

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



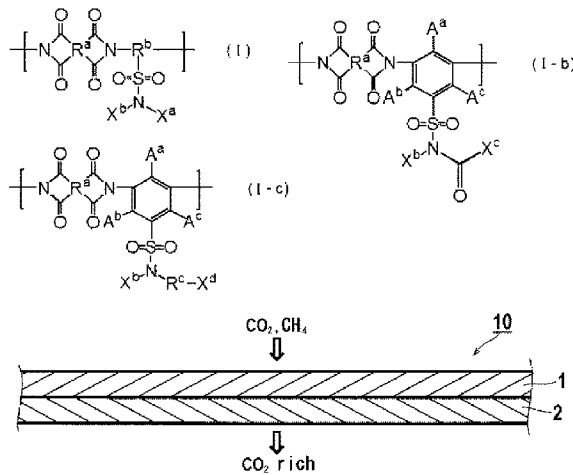
(10) 国際公開番号

WO 2018/043149 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/64 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/029540
- (22) 国際出願日: 2017年8月17日(17.08.2017)
- (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 2016-168768 2016年8月31日(31.08.2016) 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: 妹尾 麻慧 (SENOO Masato); 〒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). 北村 哲 (KITAMURA Tetsu); 〒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). 湯本 眞敏 (YUMOTO Masatoshi); 〒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). 原田 基 (HARADA Motoi); 〒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).

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANE, GAS SEPARATION MODULE, GAS SEPARATION DEVICE, GAS SEPARATION METHOD, AND POLYIMIDE COMPOUND

(54) 発明の名称: ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法及びポリイミド化合物



(57) Abstract: Provided are: a gas separation membrane which can achieve the compatibility between gas permeability and gas separation selectivity at a satisfactory level even when used under high-pressure conditions and has excellent plasticization resistance; and a gas separation module, a gas separation device and a gas separation method, in each of which the gas separation membrane is used. Also provided is a polyimide compound suitable as a raw material for a gas separation layer in the gas separation membrane. The gas separation membrane is provided with a gas separation layer containing a polyimide compound, wherein the polyimide compound contains a repeating unit represented by formula (I). In each of the gas separation module, the gas separation device and the gas



WO 2018/043149 A1

(74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

separation method, the gas separation membrane is used. R^a represents a specific tetravalent group, and R^b represents a trivalent group having a specific ring. X^a represents a specific substituent, and X^b represents a hydrogen atom or a substituent. A polyimide compound represented by formula (1-b) or (1-c). R^a represents a specific tetravalent group, and R^c represents a specific bivalent group. Each of A^a, A^b, A^c and X^b represents a hydrogen atom or a substituent, and each of X^c and X^d represents a specific substituent.

(57) 要約: 高圧条件下の使用においてもガス透過性とガス分離選択性の両立を十分なレベルで実現し、可塑化耐性にも優れたガス分離膜、このガス分離膜を用いたガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法を提供する。上記ガス分離膜のガス分離層の原料として好適なポリイミド化合物を提供する。ガス分離膜は、ポリイミド化合物を含むガス分離層を有し、ポリイミド化合物が式(1)で表される繰り返し単位を含む。ガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法は上記ガス分離膜を用いる。R^aは特定の4価の基を示し、R^bは特定の環を有する3価の基を示す。X^aは特定の置換基を示し、X^bは水素原子又は置換基を示す。式(1-b)又は(1-c)で表されるポリイミド化合物。R^aは特定の4価の基を示し、R^cは特定の2価の基を示す。A^a、A^b、A^c及びX^bは水素原子又は置換基を示し、X^c及びX^dは特定の置換基を示す。

明 細 書

発明の名称：

ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法及びポリイミド化合物

技術分野

[0001] 本発明は、ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法及びポリイミド化合物に関する。

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。ガス分離膜は、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。ガス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、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二酸化炭素を分離回収することが検討されている。また、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、又はエネルギー作物などの、発酵又は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とを含む混合ガスであり、この混合ガスから不純物である二酸化炭素等を除去する手段としてガス分離膜の利用が検討されている（特許文献1）。

[0003] 膜分離方法を用いた天然ガスの精製では、より効率的にガスを分離するために、優れたガス透過性とガス分離選択性が求められる。しかし一般に、ガス透過性とガス分離選択性は互いにいわゆるトレードオフの関係にある。それ故、ガス分離層に用いる高分子化合物の分子構造を調整することにより、ガス分離層のガス透過性及びガス分離選択性のいずれかを改善することはできても、これらの特性を高いレベルで両立するのは困難とされる。これを克服するために種々の膜素材が検討されており、その一環としてポリイミド化合物を用いたガス分離膜が検討されてきた。例えば、特許文献2には、特定

構造のジアミンからなるポリイミド化合物を用いることで、ガス透過性とガス分離選択性を向上させたことが記載されている。

実際のプラントにおいては、高圧条件、あるいは天然ガス中に存在する不純物（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）の影響等によって膜が可塑化し、これによるガス分離選択性の低下が問題となる。したがって、ガス分離膜には、ガス透過性とガス分離選択性を高めるだけでなく、高圧条件下や、上記不純物存在下においても良好なガス透過性とガス分離選択性を持続的に発現できる可塑化耐性も求められる。特許文献3には、ポリイミド化合物のジアミン成分として、2位の部位と4～6位の少なくとも1つの部位に置換基を有する1, 3-フェニレンジアミン成分を採用し、さらにこのジアミン成分の上記2位の置換基及び4～6位の置換基のうち少なくとも1つの置換基を特定の極性基とすることにより、このポリイミド化合物をガス分離層に用いたガス分離膜が、高圧下でもガス透過性とガス分離選択性のいずれにも優れ、トルエン等の不純物に対しても高い耐性を示したことが記載されている。

[0004] 実用的なガス分離膜とするためには、ガス分離層を薄層にして十分なガス透過性を確保した上で、さらに高度なガス分離選択性も実現しなければならない。ガス分離層を薄層化する手法としては、ポリイミド化合物等の高分子化合物を相分離法により非対称膜とし、分離に寄与する部分を緻密層あるいはスキン層と呼ばれる薄層にする方法がある。この非対称膜では、緻密層以外の部分を膜の機械的強度を担う支持層として機能させる。

また、上記非対称膜の他に、ガス分離機能を担うガス分離層と機械強度を担う支持層とを別素材とし、ガス透過性の支持層上に、ガス分離能を有するガス分離層を薄層に形成する複合膜の形態も知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-297605号公報

特許文献2：CN1760236A

特許文献3：特開2015-083296号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、高圧条件下の使用においてもガス透過性とガス分離選択性の両立を十分なレベルで実現して高速かつ高選択性のガス分離を可能とするガス分離膜に関する。また本発明は、不純物成分であるトルエン等と接触してもガス分離性能を良好に維持することができるガス分離膜に関する。さらに本発明は、上記ガス分離膜を用いたガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法に関する。また本発明は、上記ガス分離膜のガス分離層の構成材料として好適なポリイミド化合物に関する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、ポリイミド化合物を用いたガス分離層を有するガス分離膜において、このポリイミド化合物のジアミン成分を、特定構造の置換スルファモイル基を持つ環を有する形態とすることにより、高速かつ高選択性のガス分離が実現できること、また、このガス分離膜を不純物成分であるトルエン等に曝してもガス分離層が可塑化しにくく、良好なガス分離性能の持続的な発現が可能になることを見出した。本発明は、これらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成させるに至ったものである。

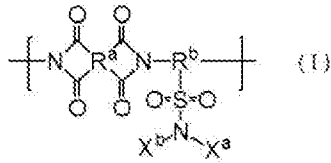
[0008] 上記の課題は以下の手段により達成された。

[1]

ポリイミド化合物を構成材料として含むガス分離層を有するガス分離膜であって、

上記ポリイミド化合物が下記式(1)で表される繰り返し単位を含む、ガス分離膜。

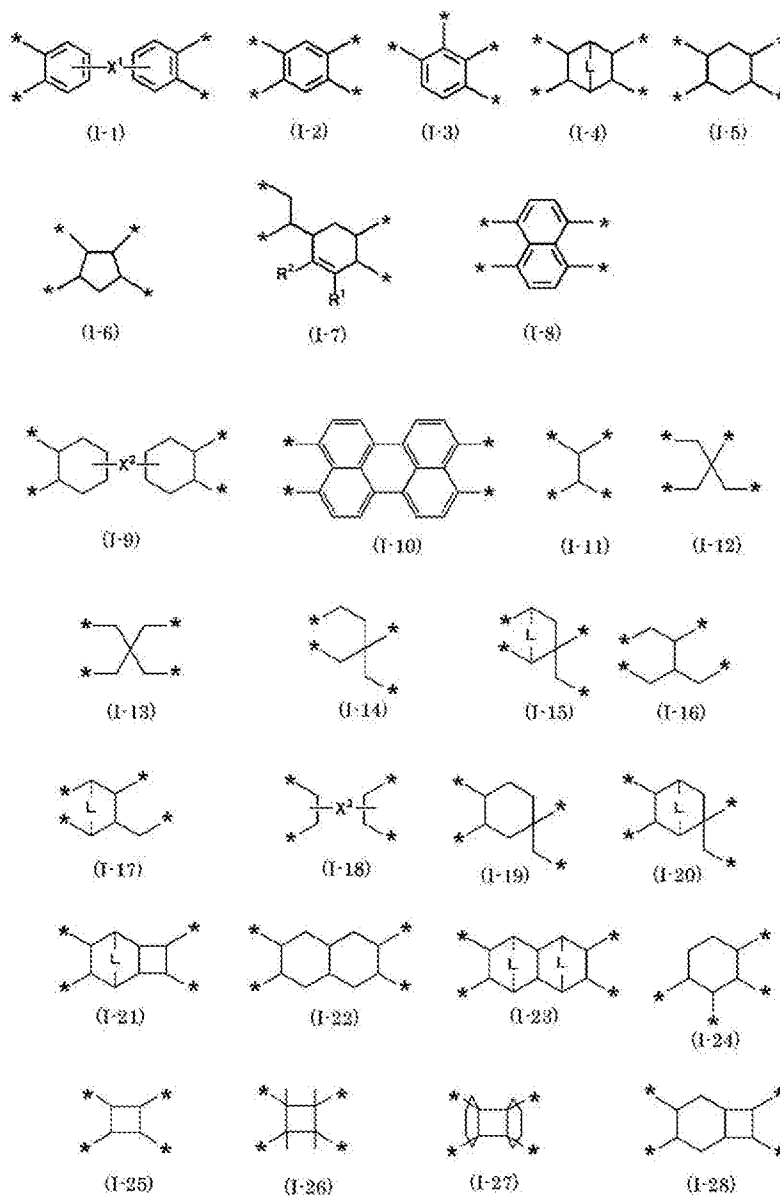
[化1]



式（I）中、 X^a は酸素原子、窒素原子及び／もしくは硫黄原子を有する基、又は、置換基中にフッ素原子を有するアリール基を示す。 X^b は水素原子又は置換基を示す。但し、式（I）中の $-N(X^b)-$ で表される構造中にOH、NH及びSHから選ばれる構造部が含まれない場合、 X^a はOH、NH及びSHから選ばれる構造部を少なくとも1つ有する。

R^a は下記式（I-1）～（I-28）のいずれかで表される基を示す。ここで $X^1 \sim X^3$ は単結合又は2価の基を示し、Lは、それぞれ独立に、 $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を示し、*は式（I）中に示されたカルボニル基との結合部位を示す。

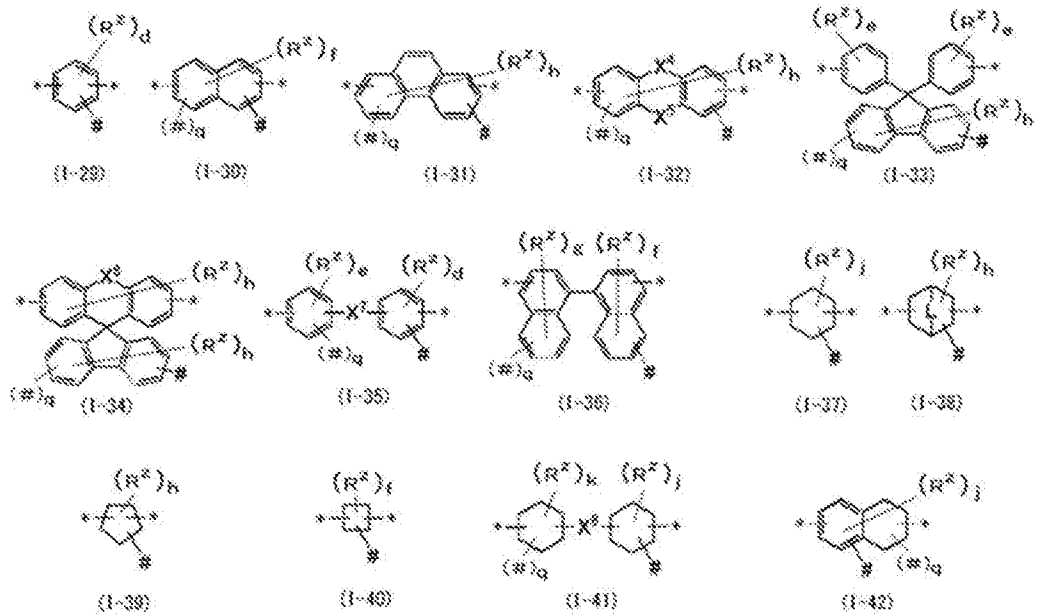
[化2]



R^b は下記式(1-29)～(1-42)のいずれかで表される基を示す。ここで $X^4 \sim X^8$ は単結合又は2価の基を示し、Lは $-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ を示し、 R^z は置換基を示し、*は式(1)中に示されたイミド基との結合部位を示し、#は式(1)中に示されたスルファモイル基との結合部位を示す。dは、それぞれ独立に、0～3の整数を示し、eは、それぞれ独立に、0～4の整数を示し、fは、それぞれ独立に、0～5の整数を示し、gは0～6の整数を示し、hは、それぞれ独立に、0～7の整数を示し、jは

、それぞれ独立に、0～9の整数を示し、kは0～10の整数を示す。qは、それぞれ独立に、0又は1を示す。

[化3]



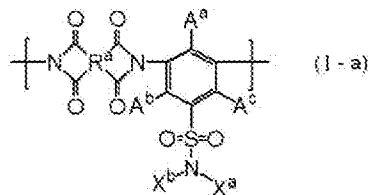
[0009] [2]

上記R^bが上記式(1-29)又は(1-34)で表される基を示す、〔1〕記載のガス分離膜。

[3]

上記式(1)で表される繰り返し単位が下記式(1-a)で表される繰り返し単位である、〔1〕又は〔2〕記載のガス分離膜。

[化4]

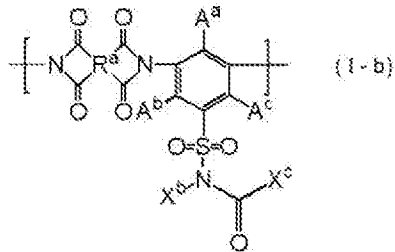


式(1-a)中、R^a、X^a及びX^bは、それぞれ上記式(1)中のR^a、X^a及びX^bと同義である。A^a、A^b及びA^cは水素原子又は置換基を示す。

[4]

上記式（1-a）で表される繰り返し単位が下記式（1-b）で表される繰り返し単位である、〔3〕記載のガス分離膜。

[化5]



式（1-b）中、 R^a 、 X^b 、 A^a 、 A^b 及び A^c は、それぞれ上記式（1-a）中の R^a 、 X^b 、 A^a 、 A^b 及び A^c と同義である。 X^c は置換基を示す。但し、式（1-b）中の $-N(X^b)-$ で表される構造中にOH、NH及びSHから選ばれる構造部が含まれない場合、 X^c はOH、NH及びSHから選ばれる構造部を少なくとも1つ有する。

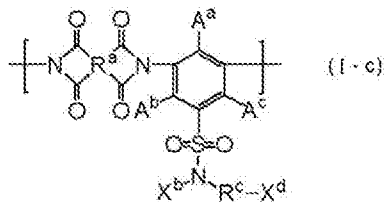
[5]

上記 X^c がフッ素原子を少なくとも1つ有する置換基である、〔4〕記載のガス分離膜。

[6]

上記式（1-a）で表される繰り返し単位が下記式（1-c）で表される繰り返し単位である、〔3〕記載のガス分離膜。

[化6]

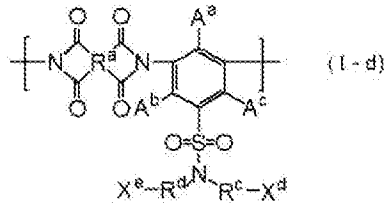


式（1-c）中、 R^a 、 X^b 、 A^a 、 A^b 及び A^c は、それぞれ上記式（1-a）中の R^a 、 X^b 、 A^a 、 A^b 及び A^c と同義である。 R^c はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。 X^d はOH、NH及びSHから選ばれる構造部を有する、炭素数が0～2の基を示す。

〔7〕

上記式（1-c）で表される繰り返し単位が下記式（1-d）で表される繰り返し単位である、〔6〕記載のガス分離膜。

〔化7〕



式（1-d）中、 R^a 、 R^c 、 X^d 、 A^a 、 A^b 及び A^c は、それぞれ上記式（1-c）中の R^a 、 R^c 、 X^d 、 A^a 、 A^b 及び A^c と同義である。 R^d はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。 X^e はOH、NH及びSHから選ばれる構造部を有する、炭素数が0～2の基を示す。

〔8〕

上記 A^a 、 A^b 及び A^c のうち少なくとも1つがアルキル基である、〔3〕～〔7〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔9〕

上記ポリイミド化合物中、上記式（1）で表される繰り返し単位の含有量が30～100モル%である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔10〕

ガス透過性の支持層上に、上記ガス分離層が設けられるガス分離複合膜である、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のガス分離膜。

〔11〕

上記支持層が、多孔質層と、不織布層とからなり、
上記不織布層、上記多孔質層および上記ガス分離層がこの順に設けられる、〔10〕に記載のガス分離膜。

〔12〕

分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において

、40℃、5MPaにおける二酸化炭素の透過速度が20GPU以上であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比 (R_{CO_2}/R_{CH_4}) が15以上である、〔1〕～〔11〕のいずれか記載のガス分離膜。

〔13〕

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ために用いられる、〔1〕～〔12〕のいずれか記載のガス分離膜。

〔14〕

〔1〕～〔13〕のいずれか記載のガス分離膜を具備するガス分離モジュール。

〔15〕

〔14〕に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

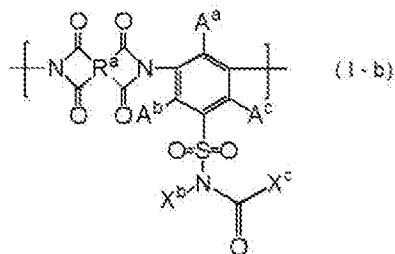
〔16〕

〔1〕～〔13〕のいずれか1項に記載のガス分離膜を用いて、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。

[0010] 〔17〕

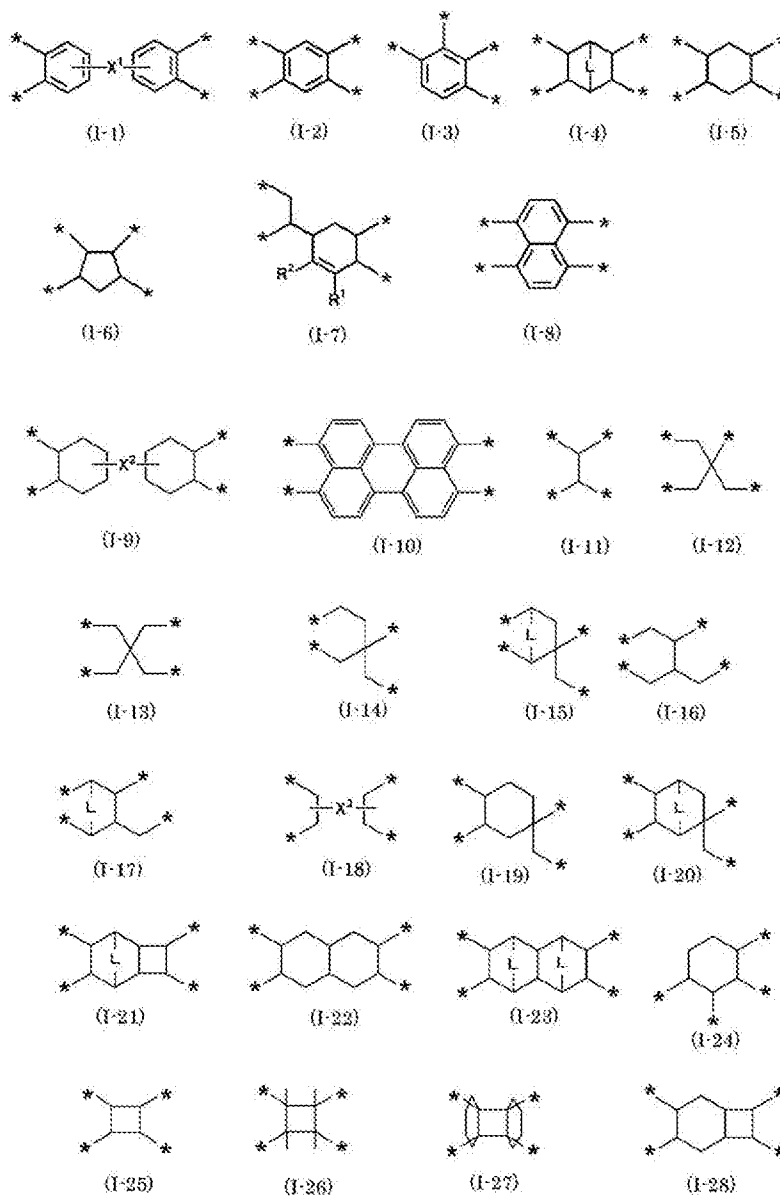
下記式(1-b)で表される繰り返し単位を含むポリイミド化合物。

[化8]



式(1-b)中、 R^a は下記式(1-1)～(1-28)のいずれかで表される基を示す。ここで X^1 ～ X^3 は単結合又は2価の基を示し、 L は、それぞれ独立に、 $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を示し、*は式(1-b)中に示されたカルボニル基との結合部位を示す。

[化9]

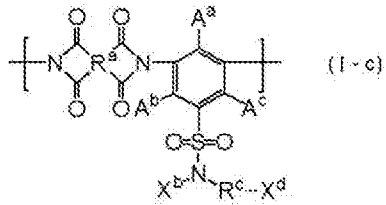


A^a 、 A^b 及び A^c は水素原子又は置換基を示す。 X^b は水素原子又は置換基を示す。 X^c は置換基を示す。但し、式(I-b)中の $-N(X^b)-$ で表される構造中にOH、NH及びSHから選ばれる構造部が含まれない場合、 X^c はOH、NH及びSHから選ばれる構造部を少なくとも1つ有する。

[18]

