の範囲内が好ましく、1:10~1:100の範囲内であることがより好ましい。当該組成比は、例えば、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーまたはNMRなどを用いて分析することで決定することができるが、これらに限定されるものではない。

40

## 【0039】

本発明に用いられる金属錯体(A)は、周期表の1~13族に属する金属のイオンから選択される少なくとも1種の金属イオンを含む金属塩と、アニオン性配位子を含む化合物と、必要に応じて該金属イオンに多座配位可能な有機配位子とを、気相、液相又は固相のいずれかで反応させることで製造することができる。中でも、常圧下、溶媒中で数時間から数日間反応させ、析出させて製造することが好ましい。例えば、金属塩の水溶液または有機溶媒溶液と、アニオン性配位子及び多座配位可能な有機配位子を含有する有機溶媒溶液とを、常圧下で混合して反応させることにより本発明に用いられる金属錯体(A)を得

50

ることができる。

【0040】

金属錯体(A)を製造するときの金属塩とアニオン性配位子との混合比率は、金属塩：アニオン性配位子 = 1 : 10 ~ 10 : 1 のモル比の範囲内が好ましく、1 : 5 ~ 5 : 1 のモル比の範囲内がより好ましい。これ以外の範囲で反応を行っても目的とする金属錯体は得られるが、収率が低下し、副反応も増えるために好ましくない。

【0041】

金属錯体(A)を製造するための混合溶液におけるアニオン性配位子のモル濃度は、0.005 ~ 5.0 mol/L が好ましく、0.01 ~ 2.0 mol/L がより好ましい。これより低い濃度で反応を行っても目的とする金属錯体は得られるが、収率が低下するため好ましくない。また、これより高い濃度では溶解性が低下し、反応が円滑に進行しない。

10

【0042】

金属錯体(A)を製造するための混合溶液における金属塩のモル濃度は、0.005 ~ 5.0 mol/L が好ましく、0.01 ~ 2.0 mol/L がより好ましい。これより低い濃度で反応を行っても目的とする金属錯体は得られるが、収率が低下するため好ましくない。また、これより高い濃度では未反応の金属塩が残留し、得られた金属錯体の精製が困難になる。

【0043】

金属錯体(A)が多座配位可能な有機配位子を含有する場合には、金属錯体(A)を製造するときのその混合比率は、アニオン性配位子：多座配位可能な有機配位子 = 1 : 5 ~ 8 : 1 のモル比の範囲内が好ましく、1 : 3 ~ 6 : 1 のモル比の範囲内がより好ましい。また、金属塩：多座配位可能な有機配位子 = 3 : 1 ~ 1 : 3 のモル比の範囲内が好ましく、2 : 1 ~ 1 : 2 のモル比の範囲内がより好ましい。

20

【0044】

金属錯体の製造に用いる溶媒としては、有機溶媒、水またはそれらの混合溶媒を使用することができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、塩化メチレン、クロロホルム、アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド、水またはこれらの混合溶媒を使用することができる。反応温度としては、253 ~ 423 K が好ましい。

30

【0045】

反応が終了したことは、例えば、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどにより原料の残存量を定量することにより確認することができるが、これらに限定されるものではない。反応終了後、得られた混合液を吸引濾過に付して沈殿物を集め、有機溶媒による洗浄後、373 K 程度で数時間真空乾燥することにより、本発明に用いられる金属錯体(A)を得ることができる。

【0046】

本発明に用いられる金属錯体(A)は、溶媒が吸着した状態ではガスを吸着しない。そのため、本発明の吸着材として用いる際には、予め得られた金属錯体(A)について真空乾燥を行い、細孔内の溶媒を取り除くことが必要である。通常は金属錯体(A)が分解しない程度の温度(例えば298 K ~ 523 K 以下)で真空乾燥を行えばよいが、その温度はより低温(例えば298 K ~ 393 K 以下)であることが好ましい。この操作は、超臨界二酸化炭素による洗浄によっても代えることができる。

40

【0047】

本発明に用いられる金属錯体(A)は、用いるアニオン性配位子の種類、また多座配位可能な有機配位子を有する場合にはその種類により、一次元、二次元、或いは三次元の集積構造をとり、吸着に伴い体積変化が可能な金属錯体である。

【0048】

吸着に伴い体積変化が可能である金属錯体の一例として、金属イオンとして亜鉛イオン

50

を、アニオン性配位子として1, 4-ベンゼンジカルボキシレート(テレフタル酸イオン)を、多座配位可能な有機配位子として4, 4'-ピピリジルを有する金属錯体(A-1)について詳しく述べる。金属錯体(A-1)は、1, 4-ベンゼンジカルボキシレートのカルボキシレートイオンと金属イオンとからなるパドルホイール骨格中の金属イオンのアキシャル位に4, 4'-ピピリジルが配位して形成されるジャングルジム骨格が二重に相互貫入した三次元構造を有する。ジャングルジム骨格の模式図を図1に、ジャングルジム骨格が二重に相互貫入した三次元構造の模式図を図2に示す。

【0049】

上記「ジャングルジム骨格」とは、1, 4-ベンゼンジカルボキシレートなどのアニオン性配位子と金属イオンとからなるパドルホイール骨格中の金属イオンのアキシャル位に4, 4'-ピピリジルなどの多座配位可能な有機配位子が配位し、アニオン性配位子と金属イオンとからなる二次元格子状シート間を連結することで形成されるジャングルジムの三次元構造を意味する。「ジャングルジム骨格が多重に相互貫入した構造」とは、複数のジャングルジム骨格が互いの細孔を埋める形で貫入し合った三次元集積構造である。

【0050】

本明細書において「吸着に伴い体積変化が可能な金属錯体」とは、金属錯体の細孔内に物質が吸着される化学的刺激により骨格中の細孔の構造や大きさが変化する金属錯体を意味する。該金属錯体は、化学的刺激に加えて、温度、圧力、電場などの物理的刺激によっても体積変化する。

【0051】

金属錯体の細孔の構造や大きさの変化は、吸着される物質の種類、吸着圧力、吸着温度に依存する。すなわち、細孔表面と物質の相互作用の差に加え(相互作用の強さは物質のLennard-Jonesポテンシャルの大きさに比例)、吸着する物質により構造変化の程度が異なる。一例として、金属錯体(A)がジャングルジム骨格を有する場合の吸脱着に伴う構造変化の模式図を図3に示す。

