(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5155255号
(P5155255)

(45)発行日　平成25年3月6日(2013.3.6)　(24)登録日　平成24年12月14日(2012.12.14)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CES
C08F 32/08	(2006.01)	C08F	32/08	
C08J 9/28	(2006.01)	C08J	9/28	101
B01D 71/70	(2006.01)	B01D	71/70	

請求項の数 5　(全 27 頁)

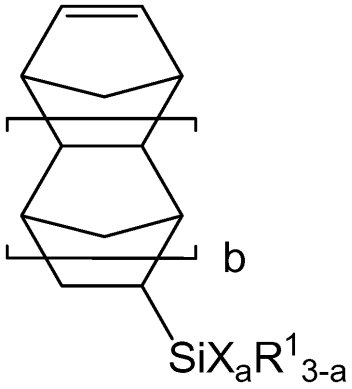
(21)出願番号　特願2009-155531(P2009-155531)
(22)出願日　平成21年6月30日(2009.6.30)
(65)公開番号　特開2011-12113(P2011-12113A)
(43)公開日　平成23年1月20日(2011.1.20)
審査請求日　平成23年6月24日(2011.6.24)

(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(74)代理人　100162352
弁理士　酒巻　順一郎
(72)発明者　萩原　守
群馬県安中市松井田町人見１－１０　信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シロキサン官能性環状オレフィン（共）重合体の非対称膜及びその製造方法

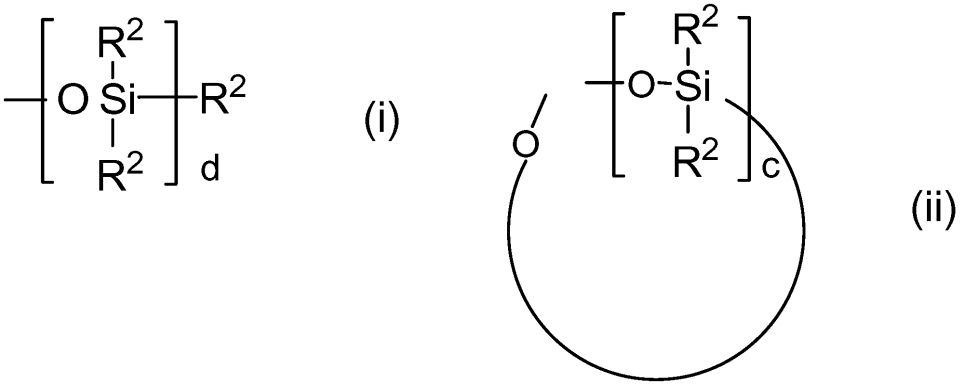
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）で示されるシロキサン官能性環状オレフィンを含む単量体組成物を付加重合することで得られる環状オレフィン重合体からなる非対称膜。
【化１】



(1)

（式中、R^1は、互いに独立に、炭素数１～１２のアルキル基及び／又は炭素数６～１０のアリール基であり、Ｘは下記式（ｉ）で示される基及び／又は下記式（ｉｉ）で示される基であり、ａは１～３の整数であり、ｂは０～２の整数である。）

【化２】



（Ｒ^{2}は、互いに独立に、炭素数１～１２のアルキル基であり、ｄは１～５の整数であり、ｃは３～５の整数である。）

【請求項２】

緻密層表面に平均孔径が０．０１～１０μｍの微小孔を有する請求項１に記載の非対称膜。

【請求項３】

前記環状オレフィン重合体における前記式（１）で示されるシロキサン官能性環状オレフィン由来の繰り返し単位が５～１００モル％である請求項１又は２記載の非対称膜。

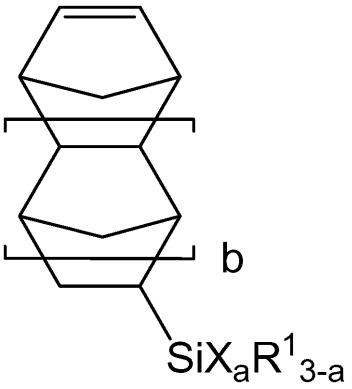
【請求項４】

乾湿式相転換法によって得られ、厚みが０．０１μｍ～１０００μｍである請求項１又は２に記載の非対称膜。

【請求項５】

下記式（１）で示されるシロキサン官能性環状オレフィンを含む単量体組成物を重合することで得られる環状オレフィン重合体を、乾湿式相転換法によって成膜する非対称膜の製造方法。

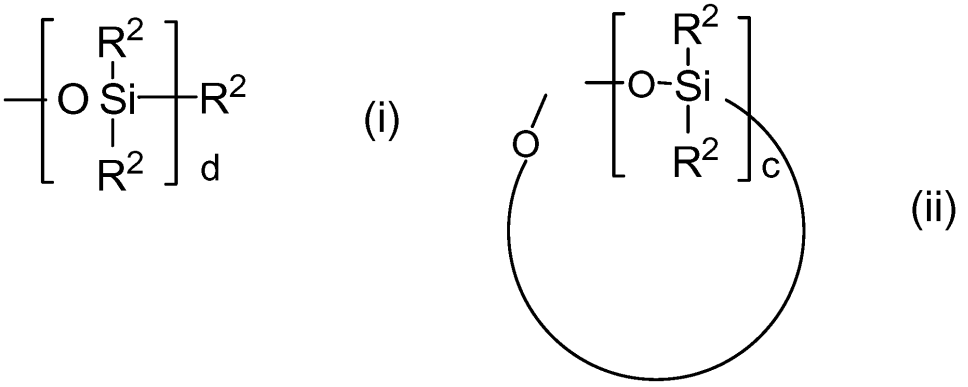
【化３】



(1)

（式中、Ｒ^{1}は、互いに独立に、炭素数１～１２のアルキル基及び／又は炭素数６～１０のアリール基であり、Ｘは下記式（ｉ）で示される基及び／又は下記式（ｉｉ）で示される基であり、ａは１～３の整数であり、ｂは０～２の整数である。）

【化４】



（Ｒ^{2}は、互いに独立に、炭素数１～１２のアルキル基であり、ｄは１～５の整数であり、ｃは３～５の整数である。）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、微小孔が表面に形成された非対称膜及びその製造方法に関する。これら微小孔を有する特性を利用することにより、回路基盤、電磁波シールドや電磁波吸収体などの電磁波制御剤、低誘電率材料、アンテナ、各種電池セパレーター、クッション剤、インク受像シート、断熱材、絶縁材、細胞培養基材等、広範囲な基盤材料として利用可能である。

【背景技術】

【０００２】

従来、各種の高分子材料によって形成された非対称膜が知られている。例えば、含フッ素ポリイミドを被膜材料として使用したもの（特許文献１、２）、ポリアクリロニトリルを使用したもの（特許文献３）、ポリオレフィンを使用したもの（特許文献４）、ポリエーテルスルホンを使用したもの（特許文献５）、ポリ（１－トリメチルシリル－１－プロピン）（ＰＴＭＳＰ）を使用したもの（特許文献６、７）がある。しかし、これらの非対称膜はいずれも気体の透過やイオンの透過で十分なものではなく、また表面に微小孔を持たない非対称膜として得られる。