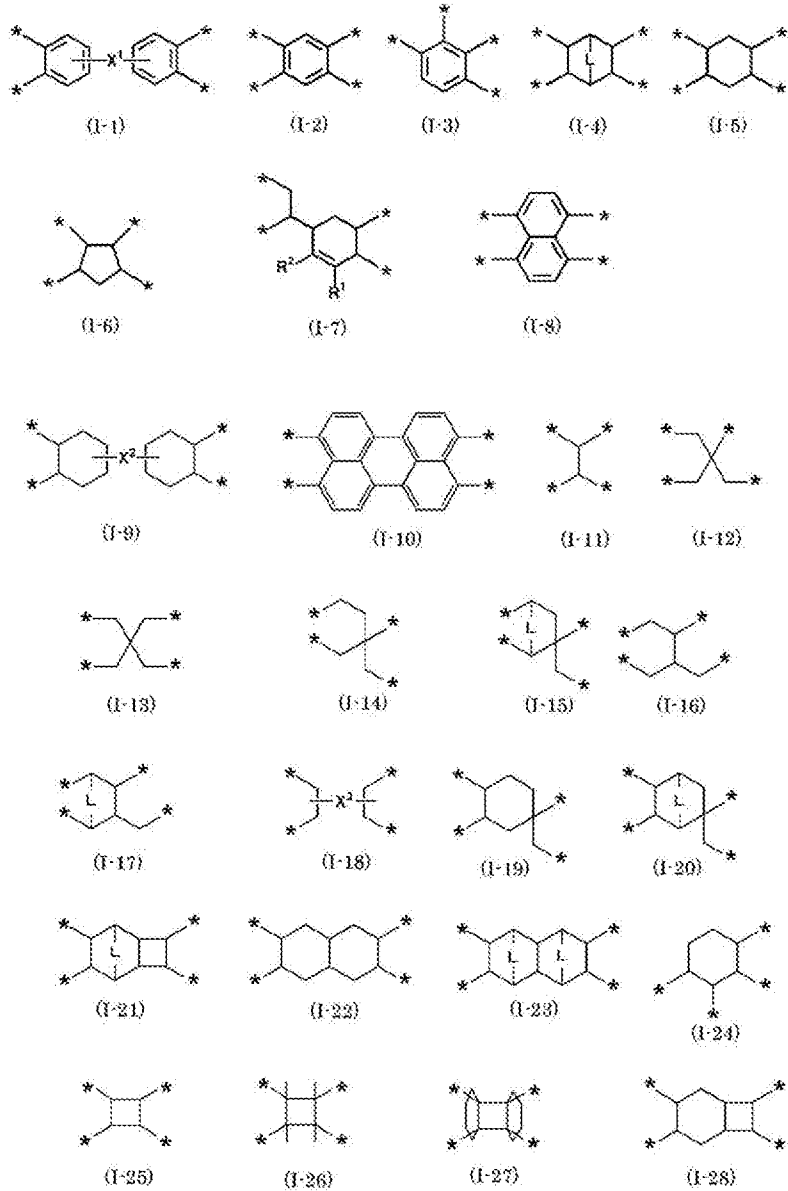
下記式(I-c)で表される繰り返し単位を含むポリイミド化合物。

[化10]



式(1-c)中、 R^a は下記式(1-1)～(1-28)のいずれかで表される基を示す。ここで X^1 ～ X^3 は単結合又は2価の基を示し、 L は、それぞれ独立に、 $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を示し、*は式(1-c)中に示されたカルボニル基との結合部位を示す。

[化11]



A^a 、 A^b 及び A^c は水素原子又は置換基を示す。 X^b は水素原子又は置換基を示す。 R^c はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。 X^d はOH、NH及びSHから選ばれる構造部を有する、炭素数が0～2の基を示す。

[0011] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基、連結基等（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る

っていてもよいことを意味する。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、式中に同一の表示で表された複数の部分構造の繰り返しがある場合は、各部分構造ないし繰り返し単位は同一でも異なってもよい。また、特に断らない場合であっても、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意味である。

[0012] 本明細書において化合物ないし基の表示については、化合物ないし基そのもののほか、それらの塩、それらのイオンを含む意味に用いる。また、目的の効果を奏する範囲で、構造の一部を変化させたものを含む意味である。

本明細書において置換又は無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、所望の効果を奏する範囲で、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換又は無置換を明記していない化合物についても同義である。

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、後記置換基群Zをその好ましい範囲とする。また、特定の範囲を有する置換基が記載されているだけの場合（例えば「アルキル基」と記載されているだけの場合）は、下記置換基群Zの対応する基（上記の場合はアルキル基）における好ましい範囲、具体例が適用される。

本明細書において、ある基の炭素数を規定する場合、この炭素数は、基全体の炭素数を意味する。つまり、この基がさらに置換基を有する形態である場合、この置換基を含めた全体の炭素数を意味する。

発明の効果

[0013] 本発明のガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、及びガス分離方法は、高圧条件下においてもガス透過性とガス分離選択性の両立を十分なレベルで実現して高速かつ高選択性のガス分離を可能とする。また、本発明のガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、及びガス分離方法は、ガス分離膜が不純物成分であるトルエン等に曝されてもガス分離性能を良好に維持することができる。また、本発明のポリイミド化合物は、上記ガス分

離膜におけるガス分離層の構成材料として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [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

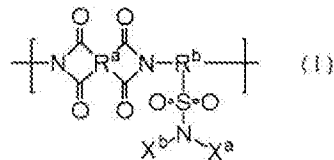
[0015] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のガス分離膜は、その構成材料としてガス分離層に特定構造のポリイミド化合物を含む。

[0016] [ポリイミド化合物]

本発明に用いるポリイミド化合物は、下記式(1)で表される繰り返し単位を少なくとも含む。

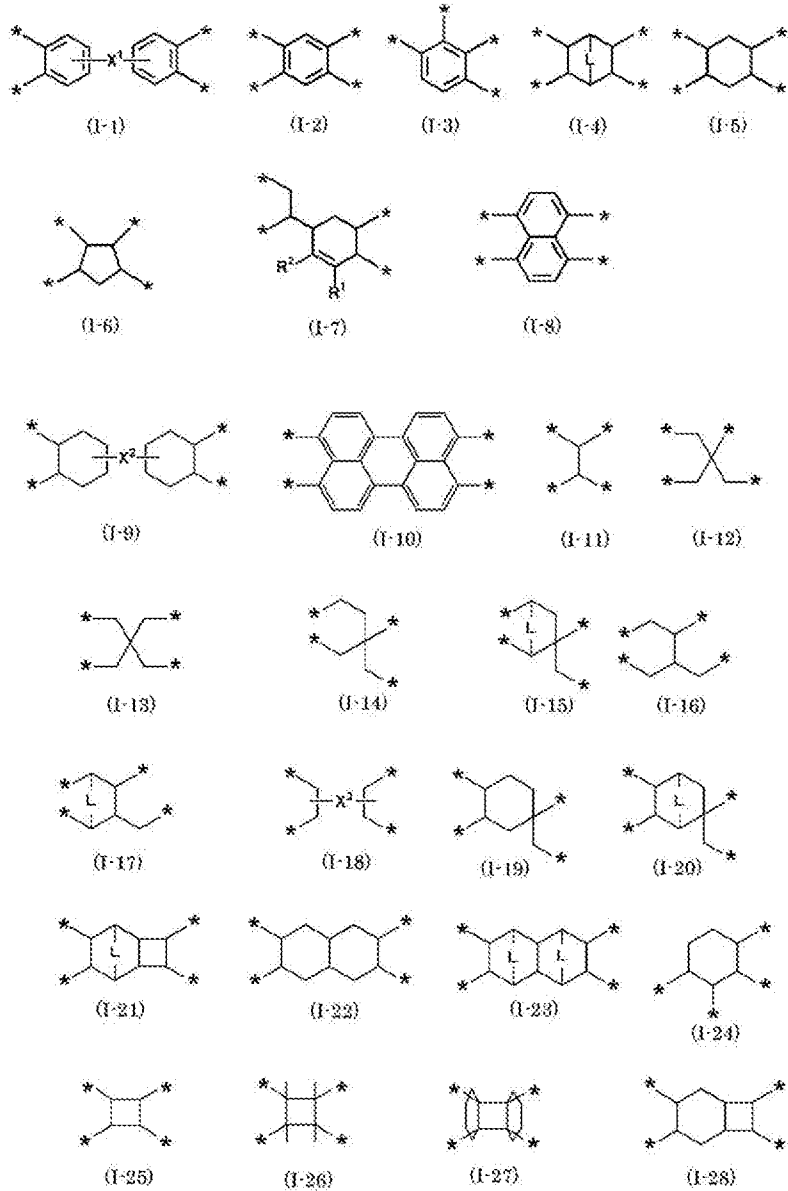
[0017] [化12]



[0018] 式(1)中、R^aは下記式(1-1)～(1-28)のいずれかで表される基を示す。下記式(1-1)～(1-28)において、*は式(1)中のカルボニル基との結合部位を示す。R^aは式(1-1)、(1-2)又は(1-4)で表される基であることが好ましく、(1-1)又は(1-4)で表される基であることがより好ましく、(1-1)で表される基であることが特に好ましい。

[0019]

[化13]



[0020] 上記式 (I-1)、(I-9) 及び (I-18) 中、 $X^1 \sim X^3$ は、単結合又は2価の基を示す。この2価の基としては、 $-C(R^x)_2-$ (R^x は水素原子又は置換基を示す。 R^x が置換基の場合、互いに連結して環を形成してもよい)、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^y-$ 、 $-Si(R^y)_2-$ (R^y は水素原子、アルキル基 (好ましくはメチル又はエチル) 又はアリール基 (好ましくはフェニル基))、 $-C_6H_4-$ (フェニレン)、ヘテロ環基又はこれらの組み合わせが好ましく、単結合又は $-C(R^x)_2-$ がよ

り好ましい。R^xが置換基を示すとき、その具体例としては、後記置換基群Zから選ばれる基が挙げられ、なかでもアルキル基（好ましい範囲は後記置換基群Zに示されたアルキル基と同義である）が好ましく、ハロゲン原子を置換基として有するアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチルが特に好ましい。なお、式（1-18）は、X³が、その左側に記載された2つの炭素原子のいずれか一方、及び、その右側に記載された2つの炭素原子のうちいずれか一方と連結していることを意味する。

X¹~X³は分子量が500以下が好ましく、350以下がより好ましく、10~200がより好ましい。

[0021] 上記式（1-4）、（1-15）、（1-17）、（1-20）、（1-21）及び（1-23）中、Lは、それぞれ独立に、-CH=CH-又は-CH₂-を示す。

[0022] 上記式（1-7）中、R¹及びR²は水素原子又は置換基を示す。この置換基としては、後述する置換基群Zから選ばれる基が挙げられる。R¹及びR²は互いに結合して環を形成していてもよい。

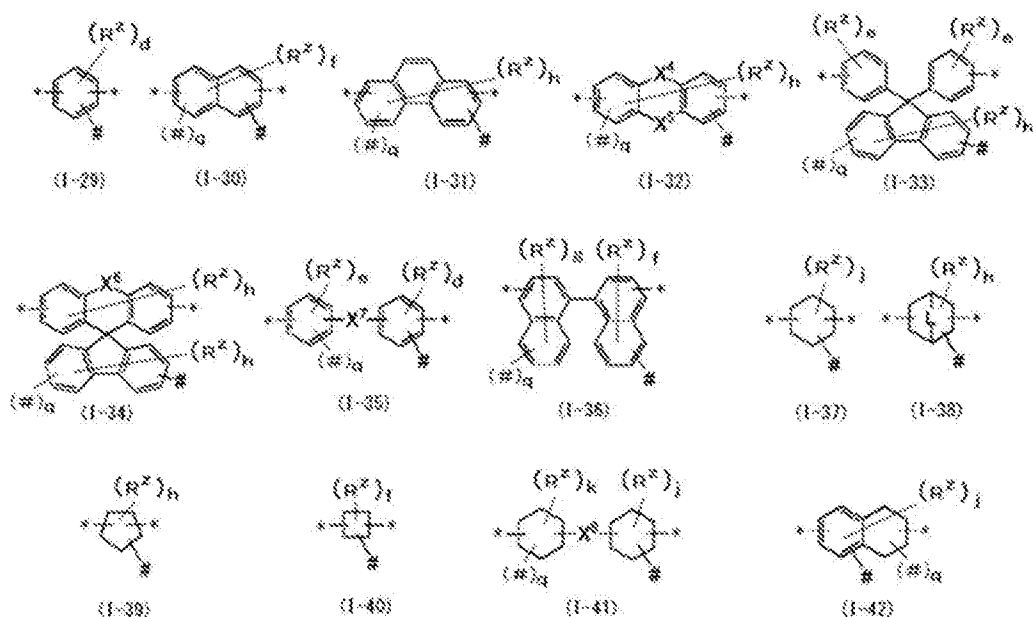
[0023] R¹、R²は水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0024] 式（1-1）~（1-28）中に示された炭素原子はさらに置換基を有していてもよい。つまり、本発明においては、式（1-1）~（1-28）中に示された炭素原子がさらに置換基を有した形態も、式（1）で表される繰り返し単位に含まれる。この置換基の具体例としては、後記置換基群Zから選ばれる基が挙げられ、なかでもアルキル基又はアリール基が好ましい。

[0025] R^bは下記式（1-29）~（1-42）のいずれかで表される基を示す。下記式（1-29）~（1-42）において、*は式（1）中に示されたイミド基との結合部位を示し、#は式（1）中に示されたスルファモイル基（-S(=O)₂N(X^b)X^a）との結合部位を示す。R^bは式（1-29）、（1-33）、（1-34）又は（1-35）で表される基であることが好

ましく、式(1-29)又は(1-34)で表される基がより好ましい。

[0026] [化14]



[0027] $X^4 \sim X^8$ は単結合又は2価の基を示す。 X^4 、 X^5 及び X^6 として採り得る2価の基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^N-$ (R^N は水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。)、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、又は $-C(R^x)_2-$ (R^x は水素原子又は置換基を示す。 R^x が置換基の場合、互いに連結して環を形成してもよい)が好ましく、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、又は $-C(R^x)_2-$ がより好ましい。

X^7 及び X^8 として採り得る2価の基の好ましい形態は、上述した X^1 として採り得る2価の基の好ましい形態と同じである。

[0028] 式(1-38)におけるLは上記式(1-4)におけるLと同義である。

[0029] R^z は、それぞれ独立に、置換基を示す。 R^z は好ましくはアルキル基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6、さらに好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、好ましい具体例としてメチル、エチル及びイソプロピルが挙げられる。このアルキル基はフッ素原子を置換基として有することも好ましい。)、アリール基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~15、さらに好ましくは炭素数6~10のアリール基

であり、好ましい具体例としてフェニル及びナフチルが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6、さらに好ましくは炭素数1~3のアルコキシ基であり、好ましい具体例としてメトキシ及びエトキシが挙げられる。)、ヘテロ環基(環構成ヘテロ原子として好ましくは酸素原子、窒素原子及び/又は硫黄原子を含む。3~8員環が好ましく、5又は6員環がより好ましい。)、ハロゲン原子(具体的にはフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。)、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基から選ばれる基であり、アルキル基、アリール基、及びハロゲン原子から選ばれる基がより好ましい。

[0030] dは0~3の整数であり、0~2の整数が好ましい。eは0~4の整数であり、0~3の整数が好ましく、0~2の整数がより好ましい。fは0~5の整数であり、0~4の整数が好ましく、0~3の整数がより好ましく、0~2の整数がさらに好ましい。gは0~6の整数であり、0~5の整数が好ましく、0~4の整数がより好ましく、0~3の整数がさらに好ましい。hは0~7の整数であり、0~6の整数が好ましく、0~5の整数がさらに好ましく、0~4の整数が特に好ましい。jは0~9の整数であり、0~8の整数が好ましく、0~7の整数がより好ましく、0~6の整数がさらに好ましく、0~4の整数が特に好ましい。kは0~10の整数であり、0~8の整数が好ましく、0~6の整数がより好ましく、0~4の整数がさらに好ましい。qは0又は1を示す。なお、本発明においてqが1の場合とは、式(1)の繰り返し単位において、式(1)中に示されたスルファモイル基が2つ存在することを意味し、本発明においてはかかる形態も、式(1)で表される繰り返し単位に含まれるものとする。

[0031] X^aは酸素原子、窒素原子及び/もしくは硫黄原子を有する基、又は、置換基中にフッ素原子を有するアリール基を示す。ここで、本発明においてX^aとして採り得る「置換基中にフッ素原子を有するアリール基」は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のいずれも有しない。X^bは水素原子又は置換基を示す。但し、式(1)中の-N(X^b)-で表される構造中にOH、NH及びSH

から選ばれる構造部が含まれない場合、 X^a はOH、NH及びSHから選ばれる構造部を少なくとも1つ有する。

式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド化合物をガス分離膜のガス分離層に用いることにより、ガス透過性とガス分離選択性という互いに相反する特性を高いレベルで両立することができ、また可塑性耐性も向上させることが可能となる。その理由は定かではないが、一因として次のことが考えられる。

式(1)で表されるポリイミド化合物は、ジアミン成分中に極性の高い基であるスルファモイル基を有し、さらにこのスルファモイル基はその構造中にOH、NH及びSHから選ばれる構造部を有する。このような構造により、ポリマー鎖間の電子的相互作用、水素結合性相互作用等が複合的に作用してポリマー同士がほどよく緻密化し、適度な自由体積分率を有しながらも、動的分子径の大きな分子についてはその透過性を効果的に抑えることができるものと考えられる。さらに、この緻密化と極性基の存在とが相俟って、不純物成分であるトルエン等との相互作用性が効果的に抑制され、可塑性耐性も向上するものと考えられる。また、 X^a が、置換基中にフッ素原子を有するアリール基である場合には、フッ素原子同士の反発に伴う空隙によりガス透過性が高められる一方で、アリール基の $\pi-\pi$ スタッキング等により高いガス分離選択性も良好に維持できると推定される。

[0032] X^a は分子量が10~400が好ましく、30~250がより好ましい。

X^a として採り得る、酸素原子、窒素原子及び／もしくは硫黄原子を有する基は、酸素原子、窒素原子及び／もしくは硫黄原子を有していれば特に制限はない。酸素原子、窒素原子及び／もしくは硫黄原子は水素結合性相互作用において、水素原子のアクセプターとして機能する。 X^a として採り得る、酸素原子、窒素原子及び／もしくは硫黄原子を有する基は、好ましくは、アシル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基($-P(=O)(OH)_2$)、ホウ酸基($-B(OH)_2$)及びヒドロキシ基から選ばれる基を有する形態である。

[0033] X^a として採り得る、酸素原子、窒素原子及び／もしくは硫黄原子を有する基は、アルキル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、さらに好ましくは炭素数1～4のアルキル基）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10、より好ましくは炭素数3～8のシクロアルキル基）、アリール基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～15、さらに好ましくは炭素数6～12のアリール基）、アシル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～15、さらに好ましくは炭素数2～10のアシル基）、アリールアミノカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、さらに好ましくは炭素数7～13のアリールアミノカルボニル基）又はアリールアミノチオカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～15、さらに好ましくは炭素数7～12のアリールアミノチオカルボニル基）の形態が好ましく、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基がより好ましく、アルキル基、アリール基又はアシル基であることが特に好ましい。

これらの基は、フッ素原子、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、ホウ酸基及びスルファモイル基から選ばれる基を置換基として有する形態が好ましく、フッ素原子、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、ホウ酸基及びスルファモイル基から選ばれる基を置換基として有する形態がより好ましく、フッ素原子、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基及びスルファモイル基から選ばれる基を置換基として有する形態が特に好ましい。上記アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基及びスルファモイル基の好ましい形態は、後述する置換基群Zの対応する基における好ましい形態と同じである。

[0034] X^a として採り得る、置換基中にフッ素原子を有するアリール基は、その炭素数が6～18が好ましく、6～14がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

X^a として採り得る、置換基中にフッ素原子を有するアリール基は、フッ素

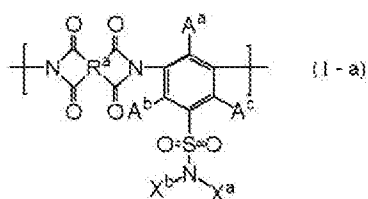
原子を置換基として有するアリール基であるか、又はフッ化アルキル基を置換基として有するアリール基が好ましく、パーフルオロアリール基であるか、又はパーフルオロアルキル基を置換基として有するアリール基がより好ましく、パーフルオロアルキル基を置換基として有するアリール基が特に好ましい。

[0035] X^b が置換基の場合、この置換基の分子量は10～400が好ましく、30～250がより好ましい。 X^b として採り得る置換基に特に制限はなく、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、シクロアルキル基及びアリール基を挙げることができる。また X^b が置換基の場合、この置換基中には、フッ素原子、アミノ基（好ましくはモノアルキルアミノ基）、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、メルカプト基、ホウ酸基、リン酸基、スルホ基、スルフィノ基、スルファモイル基、ウレイド基、ヒドロキサム酸基及びヒドラジノ基から選ばれる基が含まれることも好ましい。上記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びウレイド基の好ましい形態は、後述する置換基群Zの対応する基における好ましい形態と同じである。

X^b は水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基がより好ましく、水素原子、アルキル基又はアリール基であることがさらに好ましく、特に好ましくは水素原子である。

[0036] 上記式(1)で表される繰り返し単位は下記式(1-a)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0037] [化15]



[0038] 式(1-a)中、 R^a 、 X^a 及び X^b は、それぞれ上記式(1)中の R^a 、 X^a

及びX^bと同義であり、好ましい形態も同じである。

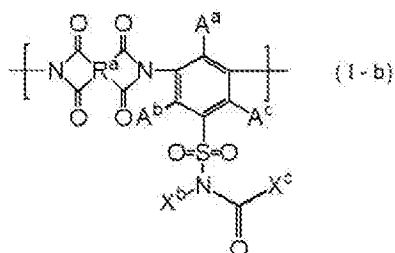
A^a、A^b及びA^cは水素原子又は置換基を示す。A^a、A^b及びA^cとして採り得る置換基に特に制限はなく、例えば、後述する置換基群Zから選ばれる基が挙げられる。なかでもアルキル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは炭素数1～3のアルキル基、このアルキル基は無置換の形態が好ましい。好ましい具体例として、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチルが挙げられる）、アリール基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～15、さらに好ましくは炭素数6～10のアリール基であり、好ましい具体例としてフェニル及びナフチルが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは炭素数1～3のアルコキシ基）、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、及びアシルアミノ基（好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～6、さらに好ましくは炭素数2又は3のアシルアミノ基）から選ばれる基が好ましく、アルキル基又はハロゲン原子がより好ましい。

A^a、A^b及びA^cのうち少なくとも1つが置換基であることが好ましく、A^a、A^b及びA^cのうち少なくとも1つがアルキル基であることがより好ましい。この場合、A^a、A^b及びA^cのうちアルキル基以外のものは水素原子が好ましい。

[0039] 式(1-a)で表される繰り返し単位は、ジアミン成分がポリイミド化合物主鎖中に組み込まれるための2つの連結部位が互いにメタ位の関係にある。それ故、スルファモイル基がポリイミド主鎖から張り出した構造となり、スルファモイル基の上述した作用をより効果的に引き出すことができるものと推定される。また、A^a、A^b及びA^cの少なくとも1つが置換基を有する形態である場合には、ポリイミド化合物の緻密なパッキング状態を保ちながらもほどよい空孔を生じ、ガス透過性をより高めることができると考えられる。

[0040] 上記式 (1-a) で表される繰り返し単位は、下記式 (1-b) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0041] [化16]



[0042] 式 (1-b) 中、 R^a 、 X^b 、 A^a 、 A^b 及び A^c は、それぞれ上記式 (1-a) 中の R^a 、 X^b 、 A^a 、 A^b 及び A^c と同義であり、好ましい形態も同じである。

X^c は置換基を示す。但し、式 (1-b) 中の $-N(X^b)-$ で表される構造中に OH 、 NH 及び SH から選ばれる構造部が含まれない場合、 X^c は OH 、 NH 及び SH から選ばれる構造部を少なくとも 1 つ有する。

X^c として採り得る置換基に特に制限はなく、例えば後述する置換基群 Z から選ばれる基が挙げられる。なかでも、 X^c はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアミノ基が好ましい。

X^c として採り得るアルキル基は、好ましくは炭素数 1~10、より好ましくは炭素数 1~6、さらに好ましくは炭素数 1~3 のアルキル基であり、好ましい具体例として、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチルが挙げられる。

X^c として採り得るアルケニル基は、好ましくは炭素数 2~10、より好ましくは炭素数 2~6、さらに好ましくは炭素数 2 又は 3 のアルケニル基である。

X^c として採り得るアルキニル基は、好ましくは炭素数 2~10、より好ましくは炭素数 2~6、さらに好ましくは炭素数 2 又は 3 のアルキニル基である。

X^c として採り得るシクロアルキル基は、好ましくは炭素数 3~10、より

好ましくは炭素数3～8のシクロアルキル基であり、好ましい具体例としてはシクロペンチル及びシクロヘキシルが挙げられる。

X^oとして採り得るアリアル基は、好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～15、さらに好ましくは炭素数6～10のアリアル基であり、好ましい具体例としてフェニル及びナフチルが挙げられる。