【0052】

吸着に伴い体積変化が可能である金属錯体の他の例としては、例えば、金属イオンとして銅イオンを、アニオン性配位子としてテトラフルオロホウ酸イオンを、多座配位可能な有機配位子として1, 2-ビス(4-ピリジル)エタンを用いた場合に得られる一次元鎖骨格が集積した三次元構造を有する金属錯体; 金属イオンとして銅イオンを、アニオン性配位子としてテトラフルオロホウ酸イオンを、多座配位可能な有機配位子として4, 4'-ピピリジルを用いた場合に得られる二次元格子状骨格が積層した三次元構造を有する金属錯体; 金属イオンとして銅イオンを、アニオン性配位子として2, 5-ジヒドロキシ安息香酸イオンを、多座配位可能な有機配位子として4, 4'-ピピリジルを用いた場合に得られる二次元シート骨格が相互嵌合した三次元構造を有する金属錯体などを挙げることができる。

【0053】

金属錯体(A)の三次元集積構造は、例えば、単結晶X線構造解析、粉末X線結晶構造解析などにより確認できるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

本発明に用いられる金属錯体(A)が、吸着に伴い体積変化が可能であることは、例えば、単結晶X線構造解析結果の比較、粉末X線回折パターンの変化、吸収波長の変化または磁化率の変化などにより確認できる。

【0055】

本発明に用いられるエラストマー(B)は特に限定されず、任意のものを使用することができる。中でも、熱可塑性エラストマーが好ましい。熱可塑性エラストマーとして、高分子鎖の一部にガラス転移温度が273K以下である(例えば、ガラス転移温度が173K以上273K以下である)重合体ブロック(ゴム相)を少なくとも1つ有するブロック共重合体を使用することができる。特に、高分子鎖の一部にガラス転移温度が273K以下である重合体ブロック(ゴム相)と、ガラス転移温度が310K以上である(例えば、

10

20

30

40

50

ガラス転移温度が310 K以上393 K以下である)重合体ブロック(拘束相)とを有するブロック共重合体である熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0056】

本発明に用いられる熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ニトリル系エラストマー、アミド系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー、アクリル系エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマーなどを使用することができる。中でも、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー及びアクリル系エラストマーを特に好適に使用することができる。

【0057】

金属錯体(A)とエラストマー(B)の混合比率は、金属錯体(A)とエラストマー(B)との質量比が1:99~99:1の範囲内であることが好ましく、10:90~90:10の範囲内であることがより好ましい。この範囲外ではガスの吸着性能が低下する場合、及び/または、組成物として形態を維持できなくなる場合がある。

【0058】

金属錯体(A)とエラストマー(B)とを混合する方法は特に限定されないが、混合の具体的な方法としては、工程の簡便さおよびコストの観点から溶融混練法が好ましい。このとき、高い混練度を達成することのできる装置を使用し、各成分を細かく均一に分散させることが、ガス吸着性能、ガス吸蔵性能及びガス分離性能を良好にすると共に、ゲルやブツの発生や混入を防止できる点で好ましい。

【0059】

高い混練度を達成し得る装置としては、例えば、連続式インテンシブミキサー、ニーディングタイプ二軸押出機、ミキシングロール、コニーダーなどの連続型混練機；高速ミキサー、パンバリーミキサー、インテンシブミキサー、加圧ニーダーなどのバッチ型混練機；石臼のような摩砕機構を有する回転円板を使用した装置；一軸押出機に混練部(ダルメージ、CTMなど)を設けた装置；リボンブレンダー、ブラベンダーミキサーなどの簡易型の混練機などを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0060】

混練温度は、通常300~600 Kの範囲である。金属錯体(A)及びエラストマー(B)の酸化劣化防止のためには、ホッパー口を窒素シールし、低温で押出すことが好ましい。混練時間は、金属錯体(A)及びエラストマー(B)の酸化劣化防止および生産効率の観点から、通常10~1,800秒であり、中でも15~1,000秒が好ましい。

【0061】

本発明に用いられる組成物の形状は特に限定されず、金属錯体(A)とエラストマー(B)とからなる組成物を用いて製造できる成形体であればいずれでもよい。例えば、ペレット、フィルム、シート、プレート、パイプ、チューブ、棒状体、粒状体、粉末、各種異形成形体、繊維、中空糸、織布、編布、不織布などを挙げることができる。

【0062】

本発明に用いられる組成物をペレットとして用いる場合は、直径が1.5 mm~5.0 mmの範囲内であり、かつ長さが1.0 mm~5.0 mmの範囲内であることが好ましい。

【0063】

また、本発明に用いられる組成物を分離膜として用いる場合には、ガス分子の透過性、選択性、処理効率の観点からフィルムまたは中空糸であることが好ましく、処理効率の観点から中空糸であることがより好ましい。

【0064】

フィルムの作製方法としては、本発明に用いられる金属錯体(A)とエラストマー(B)とを適当な溶媒に分散または溶解させて液状の組成物を調製し、当該液状の組成物を、剥離性の基材または支持体上に塗工した後、乾燥して溶媒を除去する方法などを採用することができる。金属錯体(A)とエラストマー(B)とを分散または溶解させる溶媒とし

10

20

30

40

50

ては、例えば、トルエン、テトラヒドロフランなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0065】

本発明に用いられる組成物の離型性の基材または支持体への塗工方法は、特に限定はなく、従来から知られている液状の塗工材料を用いる塗工方法のいずれもが採用でき、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法、スリットダイコーター法、グラビアコーター法、スリットリバーコーター法、マイクログラビア法、コンマコーター法などを使用することができる。

10

【0066】

本発明に用いられる組成物は単独のままで使用できる。また、本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて、酢酸セルロース、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン誘導体または紙などの天然もしくは合成繊維、或いはガラスもしくはアルミナなどの無機繊維と組み合わせて複合化してもよい。これらの組成物の形状としては、例えば、ペレット、フィルム、シート、プレート、パイプ、チューブ、棒状体、粒状体、各種異形成形体、繊維、中空糸、織布、編布、不織布などを挙げることができる。

【0067】

本発明の組成物を含むペレットの作製方法としては、特に限定はなく、従来から知られているペレット化方法のいずれもが採用できるが、よりペレットの高密度化が行える打錠成型法が好ましい。

20

【0068】

本発明の組成物を含むシートの作製方法としては、特に限定はなく、従来から知られているシート化方法のいずれもが採用できるが、よりシートの高密度化が行える湿式抄紙法が好ましい。湿式抄紙法は、水に原材料を分散させて、網で濾過し、乾燥する製造方法である。