【０００３】

表面に微小孔を有する薄膜は従来から知られており、特許文献８に開示されているように、パルスレーザーを照射することでフィルムの厚み方向に貫通細孔を生じさせる方法が知られている。

【０００４】

上記以外の製法による製膜法として、特許文献９，１０に開示されているようにフィルム延伸で空孔を生じさせる方法が知られている。

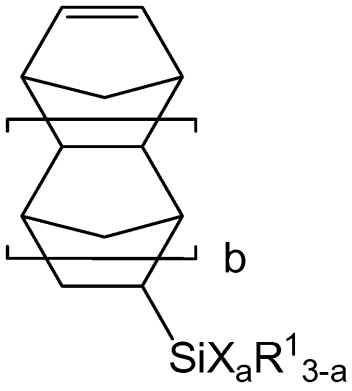
【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

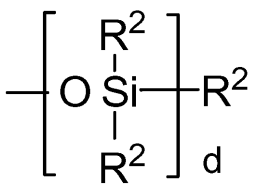
【特許文献１】特開平０５－７７４９号公報
【特許文献２】特開平０６－１８８１６７号公報
【特許文献３】特開平０５－１８４８９１号公報
【特許文献４】特表２００２－５３５１１５公報
【特許文献５】特開平０９－２８５７２３号公報
【特許文献６】特開昭６０－１３２６０５号公報
【特許文献７】特開平０２－２２２７１５号公報
【特許文献８】特開２００４－２４７１２３号公報
【特許文献９】特許第４２３４３９２号明細書

【特許文献１０】特開２００５－３４３９２８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、これらの方法はどれも製造工程が複雑であり、簡便な製造方法が求められている。また、その表面微細孔の大きさはミクロンオーダーに限るものであり、ナノオーダーまで制御するためには更なる改良が必要である。
【０００７】
本研究の目的は空孔特性に優れ、表面にナノレベルの微細孔を有する非対称膜及びその製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明者は、上記目的を達成するために誠意検討した結果、表面に微小孔を有するにあたり、非対称膜を構成すべき下記の高分子成分を含んでいる高分子溶液をフィルム上に流延し、その後、これを凝固溶媒中に浸漬し、次いで乾燥に付する、すなわち乾湿式転換法を採用することによって、下記の単量体組成物を用いた場合、表面に多数の微小孔が形成した非対称膜が得られることを見出した。
【０００９】
上記高分子成分の重合体は、下記式（１）で示されるシロキサン官能性環状オレフィンを含む単量体組成物を付加重合することで得られる環状オレフィン重合体である。
【化１】

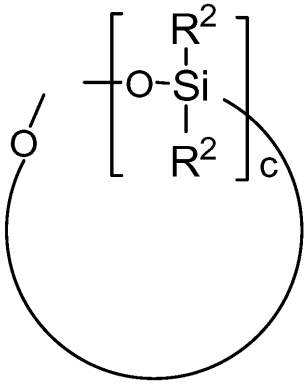


(1)

（式中、R^1は、互いに独立に、炭素数１～１２のアルキル基及び／又は炭素数６～１０のアリール基であり、Ｘは下記式（ｉ）で示される基及び／又は下記式（ｉｉ）で示される基であり、ａは１～３の整数であり、ｂは０～２の整数である。）
【化２】



(i)



(ii)

（R^2は、互いに独立に、炭素数１～１２のアルキル基であり、ｄは１～５の整数であり、ｃは３～５の整数である。）
【００１０】

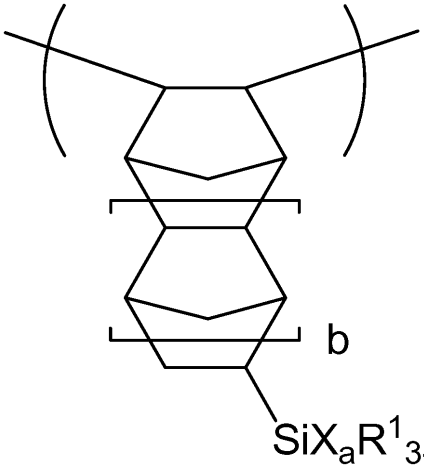
上記非対称膜は、緻密層表面に平均孔径が０．０１～１０μｍの微小孔を有することが好ましい。

上記環状オレフィン重合体における上記式（１）で示されるシロキサン官能性環状オレフィン由来の繰り返し単位が５～１００モル％であることが好ましい。

【００１１】

上記の単量体組成物から得られる重合体は、上記式（１）で示されるシロキサン官能性環状オレフィン由来の下記式（７）で示される繰り返し単位を有する。

【化３】



(7)

（ここで、Ｒ[1]、Ｘ、ａ、ｂは上述の通りである。）

【００１２】

上記非対称膜は、乾湿式相転換法によって得られ、厚みが０．０１μｍ～１０００μｍであることが好ましい。

【発明の効果】

【００１３】

上記重合体を用いることで、乾湿式転換法による非対称膜化により、表面に任意の口径を有する非対称膜が簡便に作成することが可能となった。本発明の非対称膜は、空孔特性に優れ、表面にナノ～ミクロンレベルの微細孔を有し、柔軟性と耐熱性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】実施例１で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像である。
【図２】実施例２で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像である。
【図３】実施例３で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像である。
【図４】実施例４で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像である。
【図５】実施例５で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像である。
【図６】実施例６で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像である。
【図７】実施例７で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像である。
【図８】実施例８で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像である。
【図９】比較例１で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像である。
【図１０】実施例３で得られた非対称膜の断面のＳＥＭ像である。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

以下、（Ｉ）単量体、（ＩＩ）付加重合体、（ＩＩＩ）非対称膜の製造方法の順に説明する。

【００１６】

（Ｉ）単量体

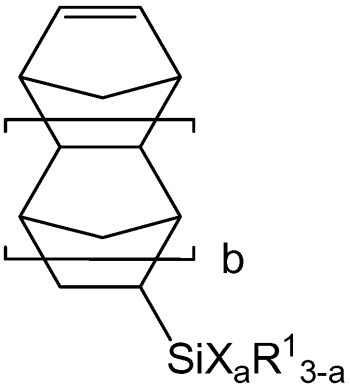
本発明で使用される重合体は下記式（１）で表されるシロキサン官能性環状オレフィンを

含む単量体組成物を付加重合することで得られる。単量体組成物は、下記式（４）で表される環状オレフィンを含んでいてもよい。

【００１７】

式（１）において、R^1は炭素数１～１２のアルキル基及び／又は炭素数６～１０のアリール基である。炭素数１～１２のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられ、メチル基が好ましい。炭素数６～１０のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられ、フェニル基が好ましい。

【化４】



(1)

【００１８】

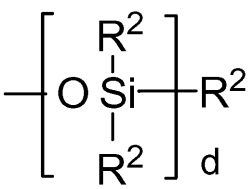
ａは１～３の整数であり、これらの組合せ、例えばａが２の繰り返し単位と３の繰り返し単位が混合して存在する重合体、であってよい。ａは、好ましくは３である。ｂは０～２の整数であり、これらの組合せであってもよい。重合性の点で、好ましくは、ｂは０、１又はこれらの組合せであり、最も好ましくは０である。