X^oとして採り得るアミノ基は、好ましくはアルキルアミノ基（好ましくは炭素数1～10、より好ましく炭素数1～6、さらに好ましくは炭素数1～3のアルキルアミノ基）、アルケニルアミノ基（好ましくは炭素数2～10、より好ましく炭素数2～6、さらに好ましくは炭素数2～3のアルケニルアミノ基）、アルキニルアミノ基（好ましくは炭素数2～10、より好ましく炭素数2～6、さらに好ましくは炭素数2又は3のアルキニルアミノ基）、シクロアルキルアミノ基（好ましくは炭素数3～10、より好ましくは炭素数4～8のシクロアルキルアミノ基）、又はアリアルアミノ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～15、さらに好ましくは炭素数6～10のアリアルアミノ基）である。

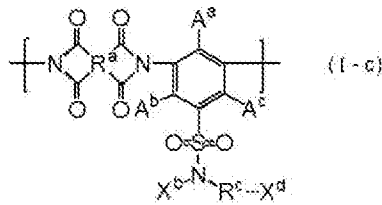
X^oはアルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基がより好ましい。また、X^oはフッ素原子を置換基として少なくとも1つ有する形態であることも好ましい。また、X^oはカルボキシ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基及びスルファモイル基から選ばれる基を置換基として有する形態であることも好ましい。

[0043] なお、式(1-b)においてはX^bが水素原子であることが特に好ましい。この場合、式(1-b)で表される繰り返し単位中のアシル基(-C(=O)X^o)が水素結合のアクセプター（水素原子と相互作用する部位）となり、また、アシル基の電子求引性により-N(X^b)-における水素(X^b)のドナー性をより高めることもでき、ポリイミド化合物の緻密性がより高まりガス分離選択性と耐可塑性の向上に繋がると考えられる。さらに、X^oがフッ素原子を有すると、フッ素原子の電子求引性により-N(X^b)-の水素のドナー性がさらに高められ、同時にフッ素原子同士の反発力により適度な空孔が

生じ、ガス分離選択性、ガス透過性、耐可塑性をより高度なレベルで両立することが可能になると推定される。また、フッ素原子はその撥水性により、ポリイミド化合物の加水分解抑制にも寄与すると考えられる。

[0044] 上記式 (1-a) で表される繰り返し単位は下記式 (1-c) で表される繰り返し単位であることも好ましい。

[0045] [化17]



[0046] 式 (1-c) 中、 R^a 、 X^b 、 A^a 、 A^b 及び A^c は、それぞれ上記式 (1-a) 中の R^a 、 X^b 、 A^a 、 A^b 及び A^c と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0047] R^c はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。 R^c として採り得るアルキレン基は、直鎖でも分岐を有してもよい。このアルキレン基の炭素数は 1~12 が好ましく、1~8 がより好ましく、1~4 がさらに好ましい。 R^c として採り得るシクロアルキレン基は、その炭素数が 3~12 が好ましく、3~9 がより好ましく、3~6 が特に好ましい。 R^c として採り得るアリーレン基は、その炭素数が 6~18 が好ましく、6~14 がより好ましく、6~10 がさらに好ましく、さらに好ましくはフェニレンである。

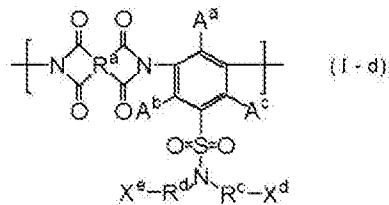
[0048] X^d は OH、NH 及び SH から選ばれる構造部を有する基であり、 X^d の炭素数は 0~2 である。 X^d の好ましい例として、アミノ基、モノアルキルアミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、メルカプト基、ホウ酸基、リン酸基、スルホ基、スルフィノ基、スルファモイル基、ウレイド基、ヒドロキサム酸基、及びヒドラジノ基が挙げられ、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、ホウ酸基又はスルファモイル基がより好ましく、アシルアミノ基、ヒドロキシ

基、カルボキシ基、カルバモイル基、又はスルファモイル基が特に好ましい。

[0049] 式(1-c)で表される繰り返し単位は、リンカー部位であるR^oの作用により運動性を高めることができ、十分なガス透過性をより確実に実現することが可能になると推定される。他方、X^dがOH、NH及びSHから選ばれる構造部を有することにより、ポリイミド鎖間の水素結合性相互作用等も高めることができると推定される、結果、ポリイミド鎖に緻密性を付与して良好なガス分離選択性と耐可塑性も実現できるものと考えられる。

[0050] 上記式(1-c)で表される繰り返し単位は下記式(1-d)で表される繰り返し単位であることも好ましい。

[0051] [化18]



[0052] 式(1-d)中、R^a、R^c、X^d、A^a、A^b及びA^cは、それぞれ上記式(1-c)中のR^a、R^c、X^d、A^a、A^b及びA^cと同義であり、好ましい形態も同じである。

R^dはアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。R^dとして採り得るアルキレン基、シクロアルキレン基及びアリーレン基の好ましい形態は、それぞれ、上記R^oとして採り得るアルキレン基、シクロアルキレン基及びアリーレン基の好ましい形態と同じである。

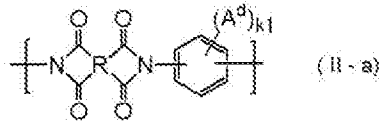
[0053] X^eはOH、NH及びSHから選ばれる構造部を有する基であり、X^eの炭素数は0~2である。X^eの好ましい形態は、上記X^dの好ましい形態と同じである。

[0054] 上記式(1-d)で表される繰り返し単位を有するポリイミド化合物をガス分離層に用いることにより、ガス分離層を構成するポリイミド化合物を緻密なパッキング状態としながらも適度な空孔も生じさせることができガス分

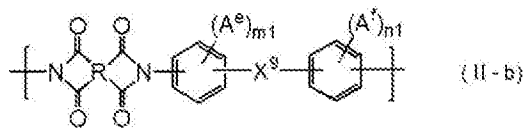
離選択性とガス透過性を高いレベルで両立することが可能になると推定される。

[0055] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上記式 (I) で表される繰り返し単位に加えて、下記式 (II-a) 及び/又は (II-b) で表される繰り返し単位を有してもよい。

[0056] [化19]



[0057] [化20]



[0058] 上記式 (II-a) 及び (II-b) 中、Rは式 (I) 中のR^aと同義であり、好ましい範囲も同じである。A^d、A^e及びA^fは、それぞれ独立に、置換基を示す。置換基としては、後述する置換基群Zから選ばれる基が挙げられる。

A^dはアルキル基、カルボキシ基、又はハロゲン原子であることが好ましい。A^dの数を示すk₁は0~4の整数であり、A^dがアルキル基の場合、k₁は1~4であることが好ましく、2~4であることがより好ましく、より好ましくは3又は4である。A^dがカルボキシ基の場合、k₁は1~2であることが好ましく、より好ましくは1である。A^dがアルキルである場合、このアルキル基の炭素数は1~10であることが好ましく、1~5であることがより好ましく、1~3であることがさらに好ましく、さらに好ましくはメチル、エチル又はトリフルオロメチルである。

式 (II-a) において、ジアミン成分（すなわちR^aを有しうるフェニレン基）のポリイミド化合物に組み込まれるための2つの連結部位は、互いにメタ位又はパラ位に位置することが好ましく、互いにパラ位に位置することがより好ましい。

本発明において、上記式 (II-a) で表される構造には、上記式 (I) で表される構造は含まれないものとする。

[0059] A^e及びA^fはアルキル基もしくはハロゲン原子を示すか、又は互いに連結してX^gと共に環を形成する基を示すことが好ましい。また、2つのA^eが連結して環を形成している形態や、2つのA^fが連結して環を形成している形態も好ましい。A^e及びA^fが連結した構造に特に制限はないが、単結合、-O-又は-S-が好ましい。A^e及びA^fの数を示すm₁及びn₁は0~4の整数であるが、1~4であることが好ましく、2~4であることがより好ましく、より好ましくは3又は4である。A^e及びA^fがアルキル基である場合、このアルキル基の炭素数は1~10であることが好ましく、1~5であることがより好ましく、1~3であることがさらに好ましく、さらに好ましくはメチル、エチル又はトリフルオロメチルである。

[0060] X^gは上記式 (I-1) におけるX¹と同義であり、好ましい範囲も同一である。

[0061] 本発明に用いるポリイミド化合物は、その構造中、上記式 (I) で表される繰り返し単位の含有量が30~100モル%であることが好ましく、50~100モル%であることがより好ましく、70~100モル%であることがさらに好ましく、80~100モル%であることが特に好ましい。

本発明に用いるポリイミド化合物は、その構造中、上記式 (I) で表される繰り返し単位と、上記式 (II-a) で表される繰り返し単位と、上記式 (II-b) で表される繰り返し単位の総モル量中に占める、式 (I) で表される繰り返し単位のモル量の割合が30~100モル%であることが好ましく、50~100モル%がより好ましく、70~100モル%がさらに好ましく、80~100モル%がさらに好ましい。なお、上記式 (I) で表される繰り返し単位と、上記式 (II-a) で表される繰り返し単位と、上記式 (II-b) で表される繰り返し単位の総モル量中に占める、式 (I) で表される繰り返し単位のモル量の割合が100モル%であるとは、ポリイミド化合物が、上記式 (II-a) で表される繰り返し単位と、上記式 (II-b) で表され

る繰り返し単位のいずれも有しないことを意味する。

[0062] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上記式(1)で表される繰り返し単位からなるか、又は、上記式(1)で表される繰り返し単位と、上記式(II-a)及び／又は上記式(II-b)で表される繰り返し単位とからなることが好ましい。ここで、「上記式(II-a)及び／又は上記式(II-b)で表される繰り返し単位からなる」とは、上記式(II-a)で表される繰り返し単位からなる態様、上記式(II-b)で表される繰り返し単位からなる態様、又は、上記式(II-a)で表される繰り返し単位と上記式(II-b)で表される繰り返し単位とからなる態様の3つの態様を含む意味である。

[0063] 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、i s o -プロピル、t e r t -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3～20、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（アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、さらに好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6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-エチルヘキシルオ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、ピラジロキシ、ピリミジロキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。)、

[0064] 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、さらに好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数2~8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、さらに好ましくは炭素数2~10、特に好ましくは炭素数2~5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。)、

[0065] 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。) 、アリア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のアリア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、さらに好ましくは炭素数0~12、特に好ましくは炭素数0~6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。) 、カルバモイル基 (好ましくは炭素原子数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12、特に好ましくは炭素数1~7のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。)

[0066] 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。) 、アリアルチオ基 (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のアリアルチオ基であり、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。) 、

[0067] 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)、

[0068] シアノ基、カルボキシ基、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3~7員環のヘテロ環基で、芳香族ヘテロ環でも芳香族でないヘテロ環であってもよく、ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。炭素数は0~30が好ましく、より好ましくは炭素数1~12のヘテロ環基であり、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、アゼピニルなどが挙げられる。)、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。

[0069] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

[0070] 本発明に用いるポリイミド化合物の分子量は、重量平均分子量として10,000~1000,000であることが好ましく、より好ましくは15,000~500,000であり、さらに好ましくは20,000~200,000である。

[0071] 本明細書において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、例えばスチレンー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0.1~2 mL/minの範囲で行うことが好ましく、0.5~1.5 mL/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依りて適宜選定することができる。

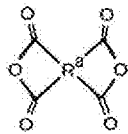
[0072] （ポリイミド化合物の合成）

本発明に用いるポリイミド化合物は、特定の2官能酸無水物（テトラカルボン酸二無水物）と特定のジアミンとを縮合重合させることで合成することができる。その方法としては一般的な成書（例えば、今井淑夫、横田力男編著、「最新ポリイミド~基礎と応用~」、株式会社エヌ・ティー・エス、2010年8月25日、p. 3~49、など）に記載の手法を適宜参照して実

施することができる。

[0073] 本発明に用いるポリイミド化合物の合成において、一方の原料であるテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1種は、下記式(IV)で表される。原料とするテトラカルボン酸二無水物のすべてが下記式(IV)で表されることが好ましい。

[0074] [化21]



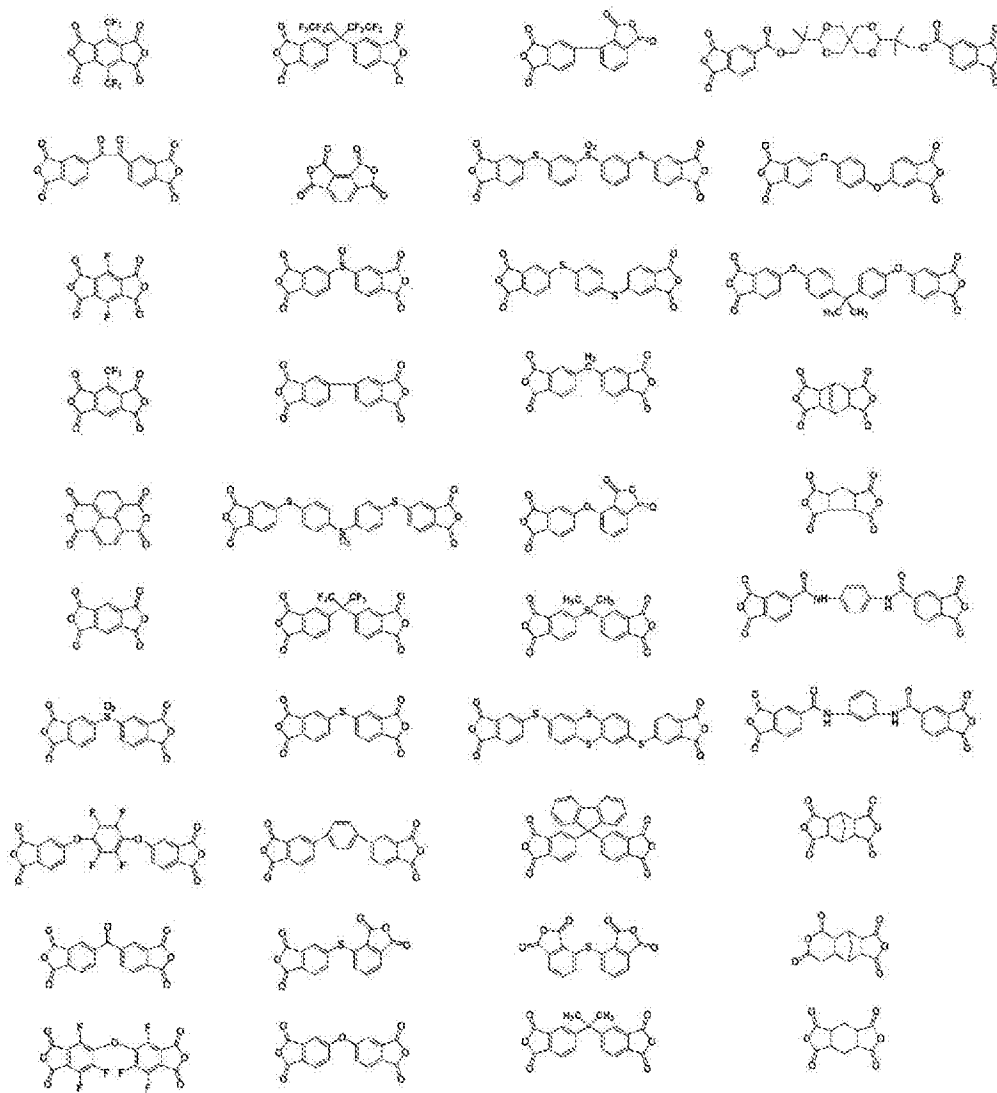
式(IV)

[0075] 式(IV)中、R^aは上記式(I)におけるR^aと同義である。

[0076] 本発明に用いるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

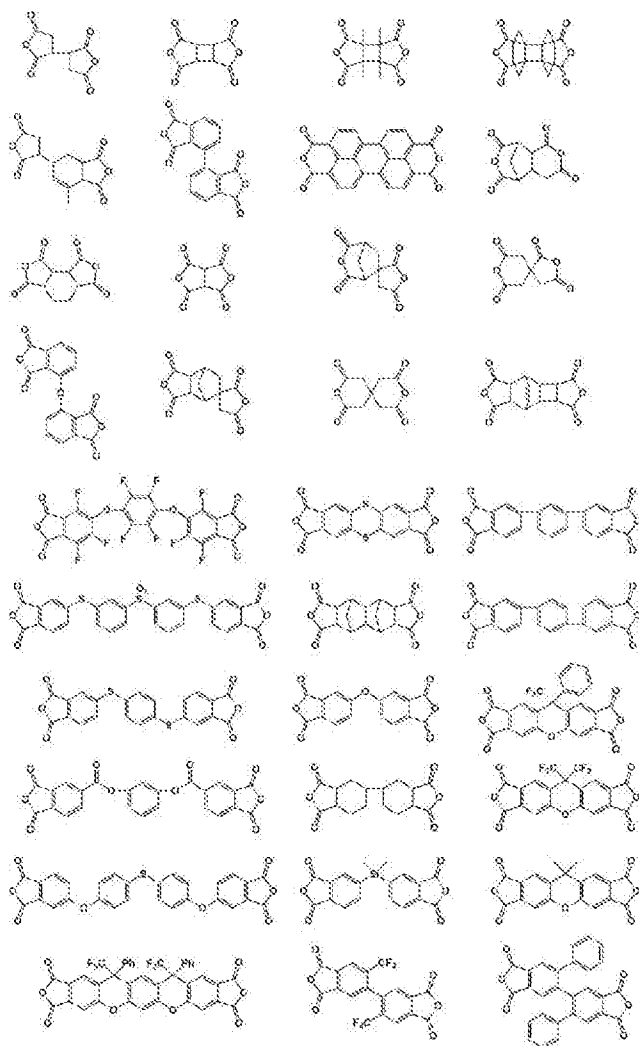
[0077]

[化22]



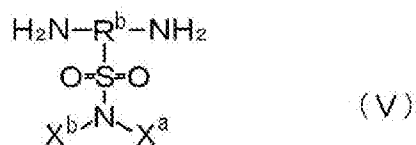
[0078]

[化23]



[0079] 本発明に用いるポリイミド化合物の合成において、他方の原料であるジアミン化合物の少なくとも1種は、下記式(V)で表される。

[0080] [化24]

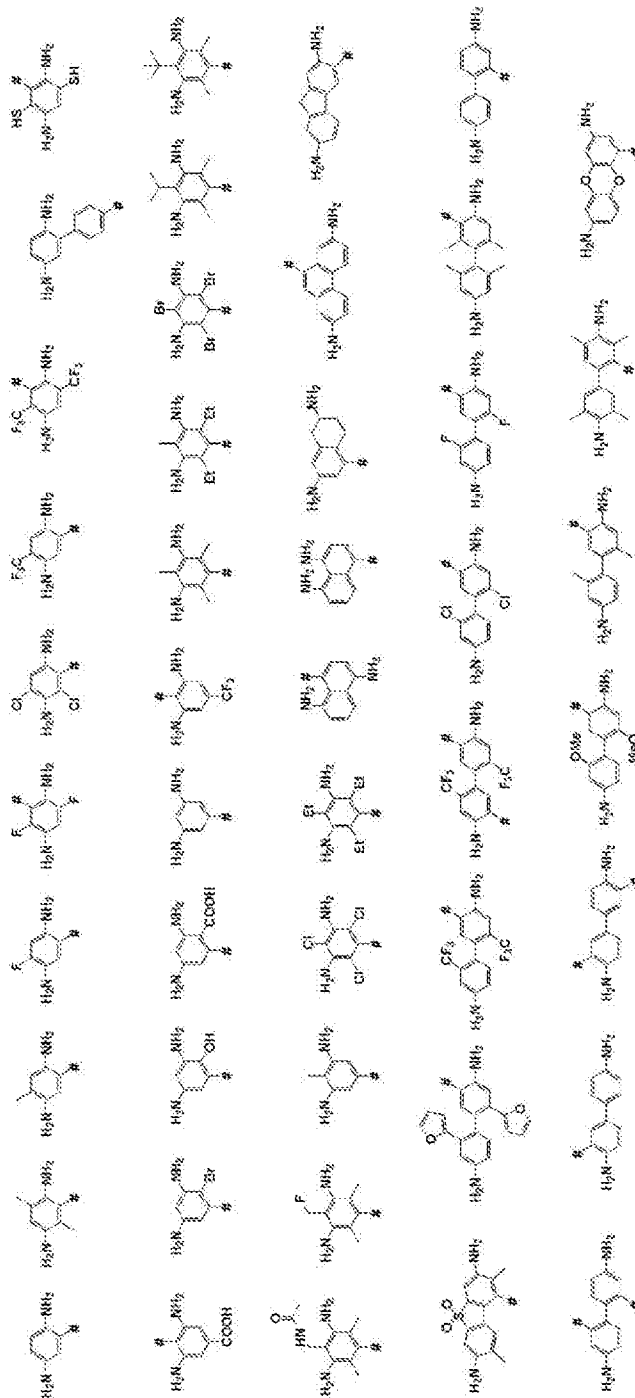


[0081] 式(V)中、R^b、X^a及びX^bは、それぞれ上記式(1)におけるR^b、X^a及びX^bと同義である。

[0082] 式(V)で表されるジアミン化合物の具体例としては、例えば、下記に示すものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

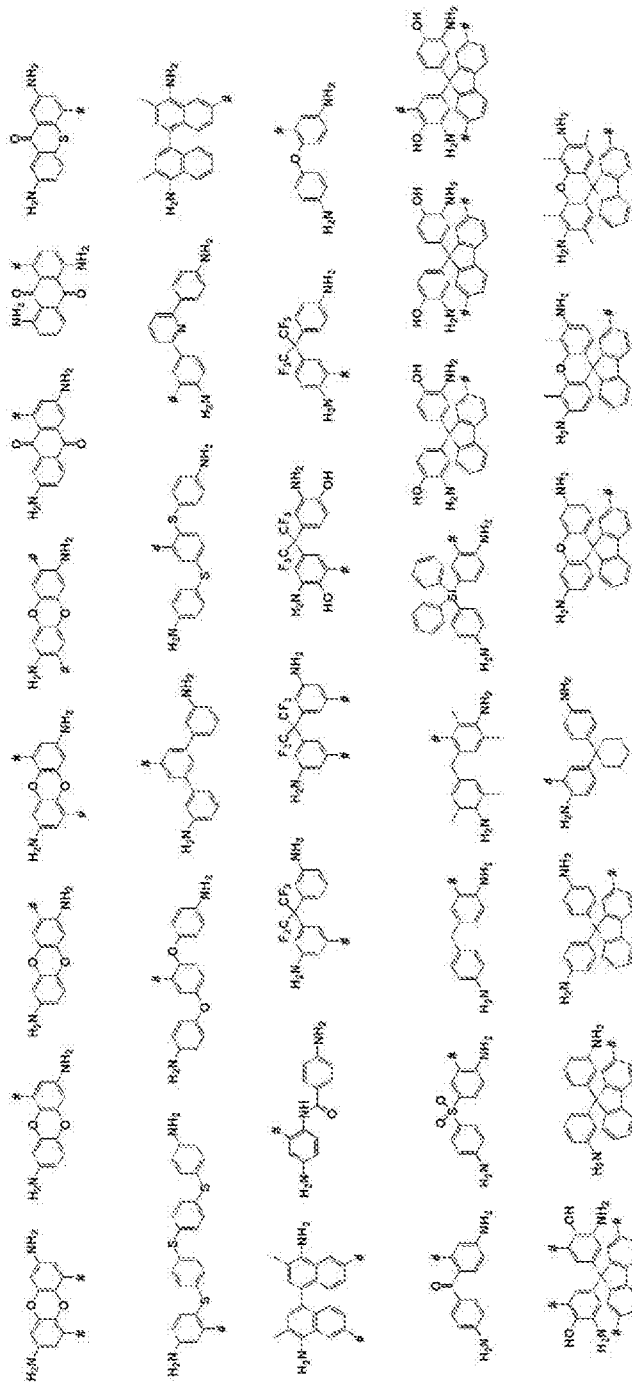
。

[0083] [化25]



[0084]