【0069】

異形成形体の例として、ハニカム形状を挙げることができる。本発明の組成物を含むシートをハニカム形状とする方法としては、従来から知られている加工方法のいずれもが採用できる。なお、本発明においてハニカム形状とは、断面が六画形状のもの他、四角、正弦波形、ロール形のものなど中空多角柱、円柱などの中空柱体が連続したものをいう。例えば、本発明の組成物を含むシートを正弦波形のハニカム形状とするには、まず本発明の組成物を含むシートを賦形ロールに通して波形に賦形し、波形の当該シートの片面または両面に平らなシートを接合する。これを積層化して正弦波形のハニカム形状のフィルターとする。ここで、波形の頂点に接着剤を付けて固定するのが普通であるが、波形の本発明の組成物を含むシートを積層するとその間にある平らなシートは必然的に固定されるので、必ずしも接着剤を付ける必要はない。なお、接着剤を付ける場合はシートの吸着能を損なわないものを使用する必要がある。接着剤としては、例えば、コーンスターチ、酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂などを使用することができる。ガス吸着性能を高めるためには、波形の本発明の組成物を含むシートの接着ピッチを小さくし、山高さを低くするとよい。ピッチは0.5～8mmが好ましく、山高さは0.4～5mmが好ましい。

30

40

【0070】

本発明に用いられる組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて、酸化防止剤、凍結防止剤、pH調整剤、隠蔽剤、着色剤、油剤、難燃剤、近赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、色調補正剤、染料、酸化防止剤、その他の特殊機能剤を1種または2種以上含有することができる。

【0071】

本発明の吸着材は、各種ガスの吸着性能に優れているので、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1～4の炭化水素（メタン、エタン、エチレン、アセチレン、

50

プロパン、プロペン、メチルアセチレン、プロパジエン、ブタン、1-ブテン、イソブテン、ブタジエンなど)、希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなど)、硫化水素、アンモニア、水蒸気または有機蒸気などを吸着するための吸着材として好適に使用することができる。従って、本発明の吸着材を用いたガスの吸着方法も、本発明の技術的範囲に包含される。有機蒸気とは、常温常圧で液体である有機物質の気化ガスを意味する。このような有機物質としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；トリメチルアミン、ピリジンなどのアミン類；アセトアルデヒドなどのアルデヒド類；ペンタン、イソブレン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、1-オクテン、シクロオクタン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、1,5,9-シクロドデカトリエンなどの炭素数5~16の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；塩化メチル、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

10

## 【0072】

吸着方法は、ガスが吸着材中の金属錯体に吸着できる条件でガスと本発明の吸着材とを接触させる工程を含む。ガスが吸着材中の金属錯体に吸着できる条件である吸着圧力及び吸着温度は、吸着される物質の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、吸着圧力は0.01~1.0MPaが好ましく、0.1~3.5MPaがより好ましい。また、吸着温度は195K~343Kが好ましく、273~313Kがより好ましい。

## 【0073】

20

また、本発明の吸着材は、各種ガスの吸蔵性能に優れているので、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1~4の炭化水素(メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロペン、メチルアセチレン、プロパジエン、ブタン、1-ブテン、イソブテン、ブタジエンなど)、希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなど)、硫化水素、アンモニア、水蒸気または有機蒸気などを吸蔵するための吸蔵材としても好適に使用することができる。従って、本発明の吸着材を用いたガスの吸蔵方法も、本発明の技術的範囲に包含される。有機蒸気とは、常温常圧で液体である有機物質の気化ガスを意味する。このような有機物質としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；トリメチルアミン、ピリジンなどのアミン類；アセトアルデヒドなどのアルデヒド類；ペンタン、イソブレン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、1-オクテン、シクロオクタン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、1,5,9-シクロドデカトリエンなどの炭素数5~16の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；塩化メチル、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

30

## 【0074】

吸蔵方法は、ガスが吸蔵材中の金属錯体に吸着できる条件でガスと本発明の吸蔵材とを接触させる工程を含む。ガスが吸蔵材中の金属錯体に吸着できる条件である吸着圧力及び吸着温度は、吸着される物質の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、吸着圧力は0.01~1.0MPaが好ましく、0.1~3.5MPaがより好ましい。また、吸着温度は195K~343Kが好ましく、273~313Kがより好ましい。

40

## 【0075】

吸蔵方法はさらに、圧力を吸着圧力からガスを吸蔵材中の金属錯体から脱着させることができる圧力まで減圧させる工程を含む。脱着圧力は、吸着される物質の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、脱着圧力は0.005~2MPaが好ましく、0.01~0.1MPaがより好ましい。或いは、温度を、吸着温度からガスを吸蔵材中の金属錯体から脱着させることができる温度まで昇温させる工程を含む。脱着温度は、吸着される物質の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、脱着温度は303~473Kが好ましく、313~373Kがより好ましい。

## 【0076】

50

本発明の吸着材はその吸蔵性能を活かしてガス貯蔵装置の製造に用いることもできる。ガス貯蔵装置の例としては、気密保持可能でガスの出入口を備えた耐圧容器を備え、耐圧容器の内部にガス貯蔵空間を設け、該ガス貯蔵空間に本発明の吸着材からなる吸蔵材が内装されたガス貯蔵装置がある。当該ガス貯蔵装置に所望のガスを圧入することにより、内装した吸蔵材に当該ガスを吸着させ貯蔵することができる。ガス貯蔵装置からガスを取り出すときは、圧力弁を開放し、耐圧容器内の内圧を低下させることでガスを脱着させることができる。ガス貯蔵空間に吸蔵材を内装するにあたっては、取り扱い性などの観点から、本発明の吸着材を成形加工したペレット状のものをを用いてもよい。

【0077】

上述の本発明のガス貯蔵装置を備えたガス自動車の一例を図4に示す。ガス貯蔵装置は、燃料ガスをガス貯蔵空間3に貯蔵ことができ、ガス自動車などの燃料タンク1として好適に用いることができる。このガス自動車は、本発明の吸着材が内装された上記ガス貯蔵装置を燃料タンク1として備えるとともに、燃料タンク1からタンク内に貯蔵される天然ガスを得て、燃焼用酸素含有ガス（例えば空気）と混合して、その燃焼により走行駆動力を得る内燃機関としてのエンジンを備えている。燃料タンク1は、耐圧容器2を備えて構成されるとともに、貯蔵対象のガスが容器2内へと出入り可能な出入り口としての一对の出口5と入口6とを備え、容器2内のガスを加圧状態に維持可能な気密保持機構を構成する一对の弁7を、その出入り口夫々に備えている。燃料である天然ガスは、ガスステーションにおいて、加圧状態で燃料タンク1に充填される。該燃料タンク1には、本発明の吸着材からなる吸蔵材4が内装されており、この吸蔵材4が、天然ガス（メタンを主成分とするガスなど）を常温、加圧状態で吸着する。そして、出口側の弁7を開放すると、吸着状態にあるガスは吸蔵材4から脱着され、エンジン側に送られて燃焼して走行駆動力を得ることができる。