【００１９】

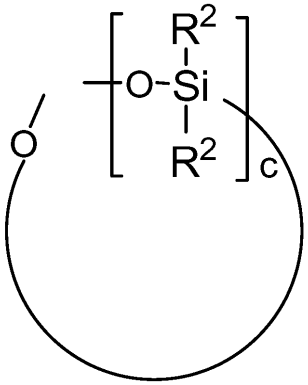
Ｘは、下記式（ｉ）又は（ｉｉ）で示される、鎖状又は環状ジオルガノポリシロキサン残基、またはこれらの組合せである。

式中、R^2は、互いに独立に、炭素数１～１２のアルキル基であり、例えば、R^1について上述した基が包含され、好ましくはメチル基である。ｄは１～５の整数であり、ｃは３～５の整数である。

【化５】



(i)

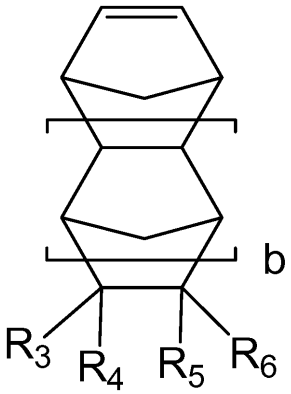


(ii)

【００２０】

式（４）において、R^3～R^6は、互いに独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基及びハロゲン化炭化水素基から選ばれる置換基、又はオキセタニル基及びアルコキシカルボニル基、ポリオキシアルキレン基から選ばれる極性基、又はアルコキシシリル基から選ばれる基である。また、R^3とR^4又はR^3とR^6とが、それぞれが結合する炭素原子とともに脂環構造、芳香環構造、カルボイミド基又は酸無水物基を形成してよい。ｂは０～２の整数である。好ましくは、R^3は水素原子である。

【化６】



(4)

【００２１】

該有機ケイ素化合物（１）は、下記式（５）又は（６）で表されるビニル基含有化合物とシクロペンタジエンのＤｉｅｌｓ－Ａｌｄｅｒ反応によって調製することができる。調製法の詳細は、後記実施例で説明する。

【化７】

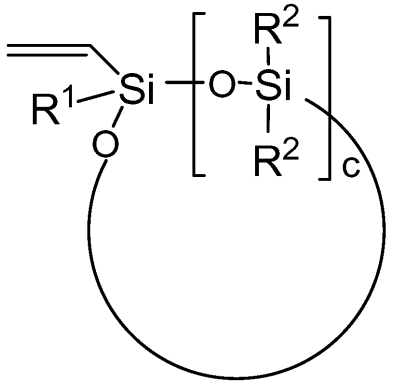
(5)

（ここで、R^1、Ｘ、aは上述の通りである。）

【００２２】

式（１）において、Ｘが上記式（ｉ）のものを調製するビニル基含有化合物の例として、トリストリメチルシロキシビニルシランを、Ｘが上記式（ｉｉ）のものを調製するビニル基含有化合物の例として、下記式（６）の化合物を例示することができる。

【化８】



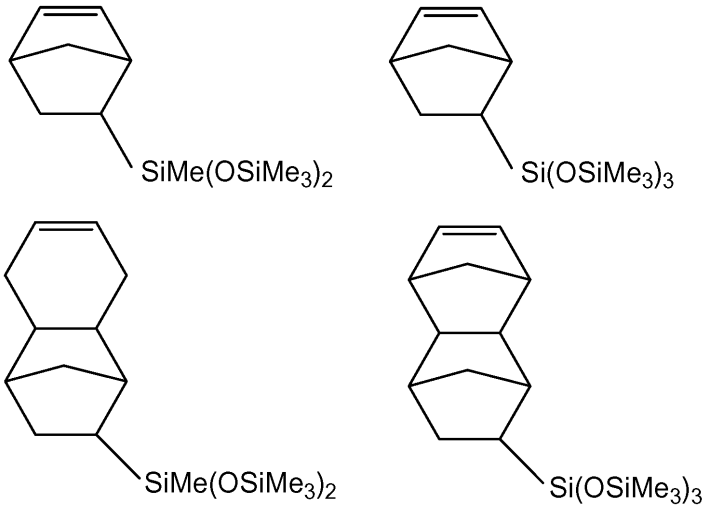
(6)

（ここで、R^1、R^2、aは上述の通りである。）

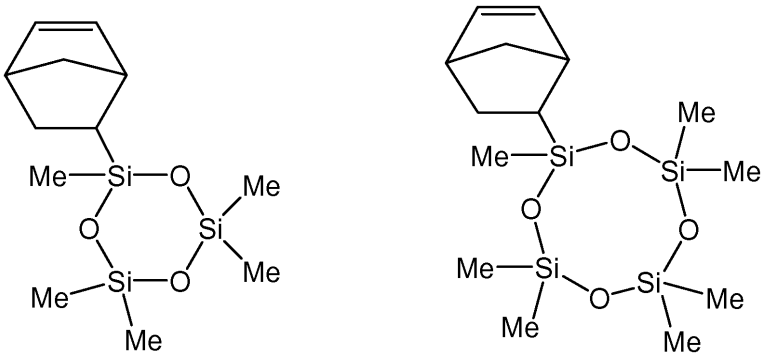
【００２３】

式（１）の有機ケイ素化合物としては、下記のものが例示され、ここでＭｅはメチル基を表す。また、これらの混合物を使用してもよい。

【化９】



【化１０】



【００２４】

一方、式（４）中、Ｒ^{3}～Ｒ^{6}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、炭素数１～１０のメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリーロキシ基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、２－（パーフルオロブチル）エチル基、２－（パーフルオロオクチル）エチル基、ｐ－クロロフェニル基等のハロゲン化炭化水素基から選ばれる基、又はオキセタニル基、メトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基等の好ましくはアルコキシ基の炭素数が１～１０、特に１～６のアルコキシカルボニル基から選ばれる極性を有する置換基である。また、Ｒ^{3}とＲ^{4}又はＲ^{3}とＲ^{6}とは、それぞれが結合する炭素原子と共に脂環構造、カルボンイミド基を形成してもよい。ｂは０又は１を示す。

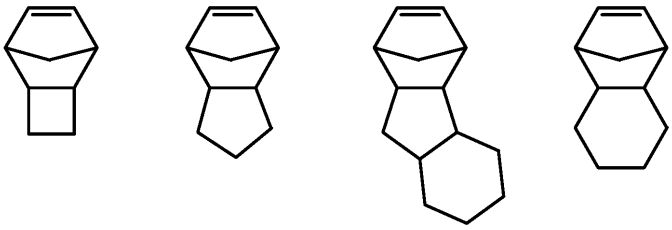
【００２５】

この場合、脂環構造としては炭素数４～１０のものが挙げられる。これらの構造を例示すると下記の通りである。なお、下記例において、Ｍｅはメチル基、Ｐｈはフェニル基を示す。