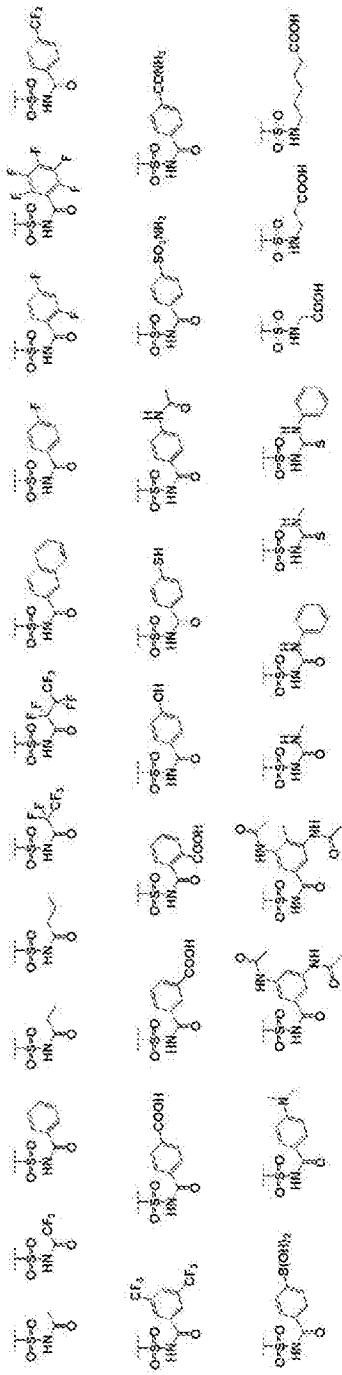
[化26]



[0085] 上記各構造式において、#は式(V)中の-S(=O)₂N(X^b)X^aとの連結部位を示す。この-S(=O)₂N(X^b)X^aの具体例を以下に示す。

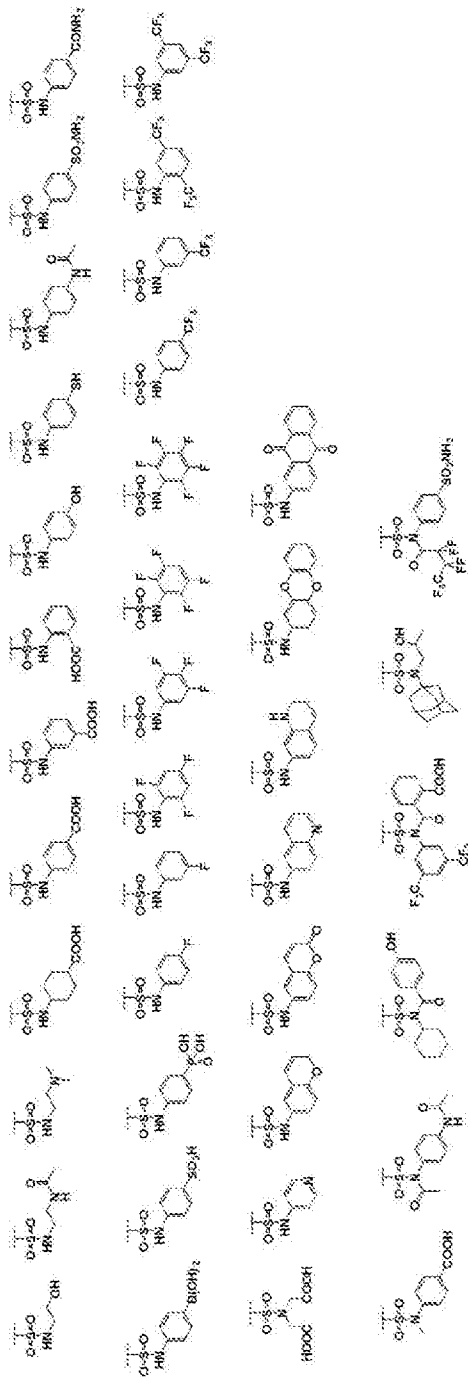
[0086]

[化27]



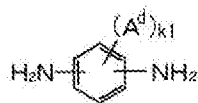
[0087]

[化28]

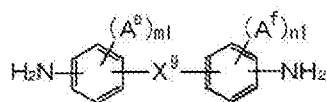


[0088] また、本発明に用いるポリイミド化合物の合成において、原料とするジアミン化合物として、上記式（V）で表されるジアミン化合物に加えて、下記式（VI-a）又は下記式（VI-b）で表されるジアミン化合物を用いてもよい。

[0089] [化29]



(VI-a)



(VI-b)

[0090] 式 (VI-a) 中、 A^d 及び k_1 は、それぞれ上記式 (II-a) における A^d 及び k_1 と同義である。式 (VI-a) で表されるジアミン化合物には、式 (V) で表されるジアミン化合物は含まれない。

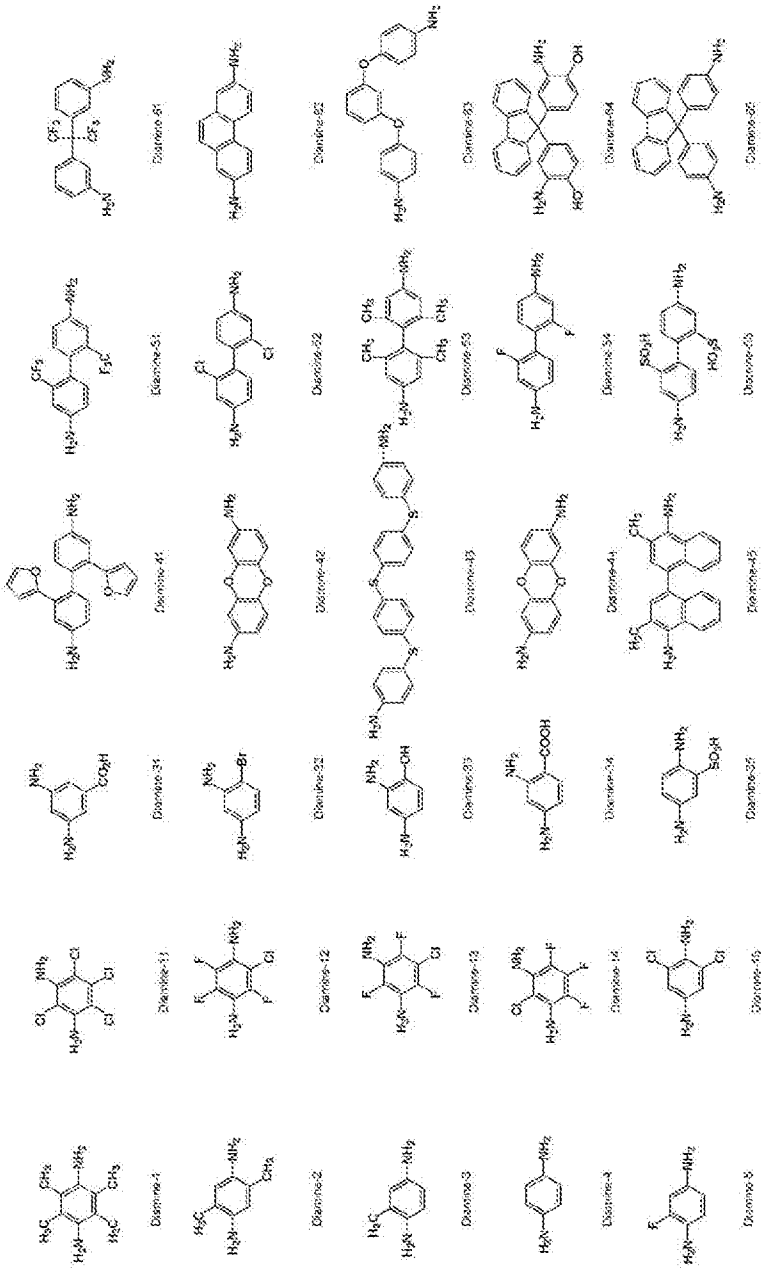
式 (VI-b) 中、 A^e 、 A^f 、 X^g 、 m_1 及び n_1 は、それぞれ上記式 (II-b) における A^e 、 A^f 、 X^g 、 m_1 及び n_1 と同義である。式 (VI-b) で表されるジアミン化合物には、式 (V) で表されるジアミン化合物は含まれない。

[0091] 式 (VI-a) 又は (VI-b) で表されるジアミンとして、例えば下記に示すものを用いることができる。

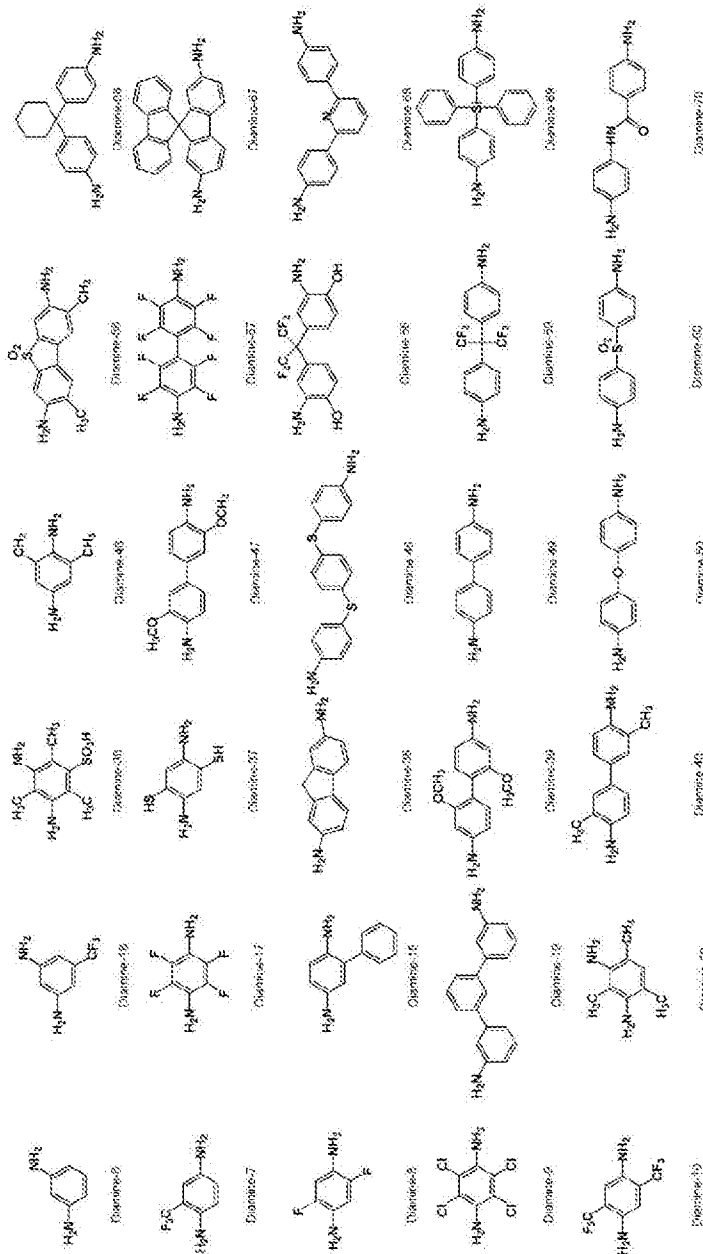
[0092]

[化30]

[0093]



[化31]



[0094] 上記式 (IV) で表されるモノマーと、上記式 (V)、(VI-a) 又は (VI-b) で表されるモノマーは、予めオリゴマー又はプレポリマーとして用いてもよい。本発明に用いるポリアミド化合物は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。

[0095] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上記各原料を溶媒中に混合して、上記のように通常の方法で縮合重合させて得ることができる。

上記溶媒としては、特に限定されるものではないが、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、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メチルエーテル、ジブチルブチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、ジメチルアセトアミド等のアミド系有機溶剤、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系有機溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は反応基質であるテトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物、反応中間体であるポリアミック酸、さらに最終生成物であるポリイミド化合物を溶解させることを可能とする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）、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（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）、アミド系（好ましくはN-メチルピロリドン）、含硫黄系（ジメチルスルホキシド、スルホラン）が好ましい。また、これらは、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0096] 重合反応温度に特に制限はなくポリイミド化合物の合成において通常採用されうる温度を採用することができる。具体的には-40~60℃であることが好ましく、より好ましくは-30~50℃である。

[0097] 上記の重合反応により生成したポリアミック酸を分子内で脱水閉環反応させることによりイミド化することで、ポリイミド化合物が得られる。脱水閉環させる方法としては、一般的な成書（例えば、今井淑夫、横田力男編著、「最新ポリイミド～基礎と応用～」、株式会社エヌ・ティー・エス、2010年8月25日、p. 3~49、など）に記載の方法を参考とすることができる。

きる。例えば、120℃～200℃に加熱して、副生する水を系外に除去しながら反応させる熱イミド化法や、ピリジンやトリエチルアミン、DBUのような塩基性触媒共存下で、無水酢酸やジシクロヘキシルカルボジイミド、亜リン酸トリフェニルのような脱水縮合剤を用いるいわゆる化学イミド化等の手法が好適に用いられる。

[0098] 本発明において、ポリイミド化合物の重合反応液中のテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の総濃度は特に限定されるものではないが、5～70質量%が好ましく、より好ましくは5～50質量%が好ましく、さらに好ましくは5～30質量%である。

[0099] [ガス分離膜]

(ガス分離複合膜)

本発明のガス分離膜の好ましい態様であるガス分離複合膜は、ガス透過性の支持層上に、特定のポリイミド化合物を構成材料として含むガス分離層が設けられる。この複合膜は、多孔質の支持体の少なくとも表面に、上記ポリイミド化合物を含有する塗布液（ドープ）を塗布して、上記ガス分離層を設けることが好ましい。なお、本明細書において「塗布」とは、塗布液に浸漬する態様を含む。

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を模式的に示す縦断面図である。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、支持層に不織布層3を含み、ガス分離複合膜20は、ガス分離層1と、多孔質層2と、不織布層3とが、この順に設けられる。

図1及び2は、二酸化炭素とメタンとの混合ガスから二酸化炭素を選択的に透過させることにより、透過ガスを二酸化炭素リッチにした態様を示す。

[0100] 本明細書において「支持層上」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。また、上下の表現については、特に断らない限り、ガス分離膜の、分離対象となるガスが供給される側を「上」とし、分

離されたガスが排出される側を「下」とする。

[0101] 本発明のガス分離複合膜は、多孔質性の支持体（支持層）の表面ないし内面にガス分離層を形成ないしは配置するようにしてもよく、少なくとも多孔質性の支持体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た複合膜とすることができる。ガス分離層の膜厚は、ガス透過性の観点から、機械的強度及びガス分離選択性を所望のレベルに維持できる範囲で可能な限り薄膜とすることが好ましい。

[0102] 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、 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0103] 支持層は、機械的強度及び気体透過性が所望のレベルにあるものであれば、特に限定されるものではなく、有機素材又は無機素材のいずれを用いてもよい。この支持層は好ましくは有機高分子の多孔質層であり、その厚さは $1 \sim 3000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ がより好ましく、さらに好ましくは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ である。この多孔質層の細孔構造は、通常平均細孔直径が好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。空孔率は好ましくは $20 \sim 90\%$ であり、より好ましくは $30 \sim 80\%$ である。

ここで、支持層が「ガス透過性」であるとは、支持層（支持層のみからなる膜）に対して、 40°C の温度下、ガス供給側の全圧力を 4 MPa にして二酸化炭素を供給した際に、二酸化炭素の透過速度が $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (10 GPU) 以上であることを意味する。さらに、支持層のガス透過性は、 40°C の温度下、ガス供給側の全圧力を 4 MPa にして二酸化炭素を供給した際に、二酸化炭素透過速度が $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (30 GPU) 以上であることが好ましく、 100 GPU 以上であることがより好ましく、 200 GPU 以上であることがさらに好ましい。上記多孔質層の素材としては、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。上記多孔質層の形状としては、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もできる。

[0104] 本発明のガス分離複合膜においては、ガス分離層を形成する支持層の下部に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好ましい。このような支持体としては、織布、不織布、ネット等が挙げられるが、製膜性及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と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する目的で、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。

[0105] <ガス分離複合膜の製造方法>

本発明のガス分離複合膜の製造方法は、好ましくは、上記ポリイミド化合物を含有する塗布液を多孔質支持体上に塗布してガス分離層を形成することを含む製造方法が好ましい。塗布液中のポリイミド化合物の含有量は特に限定されないが、0.1～30質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましい。ポリイミド化合物の含有量をこの範囲とすることで、多孔質支持体上にガス分離層を形成した際に、塗布液が下層へと浸透することを抑制できるので、形成するガス分離層に欠陥が生じにくくなる。また、多孔質支持体上にガス分離層を形成した際に、塗布液が孔内に高濃度に充填されることを抑制できるので、優れた透過性を有するガス分離複合膜が得られる。本発明のガス分離膜は、ガス分離層の形成に用いるポリイ

ミド化合物の分子量、構造、組成さらには溶液粘度を目的に応じて調整し、製造することができる。

[0106] 塗布液の媒体とする有機溶剤としては、特に限定されるものではなく、*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*-ブタノール等のアルコール系有機溶剤、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、エステル系有機溶剤（好ましくは酢酸ブチル）、アルコール系有機溶剤（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）、エーテル系有機溶剤（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）であり、さらに好ましくは脂肪族ケトン、アルコール系有機溶剤、エーテル系有機溶剤である。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。

[0107] <支持層とガス分離層の間の他の層>

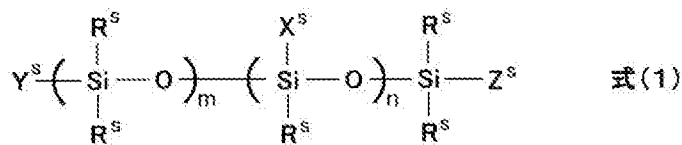
本発明のガス分離複合膜において、支持層とガス分離層との間には他の層が存在していてもよい。他の層の好ましい例として、シロキサン化合物層が挙げられる。シロキサン化合物層を設けることで、支持体最表面の凹凸を平滑化することができ、分離層の薄層化が容易になる。シロキサン化合物層を形成するシロキサン化合物としては、主鎖がポリシロキサンからなるものと、主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造とを有する化合物とが挙げられる。

本明細書において「シロキサン化合物」という場合、特に断りのない限り、オルガノポリシロキサン化合物を意味する。

[0108] -主鎖がポリシロキサンからなるシロキサン化合物-

シロキサン化合物層に用いる、主鎖がポリシロキサンからなるシロキサン化合物としては、下記式(1)又は(2)で表されるポリオルガノシロキサンの1種又は2種以上が挙げられる。また、これらのポリオルガノシロキサンは架橋反応物を形成していてもよい。この架橋反応物としては、例えば、下記式(1)で表される化合物が、下記式(1)の反応性基 X^S と反応して連結する基を両末端に有するポリシロキサン化合物により架橋された形態の化合物が挙げられる。

[0109] [化32]



[0110] 式(1)中、 R^S は非反応性基であって、アルキル基(好ましくは炭素数1~18、より好ましくは炭素数1~12のアルキル基)又はアリアル基(好ましくは炭素数6~15、より好ましくは炭素数6~12のアリアル基、さらに好ましくはフェニル)であることが好ましい。

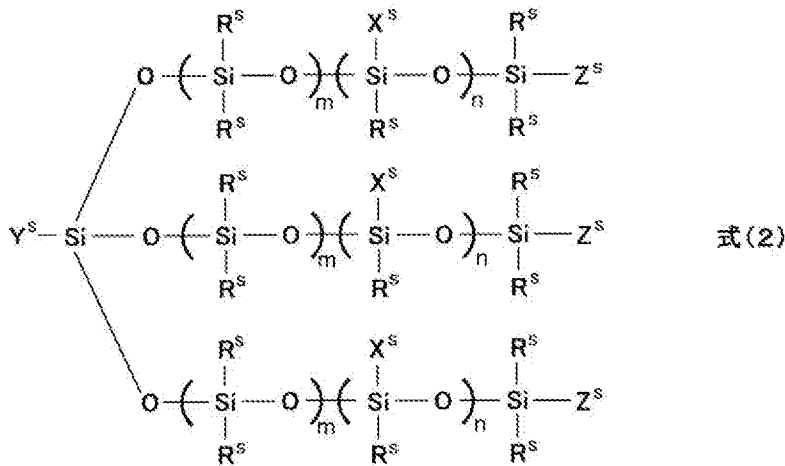
X^sは反応性基であって、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、ヒドロキシル基、及び置換アルキル基（好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～12のアルキル基）から選ばれる基であることが好ましい。

Y^s及びZ^sは上記R^s又はX^sである。

mは1以上の数であり、好ましくは1～100,000である。

nは0以上の数であり、好ましくは0～100,000である。

[0111] [化33]



[0112] 式(2)中、X^s、Y^s、Z^s、R^s、m及びnは、それぞれ式(1)のX^s、Y^s、Z^s、R^s、m及びnと同義である。

[0113] 上記式(1)及び(2)において、非反応性基R^sがアルキル基である場合、このアルキル基の例としては、メチル、エチル、ヘキシル、オクチル、デシル、及びオクタデシルを挙げることができる。また、非反応性基R^sがフルオロアルキル基である場合、このフルオロアルキル基としては、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ が挙げられる。

[0114] 上記式(1)及び(2)において、反応性基X^sが置換アルキル基である場合、このアルキル基の例としては、炭素数1～18のヒドロキシルアルキル基、炭素数1～18のアミノアルキル基、炭素数1～18のカルボキシルアルキル基、炭素数1～18のクロロアルキル基、炭素数1～18のグリシドキシルアルキル基、グリシジル基、炭素数7～16のエポキシシクロヘキシルアルキル基、炭素数4～18の(1-オキサシクロブタン-3-イル)アルキル

基、メタクリロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基が挙げられる。

上記ヒドロキシアルキル基を構成するアルキル基の炭素数は1～10の整数であることが好ましく、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が挙げられる。

上記アミノアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であることが好ましく、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ が挙げられる。

上記カルボキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であることが好ましい。ヒドロキシアルキル基は、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ が挙げられる。

上記クロロアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であることが好ましい。アミノアルキル基は、例えば、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ が挙げられる。

上記グリシドキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数である。グリシドキシアルキル基は、例えば、3-グリシジルオキシプロピルが挙げられる。

上記炭素数7～16のエポキシシクロヘキシルアルキル基の好ましい炭素数は8～12の整数である。

炭素数4～18の(1-オキサシクロブタン-3-イル)アルキル基の好ましい炭素数は4～10の整数である。

上記メタクリロキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数である。メタクリロキシアルキル基は、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ が挙げられる。

上記メルカプトアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数である。メタクリロキシアルキル基は、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ が挙げられる。

m及びnは、化合物の分子量が5,000～1,000,000になる数であることが好ましい。

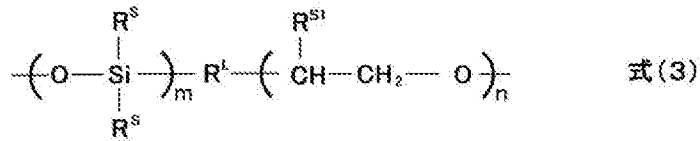
[0115] 上記式(1)及び(2)において、反応性基含有シロキサン単位(式中、

その数がnで表される構成単位)と反応性基を有さないシロキサン単位(式中、その数がmで表される構成単位)の分布に特に制限はない。すなわち、式(1)及び(2)中、(Si(R^s)(R^s)-O)単位と(Si(R^s)(X^s)-O)単位とはランダムに分布していてもよい。

[0116] -主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造とを有する化合物-

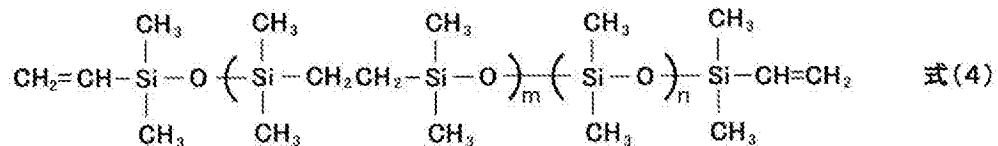
シロキサン化合物層に用いる、主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物としては、例えば、下記式(3)~(7)で表される化合物が挙げられる。

[0117] [化34]



[0118] 式(3)中、R^s、m及びnは、それぞれ式(1)のR^s、m及びnと同義である。R^Lは-O-又は-CH₂-であり、R^{S1}は水素原子又はメチルである。式(3)の両末端はアミノ基、水酸基、カルボキシ基、トリメチルシリル基、エポキシ基、ビニル基、水素原子、又は置換アルキル基であることが好ましい。

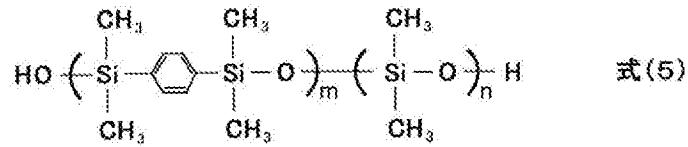
[0119] [化35]