【0078】

上記燃料タンク1は、本発明の吸蔵材を内装していることにより、吸蔵材を充填しない燃料タンクに比べ、見掛けの圧力に対してガスの圧縮率を高くできる。これによりタンクの肉厚を薄くすることができ、ガス貯蔵装置全体の軽量化が計れるためガス自動車などに有用である。また、燃料タンク1は、通常、常温状態にあり、特に冷却されたりすることはなく、気温が上昇する例えば夏場においては、比較的温度が高くなる。このような高温（298～333K程度）の温度域下においても、本発明の吸蔵材はその吸蔵能を高く保持することができる、有用である。

【0079】

さらに、本発明の吸着材は、各種ガスの分離性能に優れているので、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1～4の炭化水素（メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロペン、メチルアセチレン、プロパジエン、ブタン、1-ブテン、イソブテン、ブタジエンなど）、希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなど）、硫化水素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、シロキサン（ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなど）、水蒸気または有機蒸気などを分離するための分離材としても好適に使用することができる。該分離材は、特に、メタン中の二酸化炭素、水素中の二酸化炭素、窒素中の二酸化炭素、メタン中のエタン、エタン中のエチレンまたは空気中のメタンなどを、例えば、圧力スイング吸着法や温度スイング吸着法により分離するのに適している。従って、本発明の吸着材を用いた上記ガスの分離方法も、本発明の技術的範囲に包含される。有機蒸気とは、常温常圧で液体である有機物質の気化ガスを意味する。このような有機物質としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；トリメチルアミン、ピリジンなどのアミン類；アセトアルデヒドなどのアルデヒド類；ペンタン、イソブレン、ヘキサシロキサン、シクロヘキサシロキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサシロキサン、オクタン、1-オクテン、シクロオクタン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、4-ビニル-1-シクロヘキサシロキサン、1,5,9-シクロドデカトリエンなどの炭素数5～16の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢

酸エチルなどのエステル類；塩化メチル、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0080】

分離方法は、ガスが分離材に吸着できる条件でガスと本発明の分離材とを接触させる工程を含む。ガスが分離材に吸着できる条件である吸着圧力及び吸着温度は、吸着される物質の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、吸着圧力は0.01～10MPaが好ましく、0.1～3.5MPaがより好ましい。また、吸着温度は195K～343Kが好ましく、273～313Kがより好ましい。

【0081】

分離方法は、圧カスイング吸着法または温度スイング吸着法とすることができる。分離方法が圧カスイング吸着法である場合は、分離方法はさらに、圧力を、吸着圧力からガスを分離材中の金属錯体から脱着させることができる圧力まで昇圧させる工程を含む。脱着圧力は、吸着される物質の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、脱着圧力は0.005～2MPaが好ましく、0.01～0.1MPaがより好ましい。分離方法が温度スイング吸着法である場合は、分離方法はさらに、温度を、吸着温度からガスを金属錯体から脱着させることができる温度まで昇温させる工程を含む。脱着温度は、吸着される物質の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、脱着温度は303～473Kが好ましく、313～373Kがより好ましい。

【0082】

分離方法は、圧カスイング吸着法または温度スイング吸着法である場合、ガスと分離材とを接触させる工程と、ガスを分離材から脱着させることができる圧力または温度まで変化させる工程を、適宜繰り返すことができる。

【実施例】

【0083】

以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の実施例および比較例における分析および評価は次のようにして行った。

(1) 単結晶X線結晶構造解析

得られた単結晶をゴニオヘッドにマウントし、単結晶X線回折装置を用いて測定した。測定条件の詳細を以下に示す。また、構造解析結果より、金属錯体(A)の構造単位の体積を合成溶媒の吸脱着前後で比較することで、体積変化率を求めた。

<測定条件>

装置：ブルカー・エイエックスエス株式会社製SMART APEX II Ultra

X線源：MoK ( $\lambda = 0.71073$ ) 50kV 24mA

集光ミラー：Helios

検出器：CCD

コリメータ：0.42mm

解析ソフト：SHELXTL

(2) 吸脱着等温線の測定

ガス吸着量測定装置を用いて容量法(JIS Z8831-2に準拠)によりガス吸着量の測定を行い、吸脱着等温線を作成した。このとき、測定に先立って試料を373K、0.5Paで5時間乾燥し、吸着水などを除去した。測定条件の詳細を以下に示す。

<測定条件>

装置：日本ベル株式会社製BELSORP-HP

平衡待ち時間：500秒

吸脱着等温線の測定結果において、横軸はMPaで示す平衡圧(Pressure)及び縦軸はmL(STP)/gで示す平衡吸着量(Amount Adsorbed)である。吸脱着等温線の測定結果において、昇圧した際の各圧力におけるガス(例えば二酸化炭素、メタン、エチレン、エタン又は窒素など)の吸着量(ads.)及び減圧した際の各圧力におけるガスの吸着量(des.)がそれぞれプロットされている。STP(標準

10

20

30

40

50

状態、Standard Temperature and Pressure) は、温度 273.15 K 及び圧力 1 bar (10<sup>5</sup> Pa) の状態を示す。

【0084】

<合成例 1>

窒素雰囲気下、硝酸亜鉛六水和物 28.1 g (95 mmol)、テレフタル酸 15.7 g (95 mmol) 及び 4,4'-ビピリジル 7.39 g (47 mmol) を容量比で N,N-ジメチルホルムアミド：エタノール = 1：1 からなる N,N-ジメチルホルムアミドとエタノールの混合溶媒 8,000 mL に溶解させ、363 K で 48 時間攪拌した。析出した金属錯体について単結晶 X 線構造解析を行った結果を以下に示す。また、結晶構造を図 5 に示す。図 5 より、本錯体はジャングルジム骨格が二重に相互貫入した三次元構造を形成していることが分かる。