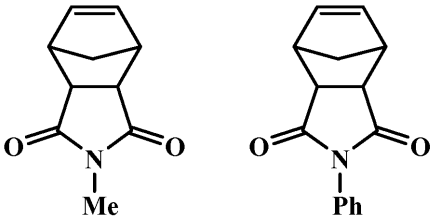
【００２６】

【化１１】

脂環構造



カルボンイミド基

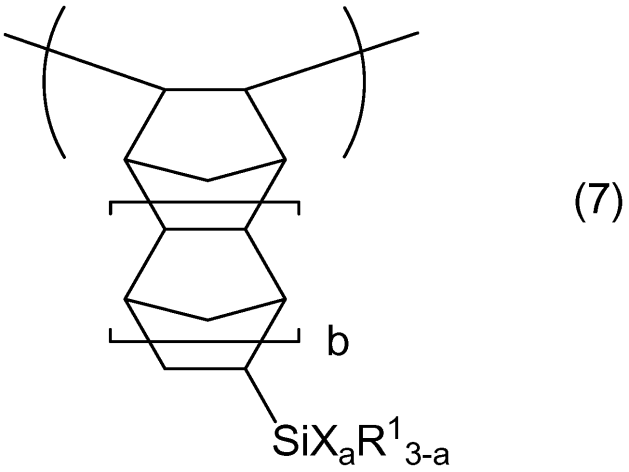


【００２７】

（ＩＩ）付加重合体

環状オレフィン付加重合体は、上記式（１）で示される化合物を付加重合に付することによって、形成される下記式（７）で示される繰り返し単位を含む。

【化１２】



(7)

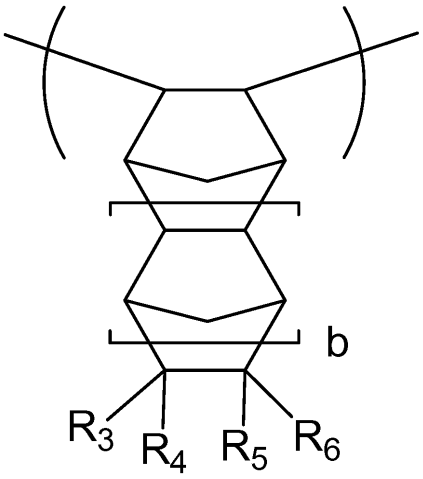
（ここで、R^1、Ｘ、ａ、ｂは上述の通りである。）

【００２８】

上記繰返し単位（７）に加えて、上記式（４）で示される化合物由来の下記式（８）の繰返し単位を含む共重合体であってもよい。単位（７）と（８）の結合は、ランダムである。式中（８）において、R^3～R^6は、互いに独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基及びハロゲン化炭化水素基から選ばれる置換基、又はオキセタニル基及びアルコキシカルボニル基、ポリオキシアルキレン基から選ばれる極性基、又はアルコキシシリル基から選ばれる基である。また、R^3とR^4又はR^3とR^6とが、それぞれが結合する炭素原子とともに脂環構造、芳香環構造、カルボイミド基又は酸無水物基を形成してよい。ｂは０～２の整数である。好ましくは、R^3は水素原子である。

【００２９】

【化１３】



(8)

（ここで、Ｒ^{3}～Ｒ^{6}、ｂは上述の通りである。）

【００３０】

式（８）の繰返し単位の割合は、全繰返し単位数の５％～５０％の範囲であることが好ましく、より好ましくは１０～３０％である。該割合が、前記下限値未満であると、得られるポリマーの分子量が低いものしか得られず、被膜性が得られない場合があり、上限値を超えると、式（１）のＸによる効果が十分でない場合がある。

【００３１】

該重合体は、ＧＰＣで求められるポリスチレン換算の数平均重量分子量が、１０,０００～２，０００，０００であることが好ましく、より好ましくは１００,０００～５００，０００である。該分子量が前記上限値を越えるものは現実的に合成が難しく、一方、該分子量が前記下限値未満では皮膜の強度が著しく低下する場合がある。

【００３２】

付加重合は、定法に従い、トルエンやキシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒にモノマーを溶解して、重合触媒と助触媒の存在下で、常圧下２０～４０℃の温度で、不活性ガス雰囲気下攪拌して重合させる。前記重合触媒としては、周期律表第８族元素、９族元素、１０族元素より選択された、例えば、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｂ）及び白金（Ｐｔ）などの中心金属とするメタロセン錯体が挙げることができ、好ましくはニッケル（Ｎｉ）又はパラジウム（Ｐｄ）のメタロセン触媒が挙げられる。助触媒としては有機アルミニウム化合物を用いることができ、好ましくはメチルアルミノキサンである。

【００３３】

上記触媒及び助触媒は、以下の範囲の使用量で用いられる。

触媒は式（１）及び（４）で示される単量体の合計１モルに対して０．０１～１００ミリモル原子が好ましい。また助触媒は触媒１モルに対して０．５～１０，０００モルが好ましい。

【００３４】

また、必要に応じて、分子量調整剤を重合系中に添加してもよい。分子量調整剤としては水素、エチレン、ブテン、ヘキセンなどのα－オレフィン、スチレン、３－メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物、エチルビニルエーテルなどの不飽和エーテル、トリス（トリメチルメトキシ）ビニルシラン、ジビニルジヒドロシラン、ビニルシクロテトラシロキサンなどのビニルケイ素化合物が挙げられる。

【００３５】

なお、上述した溶媒と単量体との比率、重合温度、重合時間、分子量調整剤の量は、用いる触媒、単量体構造などに著しく影響を受けるため、一概に限定することが難しい。上記特定構造の重合体を得るべく、目的に応じて使い分ける必要がある。

重合触媒の量と分子量調整剤の添加量、単量体から重合体への転化率、あるいは重合温度によって、重合体の分子量が調節される。

【００３６】

重合停止は、水、アルコール、ケトン、有機酸などから選ばれた化合物によって行われる。重合体溶液に、乳酸、リンゴ酸、シュウ酸などの酸の水とアルコール混合物を添加することで、触媒残渣を重合体溶液から分離・除去することができる。また、触媒残渣の除去には、活性炭、珪藻土、アルミナ、シリカなどを用いての吸着除去や、フィルターなどによるろ過分離除去などが適用できる。

【００３７】

重合体は、重合溶液をメタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類中に入れて、凝固し、通常６０℃～１５０℃で６～４８時間減圧乾燥することにより得ることができる。この工程で、重合体溶液中に残存する触媒残渣や未反応モノマーも除去される。また、本発明において用いられる、シロキサンを含有する未反応モノマーは、上記アルコール類やケトン類にオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどの環状ポリシロキサンを混合した溶媒を用いることで容易に除去することができる。

【００３８】

（ＩＩＩ）非対称膜の製法

本発明の非対称膜は、例えば、環状オレフィンポリマー溶液を基材上に塗布して溶液層を形成するステップと、溶液層から溶媒を部分的に除去して、環状オレフィンポリマーを含む緻密層を混合液層の基材とは反対側の表層部に形成させるステップと、緻密層が形成された混合液層を高分子材料の貧溶媒（凝固溶媒）中に浸漬して、環状オレフィンポリマーを含む多孔質層を形成させるステップとを備える方法により得ることができる。