[0120] 式(4)中、m及びnは、それぞれ式(1)におけるm及びnと同義である。

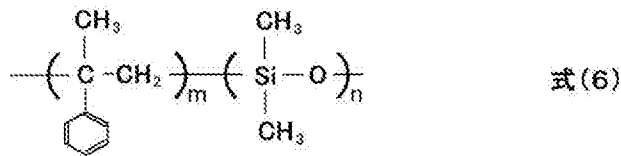
[0121]

[化36]



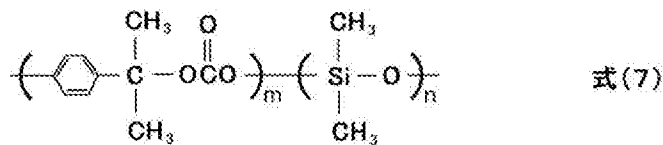
[0122] 式(5)中、m及びnは、それぞれ式(1)におけるm及びnと同義である。

[0123] [化37]



[0124] 式(6)中、m及びnは、それぞれ式(1)におけるm及びnと同義である。式(6)の両末端はアミノ基、水酸基、カルボキシ基、トリメチルシリル基、エポキシ基、ビニル基、水素原子、又は置換アルキル基が結合していることが好ましい。

[0125] [化38]



[0126] 式(7)中、m及びnは、それぞれ式(1)におけるm及びnと同義である。式(7)の両末端はアミノ基、水酸基、カルボキシ基、トリメチルシリル基、エポキシ基、ビニル基、水素原子、又は置換アルキル基が結合していることが好ましい。

[0127] 上記式(3)～(7)において、シロキサン構造単位と非シロキサン構造単位とは、ランダムに分布していてもよい。

[0128] 主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物は、全繰り返し構造単位の合計モル数に対して、シロキサン構造単位を50モル%以上含有することが好ましく、70モル%以上含有することがさらに好ましい。

[0129] シロキサン化合物層に用いるシロキサン化合物の重量平均分子量は、薄膜化と耐久性の両立の観点から、5,000~1000,000であることが好ましい。重量平均分子量の測定方法は上述したとおりである。

[0130] さらに、シロキサン化合物層を構成するシロキサン化合物の好ましい例を以下に列挙する。

ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリスルホン-ポリヒドロキシステレン-ポリジメチルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、ジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体末端ビニル、ポリジメチルシロキサン末端ビニル、ポリジメチルシロキサン末端H、及びジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサン共重合体から選ばれる1種又は2種以上。なお、これらの化合物は架橋反応物を形成している形態も含まれる。

[0131] 本発明のガス分離複合膜において、シロキサン化合物層の厚さは、平滑性及びガス透過性の観点から、0.01~5 μ mであることが好ましく、0.05~1 μ mであることがより好ましい。

また、シロキサン化合物層の40 $^{\circ}$ C、4MPaにおける気体透過率は二酸化炭素透過速度で100GPU以上であることが好ましく、300GPU以上であることがより好ましく、1000GPU以上であることがさらに好ましい。

[0132] (ガス分離非対称膜)

本発明のガス分離膜は、非対称膜であってもよい。非対称膜は、ポリイミ

ド化合物を含む溶液を用いて相転換法によって形成することができる。相転換法は、ポリマー溶液を凝固液と接触させて相転換させながら膜を形成する公知の方法であり、本発明ではいわゆる乾湿式法が好適に用いられる。乾湿式法は、膜形状にしたポリマー溶液の表面の溶液を蒸発させて薄い緻密層を形成し、ついで凝固液に浸漬し、その際生じる相分離現象を利用して微細孔を形成して多孔質層を形成させる方法であり、ロブ・スリラー・ジャンらが提案（例えば、米国特許第3, 133, 132号明細書）したものである。なお、凝固液はポリマー溶液の溶媒とは相溶し、ポリマーは不溶な溶剤である。

[0133] ガス分離非対称膜において、緻密層あるいはスキン層と呼ばれるガス分離に寄与する表層の厚さは特に限定されないが、実用的なガス透過性を付与する観点から、0.01～5.0 μm であることが好ましく、0.05～1.0 μm であることがより好ましい。一方、緻密層より下部の多孔質層はガス透過性の抵抗を下げると同時に機械強度を付与するものであり、その厚さは非対称膜としての自立性が付与される限りにおいては特に限定されるものではない。非対称膜における下部多孔質層の厚さは5～500 μm であることが好ましく、5～200 μm であることがより好ましく、5～100 μm であることがさらに好ましい。

[0134] 本発明のガス分離非対称膜は、平膜であってもあるいは中空糸膜であってもよい。非対称中空糸膜は乾湿式紡糸法により製造することができる。乾湿式紡糸法は、紡糸ノズルから吐出して中空糸状の目的形状としたポリマー溶液に、乾湿式法を適用して非対称中空糸膜を製造する方法である。より詳しくは、ポリマー溶液をノズルから中空糸状の目的形状に吐出させ、吐出直後に空気又は窒素ガス雰囲気中を通す。その後、ポリマーを実質的には溶解せず且つポリマー溶液の溶媒とは相溶性を有する凝固液に浸漬して非対称構造を形成する。その後乾燥し、さらに必要に応じて加熱処理して分離膜を製造する方法である。

[0135] ノズルから吐出させるポリイミド化合物を含む溶液の溶液粘度は、吐出温

度（例えば10℃）で2～17000 Pa・sが好ましく、より好ましくは10～1500 Pa・sであり、特に20～1000 Pa・sであり、中空糸状などの吐出後の形状を安定化することができる。凝固液への浸漬は、一次凝固液に浸漬して中空糸状等の膜の形状が保持出来る程度に凝固させた後、案内ロールに巻き取り、ついで二次凝固液に浸漬して膜全体を十分に凝固させることが好ましい。凝固した膜の乾燥は、凝固液を炭化水素などの溶媒に置換してから行うのが効率的である。乾燥のための加熱処理は、用いたポリイミド化合物の軟化点又は二次転移点よりも低い温度で実施することが好ましい。

[0136] <保護層>

本発明のガス分離膜は、上記ガス分離層上にシロキサン化合物層が保護層として設けられていてもよい。

保護層として用いるシロキサン化合物層は、下記数式（1）で表されるクロロホルム浸漬前後のSi比が0.6～1.0の範囲内にあることが好ましい。

[0137] 数式（1）

Si比 = (クロロホルム浸漬後のSi - K α X線強度) / (クロロホルム浸漬前のSi - K α X線強度)

[0138] Si比は、シロキサン化合物層をクロロホルム中に、25℃で12時間浸漬し、この浸漬前後のシロキサン化合物層表面にX線を照射し、そのSi - K α X線（1.74 keV）のピーク（2 θ = 144.6 deg）の強度を測定することにより算出される。Si - K α X線強度の測定方法は、例えば特開平6-88792号公報に記載されている。クロロホルム中への浸漬により、浸漬前に比べてSi - K α X線強度が低下する場合、低分子量成分が存在し、これが溶出していることを意味する。したがって、クロロホルム中への浸漬後において、Si - K α X線強度の低下度合が小さい程、シロキサン化合物層を構成するポリマーがより高分子化され、クロロホルム中に溶出しにくくなっていることを意味する。

[0139] シロキサン化合物層のSi比が0.6～1.0の範囲内であることにより、シロキサン化合物を層中に、高密度且つ均質に存在させることができ、膜欠陥を効果的に防ぎ、ガス分離性能をより高めることができる。また、高圧、高温且つ高湿条件下における使用や、トルエン等の不純物成分によるガス分離層の可塑化をより抑えることが可能となる。

保護層を構成するシロキサン化合物層のSi比は、0.7～1.0が好ましく、0.75～1.0がより好ましく、0.8～1.0がさらに好ましく、0.85～1.0がさらに好ましい。

[0140] 保護層を構成するシロキサン化合物層は、シロキサン化合物同士が、 $*-O-M-O-*$ 、 $*-S-M-S-*$ 、 $*-NR^{a1}C(=O)-*$ 、 $*-NR^{b1}C(=O)NR^{b1}-*$ 、 $*-O-CH_2-O-*$ 、 $*-S-CH_2CH_2-*$ 、 $*-OC(=O)O-*$ 、 $*-CH(OH)CH_2OCO-*$ 、 $*-CH(OH)CH_2O-*$ 、 $*-CH(OH)CH_2S-*$ 、 $*-CH(OH)CH_2NR^{c1}-*$ 、 $*-CH(CH_2OH)CH_2OCO-*$ 、 $*-CH(CH_2OH)CH_2O-*$ 、 $*-CH(CH_2OH)CH_2S-*$ 、 $*-CH(CH_2OH)CH_2N(R^{c1})_2-*$ 、 $*-CH_2CH_2-*$ 、 $*-C(=O)O-N^+(R^{d1})_3-*$ 、 $*-SO_3-N^+(R^{e1})_3-*$ 及び $*-PO_3-N^+(R^{f1})_3-*$ から選ばれる連結基を介して連結した構造を有することが好ましい。

式中、Mは2～4価の金属原子を示す。R^{a1}、R^{b1}、R^{c1}、R^{d1}、R^{e1}、及びR^{f1}は水素原子又はアルキル基を示す。*は連結部位を示す。

[0141] 上記金属原子Mとしては、例えば、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、ベリリウム(Be)、ガリウム(Ga)、バナジウム(V)、インジウム(In)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、銅(Cu)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、イットリウム(Y)、スカンジウム(Sc)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、モリブデン(Mo)及びホウ素(B)から選ばれる金属原子が挙げられ、なかでもTi、In、Zr、Fe、Zn、Al、Ga及びBから選ばれる金属原子が好ましく、Ti、In、及びAlから選ばれ

る金属原子がより好ましく、Alがさらに好ましい。

[0142] 上記R^{a1}、R^{b1}、R^{c1}、R^{d1}、R^{e1}、及びR^{f1}として採り得るアルキル基は、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10、さらに好ましくは炭素数1～7、さらに好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。このアルキル基は直鎖でも分岐を有してもよいが、直鎖であることがより好ましい。このアルキル基の好ましい具体例として、例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、及び1-エチルペンチルを挙げることができる。

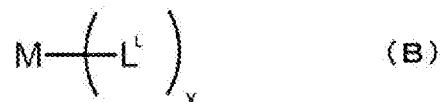
[0143] シロキサン化合物同士が上記連結基を介して連結した構造を有することにより、シロキサン化合物層のSi比を本発明で規定する範囲内にまでより高めやすくなる。

[0144] シロキサン化合物同士を、上記連結基を介して連結する反応について以下に説明する。

[0145] $\langle * - O - M - O - * \rangle$

上記連結基 $* - O - M - O - *$ は、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基等の-OHを有する基（活性水素含有基）を有するシロキサン化合物と、下記式（B）で表される金属錯体（架橋剤）との間の配位子交換反応により形成することができる。

[0146] [化39]



[0147] 式中、Mは上記金属原子Mと同義であり、好ましい形態も同じである。L^Lは、それぞれ独立に、アルコキシ基、アリーロキシ基、アセチルアセトナト基、アシルオキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を示す。yは2～4の整数を示す。

L^rとして採りうるアルコキシ基は、その炭素数が1～10が好ましく、1～4がより好ましく、1～3がさらに好ましい。L^rとして採りうるアルコキシ基の具体例としては、例えば、メトキシ、エトキシ、tert-ブトキシ、及びイソプロポキシが挙げられる。

L^rとして採りうるアリアルオキシ基は、その炭素数が6～10が好ましく、6～8がより好ましく、6～7がさらに好ましい。L^rとして採りうるアリアルオキシ基の具体例としては、例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、及びナフトキシを挙げることができる。

L^rとして採りうるアシルオキシ基は、その炭素数が、2～10が好ましく、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましい。L^rとして採りうるアシルオキシ基の具体例としては、例えば、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ピバロイルオキシ、及びアセチルオキシを挙げることができる。

L^rとして採りうるハロゲン原子は特に制限はなく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。なかでも塩素原子が好ましい。

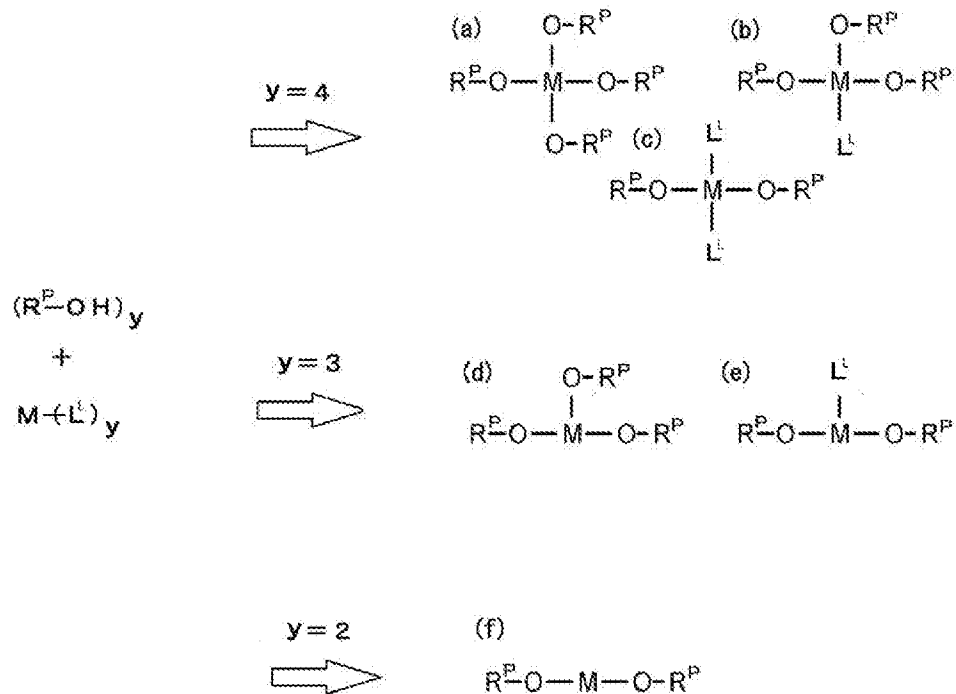
[0148] 上記式(B)で表される金属錯体は、シロキサン化合物層を形成する際の塗布液に用いる有機溶媒に対して可溶であることが好ましい。より具体的には、25℃において、テトラヒドロフラン100gに対して上記式(B)で表される金属錯体の溶解度が0.01～10gであることが好ましく、0.1～1.0gであることがより好ましい。上記式(B)で表される金属錯体が上記有機溶媒に対して可溶であることにより、より均質な金属架橋シロキサン化合物層を形成することができる。

[0149] 上記式(B)で表される金属錯体の好ましい具体例としては、アルミニウムアセチルアセトナト、ガリウムアセチルアセトナト、インジウムアセチルアセトナト、ジルコニウムアセチルアセトナト、コバルトアセチルアセトナト、カルシウムアセチルアセトナト、ニッケルアセチルアセトナト、亜鉛アセチルアセトナト、マグネシウムアセチルアセトナト、塩化第二鉄、酢酸銅(II)、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシド、ホウ酸、及び三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体から選ばれる金属錯体

が挙げられる。

[0150] 上記配位子交換反応の一例を示すと下記の通りである。なお、下記例はシロキサン化合物がヒドロキシ基を有する場合を示すが、シロキサン化合物がカルボキシ基やスルホ基等の活性水素含有基を有する場合にも、同様の配位子交換反応が進行し、*—O—M—O—*で表される連結基が形成される。

[0151] [化40]



[0152] 式中、R^Pはシロキサン化合物残基を示す（すなわちR^P—OHはヒドロキシ基を有するシロキサン化合物を示す）。

Mが4価の金属原子（y = 4）の場合、R^P—OHは1つのMに対して通常4つまで配位しうる（上記（a）の形態）。本発明においては、Mが4価の金属原子の場合には、R^P—OHが2つ配位した形態（上記（c）の形態）、3つ配位した形態（上記（b）の形態）、及び4つ配位した形態（上記（a）の形態）いずれの形態も、*—O—M—O—*で表される連結基を有する形態に包含されるものとする。

また、上記式には示していないが、上記シロキサン化合物R^P—OHがR^{P1}—(OH)_nで表される場合（R^{P1}はシロキサン化合物残基、hは2以上の整

数、すなわち1分子中にヒドロキシ基を2つ以上有する形態である場合)、 $R^{P1}-(OH)_h$ の1分子中に存在する2つ以上のOHが1つのMに配位していてもよい。この形態も $*-O-M-O-*$ で表される連結基を有する形態に包含されるものとする。

[0153] Mが3価の金属原子の場合 ($y=3$)、 R^P-OH は1つのMに対して通常3つまで配位しうる(上記(d)の形態)。本発明においては、Mが3価の金属原子の場合には、 R^P-OH が2つ配位した形態(上記(e)の形態)、3つ配位した形態(上記(d)の形態)のいずれの形態も、 $*-O-M-O-*$ で表される連結基を有する形態に包含されるものとする。

また、上記式には示していないが、上記シロキサン化合物 R^P-OH が $R^{P1}-(OH)_h$ で表される場合(R^{P1} はシロキサン化合物残基、 h は2以上の整数、すなわち1分子中にヒドロキシ基を2つ以上有する形態である場合)、 $R^{P1}-(OH)_h$ の1分子中に存在する2つ以上のOHが1つのMに配位していてもよい。この形態も $*-O-M-O-*$ で表される連結基を有する形態に包含されるものとする。

[0154] Mが2価の金属原子の場合 ($y=2$)、上記(f)の形態が、本発明で規定する $*-O-M-O-*$ で表される連結基を有する形態である。

また、上記式には示していないが、上記シロキサン化合物 R^P-OH が $R^{P1}-(OH)_h$ で表される場合(R^{P1} はシロキサン化合物残基、 h は2以上の整数、すなわち1分子中にヒドロキシ基を2つ以上有する形態である場合)、 $R^{P1}-(OH)_h$ の1分子中に存在する2つ以上のOHが1つのMに配位していてもよい。この形態も $*-O-M-O-*$ で表される連結基を有する形態に包含されるものとする。

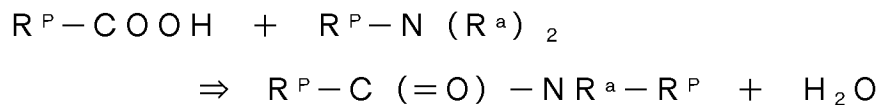
[0155] $\langle *-S-M-S- \rangle$

上記連結構造 $*-S-M-S-*$ は、例えば、チオール基を有するシロキサン化合物と、上記式(B)で表される金属錯体との間の配位子交換反応により形成することが出来る。この反応は、上述した $*-O-M-O-*$ を形成するための反応において R^P-OH を R^P-SH に代えた反応形態である。 $-S$

Hも活性水素含有基であるため、上記と同様に配位子交換反応を行うことができる。

[0156] $\langle * - N R^a C(=O) - * \rangle$

上記連結基 $* - N R^a C(=O) - *$ は、例えば、カルボキシ基を有するシロキサン化合物と、アミノ基を有するシロキサン化合物とを、脱水縮合剤（例えばカルボジイミド化合物）の存在下で反応させることにより形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。

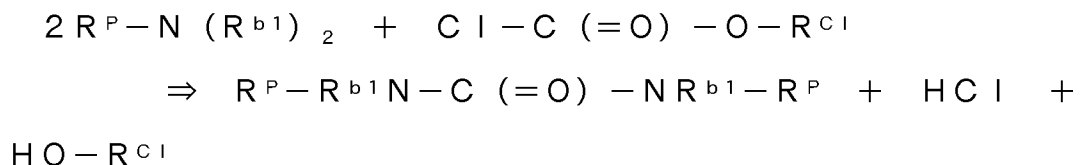


上記式中、 R^P はシロキサン化合物残基を示す。左辺において1つのNに連結する2つの R^a のうち1つは水素原子であり、残りは水素原子又はアルキル基である。つまり、右辺の R^a は水素原子又はアルキル基である。

また、上記連結基は、カルボキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、アミノ基を2つ以上有する化合物とを反応させることで形成することもできる。また、アミノ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、カルボキシ基を2つ以上有する化合物とを反応させることによっても、上記連結基を形成させることができる。

[0157] $\langle * - N R^{b1} C(=O) N R^{b1} - * \rangle$

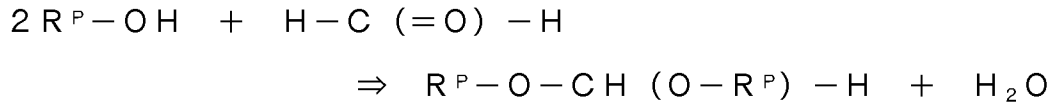
上記連結基 $* - N R^{b1} C(=O) N R^{b1} - *$ は、例えば、アミノ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としてのクロロギ酸エステルとを反応させることにより形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。



上記式中、 R^P はシロキサン化合物残基を示し、 R^{c1} はクロロギ酸エステルのアルコール残基を示す。左辺において1つのN原子に連結する2つの R^{b1} のうち1つは水素原子であり、残りは水素原子又はアルキル基である（つまり、右辺の R^{b1} は水素原子又はアルキル基である）。

[0158] $\langle * - O - CH_2 - O - * \rangle$

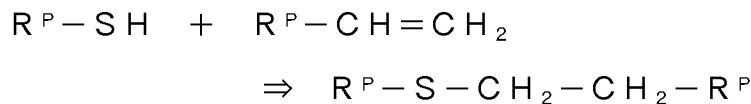
上記連結基 $* - O - CH_2 - O - *$ は、例えば、ヒドロキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としてのホルムアルデヒドとを反応させることにより形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。



上記式中、 R^P はシロキサン化合物残基を示す。

[0159] $\langle * - S - CH_2CH_2 - * \rangle$

上記連結基 $* - S - CH_2CH_2 - *$ は、例えば、チオール基を有するシロキサン化合物と、ビニル基を有するシロキサン化合物とを反応させることにより形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。

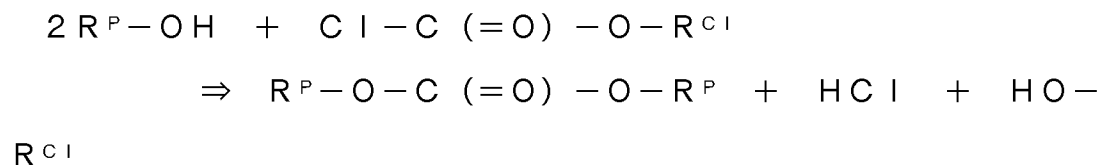


上記式中、 R^P はシロキサン化合物残基を示す。

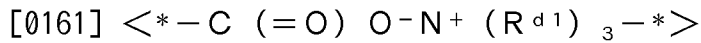
なお、チオール基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、ビニル基を2つ以上有する化合物とを反応させた場合にも、上記連結基を形成させることができる。また、ビニル基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、チオール基を2つ以上有する化合物とを反応させることによっても、上記連結基を形成することができる。

[0160] $\langle * - OC(=O)O - * \rangle$

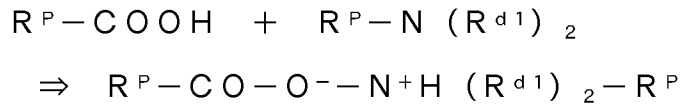
上記連結基 $* - OC(=O)O - *$ は、例えば、ヒドロキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としてのクロロギ酸エステルとを反応させることにより形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。



上記式中、 R^P はシロキサン化合物残基を示し、 R^{Cl} はクロロギ酸エステルのアルコール残基を示す。

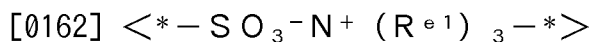


上記連結基 $* - C(=O)O - N^+(R^{d1})_3 - *$ は、例えば、カルボキシ基を有するシロキサン化合物と、アミノ基を有するシロキサン化合物とを反応させることにより形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。

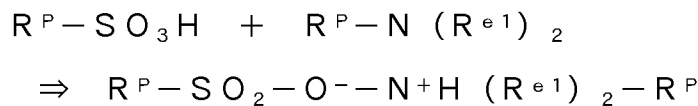


上記式中、 R^P はシロキサン化合物残基を示す。 R^{d1} は水素原子又はアルキル基を示す。

なお、カルボキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、アミノ基を2つ以上有する化合物とを反応させることによっても、上記連結構造を形成することができる。また、アミノ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、カルボキシ基を2つ以上有する化合物とを反応させることによっても、上記連結基を形成することができる。