Triclinic (P-1)

$$a = 10.880(3)$$

$$b = 10.918(3)$$

$$c = 14.122(4)$$

$$\alpha = 89.335(16)^\circ$$

$$\beta = 89.171(17)^\circ$$

$$\gamma = 78.380(16)^\circ$$

$$V = 1643.0(8) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$R = 0.0655$$

$$wR = 0.1697$$

【0085】

続いて、析出した金属錯体を吸引濾過により回収した後、メタノールで 3 回洗浄を行った。その後、373 K、50 Pa で 8 時間乾燥し、目的の金属錯体 27.5 g (収率 95%) を得た。得られた金属錯体について単結晶 X 線構造解析を行った結果を以下に示す。また、結晶構造を図 6 に示す。

Triclinic (P-1)

$$a = 7.7911(13)$$

$$b = 9.2984(18)$$

$$c = 10.6284(19)$$

$$\alpha = 65.320(7)^\circ$$

$$\beta = 86.199(7)^\circ$$

$$\gamma = 78.145(7)^\circ$$

$$V = 684.6(2) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$R = 0.0325$$

$$wR = 0.0836$$

【0086】

図 5 と、図 6 との比較から、合成溶媒の吸脱着前後で構造が異なるので、本錯体は吸脱着に伴い、構造が動的に変化することが分かる。このときの体積変化率は、真空乾燥前の金属錯体の構造単位の体積が 1643.0(8) <sup>3</sup>、真空乾燥後の金属錯体の構造単位の体積が 684.6(2) <sup>3</sup> であることから、次式に従って 20.0% と算出される。

$$\begin{aligned} \text{体積変化率} &= \{ 1 - 1643.0 / (684.6 \times 2) \} \times 100 \\ &= 20.0\% \end{aligned}$$

【0087】

<合成例 2>

酢酸銅の水溶液 1,000 mL (0.04 mol/L) に、アセトンに溶解した、濃度 0.08 mol/L の 4,4'-ビピリジル及び濃度 0.32 mol/L の 2,5-ジヒドロキシ安息香酸の溶液各 2,000 mL を、2 時間かけて滴下した。その後、298 K

で2時間攪拌した。析出した金属錯体について単結晶X線構造解析を行った結果を以下に示す。また、結晶構造を図7に示す。図7より、本錯体は二次元シート骨格が相互嵌合した三次元構造を形成していることが分かる。

Monoclinic (C2/c)

a = 16.270 (2)

b = 22.132 (3)

c = 15.473 (2)

= 90.00°

= 99.435 (2)°

= 90.00°

V = 5496.1 (14) <sup>3</sup>

Z = 8

R = 0.0563

wR = 0.1622

【0088】

続いて、析出した金属錯体を吸引濾過により回収した後、アセトンで3回洗浄を行った。その後、373 K、50 Paで8時間乾燥し、目的の金属錯体36.6 g (収率87%)を得た。得られた金属錯体について単結晶X線構造解析を行った結果を以下に示す。また、結晶構造を図8に示す。

Triclinic (P-1)

a = 6.633 (3)

b = 8.092 (4)

c = 11.001 (5)

= 85.256 (6)°

= 76.058 (6)°

= 78.326 (5)°

V = 560.9 (4) <sup>3</sup>

Z = 1

R = 0.0520

wR = 0.1309

【0089】

図7と、図8との比較から、合成溶媒の吸脱着前後で構造が異なるので、本錯体は吸脱着に伴い、構造が動的に変化することが分かる。このときの体積変化率は、真空乾燥前の金属錯体の構造単位の体積が5496.1 (14) <sup>3</sup>、真空乾燥後の金属錯体の構造単位の体積が560.9 (4) <sup>3</sup>であることから、次式に従って22.5%と算出される。

$$\begin{aligned} \text{体積変化率} &= \{ 1 - 5496.1 / (560.9 \times 8) \} \times 100 \\ &= 22.5\% \end{aligned}$$

【0090】

<実施例1>

オレフィン系エラストマーである三井化学株式会社製<ミラストマー(登録商標)>(銘柄:5030NS)0.50gをトルエンで膨潤させた後、合成例1で得た金属錯体2.0gと乳鉢を用いて混練することで得た組成物を、内径3.0mm、長さ15mmの円柱状の型に入れ、直径3.0mm、長さ15mmのペレット状に成形した。得られたペレット状組成物を、373 K、50 Paで8時間乾燥し、目的の組成物2.4g (収率95%)を得た。

【0091】

得られたペレット状組成物について、273 Kにおける二酸化炭素の吸着量を容量法により測定し、吸着等温線を作成した。吸着等温線を図9に示す。このとき、ガス吸着前後のペレットサイズに有意差は見られなかった。

10

20

30

40

50

## 【0092】

## &lt;比較例1&gt;

合成例1で得た金属錯体0.96gとポリテトラフルオロエチレン単独重合体である三井・デュボンフロロケミカル株式会社製<テフロン(登録商標)>(銘柄:6-J)0.24gを乳鉢を用いて混練することで得た組成物を、内径3.0mm、長さ15mmの臼に入れ、市橋精機株式会社製簡易錠剤成型機HANDTAB-100を用いて200kgfで打錠成形を行い、直径3.0mm、長さ15mmのペレット状に成形した。

## 【0093】

得られたペレット状組成物について、273Kにおける二酸化炭素の吸着量を容量法により測定し、吸着等温線を作成した。吸着等温線を図10に示す。このとき、ガス吸着後のペレットサイズはガス吸着前のそれに比べ、直径方向に6.7%(3.2mmに変化)、長さ方向に20%(18mmに変化)膨張していた。

10

## &lt;参考例1&gt;

合成例1で得た未成形の金属錯体について、273Kにおける二酸化炭素の吸着量を容量法により測定し、吸着等温線を作成した。吸着等温線を図11に示す。

## 【0094】

実施例1と比較例1との比較より、本発明の構成要件を満たす実施例1の組成物からなる吸着材は、圧力の増加と共に二酸化炭素を吸着し、二酸化炭素の吸着前後で不可逆的な膨脹を起こさないため、二酸化炭素の吸着材として優れていることは明らかである。また、実施例1と参考例1との比較より、本発明の組成物からなる吸着材は、成形前の粉末状態の金属錯体と比較して吸着開始圧の高圧シフトが見られないため、金属錯体本来の吸着能を維持したまま成形できていることは明らかである。