【００３９】

環状オレフィンポリマーを溶解する溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、又はケトン類が好ましく用いられる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン及びキシレンが挙げられる。脂肪族炭化水素としてはヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン及びシクロヘキサンが挙げられる。ハロゲン化炭化水素としては、クロロホルム、塩化メチレン及び四塩化炭素が挙げられる。エーテル類としてはテトラヒドロフラン及びジオキサンが挙げられる。ケトン類としてはエチルメチルケトンが挙げられる。

【００４０】

これらの固形分の溶液としてはその濃度が好ましくは０．１～４０重量％、より好ましくは０．２～２０重量％である。濃度が４０重量％よりの大きいと粘度が高すぎて流延しにくい。一方、０．１重量％よりも小さいと粘度が低すぎて流延しにくくまた、得られた膜の膜厚が小さくなる。

【００４１】

高分子溶液の調製に際しては、相分離を促したり、ポリマーの溶解度、高分子溶液粘度を調節するために他の物質を加えたりして製膜することがしばしばある。この様な製膜調製剤として高分子溶液に対して０．１％以上相溶性のある化合物を用いることができる。調整剤としては高分子溶液に溶解性のある塩、水、低級アルコール（メタノール、エタノール）、アミド系極性溶媒（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド）などを用いることができる

【００４２】

この様にして得られた該固体分の溶液をキャスト板に一定の厚みで流延し、一定時間溶媒を蒸発させた後、凝固溶媒と溶媒を置換して得ることができる。流延はアプリケータ、バーコーターなどを用いて行うことができる。ここでキャスト板とは、平滑な表面をもつガラス板、テフロン（登録商標）板、金属板などを用いることができる。

【００４３】

また、非対称膜が支持体上に形成されていてもよいし、非対称膜が中空糸状の膜であっ

てもよい。

【００４４】

溶媒の蒸発時間は用いる溶媒、ポリマーの種類、温度などによって異なるが、好ましくは０．０１～６０分であり、より好ましくは０．０１～３０分である。時間が長すぎると溶媒の大部分が蒸発してしまい得られた膜の構造は非対称膜になりづらく、表面の細孔も形成されない。ここで蒸発は好ましくは０～１００℃で行うのが良い。また流延及び蒸発は空気、窒素、その他のガスの気流あるいは雰囲気中で行うのが良い。

【００４５】

多孔質層を形成させるために用いられる貧溶媒（凝固溶媒）としては、メタノール、エタノール及びプロパノール等のアルコール類、アセトン、又は水など及びこれらどうしあるいはこれらと他の溶媒との混合溶媒が挙げられる。が好ましく用いられる。

【００４６】

これらの溶媒と該固体分の溶液の溶媒との置換は一般に流延して一定時間溶媒を乾燥させた後これを置換する該凝固溶媒中に投入して行われる。

【００４７】

これらの製膜条件について、蒸発時間が短い、固体分の溶媒が非揮発性である、あるいは蒸発の面風速が小さい場合、得られた非対称膜の緻密層が薄くなり、表面に細孔が得られる。本発明により、溶媒系では特に混合溶媒、温度、風速、時間、凝固溶媒系では温度、濃度等で膜表面を制御することが可能である。

【実施例】

【００４８】

以下、実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

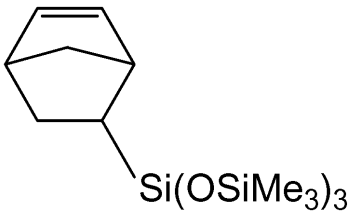
【００４９】

（モノマー製造）

モノマーの製造例１：トリス（トリメチルシロキシ）シリルノルボルネンの合成

ジシクロペンタジエン３１ｇ（０．２３８ｍｏｌ）とトリストリメチルシロキシビニルシラン７５ｇ（０．４７６ｍｏｌ）を２００ｍｌの反応器に仕込み、窒素シール下１６０～１７０℃で８時間反応させた。反応液を減圧蒸留したところ、沸点が１１８～１２０℃／５ｍｍＨｇの留分が７６ｇ得られた。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析（測定装置　ＪＥＯＬ社製ＬＡＭＢＤＡ　ＬＡ－３００Ｗ）及び赤外分光分析（測定装置　Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ社製ＦＴ－ＩＲ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ　Ｓｐｅｃｔｒｕｍ　Ｏｎｅ）で構造を確認し、下記構造式（１２）で表されるモノマーであることが確認された。これを単量体Ａとする。

【化１４】



(12)

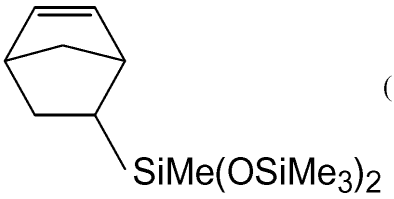
【００５０】

モノマーの製造例２：ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルノルボルネンの合成

ジシクロペンタジエン１３ｇ（０．１０ｍｏｌ）とビストリメチルシロキシメチルビニルシラン５０ｇ（０．２０ｍｏｌ）を１００ｍｌの反応器に仕込み、窒素気流下１６０～１７５℃で４時間反応させた。反応液を減圧蒸留したところ、沸点が９７～１０２℃／９ｍｍＨｇの留分が３７ｇ得られた。該留分は、屈折率（n_D25）が１．４４４であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析（測定装置　ＪＥＯＬ社製ＬＡＭＢＤＡ　ＬＡ－３００Ｗ）及び赤外分光分析（測定装置　Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ社製ＦＴ－ＩＲ　ＳｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒＳｐｅｃｔｒｕｍ　Ｏｎｅ）で構造を確認し、この留分は下記構造式（１３）で表さ

れるモノマーであることが確認された。これを単量体Ｃとする。

【化１５】



(13)

【００５１】

（重合体製造）

重合体製造例１：トリス（トリメチルシロキシ）シリルノルボルネン－ｂ－ノルボルネン付加共重合体（ポリマーＡ）の合成

窒素置換したガラス製容器に単量体Ａ３４．７ｇ（０．０８９ｍｏｌ）、単量体Ｂ（ノルボルネン）８．３ｇ（０．０８９ｍｏｌ）及びトリチルテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート{[Ｐｈ$_3$Ｃ][Ｂ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_4$]}３７ｍｇ（４０μｍｏｌ）をトルエン１４０ｍｌに溶解した。そこへ別途調整した触媒溶液（シクロペンタジエニル（アリル）パラジウム[Ｃ$_5$Ｈ$_5$ＰｄＣ$_3$Ｈ$_5$]９ｍｇ（４０μｍｏｌ）、トリシクロヘキシルホスフィン[ＰＣｙ$_3$]１２ｍｇ（４０μｍｏｌ）をトルエン１５ｍｌに溶解したもの）を添加し、室温（２５℃）で５時間重合反応を行った。

反応終了後、多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄後、６０℃で５時間減圧乾燥したところ、３０．５ｇのポリマーＡが得られた。

得られたポリマーのＧＰＣ測定による分子量はＭｎ＝７２６，０００、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎ＝１．５１であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにより、重合体中の単量体Ａ由来の構造体及びノルボルネン由来の構造体の組成比はＡ／Ｂ＝４６／５４（ｍｏｌ／ｍｏｌ）であることを確認した。