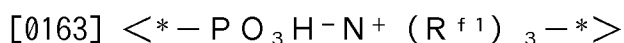


上記連結基 $* - SO_3 - N^+(R^{e1})_3 - *$ は、例えば、スルホ基を有するシロキサン化合物と、アミノ基を有するシロキサン化合物とを反応させることにより形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。

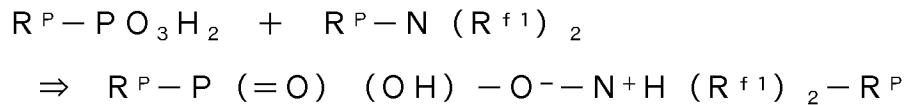


上記式中、 R^P はシロキサン化合物残基を示す。 R^{e1} は水素原子又はアルキル基を示す。

なお、スルホ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、アミノ基を2つ以上有する化合物とを反応させることによっても、上記連結基を形成することができる。また、アミノ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、スルホ基を2つ以上有する化合物とを反応させることによっても、上記連結基を形成することができる。



上記連結構造 $*-PO_3H-N^+(R^{f1})_3-*$ は、例えば、ホスホン酸基を有するセルロース樹脂と、アミノ基を有するシロキサン化合物とを反応させることにより形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。



上記式中、 R^P はシロキサン残基を示す。 R^{f1} は水素原子又はアルキル基を示す。

なお、ホスホン酸基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としてのアミノ基を2つ以上有する化合物とを反応させることによっても、上記連結基を形成することができる。また、アミノ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、スルホン酸基を2つ以上有する化合物とを反応させることによっても、上記連結基を形成することができる。

[0164] $\langle * -CH(OH)CH_2OCO - * \rangle$

上記連結基 $*-CH(OH)CH_2OCO-*$ は、例えば、エポキシ基を有するシロキサン化合物と、カルボキシ基を有するシロキサン化合物とを反応させることで形成することができる。

また、上記連結基は、エポキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、カルボキシ基を2つ以上有する化合物とを反応させたり、カルボキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、エポキシ基を2つ以上有する化合物とを反応させたりすることで形成することもできる。

[0165] $\langle * -CH(OH)CH_2O - * \rangle$

上記連結基 $*-CH(OH)CH_2O-*$ は、例えば、エポキシ基を有するシロキサン化合物と、ヒドロキシ基を有するシロキサン化合物とを反応させることで形成することができる。

また、上記連結基は、エポキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、ヒドロキシ基を2つ以上有する化合物とを反応させたり、ヒドロキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、エポキシ基を2つ以上有する化合物とを反応させたりすることで形成することもできる。

[0166] $\langle * - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S} - * \rangle$

上記連結基 $* - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S} - *$ は、例えば、エポキシ基を有するシロキサン化合物と、チオール基を有するシロキサン化合物とを反応させることで形成することができる。

また、上記連結基は、エポキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、チオール基を2つ以上有する化合物とを反応させたり、チオール基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、エポキシ基を2つ以上有する化合物とを反応させたりすることで形成することもできる。

[0167] $\langle * - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}^{\text{c}1} - * \rangle$

上記連結基 $* - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}^{\text{c}1} - *$ は、例えば、エポキシ基を有するシロキサン化合物と、アミノ基を有するシロキサン化合物とを反応させることで形成することができる。

また、上記連結基は、エポキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、アミノ基を2つ以上有する化合物とを反応させたり、アミノ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としての、エポキシ基を2つ以上有する化合物とを反応させたりすることで形成することもできる。

[0168] $\langle * - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OCO} - * \rangle$

上記連結基 $* - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OCO} - *$ は、上述した $* - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCO} - *$ の形成において、エポキシ基をオキセタニル基に代えることで形成することができる。

[0169] $\langle * - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{O} - * \rangle$

上記連結基 $* - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{O} - *$ は、上述した $* - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O} - *$ の形成において、エポキシ基をオキセタニル基に代えることで形成することができる。

[0170] $\langle * - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{S} - * \rangle$

上記連結基 $* - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{S} - *$ は、上述した $* - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S} - *$ の形成において、エポキシ基をオキセタニル基に代えることで形成することができる。

[0171] $\langle * - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}^{\text{c}1} - * \rangle$

上記連結基 $* - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}^{\text{c}1} - *$ は、上述した $* - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}^{\text{c}} - *$ の形成において、エポキシ基をオキセタニル基に代えることで形成することができる。

[0172] $\langle * - \text{CH}_2\text{CH}_2 - * \rangle$

上記連結基 $* - \text{CH}_2\text{CH}_2 - *$ は、例えば、ビニル基（（メタ）アクリロイル基等）を有するシロキサン化合物同士を重合反応させることにより形成することができる。また、ビニル基を有するシロキサン化合物のビニル基と、ヒドロシリル基を有するシロキサン化合物のヒドロシリル基とを反応させることにより形成することもできる。

本発明において、 $* - \text{CH}_2\text{CH}_2 - *$ を介して連結した構造には、 $* - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - *$ を介して連結した構造は含まれないものとする。

[0173] 保護層を構成するシロキサン化合物層は、上記連結構造を1種有してもよいし、2種以上有してもよい。

[0174] 保護層を構成するシロキサン化合物層中、シロキサン化合物同士の連結構造は、連結構造を形成するための反応性、連結構造の化学的安定性の観点から、上記 $* - \text{O} - \text{M} - \text{O} - *$ 、 $* - \text{S} - \text{M} - \text{S} - *$ 、 $* - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - *$ 、 $* - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - *$ 、 $* - \text{OC}(=\text{O})\text{O} - *$ 、 $* - \text{CH}_2\text{CH}_2 - *$ 、及び $* - \text{C}(=\text{O})\text{O} - \text{N}^+(\text{R}^{\text{d}1})_3 - *$ から選ばれる連結基を介した連結構造の1種又は2種以上が好ましく、 $* - \text{O} - \text{M} - \text{O} - *$ 、 $* - \text{S} - \text{M} - \text{S} - *$ 、 $* - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - *$ 及び $* - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - *$ 、 $* - \text{CH}_2\text{CH}_2 - *$ から選ばれる連結基を介した連結構造の1種又は2種以上がより好ましく、 $* - \text{O} - \text{M} - \text{O} - *$ 及び $* - \text{CH}_2\text{CH}_2 - *$ から選ばれる連結基を介した連結構造の1種又は2種がさらに好ましい。

[0175] シロキサン化合物層の原料として用いるシロキサン化合物（上記連結基を介した連結構造が形成される前のシロキサン化合物）は、上記連結構造を与える官能基を有するシロキサン化合物であれば特に制限はない。このシロキサン化合物の好ましい例としては、メタクリレート変性ポリジアルキルシロ

キサン、メタクリレート変性ポリジアリールシロキサン、メタクリレート変性ポリアルキルアリールシロキサン、チオール変性ポリジアルキルシロキサン、チオール変性ポリジアリールシロキサン、チオール変性ポリアルキルアリールシロキサン、ヒドロキシ変性ポリジアルキルシロキサン、ヒドロキシ変性ポリジアリールシロキサン、ヒドロキシ変性ポリアルキルアリールシロキサン、アミン変性ポリジアルキルシロキサン、アミン変性ポリジアリールシロキサン、アミン変性ポリアルキルアリールシロキサン、ビニル変性ポリジアルキルシロキサン、ビニル変性ポリジアリールシロキサン、ビニル変性ポリアルキルアリールシロキサン、カルボキシ変性ポリジアルキルシロキサン、カルボキシ変性ポリジアリールシロキサン、カルボキシ変性ポリアルキルアリールシロキサン、ヒドロシリル変性ポリジアルキルシロキサン、ヒドロシリル変性ポリジアリールシロキサン、ヒドロシリル変性ポリアルキルアリールシロキサン、エポキシ変性ポリジアルキルシロキサン、エポキシ変性ポリジアリールシロキサン、エポキシ変性ポリアルキルアリールシロキサン、オキセタニル変性ポリジアルキルシロキサン、オキセタニル変性ポリジアリールシロキサン、及びオキセタニル変性ポリアルキルアリールシロキサンから選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

また、上記例示のポリシロキサン化合物において、各官能基による変性部位は末端でもよく側鎖であってもよい。また、1分子中に2つ以上の変性部位があることが好ましい。また、上記変性により導入された各官能基はさらに置換基を有してもよい。

また、上記「ポリアルキルアリールシロキサン」におけるアルキル基とアリール基の量比に特に制限はない。すなわち、「ポリアルキルアリールシロキサン」はその構造中に、ジアルキルシロキサン構造やジアリールシロキサン構造を有していてもよい。

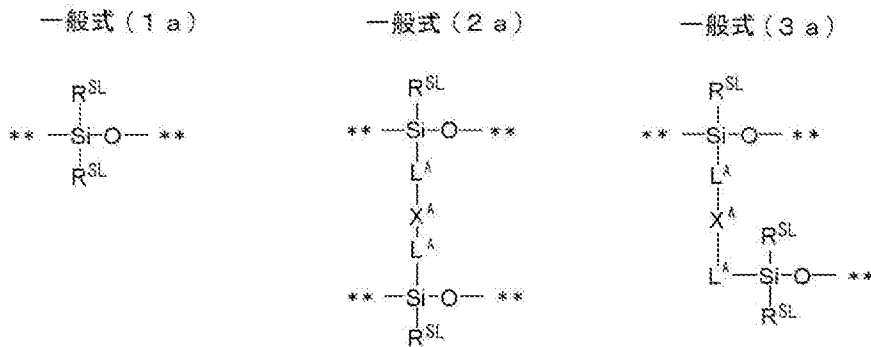
上記例示のシロキサン化合物において、アルキル基の炭素数は1～10が好ましくは、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましく、メチルがさらに好ましい。また、上記例示のシロキサン化合物において、アリール基の

炭素数は6～20が好ましくは、6～15がより好ましく、6～12がさらに好ましく、フェニルがさらに好ましい。

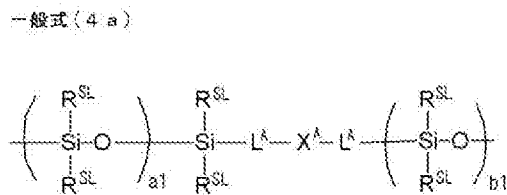
[0176] 保護層を構成するシロキサン化合物層は、下記 (a) 及び (b) から選ばれる少なくとも1つの構造を有することが好ましい。

(a) 下記一般式 (1 a) で表される構造と、下記一般式 (2 a) 又は (3 a) で表される構造とを有する構造

[0177] [化41]



[0178] (b) 下記一般式 (4 a) で表される構造
[化42]



[0179] 式中、R^{Sl}は、それぞれ独立に、アルキル基又はアリール基を示す。L^Aは、それぞれ独立に、単結合又は2価の連結基を示す。X^Aは*—O—M¹—O—*、*—S—M¹—S—*、*—O—CH₂—O—*、*—S—CH₂CH₂—*、*—OC(=O)O—*、*—CH₂CH₂—*、及び*—C(=O)O—N⁺(R^d)₃—*から選ばれる連結基を示す。M¹は、Zr、Fe、Zn、B、Al又はGaを示し、R^dは水素原子又はアルキル基を表す。a1及びb1は2以上の整数(好ましくは5以上の整数)である。「*」は連結部位を示す。「**」

はシロキサン結合中の連結部位を示す。すなわち、一般式(1a)～(3a)において、**の隣がO原子の場合、**はSi原子との連結部位を示し、**の隣がSi原子の場合、**はO原子と連結部位を示す。

また、一般式(4a)の末端構造は、水素原子、メルカプト基、アミノ基、ビニル基、カルボキシ基、オキセタニル基、スルホ基、及びホスホン酸基から選ばれる基であることが好ましい。

[0180] 上記 R^{SL} 及び R^d がアルキル基の場合、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5、さらに好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、メチルであることが特に好ましい。

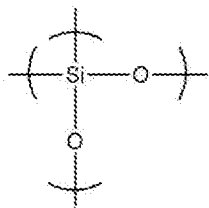
上記 R^{SL} がアリール基の場合、その炭素数は6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～12がさらに好ましく、さらに好ましくはフェニル基である。

[0181] 上記 L^A が2価の連結基の場合、アルキレン基(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5のアルキレン基)、アリーレン基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～15のアリーレン基、さらに好ましくはフェニレン基)又は $-Si(R^{SL})_2-O-$ が好ましい(R^{SL} は一般式(2a)の R^{SL} と同義であり、好ましい形態も同じである。 $-Si(R^{SL})_2-O-$ 中の「O」が、上記一般式に示されたSiと連結する)。

[0182] 上記(a)の構造は、上記一般式(1a)～(3a)のいずれかで表される構造の他に、下記式(5a)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0183] [化43]

式(5a)



[0184] 上記式(5a)で表される繰り返し単位は、シロキサン化合物層中において、上記式(5a)で表される繰り返し単位同士が互いにシロキサン結合で連結した構造をとって存在することも好ましい。

[0185] 保護層を構成するシロキサン化合物層中、上記式(5a)で表される繰り返し単位の含有率は、0.01~0.55であることが好ましく、0.03~0.40であることがより好ましく、さらに好ましくは0.05~0.25である。

式(5a)で表される繰り返し単位の含有率は、2.5cm四方に切り出したシロキサン化合物層を測定用試料とし、この測定用試料をX線光電子分光法(装置:Ulvac-PHI社製QuantraSXM)により、X線源:Al-K α 線(1490eV, 25W, 100 μ m ϕ)、測定領域:300 μ m \times 300 μ m、Pass Energy 55eV、Step 0.05eVの条件で、Si2p(98~104eV付近)を測定し、T成分(103eV)とQ成分(104eV)のピークを分離・定量し、比較することで求められる。すなわち、式(5a)で表される繰り返し単位(Q成分)のSi-O結合エネルギーピークの蛍光X線強度[SA]と、式(5a)で表される繰り返し単位以外の構造(T成分)のSi-O結合エネルギーピークの強度の合計[ST]に基づき[SA]/([SA]+[ST])を算出し、式(5a)で表される繰り返し単位の含有率とする。

[0186] 本発明において、保護層であるシロキサン化合物層の厚さは10~3000nmであることが好ましく、100~1500nmであることがより好ましい。

[0187] (ガス分離膜の用途と特性)

本発明のガス分離膜(複合膜及び非対称膜)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、エタン及びブ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。特に二酸化炭素及び炭化水素（メタン）を含む気体混合物から二酸化炭素を選択的に透過して分離するガス分離膜とすることが好ましい。

[0188] とりわけ、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスである場合においては、40℃、5MPaにおける二酸化炭素の透過速度が20GPU以上であることが好ましく、30GPU以上であることがより好ましく、35～500GPU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_{CO_2}/R_{CH_4} ）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、23以上であることがさらに好ましく、25～50であることが特に好ましい。 R_{CO_2} は二酸化炭素の透過速度、 R_{CH_4} はメタンの透過速度を示す。

なお、1GPUは $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / \text{ cm}^2 \cdot \text{ sec} \cdot \text{ cmHg}$ であり、STPは、Standard Temperature and Pressureを意味し、GPUは、Gas Permeation Unitを意味する。

[0189] （その他の成分等）

本発明のガス分離膜のガス分離層には、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種以上併用してもよい。

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。

[0190] 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、フッ素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。

[0191] また、高分子分散剤を含んでいてもよく、この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が好ましい。

[0192] 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 $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-10\sim 80^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0193] 本発明においては、膜の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。

本発明のガス分離膜において、ガス分離層中のポリイミド化合物の含有量は、所望のガス分離性能が得られれば特に制限はない。ガス分離性能をより向上させる観点から、ガス分離層中のポリイミド化合物の含有量は、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。また、ガス分離層中のポリイミド化合物の含有量は、100質量%であってもよいが、通常は99質量%以下である。

[0194] [ガス混合物の分離方法]

本発明のガス分離方法では、二酸化炭素及びメタンを含む混合ガスから二酸化炭素を選択的に透過させることを含む方法である。ガス分離の際の圧力は、0.5～10MPaであることが好ましく、1～10MPaであることがより好ましく、2～7MPaであることがさらに好ましい。また、ガス分離温度は、-30～90℃であることが好ましく、15～70℃であることがさらに好ましい。二酸化炭素とメタンとを含む混合ガスにおいて、二酸化炭素とメタンの混合比に特に制限はないが、二酸化炭素：メタン＝1：99～99：1（体積比）であることが好ましく、二酸化炭素：メタン＝5：95～90：10であることがより好ましい。

[0195] [ガス分離モジュール及びガス分離装置]

本発明のガス分離膜を用いてガス分離モジュールを調製することができる。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、本発明のガス分離複合膜又はガス分離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を得ることができる。本発明のガス分離複合膜は、例えば、特開2007-297605号公報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

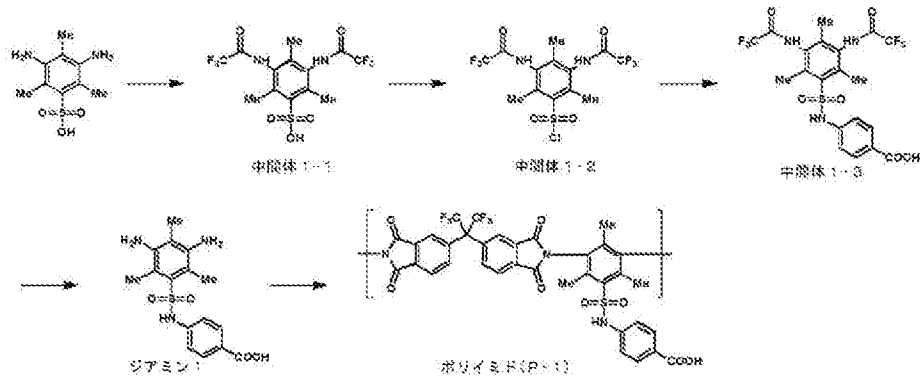
[0196] 以下に実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。下記実施例において、各構造式中のMeはメチルを示す。

[0197] [合成例]

<ポリイミド(P-1)の合成>

[0198]

[化44]



[0199] (中間体 1-1 の合成)

ジアミノメシチレンスルホン酸 (和光純薬工業社製) (60 g)、アセトニトリル (和光純薬工業社製) (380 g)、ピリジン (和光純薬工業社製) (23 g) を 1 L フラスコに入れた。そこに、氷冷下、トリフルオロ酢酸無水物 (和光純薬工業社製) (115 g) を慎重に滴下した後、70℃で2時間反応させた。反応溶液を冷却後、メタノール (和光純薬工業社製) (30 g) を加え、1時間攪拌した。減圧濃縮後、塩酸を用いて精製し、中間体 1-1 (110 g) 得た。

[0200] (中間体 1-2 の合成)

アセトニトリル (和光純薬工業社製) (440 mL)、中間体 1-1 (68 g) を 1 L フラスコに入れた。塩化チオニル (和光純薬工業社製) (115 g)、ジメチルホルムアミド (和光純薬工業社製) (0.9 g) を慎重に加えた後、発熱、発泡に注意しながら内温を 70℃まで上昇させた。減圧留去後、反応混合物を氷に注ぎ、精製し中間体 1-2 (65 g) を得た。

[0201] (中間体 1-3 の合成)

4-アミノ安息香酸 (Sigma-Aldrich社製) (19 g)、ピリジン (和光純薬工業社製) (29 mL)、アセトニトリル (和光純薬工業社製) (120 mL) を 500 mL フラスコに入れた。そこに、氷冷下、中間体 1-2 (53 g) を慎重に加えた。60℃で6時間攪拌した後、攪拌後の溶液に塩酸 (和光純薬工業社製)

製)と酢酸エチル(和光純薬工業社製)を加えて分液し、有機層を減圧濃縮、精製して中間体1-3(84g)を得た。

[0202] (ジアミン1の合成)

中間体1-3(60g)、メタノール(和光純薬工業社製)(200g)を500mLフラスコに入れた。メタンスルホン酸(和光純薬工業社製)(60g)を慎重に加え、発熱に注意しながら昇温し、120℃で30分間攪拌した。反応溶液を、冷却した後、炭酸カリウム溶液に注ぎ、次いで、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒:メタノール)により精製してジアミン1(25g)を得た。

[0203] (ポリイミド(P-1)の合成)

1-メチルー2-ピロリドン(和光純薬工業社製)(60g)、ジアミン1(8.80g)、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物(6FDA、東京化成工業社製)(12.44g)を200mLフラスコに入れた。そこに、トルエン(和光純薬工業社製)(10g)を加えた後、180℃まで加熱し、6時間反応させた。反応溶液を冷却後、アセトン(和光純薬工業社製)で希釈し、次いで、イソプロピルアルコール(和光純薬工業社製)を加えてポリマーを固体として得た。得られたポリマーをアセトンで溶解し、イソプロピルアルコールで再沈殿する操作を2回繰り返した後、80℃で乾燥し、ポリイミド(P-1)(18g)を得た。

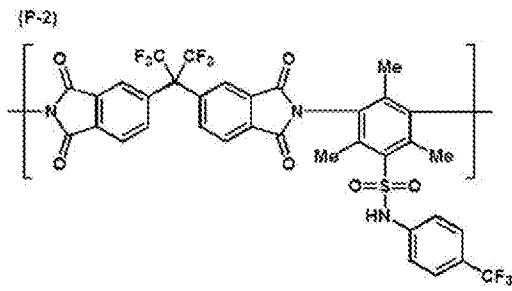
[0204] ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6): δ = 12.79 (brs, 1H), 11.17 (brs, 1H), 8.19 (d, 2H), 7.92 (brs, 4H), 7.82 (d, 2H), 7.06 (d, 2H), 2.50 (s, 6H), 1.99 (s, 3H)

[0205] <ポリイミド(P-2)の合成>

上記ポリイミド(P-1)の合成において、4-アミノ安息香酸に代えて4-トリフルオロメチルアニリンを用いた以外は上記ポリイミド(P-1)の合成と同様にして、下記繰り返し単位からなるポリイミド(P-2)を得た。

[0206]

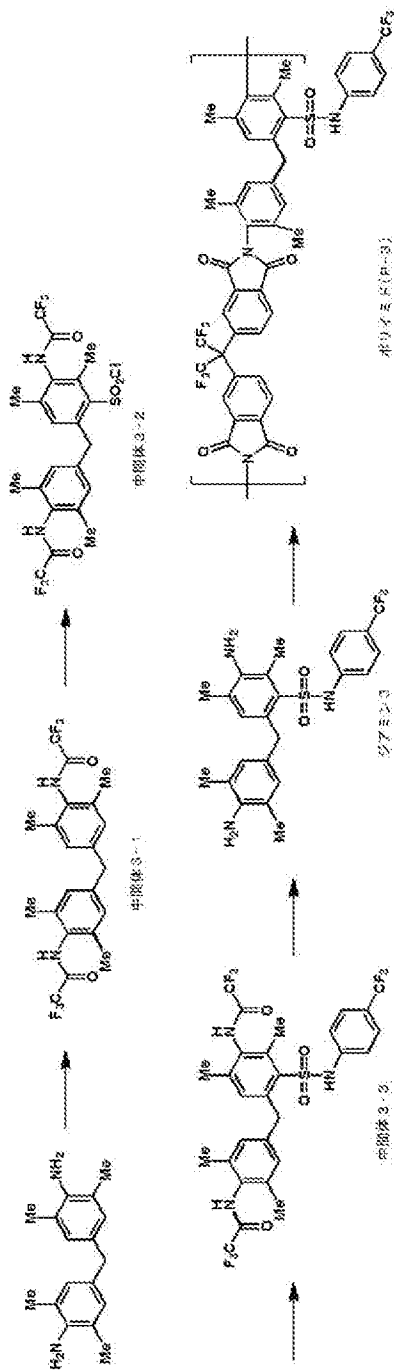
[化45]



[0207] <ポリイミド (P-3) の合成>

[0208]

[化46]



[0209] (中間体 3-1 の合成)

上記中間体 1-1 の合成において、ジアミノメシチレンスルホン酸に代えて 4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン) を用いた以外は上記中間体 1-1 の合成と同様にして、中間体 3-1 を得た。

[0210] (中間体3-2の合成)