20

## 【0095】

## &lt;実施例2&gt;

アクリル系エラストマー(メタクリル酸メチル アクリル酸ブチルブロック共重合体)である株式会社クラレ製<クラリティ(登録商標)>2.0gをトルエン30mLに加え、298Kで攪拌して溶解させた。得られた溶液に合成例1で得た金属錯体8.0gを加え、298Kで2時間攪拌した。続いて、減圧下でトルエンを留去することでペースト状とし、内径3.0mm、長さ15mmの円柱状の型に入れ、直径3.0mm、長さ15mmのペレット状に成形した。得られたペレット状組成物を、373K、50Paで8時間乾燥し、目的の組成物9.3g(収率93%)を得た。

30

## 【0096】

得られたペレット状組成物について、273Kにおける二酸化炭素の吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図12に、結果を表1に示す。このとき、ガス吸着前後のペレットサイズに有意差は見られなかった。

## 【0097】

## &lt;実施例3&gt;

アクリル系エラストマーである株式会社クラレ製<クラリティ(登録商標)>に代えて、スチレン系エラストマー(水添スチレン イソプレンプロック共重合体)である株式会社クラレ製<セプトン(登録商標)>を用いた以外は、実施例2と同様にしてペレット状組成物を得た。

40

## 【0098】

得られた組成物について、273Kにおける二酸化炭素の吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図13に、結果を表1に示す。このとき、ガス吸着前後のペレットサイズに有意差は見られなかった。

## 【0099】

## &lt;実施例4&gt;

アミド系エラストマーであるアルケマ社製<ペバックス(登録商標)>(銘柄:2533SA01)0.50gをトルエン20mLに加え、383Kで攪拌して溶解させた。298Kに冷却した後、得られた溶液に合成例1で得た金属錯体2.0gを加え、298K

50

で2時間攪拌した。続いて、減圧下でトルエンを留去することでペースト状とし、内径3.0 mm、長さ15 mmの円柱状の型に入れ、直径3.0 mm、長さ15 mmのペレット状に成形した。得られたペレット状組成物を、373 K、50 Paで8時間乾燥し、目的の組成物2.3 g (収率92%)を得た。

【0100】

得られたペレット状組成物について、273 Kにおける二酸化炭素の吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。このとき、ガス吸着前後のペレットサイズに有意差は見られなかった。吸脱着等温線を図14に、結果を表1に示す。

【0101】

<実施例5>

実施例1と同様にして得た、合成例1の金属錯体とオレフィン系エラストマーとからなるペレット状組成物について、273 Kにおける二酸化炭素の吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図15に、結果を表1に示す。このとき、ガス吸着前後のペレットサイズに有意差は見られなかった。

【0102】

<実施例6>

株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルを用い、アクリル系エラストマー(メタクリル酸メチル アクリル酸ブチルブロック共重合体)である株式会社クラレ製<クラリテイ(登録商標)>39 gと合成例2で得た金属錯体39 gとを、回転数100 rpm、313 Kで10分間溶融混練し、組成物を得た。続いて、Custom Scientific Instruments Inc.社製ミニマックス成形機を用い、313 Kで混練した後、直径3.0 mmのストランド状に押し出した。得られたストランドを長さ15 mmに裁断し、ペレット状組成物を得た。

【0103】

得られたペレット状組成物について、273 Kにおける二酸化炭素の吸脱着等温線を測定した。吸脱着等温線を図16に、結果を表1に示す。このとき、ガス吸着前後のペレットサイズに有意差は見られなかった。

【0104】

<比較例2>

比較例1と同様にして得た、合成例1の金属錯体とポリテトラフルオロエチレン単重合体とからなるペレット状組成物について、273 Kにおける二酸化炭素の吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図17に、結果を表1に示す。このとき、ガス吸着後のペレットサイズはガス吸着前のそれに比べ、直径方向に6.7%(3.2 mmに変化)、長さ方向に20%(18 mmに変化)膨張していた。

【0105】

<参考例2>

合成例1で得た未成形の金属錯体について、273 Kにおける二酸化炭素の吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図18に、結果を表1に示す。

<参考例3>

合成例2で得た未成形の金属錯体について、273 Kにおける二酸化炭素の吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図19に、結果を表1に示す。

【0106】

10

20

30

40

【 表 1 】

	吸着材		吸脱着等温線	吸着開始圧 [MPa]	平衡吸着量 (at 0.9MPa) [mL(STP)/g]	ペレット膨脹
	金属錯体 (A)	エラストマー(B)				
実施例2	合成例1	アクリル系エラストマー	図12	0.38	100 (125*)	なし
実施例3	合成例1	スチレン系エラストマー	図13	0.40	100 (125*)	なし
実施例4	合成例1	アミド系エラストマー	図14	0.40	60 (75*)	なし
実施例5	合成例1	オレフィン系エラストマー	図15	0.39	82 (103*)	なし
実施例6	合成例2	アクリル系エラストマー	図16	0.05	50 (100*)	なし
比較例2	合成例1	ポリテトラフルオロエチレン単独重合体	図17	0.39	80 (100*)	あり
参考例2	合成例1	—	図18	0.32	120	—
参考例3	合成例2	—	図19	0.01	80	—

\* 金属錯体あたりの平衡吸着量

【 0 1 0 7 】

表 1 中の金属錯体あたりの平衡吸着量は、A : B の比より組成物中の金属錯体含有割合を算出し、以下の式により求めた。

【 0 1 0 8 】

金属錯体あたりの平衡吸着量 = 組成物全体の平衡吸着量 / 組成物中の金属錯体含有割合

【 0 1 0 9 】

表 1 及び図 1 2 ~ 1 6 より、実施例 2 ~ 6 で得られた組成物からなる吸着材は、金属錯体当たりの二酸化炭素の吸着量が多く、また、0 . 1 M P a 以下に減圧することなく圧力の減少と共に吸着した二酸化炭素を放出し、かつ二酸化炭素の吸脱着前後で不可逆的な膨脹を起こさないので、吸蔵材として優れていることは明らかである。

10

20

30

40

50

## 【0110】

一方、エラストマー（B）を含有しない比較例2の組成物からなる吸着材は、二酸化炭素の吸脱着前後でペレットの膨脹が見られるため、吸蔵材として適当でないことがわかる。また、実施例2～5と参考例2との比較、及び実施例6と参考例3との比較により、本発明の組成物からなる吸着材は、成形前の粉末状態の金属錯体と比較して吸着開始圧の高圧シフトが見られず、また組成物中に含まれる金属錯体あたりの吸着量も未成形の金属錯体とほぼ同等であることから、金属錯体本来の吸蔵能を維持したまま成形できていることは明らかである。