【００５２】

重合体製造例２：トリス（トリメチルシロキシ）シリルノルボルネン－ｂ－ノルボルネン付加共重合体（ポリマーＢ）の合成

重合体製造例１において、単量体Ａと単量体Ｂの仕込み量をそれぞれ単量体Ａ；４４．７ｇ（０．１１５ｍｏｌ）、単量体Ｂ；５．８ｇ（０．０６２ｍｏｌ）とした以外は同様の方法で実験を行ったところ、３４．１ｇのポリマーＢが得られた。分子量はＭｎ＝６０１，０００、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎ＝１．４９であり、重合体中の単量体Ａ由来の構造体及びノルボルネン由来の構造体の組成比はＡ／Ｂ＝６７／３３（ｍｏｌ／ｍｏｌ）であることを確認した。

【００５３】

重合体製造例３：ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルノルボルネン－ｂ－ノルボルネン付加共重合体（ポリマーＣ）の合成

重合体製造例１において、単量体Ａを用いる代わりに単量体Ｃを用い、単量体Ｃを２８．０ｇ（０．０８９ｍｏｌ）とした以外は同様の方法で実験を行ったところ、２９．４ｇのポリマーＣが得られた。分子量はＭｎ＝８９２，０００、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎ＝１．６２であり、重合体中の単量体Ｃ由来の構造体及びノルボルネン由来の構造体の組成比はＣ／Ｂ＝４６／５４（ｍｏｌ／ｍｏｌ）であることを確認した。

【００５４】

重合体製造例４：ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルノルボルネン－ｂ－ノルボルネン付加共重合体（ポリマーＤ）の合成

重合体製造例３において、単量体Ｃと単量体Ｂの仕込み量をそれぞれ単量体Ｃ；３６．２ｇ（０．１１５ｍｏｌ）、単量体Ｂ；５．８ｇ（０．０６２ｍｏｌ）とした以外は同様の方法で実験を行ったところ、２９．４ｇのポリマーＤが得られた。分子量はＭｎ＝７２４，０００、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎ＝１．３８であり、重合体中の単量体Ｃ由来の構造体及びノルボルネン由来の構造体の組成比はＣ／Ｂ＝６８／３２（ｍｏｌ／ｍｏｌ）である

ことを確認した。

【００５５】

重合体製造例５：ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルノルボルネン付加重合体（ポリマーＥ）の合成

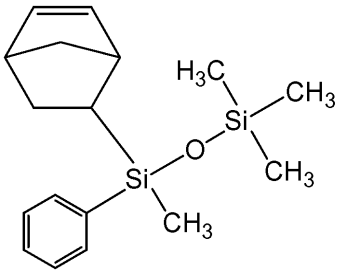
重合体製造例３において、単量体Ｃと単量体Ｂを用いる代わりに単量体Ｃのみを５５．７ｇ（０．１７７ｍｏｌ）を用いること以外は同様の方法で実験を行ったところ、３０．６ｇのポリマーＥが得られた。分子量はＭｎ＝６３２，０００、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎ＝１．３９であった。

【００５６】

重合体製造例６：トリメチルシロキシメチルフェニルシリルノルボルネン－ｂ－ノルボルネン付加共重合体（ポリマーＦ）の合成

重合体製造例１において、単量体Ａを用いる代わりに下記式（１４）で表される単量体Ｄを用い、単量体Ｄを２７．０ｇ（０．０８９ｍｏｌ）とした以外は同様の方法で実験を行ったところ、１８．５ｇのポリマーＦが得られた。分子量はＭｎ＝７３６，０００、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎ＝１．２４であり、重合体中の単量体Ｄ由来の構造体及びノルボルネン由来の構造体の組成比はＤ／Ｂ＝４９／５１（ｍｏｌ／ｍｏｌ）であることを確認した。

【化１６】



(14)

【００５７】

重合体製造例７：ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルノルボルネン－ｂ－ノルボルネン付加共重合体（ポリマーＧ）の合成

重合体製造例６において、単量体Ｄと単量体Ｂの仕込み量をそれぞれ単量体Ｄ；３４．８ｇ（０．１１５ｍｏｌ）、単量体Ｂ；５．８ｇ（０．０６２ｍｏｌ）とした以外は同様の方法で実験を行ったところ、２０．７ｇのポリマーＧが得られた。分子量はＭｎ＝４７９，０００、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎ＝１．３２であり、重合体中の単量体Ｄ由来の構造体及びノルボルネン由来の構造体の組成比はＤ／Ｂ＝６６／３４（ｍｏｌ／ｍｏｌ）であることを確認した。

【００５８】

重合体製造例８：ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルノルボルネン付加重合体（ポリマーＨ）の合成

重合体製造例６において、単量体Ｄと単量体Ｂを用いる代わりに単量体Ｄのみを５３．６ｇ（０．１７７ｍｏｌ）を用いること以外は同様の方法で実験を行ったところ、２５．７ｇのポリマーＨが得られた。分子量はＭｎ＝４６７，０００、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎ＝１．３５であった。

【００５９】

（非対称膜の作製）

実施例１

ポリマーＡをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）とメタノールの混合溶液に溶解して、非対称膜作製用の溶液を準備した。溶液の組成はテトラヒドロフラン/メタノール/ポリマーＡ８５/１０/５質量％とした。ガラス板上に厚さ１８０μｍの枠を置き、その枠内に上記混合液を流し入れた。その後２５℃にて２秒間乾燥して、表層部に緻密層を形成させた。次いで、全体を凝固溶媒であるメタノールに浸漬したところ、ガラス板側に多孔質層が形成