クロロホルム(和光純薬工業社製)(300 mL)、中間体3-1(67 g)を1 Lフラスコに入れた。そこに、氷冷下、クロロスルホン酸(和光純薬工業社製)(79 g)を慎重に滴下した後、発熱、発泡に注意しながら内温を50℃まで上昇させた。冷却後、反応混合物を氷に注ぎ、吸引ろ過し、水で洗浄することにより中間体3-2(59 g)を得た。

[0211] (中間体3-3~ポリイミドP-3の合成)

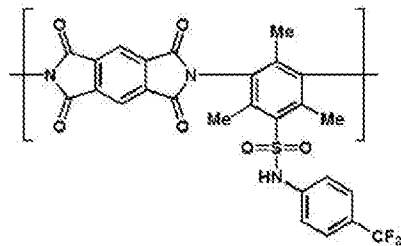
中間体3-2を用いたこと以外は、上記ポリイミド(P-1)の合成と同様にして、ポリイミド(P-3)を得た。

[0212] <ポリイミド(P-4)の合成>

上記ポリイミド(P-2)の合成において、6FDAに代えてピロメリット酸無水物を用いた以外は上記ポリイミド(P-2)の合成と同様にして、ポリイミド(P-4)を得た。

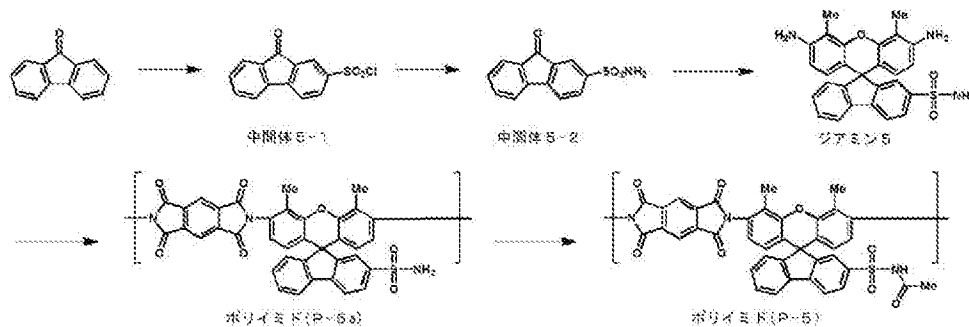
[0213] ポリイミド(P-4)

[化47]



[0214] <ポリイミド(P-5)の合成>

[0215] [化48]



[0216] (中間体 5-1 の合成)

上記中間体 3-2 の合成において、中間体 3-1 に代えて 9-フルオレンを用いた以外は上記中間体 3-2 の合成と同様にして、中間体 5-1 を得た。

[0217] (中間体 5-2 の合成)

アンモニア水 (和光純薬工業社製) (90 g) を 500 mL フラスコに入れた。そこに、氷冷下、中間体 5-1 (27 g) をテトラヒドロフラン (和光純薬工業社製) (130 g) に懸濁させた液を慎重に加えた。混合液を 40°C で 2 時間攪拌した後、減圧濃縮し、吸引ろ過、水でかけ洗いして中間体 5-2 (21 g) を得た。

[0218] (ジアミン 5 の合成)

中間体 5-2 (19.4 g)、3-アミノ- α -クレゾール (東京化成工業社製) (9.2 g)、3-メルカプトプロピオン酸 (和光純薬工業社製) (318.4 mg)、トルエン (75 mL) を 500 mL フラスコに入れた。そこに、室温下、メタンスルホン酸 (和光純薬工業社製) (108.1 g) を慎重に滴下した後、120°C で 3 時間反応させた。冷却後、反応溶液を水 (375 mL) と NaHCO_3 (95 g) を入れたビーカーに注ぎ、酢酸エチル (600 mL) を加えた。有機層を分液し減圧濃縮し、得られた固体をヘキサンで洗浄することで黄色固体 (28.2 g) を得た。カラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 50/50 (v/v)) で精製することでジアミン (16.5 g) を得た。

[0219] (ポリイミド (P-5a) の合成)

上記ポリイミド (P-1) の合成において、ジアミン 1 に代えてジアミン 5 を用い、6FDA に代えてピロメリット酸無水物を用いた以外は上記ポリイミド (P-1) の合成と同様にして、ポリイミド (P-5a) を得た。

[0220] (ポリイミド (P-5) の合成)

ポリイミド (P-5a) (2.0 g)、塩化亜鉛 (和光純薬工業社製) (40.9 mg)、無水酢酸 (和光純薬工業社製) (15.0 mL) を 50 m

リフラスコに入れた。50℃まで加熱し、4時間反応させた。反応溶液を冷却後、アセトン（和光純薬工業社製）で希釈した後、そこにイソプロピルアルコール（和光純薬工業社製）を加えてポリマーを固体として得た。得られたポリマーをアセトンで溶解し、イソプロピルアルコールで再沈殿する操作を2回繰り返した後、80℃で乾燥し、ポリイミド（P-5）（2.1g）を得た。

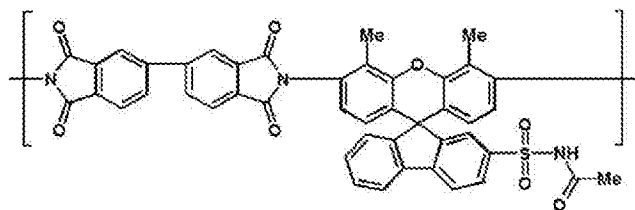
[0221] ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) : δ = 12.56 (brs, 1H), 8.54 (brs, 2H), 8.24 (d, 1H), 8.15 (m, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.52 (brs, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.28 (d, 1H), 6.97 (d, 2H), 6.28 (d, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.02 (s, 3H)

[0222] <ポリイミド（P-6）の合成>

上記ポリイミド（P-5）の合成において、ピロメリット酸無水物に代えて4,4'-ビフタル酸無水物を用いた以外は上記ポリイミド（P-5）の合成と同様にして、ポリイミド（P-6）を得た。

[0223] ポリイミド（P-6）

[0224] [化49]

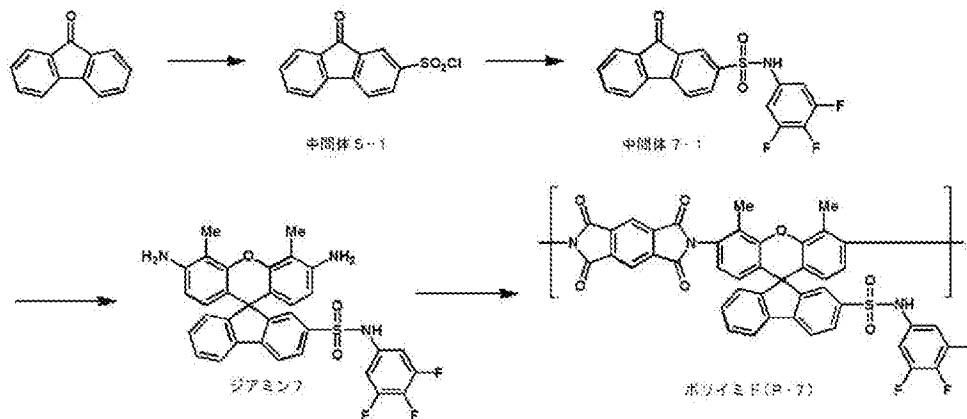


[0225] ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) : δ = 12.55 (brs, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.41 (brs, 1H), 8.19 (m, 3H), 7.63 (s, 1H), 7.52 (brs, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.29 (d, 1H), 6.97 (d, 2H), 6.28 (d, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.03 (s, 3H)

[0226] <ポリイミド（P-7）の合成>

[0227]

[化50]

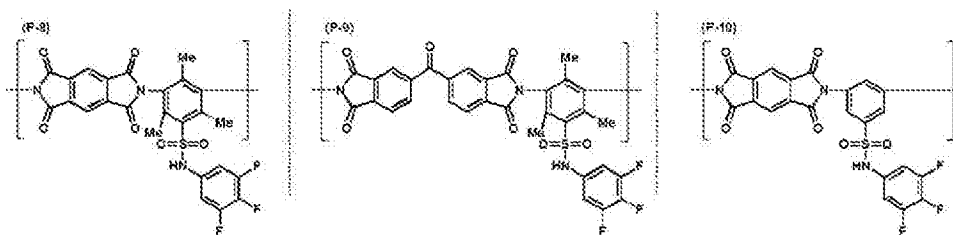


[0228] 上記中間体 1-3 の合成と同様にして、中間体 5-1 と 3, 4, 5-トリフルオロアニリンとを反応させて中間体 7-1 を得た後、上記ポリイミド (P-5) の合成と同様にして、ポリイミド (P-7) を得た。

[0229] <ポリイミド (P-8)、(P-9) 及び (P-10) の合成>

用いる原料を下記ポリイミドの構造と対応したものに変更したこと以外は、上記ポリイミド (P-1) の合成と同様にして、ポリイミド (P-8)、(P-9) 及び (P-10) を得た。

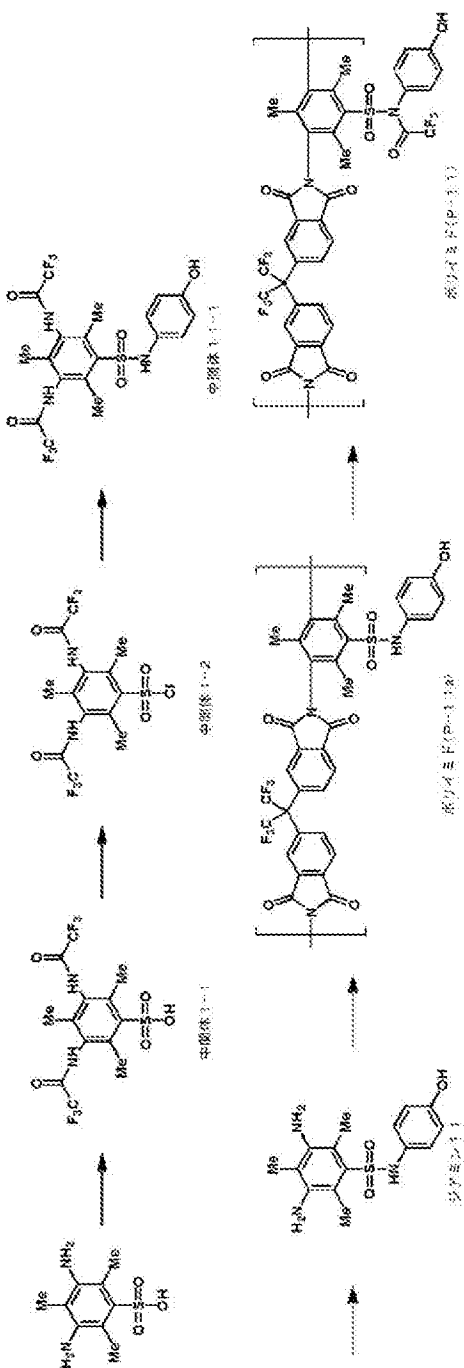
[0230] [化51]



[0231] <ポリイミド (P-11) の合成>

[0232]

[化52]



[0233] (ポリイミド (P-11a) の合成)

上記ポリイミド (P-1) の合成において、4-アミノ安息香酸に代えて4-アミノフェノールを用いた以外は上記ポリイミド (P-1) の合成と同様にして、ポリイミド (P-11a) を得た。

[0234] (ポリイミド (P-11) の合成)

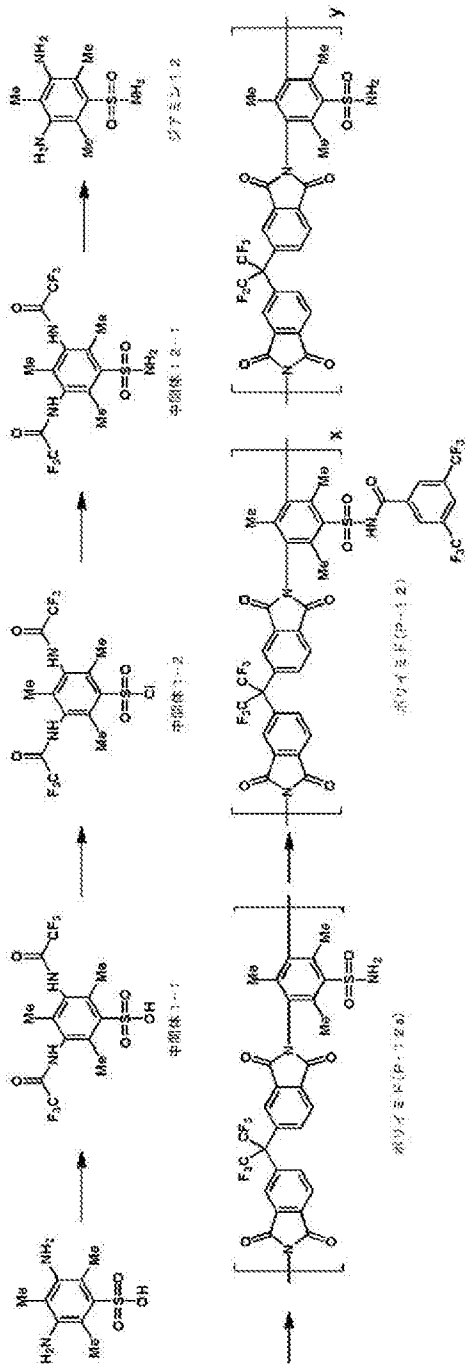
テトラヒドロフラン (和光純薬工業社製) (144 mL)、ポリイミド (P-11a) (13.7 g) を 300 mL フラスコに入れた。そこへ、トリフルオロ酢酸無水物 (和光純薬工業社製) (12.7 mL)、トリエチルアミン (和光純薬工業社製) (9.1 g) を加えた後、室温で 6 時間反応させた。反応溶液をアセトン (和光純薬工業社製) で希釈した後、そこにメタノール (和光純薬工業社製) を加えてポリマーを固体として得た。得られたポリマーをアセトンで溶解し、イソプロピルアルコールで再沈殿する操作を 2 回繰り返した後、80°C で乾燥し、ポリイミド (P-11) (6.8 g) を得た。

[0235] ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.43 (brs, 1 H), 8.17 (d, 2 H), 7.89 (brs, 4 H), 7.14 (d, 2 H), 6.80 (d, 2 H), 2.50 (s, 6 H), 1.99 (s, 3 H)

[0236] <ポリイミド (P-12) (x : y = 31 : 69 (モル比)) の合成>

[0237]

[化53]



[0238] (ポリイミド (P-12a) の合成)

上記ポリイミド (P-1) の合成において、中間体 1-2 に、上記中間体 5-2 の合成と同様にしてアンモニア水を作用させて中間体 12-1 を得た後、上記ポリイミド (P-1) の合成と同様にして、ポリイミド (P-12

a) を得た。

[0239] (ポリイミド (P-12) (x : y = 31 : 69 (モル比)) の合成)

1-メチル-2-ピロリドン (和光純薬工業社製) (20 mL)、ポリイミド (P-12a) (3.2 g) を 100 mL フラスコに入れた。3,5-ビス (トリフルオロメチル) ベンゾイルクロリド (東京化成工業社製) (1.8 mL)、トリエチルアミン (和光純薬工業社製) (1.0 g) を加えた後、80°C で 6 時間反応させた。反応溶液をアセトン (和光純薬工業社製) で希釈した後、そこにメタノール (和光純薬工業社製) を加えてポリマーを固体として得た。得られたポリマーをアセトンで溶解し、イソプロピルアルコールで再沈殿する操作を 2 回繰り返した後、80°C で乾燥し、ポリイミド (P-12) (2.8 g) を得た。

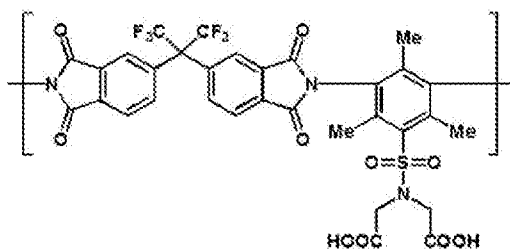
[0240] ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 8.51 (brs, 2H * 0.31), 8.19 (brs, 2H + 1H * 0.31), 7.95 (brs, 4H), 7.75 (brs, 2H * 0.69), 2.50 (s, 6H), 1.99 (s, 3H)

[0241] <ポリイミド (P-13) の合成>

[0242] 上記ポリイミド (P-1) の合成において、4-アミノ安息香酸に代えてイミノ二酢酸を用いた以外は上記ポリイミド (P-1) の合成と同様にして、ポリイミド (P-13) を得た。

[0243] ポリイミド (P-13)

[0244] [化54]



[0245] ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 8.19 (brs, 2H), 7.95 (brs, 4H), 2.90 (s, 4H), 2.44 (s,

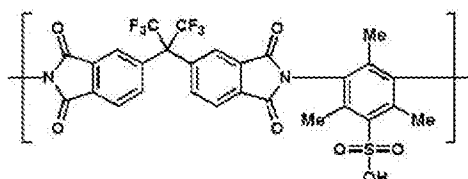
6 H), 1.99 (s, 3 H)

[0246] <比較ポリイミド (C-1)>

上記ポリイミド (P-1) の合成において、ジアミン 1 に代えて、ジアミン 1 と同モル量のジアミノメシチレンスルホン酸 (和光純薬工業社製) を用い、更に、トリエチルアミン (4.41 g) を添加し、ポリマーの精製時、塩酸を用いた以外は、上記ポリイミド (P-1) の合成と同様にして、比較ポリイミド (C-1) (13 g) を合成した。

[0247] 比較ポリイミド (C-1)

[0248] [化55]

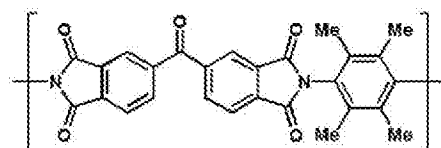


[0249] <比較ポリイミド (C-2)>

2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン (2.97 g)、N-メチルピロリドン (50 mL) を 300 mL フラスコに入れた。そこへ、氷冷下、4,4'-カルボニルジフタル酸無水物 (東京化成工業社製) (5.83 g) を添加し、N-メチルピロリドン (6 mL) で洗い込んだ。混合物を 40°C で 5 時間攪拌した後、そこにピリジン (和光純薬工業社製) (0.43 g)、無水酢酸 (和光純薬工業社製) (6.10 g) を加え、反応溶液を 80°C まで昇温させ、3 時間攪拌した。攪拌後の溶液を冷却し、アセトンを加えた後、メタノールを加え、比較ポリマー (C-2) を粉体として析出させた。メタノール洗浄を 2 回繰り返した後、40°C で乾燥し、比較ポリイミド (C-2) (8.09 g) を得た。

[0250] 比較ポリイミド (C-2)

[0251] [化56]



[0252] [実施例1] ガス分離複合膜の作製

<平滑層付PAN（ポリアクリロニトリル）多孔質層の作製>

（ジアルキルシロキサン基を有する放射線硬化性ポリマーの調製）

150 mLの3口フラスコに、39 gのUV9300（Momentive社製）、10 gのX-22-162C（信越化学工業社製）およびDBU（1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン）0.007 gを加え、n-ヘプタン50 gに溶解させた。これを95℃で168時間維持させて、ポリ（シロキサン）基を有する放射線硬化性ポリマー溶液（25℃で粘度22.8 mPa・s）を得た。

[0253] （重合性の放射線硬化性組成物の調製）

上記放射線硬化性ポリマー溶液5 gを20℃まで冷却し、n-ヘプタン95 gで希釈した。得られた溶液に対し、光重合開始剤であるUV9380C（Momentive社製）0.5 g及びオルガチックSTA-10（マツモトファインケミカル社製）0.1 gを添加し、重合性の放射線硬化性組成物を調製した。

[0254] （平滑層の形成）

PAN多孔質層（不織布上にポリアクリロニトリル多孔質層を有する支持体、不織布を含め、膜厚は約180 μm）に、上記の重合性の放射線硬化性組成物をスピンコートした後、UV強度24 kW/m、処理時間10秒間のUV処理条件でUV処理（Fusion UV System社製、Light Hammer 10、D-バルブ）を行った後、乾燥させた。このようにして、多孔質支持体上にジアルキルシロキサン基を有する厚み1 μmの平滑層を形成した。

[0255] <複合膜の作製>

図2に示すガス分離複合膜を作製した（図2には平滑層は図示していない）。

30 mL褐色バイアル瓶に、ポリイミド（P-1）を0.08 g、テトラヒドロフラン7.92 gを混合して30分間攪拌した後、得られた混合液を

、上記平滑層を形成した多孔質支持体上にスピコートしてガス分離層を形成し、複合膜を得た。ポリイミド（P-1）層の厚さは約100nmであった。

なお、使用したポリアクリロニリル多孔質層の分画分子量は100,000以下であった。また、この多孔質層の40℃、5MPaにおける二酸化炭素の透過性は、25000GPUであった。

[0256] 上記で作成した複合膜のガス分離層表面に対し、下記手順で保護層を設けた。

すなわち、ビニルQレジン（Gelest製、製品番号VQM-135）（10g）、ヒドロシリルPDMS（Gelest製、製品番号HMS-301）（1g）、Karstedt触媒（Aldrich製、製品番号479527）（5mg）、ヘプタン（90g）を混合して得た混合液を、上記で作製した複合膜のガス分離層表面にスピコートした。混合液を、80℃で5時間乾燥して硬化させることにより、ガス分離層上に、厚さ500nmのシロキサン化合物層（保護層）を有するガス分離複合膜を得た。

[0257] [実施例2～13] 複合膜の作製

上記実施例1において、ポリイミド（P-1）をポリイミド（P-2）～（P-13）に変更したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2～13の、保護層を有するガス分離複合膜を作製した。

[0258] [比較例1及び2] ガス分離複合膜の作製

上記実施例1において、ポリイミド（P-1）を比較ポリイミド（C-1）及び（C-2）に変更したこと以外は実施例1と同様にして、比較例1及び2の、保護層を有するガス分離複合膜を作製した。なお、比較ポリマー（C-1）はメチルエチルケトンに溶解しなかったため、溶媒として、メチルエチルケトンに代えてメタノールを用いた。

[0259] [試験例1] ガス分離膜のCO₂透過速度及びガス分離選択性の評価－透過試験1

上記各実施例及び比較例のガス分離膜（複合膜）を用いて、ガス分離性能

を以下のように評価した。

ガス分離膜を多孔質支持体（支持層）ごと直径5 cmに切り取り、透過試験サンプルを作製した。GTRテック株式会社製ガス透過率測定装置を用い、透過試験サンプルのガス透過率を測定した。測定は、条件を二酸化炭素（ CO_2 ）：メタン（ CH_4 ）が13：87（体積比）の混合ガスをガス供給側の全圧力が5 MPa（ CO_2 の分圧：0.3 MPa）、流量500 mL/min、40℃となるように調整して行った。透過してきたガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。膜のガス透過性は、ガス透過率（Permeance）としてガス透過速度を算出することにより比較した。ガス透過率（ガス透過速度）の単位はGPU（ジーピーユー）単位〔1 GPU = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 〕で表した。ガス分離選択性は、この膜の CH_4 の透過速度 R_{CH_4} に対する CO_2 の透過速度 R_{CO_2} の比率（ $R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$ ）として計算した。

上記の測定結果を下記評価基準に基づき評価した。

[0260] ーガス透過速度の評価基準ー

- A：60 GPU以上
- B：40 GPU以上60 GPU未満
- C：20 GPU以上40 GPU未満
- D：10 GPU以上20 GPU未満
- E：10 GPU未満

ーガス分離選択性評価基準ー

- A： $R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$ が30以上
- B： $R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$ が25以上30未満
- C： $R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$ が20以上25未満
- D： $R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$ が15以上20未満
- E： $R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$ が15未満

[0261] [試験例2] 可塑化耐性試験（トルエン暴露試験）

トルエン溶媒を張ったシャーレをステンレス製容器内に入れ、そこへ、実

施例及び比較例において作製したガス分離膜を入れ、密閉系とした。その後、25℃条件下で10分間保存した後、上記〔試験例1〕と同様に、ガス分離膜を直径5cmに切り取り、耐性試験サンプルを作製した。得られた耐性試験サンプルを用いて、上記〔試験例1〕と同様にしてガス分離選択性 (R_{CO_2} / R_{CH_4}) を調べ、トルエン曝露前後におけるガス分離選択性の変化を可塑化耐性の指標とした。具体的には、〔トルエン曝露後のガス分離選択性〕 / 〔トルエン曝露前のガス分離選択性〕 を算出し、得られた値 (選択性維持率) を下記評価基準に当てはめ、可塑化耐性を評価した。