## 【0111】

<実施例7>

実施例2と同様にして得た、合成例1の金属錯体とアクリル系エラストマーとからなるペレット状組成物について、273Kにおける二酸化炭素とメタンの吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図20に示す。このとき、ガス吸着前後のペレットサイズに有意差は見られなかった。

10

## 【0112】

<実施例8>

実施例3と同様にして得た、合成例1の金属錯体とスチレン系エラストマーとからなるペレット状組成物について、273Kにおける二酸化炭素とメタンの吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図21に示す。このとき、ガス吸着前後のペレットサイズに有意差は見られなかった。

20

## 【0113】

<比較例3>

比較例1と同様にして得た、合成例1の金属錯体とポリテトラフルオロエチレン単独重合体とからなるペレット状組成物について、273Kにおける二酸化炭素とメタンの吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図22に示す。このとき、ガス吸着後のペレットサイズはガス吸着前のそれに比べ、直径方向に6.7%（3.2mmに変化）、長さ方向に20%（18mmに変化）膨脹していた。

## 【0114】

<参考例4>

合成例1で得た未成形の金属錯体について、273Kにおける二酸化炭素とメタンの吸脱着量を容量法により測定し、吸脱着等温線を作成した。吸脱着等温線を図23に示す。

30

## 【0115】

実施例7、8と比較例3との比較により、本発明の構成要件を満たす実施例7、8の組成物からなる吸着材は、圧力の増加と共に二酸化炭素を選択的に吸着し、また、圧力の減少と共に二酸化炭素を放出し、かつその過程において不可逆的な膨脹を起こさないため、本発明の吸着材が分離材として優れていることは明らかである。また、参考例4と比較しても、実施例7、8の組成物からなる吸着材は成形前の金属錯体とほぼ同等の分離能を示すことは明らかである。

## 【0116】

以上の結果は、エラストマーとの複合化によって金属錯体が本来有する吸着能、吸蔵能、分離能は損なわれず、ガスを吸着させた後も形状を維持することができ、エラストマーとの複合化が金属錯体の形態付与技術として優れていることを明確に示している。このような効果が生じる理由は必ずしも定かではないが、弾性的なエラストマーを用いることにより、金属錯体の体積変化を阻害することなく、組成物の膨脹が吸収されるためであると考えられる。

40

## 【0117】

本発明の組成物からなる吸着材は、ガスの吸着性能、吸蔵性能、分離性能に優れ、かつ成形後にガスを吸着させた後も体積膨脹がなく形状を維持することができ、さらには成形前と比較しても遜色の無いガス吸脱着能を発揮できるため、各種ガスの吸着材、吸蔵材、分離材として有用である。本発明の吸着材を用いることにより、通気抵抗の上昇及び圧力