された。すなわち、多孔質層及び緻密層を有する非対称膜（膜厚：２０μｍ）が形成された。

【００６０】

実施例２

ポリマーＡに代えてポリマーＢを用いたことの他は実施例１と同様にして非対称膜を作製した。

【００６１】

実施例３

ポリマーＡに代えてポリマーＣを用いたことの他は実施例１と同様にして非対称膜を作製した。

【００６２】

実施例４

ポリマーＡに代えてポリマーＤを用いたことの他は実施例１と同様にして非対称膜を作製した。

【００６３】

実施例５

ポリマーＡに代えてポリマーＥを用いたことの他は実施例１と同様にして非対称膜を作製した。

【００６４】

実施例６

ポリマーＡに代えてポリマーＦを用いたことの他は実施例１と同様にして非対称膜を作製した。

【００６５】

実施例７

ポリマーＡに代えてポリマーＧを用いたことの他は実施例１と同様にして非対称膜を作製した。

【００６６】

（非対称膜の作製）

比較例１

ポリマーＡに代えてポリ（１－トリメチルシリル－１－プロピン）（ＰＴＭＳＰ）を用いたことの他は実施例１と同様にして非対称膜を作製した。

【００６７】

＜膜の評価＞

孔の有無の確認

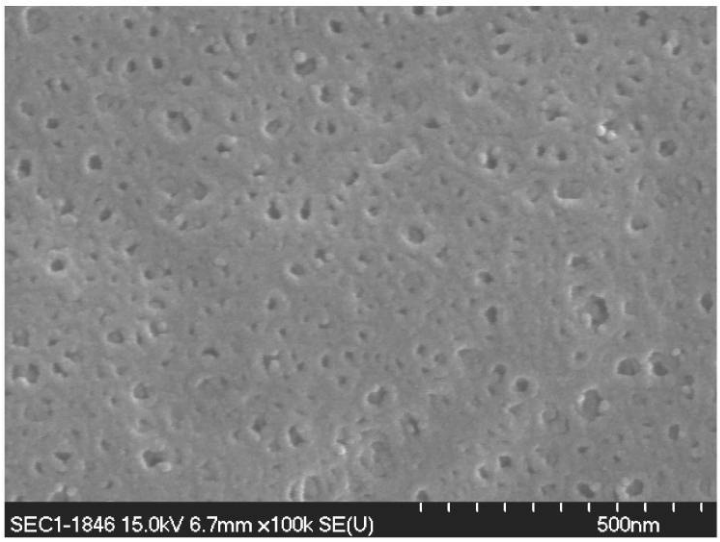
実施例で得られた非対称膜について、その表面（緻密層側）、断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、孔の有無を確認した。その結果を表１に示す。なお、図１～８は、それぞれ実施例１～８で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像であり、図９は、比較例１で得られた非対称膜の表面（緻密層側）のＳＥＭ像であり、図１０は、実施例３の非対称膜の断面のＳＥＭ像である。

【００６８】

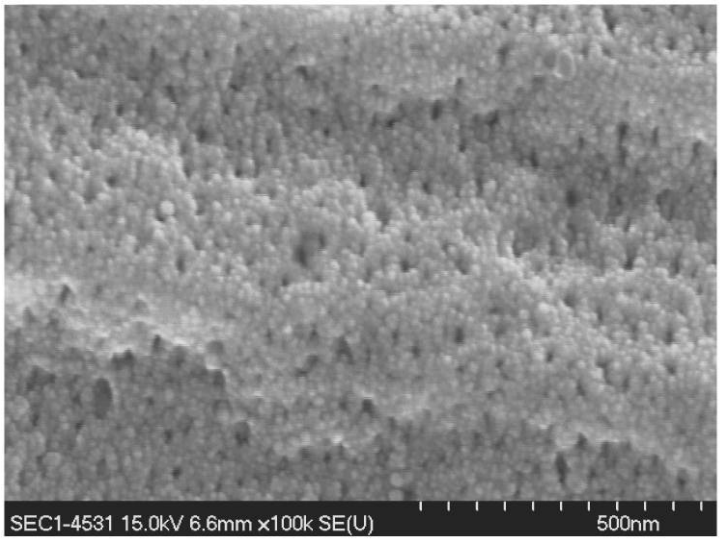
【表１】

	ポリマー	孔の有無
実施例１	Ａ	あり
実施例２	Ｂ	あり
実施例３	Ｃ	あり
実施例４	Ｄ	あり
実施例５	Ｅ	あり
実施例６	Ｆ	あり
実施例７	Ｇ	あり
実施例８	Ｈ	あり
比較例１	PTMSP	なし

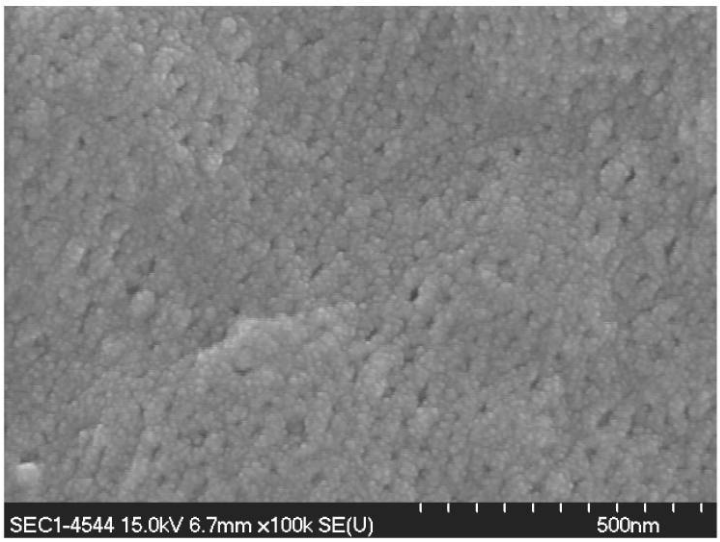
【図１】



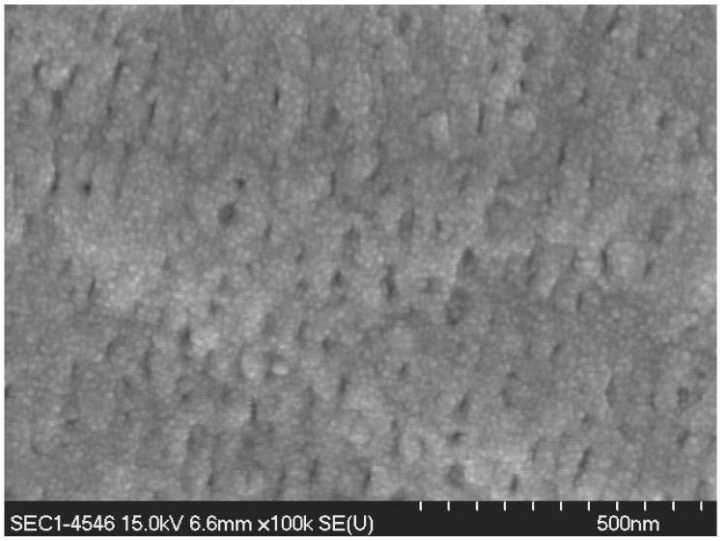
【図２】



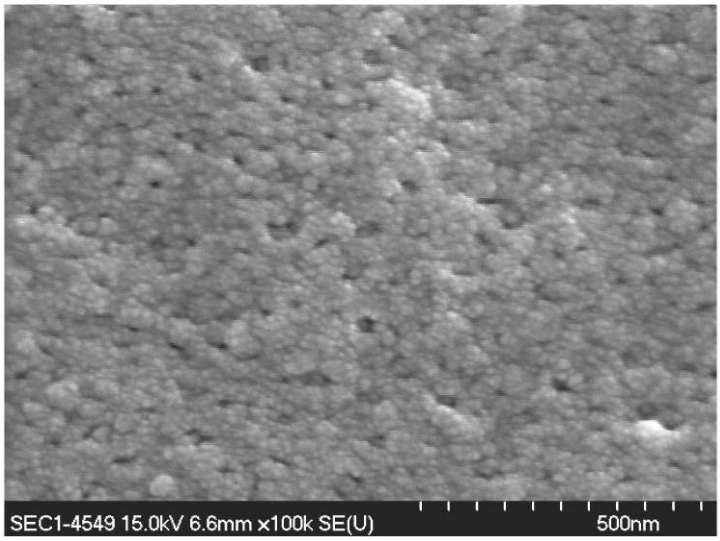
【図３】



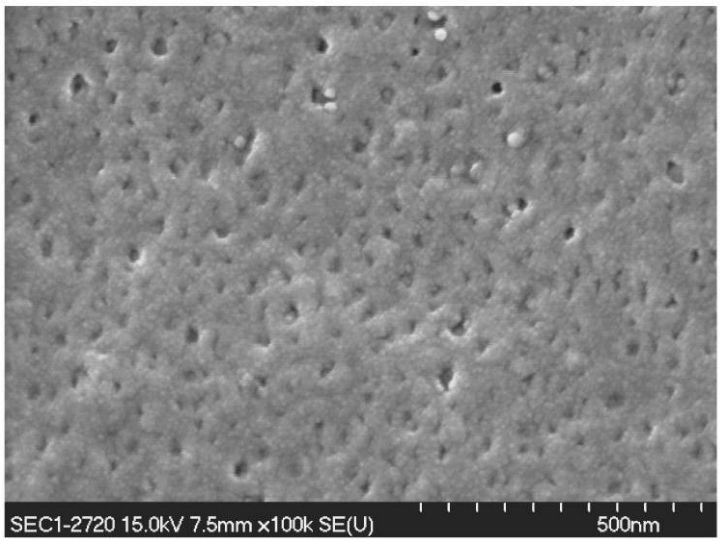
【図４】



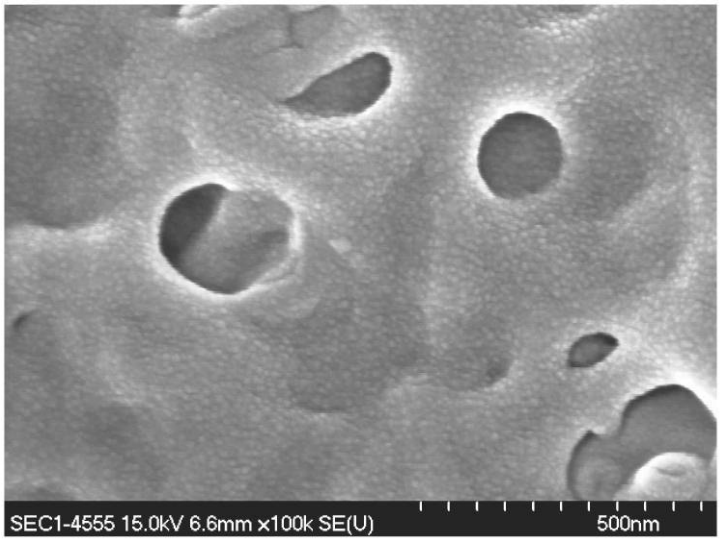
【図５】



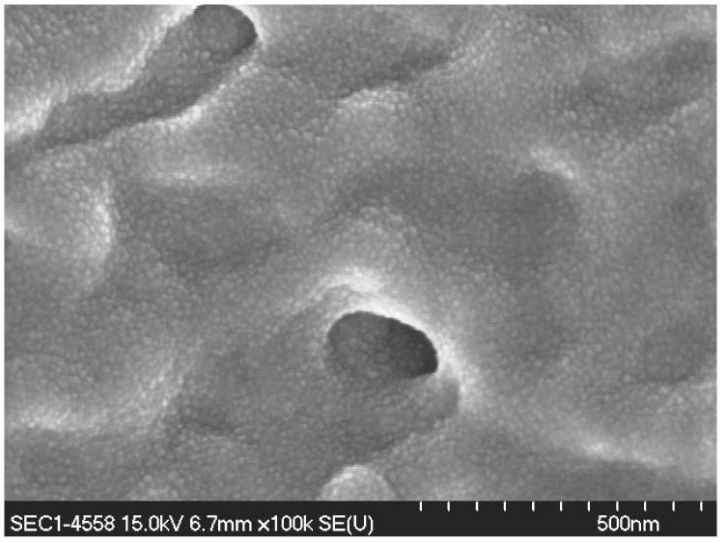
【図６】



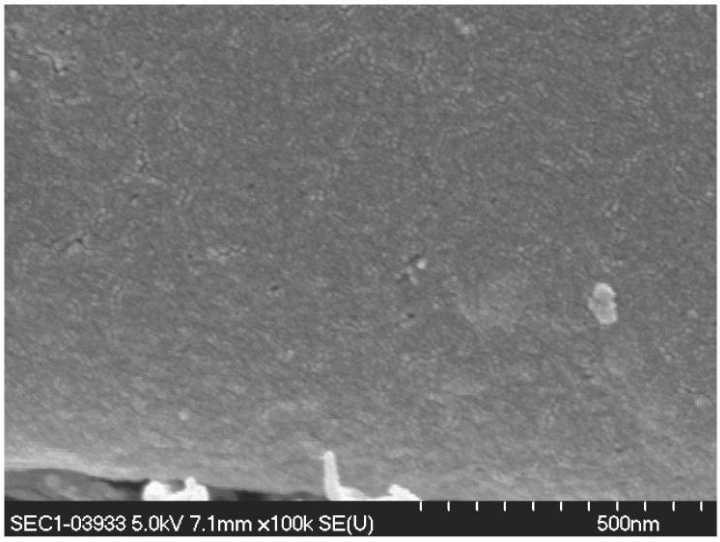
【図７】



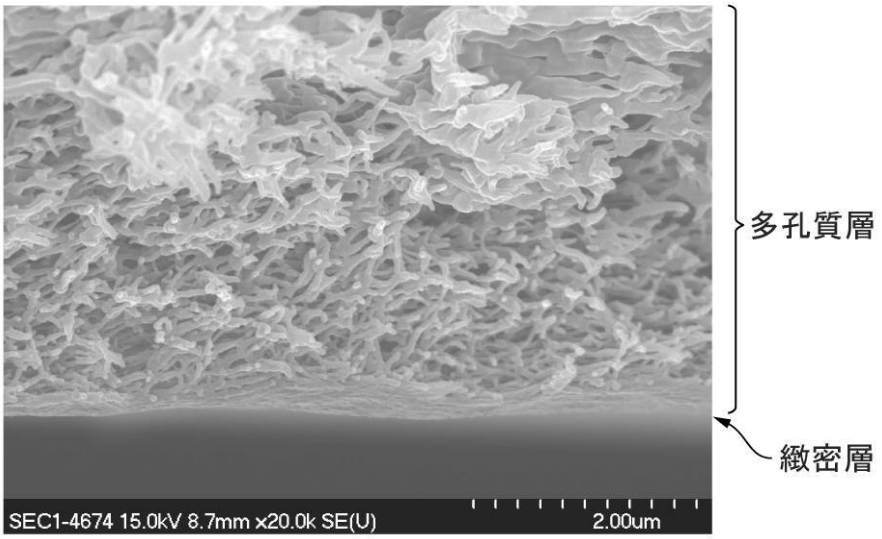
【図８】



【図９】



【図１０】



フロントページの続き

(72)発明者　手塚　裕昭
群馬県安中市松井田町人見１－１０　信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

審査官　上坊寺　宏枝

(56)参考文献　特開２０１０－１７４０９９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－７０３３７（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１８３６３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１２１１４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／０５７５５７（WO，Ａ１）
特表２０１１－５１０８０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２２２７１５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０４８０６０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ　　５／００、５／１８
Ｂ０１Ｄ　７１／７０
Ｃ０８Ｆ　３２／０８
Ｃ０８Ｊ　　９／２８