[0262] ー可塑化耐性の評価基準ー

- A：選択性維持率が0.5以上
- B：選択性維持率が0.4以上0.5未満
- C：選択性維持率が0.3以上0.4未満
- D：選択性維持率が0.15以上0.3未満
- E：選択性維持率が0.15未満

[0263] 上記の結果を下記表1に示す。

[0264] [表1]

表1

	ポリイミド化合物		ガス分離性能(試験例1)		可塑化耐性 (試験例2)
	種類	重量平均分子量	ガス透過速度	ガス分離選択性	
実施例1	P-1	116000	C	A	A
実施例2	P-2	145000	B	B	B
実施例3	P-3	124000	B	C	C
実施例4	P-4	110000	B	B	B
実施例5	P-5	332000	C	B	A
実施例6	P-6	298000	C	B	A
実施例7	P-7	102000	B	C	C
実施例8	P-8	133000	B	B	B
実施例9	P-9	167000	C	A	B
実施例10	P-10	149000	B	B	B
実施例11	P-11	260000	B	A	A
実施例12	P-12	224000	A	B	A
実施例13	P-13	134000	B	A	A
比較例1	C-1	80000	-	-	-
比較例2	C-2	113000	E	E	E

[0265] 比較ポリイミド（C-1）を用いてガス分離層を形成したガス分離膜は、ガス分離層に膜欠陥が多く生じ、ガス分離膜として機能しないものであった。また、比較ポリイミド（C-2）を用いてガス分離層を形成したガス分離膜は、ガス透過性とガス分離選択性の両特性に劣り、またトルエン曝露により可塑化しやすく耐久性に劣るものであった。

これに対し、本発明で規定するポリイミド化合物を用いてガス分離層を形成したガス分離膜は、ガス透過速度が速く、かつガス分離選択性にも高められていることがわかる。またこれらのガス分離膜は、トルエンに曝してもガス分離性能が低下しにくく、可塑化耐性にも優れることがわかった（実施例1～13）。

[0266] 以上の結果から、本発明のガス分離膜を用いると、優れた気体分離方法、ガス分離モジュール、このガス分離モジュールを備えたガス分離装置を提供できることが分かった。

符号の説明

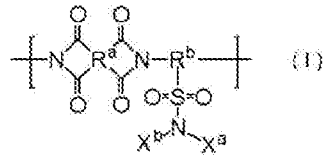
- [0267] 1 ガス分離層
2 多孔質層
3 不織布層
10、20 ガス分離複合膜

請求の範囲

[請求項1] ポリイミド化合物を構成材料として含むガス分離層を有するガス分離膜であって、

前記ポリイミド化合物が下記式(1)で表される繰り返し単位を含む、ガス分離膜。

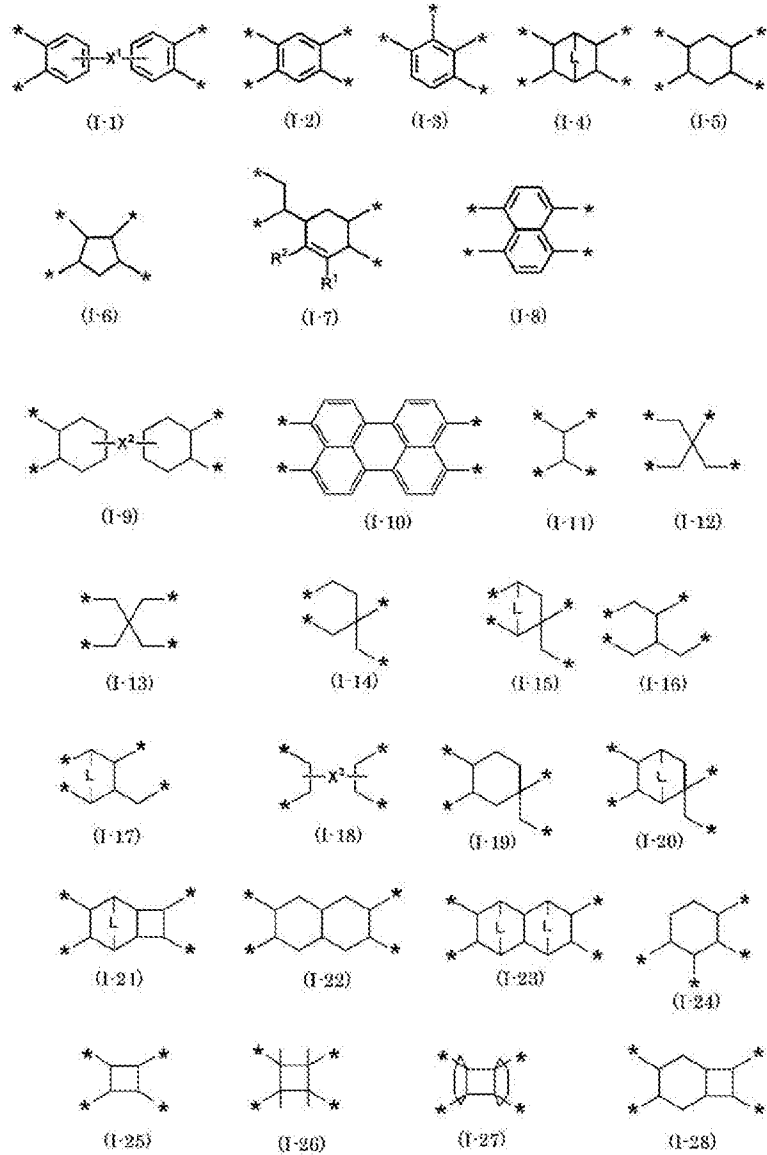
[化1]



式(1)中、 X^a は酸素原子、窒素原子及び／もしくは硫黄原子を有する基、又は、置換基中にフッ素原子を有するアリール基を示す。 X^b は水素原子又は置換基を示す。但し、式(1)中の $-N(X^b)-$ で表される構造中にOH、NH及びSHから選ばれる構造部が含まれない場合、 X^a はOH、NH及びSHから選ばれる構造部を少なくとも1つ有する。

R^a は下記式(1-1)～(1-28)のいずれかで表される基を示す。ここで X^1 ～ X^3 は単結合又は2価の基を示し、Lは、それぞれ独立に、 $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を示し、*は式(1)中に示されたカルボニル基との結合部位を示す。

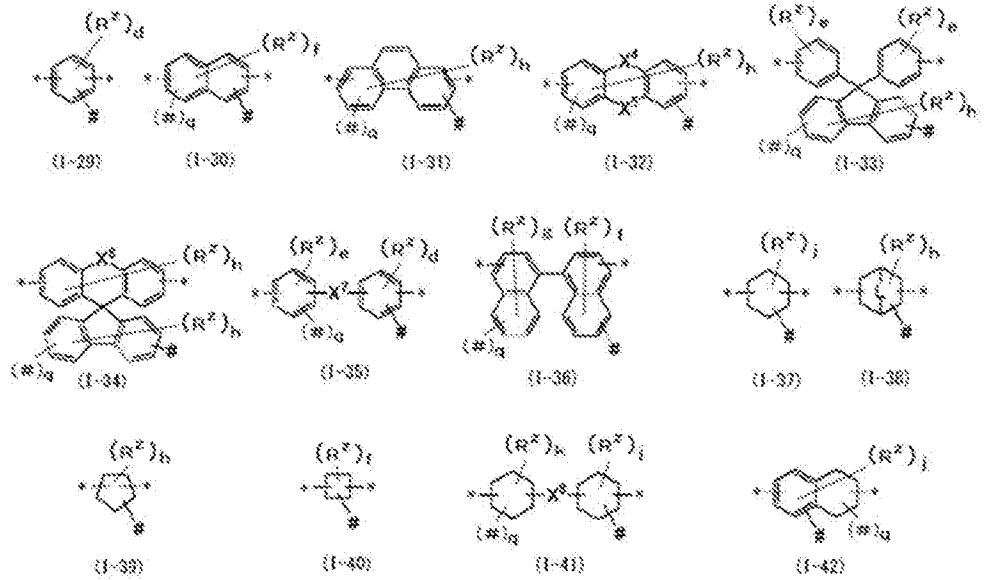
[化2]



R^bは下記式(1-29)～(1-42)のいずれかで表される基を示す。ここでX⁴～X⁸は単結合又は2価の基を示し、Lは—CH=CH—又は—CH₂—を示し、R^zは、それぞれ独立に、置換基を示し、*は式(1)中に示されたイミド基との結合部位を示し、#は式(1)中に示されたスルファモイル基との結合部位を示す。dは、それぞれ独立に、0～3の整数を示し、eは、それぞれ独立に、0～4の整数を示し、fは、それぞれ独立に、0～5の整数を示し、gは0～6の整数を示し、hは、それぞれ独立に、0～7の整数を示し、

j は、それぞれ独立に、0～9の整数を示し、kは0～10の整数を示す。qは、それぞれ独立に、0又は1を示す。

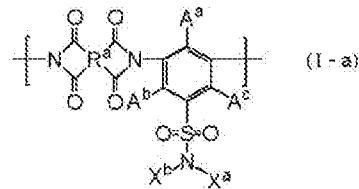
[化3]



[請求項2] 前記R^bが前記式(1-29)又は(1-34)で表される基を示す、請求項1記載のガス分離膜。

[請求項3] 前記式(1)で表される繰り返し単位が下記式(1-a)で表される繰り返し単位である、請求項1又は2記載のガス分離膜。

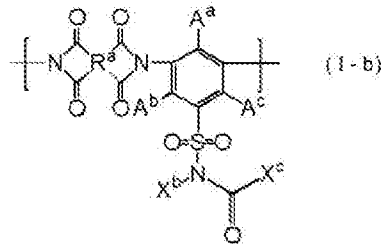
[化4]



式(1-a)中、R^a、X^a及びX^bは、それぞれ前記式(1)中のR^a、X^a及びX^bと同義である。A^a、A^b及びA^cは水素原子又は置換基を示す。

[請求項4] 前記式(1-a)で表される繰り返し単位が下記式(1-b)で表される繰り返し単位である、請求項3記載のガス分離膜。

[化5]

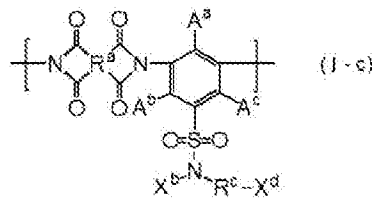


式(1-b)中、R^a、X^b、A^a、A^b及びA^cは、それぞれ前記式(1-a)中のR^a、X^b、A^a、A^b及びA^cと同義である。X^cは置換基を示す。但し、式(1-b)中の-N(X^b)-で表される構造中にOH、NH及びSHから選ばれる構造部が含まれない場合、X^cはOH、NH及びSHから選ばれる構造部を少なくとも1つ有する。

[請求項5] 前記X^cがフッ素原子を少なくとも1つ有する置換基である、請求項4記載のガス分離膜。

[請求項6] 前記式(1-a)で表される繰り返し単位が下記式(1-c)で表される繰り返し単位である、請求項3記載のガス分離膜。

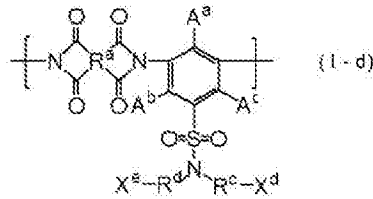
[化6]



式(1-c)中、R^a、X^b、A^a、A^b及びA^cは、それぞれ前記式(1-a)中のR^a、X^b、A^a、A^b及びA^cと同義である。R^cはアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。X^dはOH、NH及びSHから選ばれる構造部を有する、炭素数が0~2の基を示す。

[請求項7] 前記式(1-c)で表される繰り返し単位が下記式(1-d)で表される繰り返し単位である、請求項6記載のガス分離膜。

[化7]



式(1-d)中、 R^a 、 R^c 、 X^d 、 A^a 、 A^b 及び A^c は、それぞれ前記式(1-c)中の R^a 、 R^c 、 X^d 、 A^a 、 A^b 及び A^c と同義である。 R^d はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。 X^e はOH、NH及びSHから選ばれる構造部を有する、炭素数が0~2の基を示す。

[請求項8] 前記 A^a 、 A^b 及び A^c のうち少なくとも1つがアルキル基である、請求項3~7のいずれか1項記載のガス分離膜。

[請求項9] 前記ポリイミド化合物中、上記式(1)で表される繰り返し単位の含有量が30~100モル%である、請求項1~8のいずれか1項に記載のガス分離膜。

[請求項10] ガス透過性の支持層上に、前記ガス分離層が設けられるガス分離複合膜である、請求項1~9のいずれか1項に記載のガス分離膜。

[請求項11] 前記支持層が、多孔質層と、不織布層とからなり、前記不織布層、前記多孔質層および前記ガス分離層がこの順に設けられる、請求項10に記載のガス分離膜。

[請求項12] 分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、40℃、5MPaにおける二酸化炭素の透過速度が20GPU以上であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比(R_{CO_2}/R_{CH_4})が15以上である、請求項1~11のいずれか1項に記載のガス分離膜。

[請求項13] 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ために用いられる、請求項1~12のいずれか1項に記載のガス分離膜。

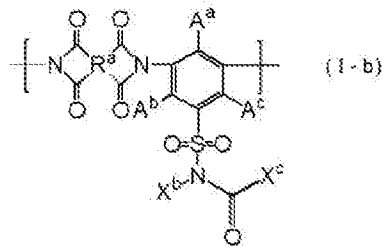
[請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載のガス分離膜を具備するガス分離モジュール。

[請求項15] 請求項14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16] 請求項1～13のいずれか1項に記載のガス分離膜を用いて、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。

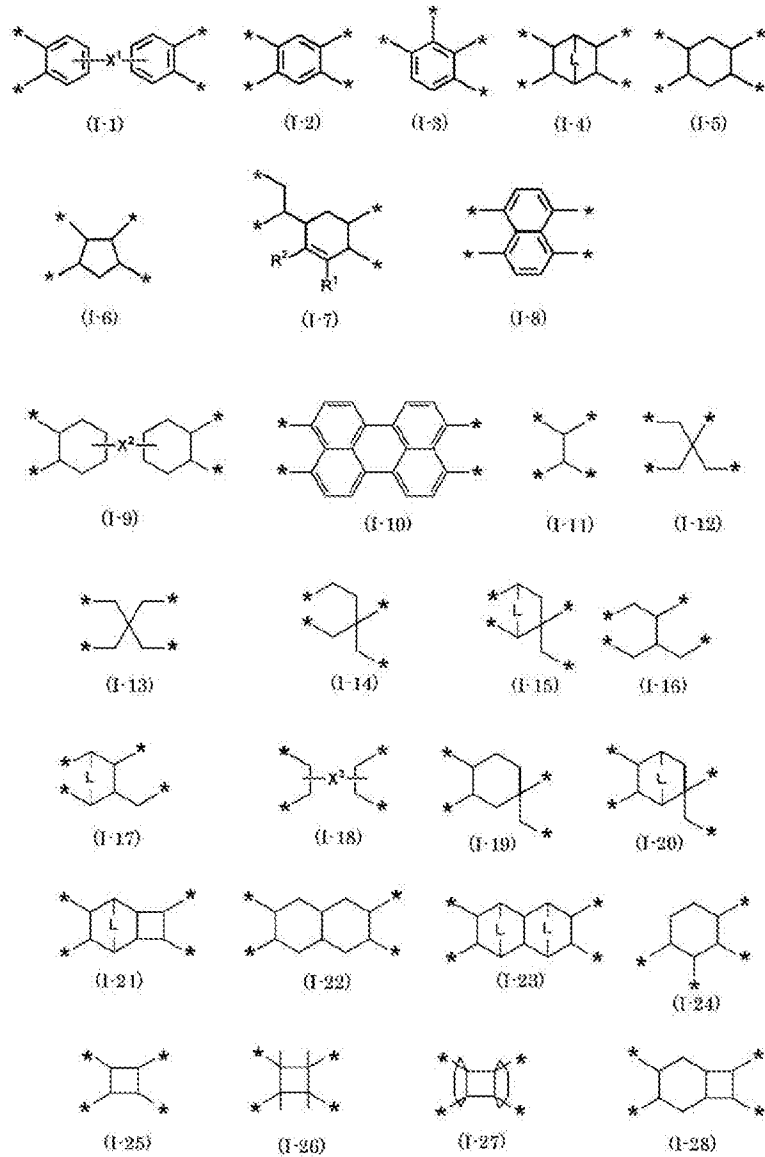
[請求項17] 下記式(1-b)で表される繰り返し単位を含むポリイミド化合物。

[化8]



式(1-b)中、 R^a は下記式(1-1)～(1-28)のいずれかで表される基を示す。ここで X^1 ～ X^3 は単結合又は2価の基を示し、 L は、それぞれ独立に、 $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を示し、*は式(1-b)中に示されたカルボニル基との結合部位を示す。

[化9]

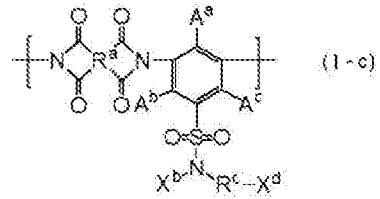


A^a、A^b及びA^cは水素原子又は置換基を示す。X^bは水素原子又は置換基を示す。X^cは置換基を示す。但し、式(1-b)中の-N(X^b)-で表される構造中にOH、NH及びSHから選ばれる構造部が含まれない場合、X^cはOH、NH及びSHから選ばれる構造部を少なくとも1つ有する。

[請求項18] 下記式(1-c)で表される繰り返し単位を含むポリイミド化合物

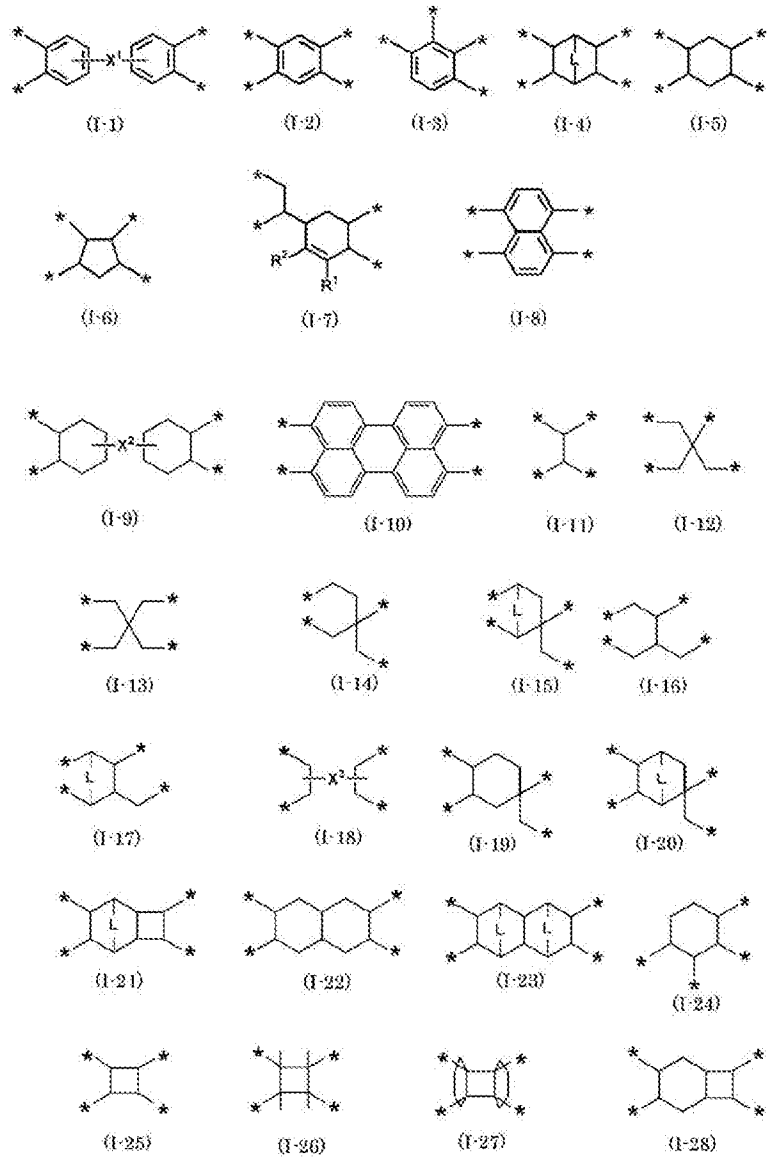
。

[化10]



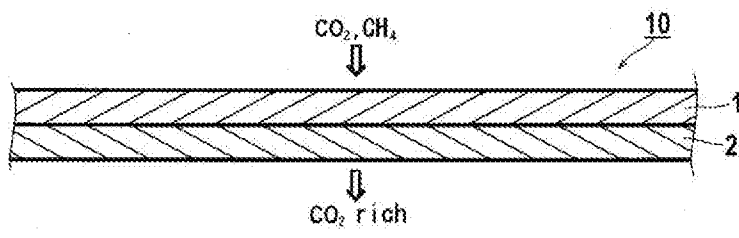
式(1-c)中、 R^a は下記式(1-1)～(1-28)のいずれかで表される基を示す。ここで X^1 ～ X^3 は単結合又は2価の基を示し、 L は、それぞれ独立に、 $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を示し、*は式(1-c)中に示されたカルボニル基との結合部位を示す。

[化11]

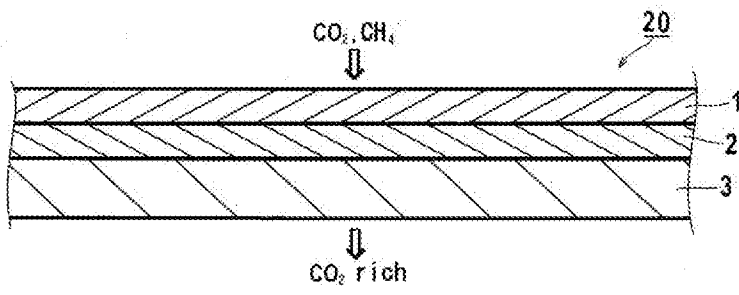


A^a、A^b及びA^cは水素原子又は置換基を示す。X^bは水素原子又は置換基を示す。R^cはアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を示す。X^dはOH、NH及びSHから選ばれる構造部を有する、炭素数が0～2の基を示す。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/029540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D71/64(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(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, B01D69/10, B01D69/12, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-83296 A (Fujifilm Corp.), 30 April 2015 (30.04.2015), claims & US 2016/0199790 A1 claims & WO 2015/041250 A1	1-18
A	JP 2015-51407 A (Fujifilm Corp.), 19 March 2015 (19.03.2015), claims; paragraphs [0039] to [0041], [0058] to [0060] & US 2016/0184779 A1 claims; paragraphs [0050] to [0051], [0073] to [0076] & WO 2015/033772 A1	1-18

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 October 2017 (05.10.17)	Date of mailing of the international search report 17 October 2017 (17.10.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029540

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-24939 A (Fujifilm Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), claims; paragraphs [0025], [0032] (Family: none)	1-18
A	JP 8-333452 A (Ube Industries, Ltd.), 17 December 1996 (17.12.1996), claims & US 5744575 A claims & EP 747418 A1	1-18

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, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(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, B01D69/10, B01D69/12, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

WPI, JSTPlus/JMEDPlus/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
A	JP 2015-83296 A (富士フイルム株式会社) 2015.04.30, 特許請求の範囲 & US 2016/0199790 A1, 特許請求の範囲 & WO 2015/041250 A1	1-18
A	JP 2015-51407 A (富士フイルム株式会社) 2015.03.19, 特許請求の範囲, 段落 0039-0041, 0058-0060 & US 2016/0184779 A1, 特許請求の範囲, 段落 0050-0051, 0073-0076 & WO 2015/033772 A1	1-18
A	JP 2014-24939 A (富士フイルム株式会社) 2014.02.06, 特許請求の範囲, 段落 0025, 0032 (ファミリーなし)	1-18

☑ 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

05.10.2017

国際調査報告の発送日

17.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

菊地 寛

4D

6116

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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
A	JP 8-333452 A (宇部興産株式会社) 1996. 12. 17, 特許請求の範囲 & US 5744575 A, 特許請求の範囲 & EP 747418 A1	1-18