50

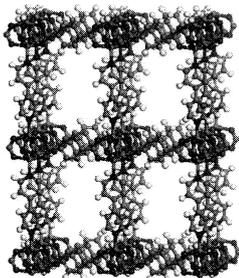
損失が少ないガス分離装置を提供することができる。

【符号の説明】

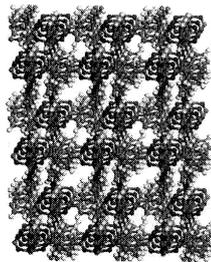
【0118】

- 1 ガス貯蔵装置としての燃料タンク
- 2 耐圧容器
- 3 ガス貯蔵空間
- 4 吸蔵材
- 5 出口
- 6 入口
- 7 弁

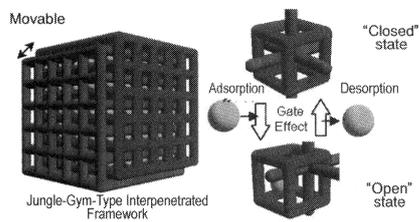
【図1】



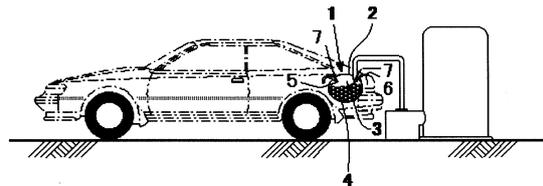
【図2】



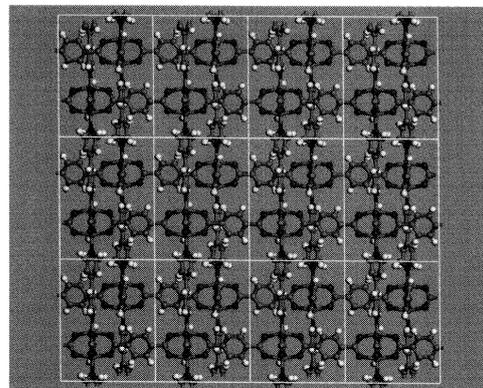
【図3】



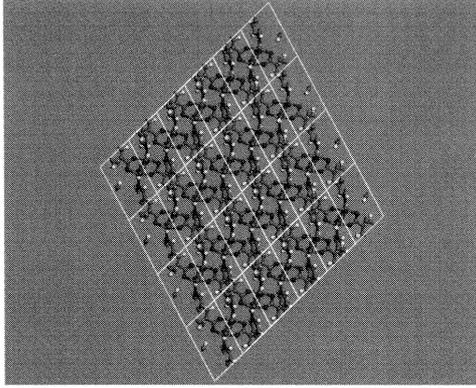
【図4】



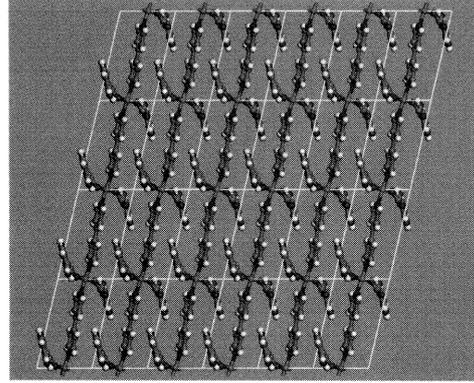
【図5】



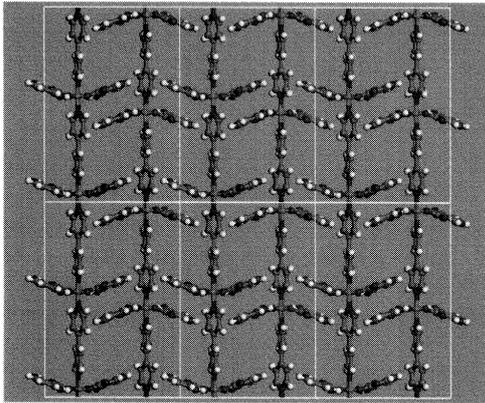
【 6 】



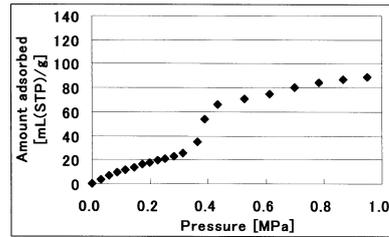
【 8 】



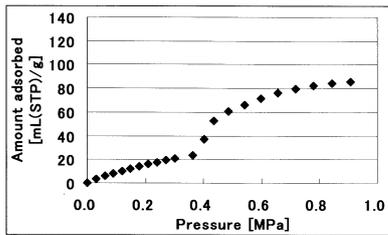
【 7 】



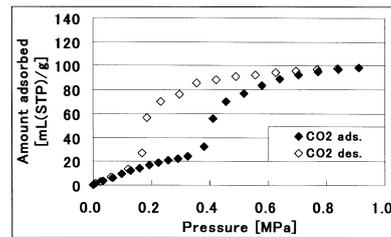
【 9 】



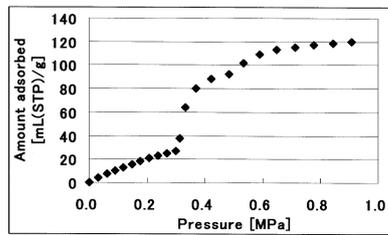
【 10 】



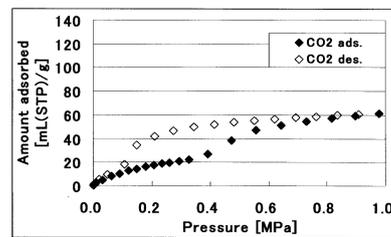
【 13 】



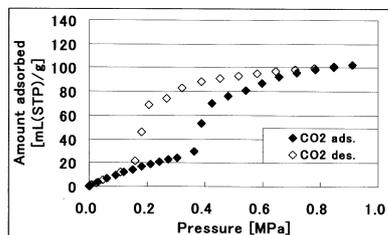
【 11 】



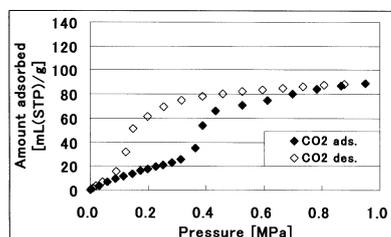
【 14 】



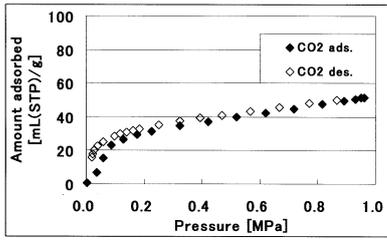
【 12 】



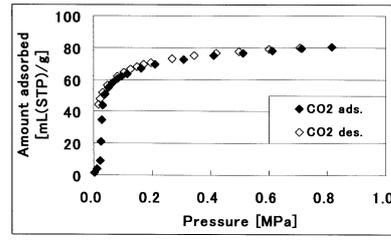
【 15 】



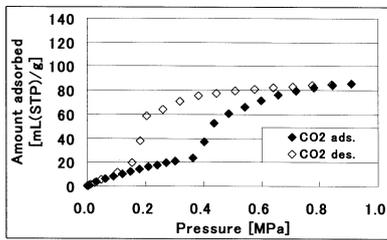
【 16 】



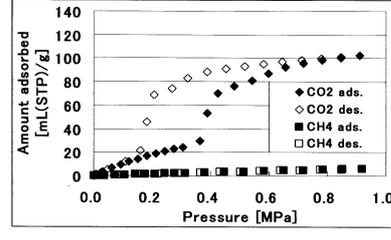
【 19 】



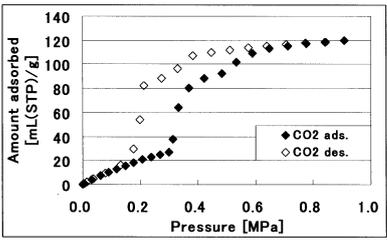
【 17 】



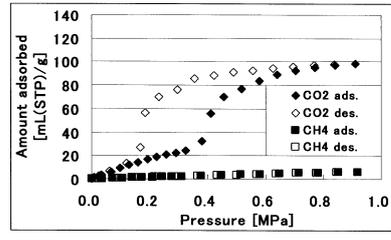
【 20 】



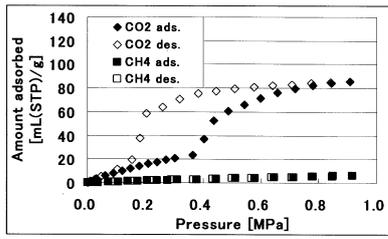
【 18 】



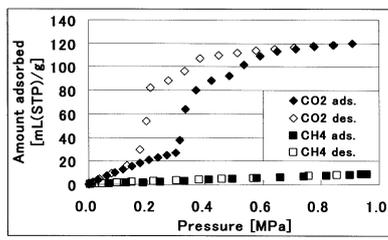
【 21 】



【 22 】



【 23 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>B 0 1 D</i>	<i>53/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i> 53/047
<i>C 0 7 C</i>	<i>9/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i> 53/04 2 2 0
<i>C 0 7 C</i>	<i>7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 9/04
<i>F 1 7 C</i>	<i>11/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 7/12
<i>C 0 7 C</i>	<i>63/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 1 7 C</i> 11/00 A
<i>C 0 7 C</i>	<i>65/03</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 63/28
<i>C 0 7 F</i>	<i>1/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 65/03 D
<i>C 0 7 F</i>	<i>3/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i> 1/08 C
			<i>C 0 7 F</i> 3/06

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成24年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構『グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発』『副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発』に係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)、発明の名称「吸着材」

(72)発明者 大木 弘之  
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

審査官 河野 隆一朗

(56)参考文献 特開2008-063413(JP,A)  
特開2006-272190(JP,A)  
特開2006-297276(JP,A)  
特表2009-519116(JP,A)  
特表2007-533846(JP,A)  
国際公開第2013/035702(WO,A1)  
Anja Car 他, Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks(MOFs) for gas separation, Desalination, 2006年, Vol.200, P.424-426

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4  
B 0 1 D 5 3 / 0 2 - 5 3 / 1 2  
F 1 7 C 1 / 0 0 - 1 3 / 1 2  
C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4  
C 0 7 F 1 / 0 0 - 5 / 0 6  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )