

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-501293

(P2016-501293A)

(43) 公表日 平成28年1月18日(2016.1.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 49/00 (2006.01)	CO8L 49/00	4D006
BO1D 71/70 (2006.01)	BO1D 71/70	4J002
BO1D 71/44 (2006.01)	BO1D 71/44	
BO1D 71/02 (2006.01)	BO1D 71/02 500	
BO1D 53/22 (2006.01)	BO1D 53/22	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-543217 (P2015-543217)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月26日 (2013.11.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年7月22日 (2015.7.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2013/001369
 (87) 国際公開番号 W02014/078914
 (87) 国際公開日 平成26年5月30日 (2014.5.30)
 (31) 優先権主張番号 61/729, 758
 (32) 優先日 平成24年11月26日 (2012.11.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/731, 409
 (32) 優先日 平成24年11月29日 (2012.11.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590003283
 コモンウェルス サイエンティフィック
 アンド インダストリアル リサーチ オ
 ーガナイゼーション
 オーストラリア国 3169 クレイトン
 サウス ロックト バッグ 10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合マトリックスポリマー組成物

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーと、多孔質粒子とを含む混合マトリックス組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 0.1 の自由体積分率を有するポリマーと、多孔質粒子とを含む混合マトリックス組成物。

【請求項 2】

前記ポリマーが、固有マイクロ多孔性ポリマー (PIM)、熱再配置 (TR) ポリマー、多分岐ポリマー、置換ポリアセチレン及びこれらの組合せから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリマーが、ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン)(PTMSP)、ポリ(1-(ジメチル-n-プロピルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-(ジメチル-n-ブチルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-フェニル-1-プロピン)ポリ(ジフェニルアセチレン)、ポリ(t-ブチルアセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-トリメチルシリルフェニル-アセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-ヒドロキシフェニル-アセチレン)、これらのコポリマー、及びこれらの組合せから選択される置換ポリアセチレンである、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

10

【請求項 4】

前記多孔質粒子が、多孔質金属粒子、多孔質金属酸化物粒子、金属有機構造体(MOF)粒子、及び多孔質芳香族構造体(PAF)粒子から選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記多孔質粒子が、PAF-1(PAF-302)、PAF-3、PAF-4、PAF-11(PAF-304)、PAF-301、PAF-303、JUC-Z1、JUC-Z2、PPN-4、PPN-5、PPN-6-SO₃H、PPN-6-SO₃Li、これらの塩、及びこれらの任意の混合物から選択される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記ポリマー又は多孔質粒子の少なくとも 1 種が、-NHR、-N(R)₂、-NH₂、-NO₂、-NH(アリール)、ハロゲン化物、アリール、アラルキル、アルケニル、アルキニル、ピリジル、ピピリジル、ターピリジル、アニリノ、-O(アルキル)、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、スルホンアミド、ヒドロキシル、シアノ、-(CO)R、-(SO₂)R、-(CO₂)R、-SH、-S(アルキル)、-SO₃H、-SO₃⁻M⁺、-COOH、COO⁻M⁺、-PO₃H₂、-PO₃H⁻M⁺、-PO₃²⁻M²⁺、-CO₂H、シリル誘導体、ボラン誘導体、フェロセン及び他のメタロセンから選択される 1 種又は複数の官能基(Mは金属原子であり、RはC₁₋₁₀アルキルである)を備える、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 7】

前記多孔質粒子がフラレン及び/又はフラライドを含み、該フラライドが、リチウム、マグネシウム、及び/又はアルミニウム修飾フラレンを含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 8】

前記多孔質粒子が PAF-1 であり、PAF-1 がフラレン及び/又はフラライドを含み、該フラライドが、リチウム、マグネシウム、及び/又はアルミニウム修飾フラレンを含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

混合マトリックス膜の形態である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

多孔質支持体の少なくとも一部内に埋め込まれた層の形態である、又は、多孔質支持体の表面の少なくとも一部に置かれた層の形態である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

50

【請求項 1 1】

混合マトリックス組成物を調製する方法であって、

(a) 少なくとも 0.1 の自由体積分率を有するポリマーを液体に溶かして、ポリマー溶液を形成するステップ、

(b) 前記ポリマー溶液に多孔質粒子を導入するステップ、及び

(c) 次に、前記液体の少なくとも一部を除去して、前記混合マトリックス組成物を形成するステップ、

を含む、前記方法。

【請求項 1 2】

前記ポリマーが、ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン)(PTMSP)、
 ポリ(1-(ジメチル-n-プロピルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-(ジメチル
 -n-ブチルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-フェニル-1-プロピン)ポリ(ジ
 フェニルアセチレン)、ポリ(t-ブチルアセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-
 トリメチルシリルフェニル-アセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-ヒドロキシフ
 ェニル-アセチレン)、これらのコポリマー、及びこれらの任意の混合物から選択される
 置換ポリアセチレンである、請求項 1 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

前記多孔質粒子が、PAF-1(PAF-302)、PAF-3、PAF-4、PAF
 -11(PAF-304)、PAF-301、PAF-303、JUC-Z1、JUC-
 Z2、PPN-4、PPN-5、PPN-6-SO₃H、PPN-6-SO₃Li、これ
 らの塩、及びこれらの任意の混合物から選択される、多孔質芳香族構造体(PAF)粒子
 である、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

20

【請求項 1 4】

前記多孔質粒子がフラレン及び/又はフラライドを含み、該フラライドが、リチ
 ウム、マグネシウム、及び/又はアルミニウム修飾フラレンを含む、請求項 1 1 から 1
 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

ステップ(b)が懸濁液を生じ、前記方法が、ステップ(b)と(c)の間に追加のステ
 ップをさらに含み、該追加のステップが懸濁液を多孔質支持体に付けることを含み、そ
 の結果として、ステップ(c)において得られる前記混合マトリックス組成物が、前記多
 孔質支持体の少なくとも一部内に埋め込まれる、又は、前記多孔質支持体の前記表面の少
 なくとも一部に層として置かれる、請求項 1 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 1 6】

流体混合物中のある成分の分離を実施する方法であって、

ある成分を含む流体混合物を準備するステップ；

前記流体混合物を、少なくとも 0.1 の自由体積分率を有するポリマーと、多孔質粒子
 とを含む混合マトリックス膜の 1 つの表面に、接触させるステップ；

前記混合マトリックス膜を横切る駆動力を加えるステップ；及び、

前記混合マトリックス膜の別の表面から、濾過された組成物を単離するステップ；

を含む、

40

ここで、前記濾過された組成物における前記成分の比率が、前記流体混合物中の前記成
 分の比率とは異なり、こうして、前記流体混合物からの前記成分の分離が実施される、方
 法。

【請求項 1 7】

前記ポリマーが、ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン)(PTMSP)、
 ポリ(1-(ジメチル-n-プロピルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-(ジメチル
 -n-ブチルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-フェニル-1-プロピン)ポリ(ジ
 フェニルアセチレン)、ポリ(t-ブチルアセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-
 トリメチルシリルフェニル-アセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-ヒドロキシフ
 ェニル-アセチレン)、これらのコポリマー、及びこれらの任意の混合物から選択される

50

置換ポリアセチレンである、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記多孔質粒子が、PAF-1 (PAF-302)、PAF-3、PAF-4、PAF-11 (PAF-304)、PAF-301、PAF-303、JUC-Z1、JUC-Z2、PPN-4、PPN-5、PPN-6-SO₃H、これらの塩、及びこれらの任意の混合物から選択される、多孔質芳香族構造体 (PAF) 粒子である、請求項 16 又は 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記多孔質粒子がフラーレン及び/又はフラーライドを含み、該フラーライドが、リチウム、マグネシウム、及び/又はアルミニウム修飾フラーレンを含む、請求項 16 から 18 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 20】

前記混合マトリックス膜が、多孔質支持体内に埋め込まれている、又は、多孔質支持体の表面に層として置かれている、請求項 16 から 19 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、混合マトリックスポリマー組成物に関する。ポリマー組成物は、流体分離における膜としての使用に適合しており、したがって、この用途に重点を置いて本発明について記載するのは簡便である。しかし、本発明によるポリマー組成物は、この特定の用途に限定されようとするものではないことが理解されるべきである。

20

【背景技術】

【0002】

流体の精製は、いくつかの産業プロセスにとって必須のステップである。例えば、ガスの精製は、典型的には、水、二酸化炭素、又は精製されたガスの最終用途の妨げとなり得る他の望まれていないガスの除去を含む。使用の前に精製される必要がある産業ガスには、空気、窒素、ヘリウム、アルゴン、水素、酸素、及び炭化水素が含まれる。

【0003】

また、産業ガスは、大気に放出される前に、注意深い精製も必要である。これらの産業ガスに存在する最も一般的な汚染物質は、二酸化炭素、二酸化硫黄及び三酸化硫黄、酸化窒素、硫化水素、及び小さい有機分子である。これらの不純物の除去は、環境汚染を減らし、全般的気候変動を最小限度にするために重要である。産業的規模でガスを精製するために最も一般的に用いられるプロセスは、液体スクラバー（この場合、塩基性又は酸性溶液が、それぞれ、酸性又は塩基性ガスを吸収するために用いられる）、交換樹脂（この場合、固定化塩基又は酸が、それぞれ、酸性又は塩基性ガスを吸収するために用いられる）、或いは膜（これらは、競合吸着、拡散速度の違い、分子識別、及び/又は篩分け (sieving) に基づいて、ガスを分離する）である。

30

【0004】

分離膜は、それらの使用が、最小限度の量の副生成物を生成し、低エネルギー・フットプリント (footprint) を有するという理由で、環境への影響、及び産業的プロセスのコストを減らすのに、益々重要な役割を果たしそうである（例えば、非特許文献 1、非特許文献 2、非特許文献 3 参照）。商業的に重要なガス分離には、石炭ガス化に関連する軽質ガスからの H₂ の精製、及び天然ガス処理における CH₄ からの CO₂ の除去が含まれ、ガス分子の大きさ (size) の違いは、0.02 nm (O₂ / N₂) から 0.09 nm (H₂ / CH₄) の範囲に渡る。緻密な (dense) 膜は、競合吸着及び/又は拡散速度の違いに基づいてガス混合物を分離でき、他方、多孔質膜は分子識別又は篩分けによりガス混合物を分離できる（例えば、非特許文献 4、非特許文献 5 参照）。

40

【0005】

特定の有機ポリマーは、産業規模で分離膜を製造するのに、特に適切であることが見出された。このようなポリマー膜のガス透過率は、ポリマー網目の全体に渡るガス化学種の

50

拡散率によって支配される。拡散率は、ポリマー内のガス分子の移動度に関連付けられるので、ポリマー膜の全体に渡るガス化学種の示差輸送 (differential transportation) は、2つの重要なパラメータによって決定付けられると考えられる。これらは、(1) ポリマーの利用可能な「自由体積」、及び(2) ポリマー塊の全体を通して該自由体積に寄与する細孔及びチャンネルの特定の配置、すなわち、「自由体積分布」である。

【0006】

ポリマーの自由体積は、そのガラス又はゴム状態における固有のポリマーの体積と、ゼロケルヴィンに外挿された、その結晶立体配置における材料に付随する占有体積との間の差として定義される。自由体積分率は、所定の温度で、上記の差と、ポリマーのガラス又はゴム状態におけるポリマーの体積との間の比である。したがって、自由体積分率は、vol%又は体積分率で表すことができる。それゆえに、自由体積分率は、ポリマー鎖がそれらの3D配置において相互に絡み合っている時に、ポリマー鎖の間に残っている残留「ポイド」の尺度である。

10

【0007】

他方、自由体積分布は、相互に連結した多孔及びチャンネルとして、自由体積が、ポリマー内で、どのように空間的に配置されているかに関連する。自由体積の配置が、どの分子がポリマーを抜け出し、どの分子が自由体積ポケットの表面に吸着された状態のままであり得るかを決定付けると推定されるので、流体混合物の分離の基礎にあるメカニズムを理解する上で興味深いのは自由体積分布である。2種のポリマーが同じ全自由体積を有することがあるが、それらは、異なる自由体積分布に基づいて、非常に異なる輸送性質を有し得る。

20

【0008】

理想的には、分離膜は、大きな流束と高い選択性の両方を示すべきである。

【0009】

分離膜として使用されるのに適するポリマーは、通常、約0.1から約0.5の範囲の自由体積分率値によって特徴付けられる。

【0010】

熱力学的観点から、検出可能な自由体積を生じるポリマー鎖の分子配置は、非平衡配置である。結果として、このようなポリマーは、経時的に、より低く、より安定なエネルギー状態に進む傾向がある。その結果として、それに伴い、対応する自由体積は、コラプスし、減少する傾向がある。この過程は、一般的に、ポリマーの「緩和」又は「エージング」と呼ばれる。分離膜に関連しては、この現象は、ガス分離の目的のために利用可能な自由体積及び自由体積分布に劇的に影響を及ぼし得る。実際に、分離膜の性能に影響を及ぼす共通の問題は、利用可能な自由体積の劇的な減少を引き起こすこのようなエージング効果に起因する、分離膜の透過特性を経時的に維持するそれらの能力の低下である。

30

【0011】

分離における膜としての使用に適するポリマーには、固有マイクロ多孔性ポリマー (polymer of intrinsic microporosity, PIM)、熱再配置 (thermally rearranged, TR) ポリマー、多分岐 (hyperbranched) ポリマー及び置換ポリアセチレンが含まれる。

40

【0012】

置換ポリアセチレンは、分離膜として有効に利用されてきた。ポリアセチレンは、繰返し単位 (-CH=CH-) を有する有機ポリマーである。このポリマーは長い炭素原子鎖から構成され、炭素原子はそれらの間に交互に1重及び2重結合を有し、それぞれが1個の水素原子を有する。置換ポリアセチレンでは、官能基が、繰返し単位における水素原子の1個又は2個に取って代わる。

【0013】

上記エージング現象の例は、ポリ (1 - (トリメチルシリル) - 1 - プロピン) (PTMSP) (これは置換ポリアセチレンである) を参照して記載され得る。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】国際公開第2010/075610号

【特許文献2】米国特許第4,720,343号明細書

【特許文献3】米国特許第7,125,493号明細書

【非特許文献】

【0015】

- 【非特許文献1】Baker, 2002, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 41(6):1393-1411 10
- 【非特許文献2】Koros, 2004, *AIChE J.* 50(10):2326-2334
- 【非特許文献3】Noble & Agrawal, 2005, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 44(9):2887-2892
- 【非特許文献4】Wijmans & Baker, 1995, *J. Membr. Sci.* 107(1-2):1-21
- 【非特許文献5】Gin et al., 2008, *Macromol. Rapid Comm.* 29(5):367-389
- 【非特許文献6】Srinivasan et al., 1994, *J. Membr. Sci.* 86(1-2):67-86 20
- 【非特許文献7】Nagai et al., 1995, *J. Polym. Sci. Part B: Pol. Physics* 33(2):289-298
- 【非特許文献8】Freeman, B. D., Hill, A. J. *Structure and Properties of Glassy Polymers*, M. R. Tant, A. J. Hill, Eds. 1998, ACS Books: Washington D.C., pages 306-325
- 【非特許文献9】C. Gao, D. Yan, *Hyperbranched polymers: from synthesis to applications*, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 183-275
- 【非特許文献10】Masuda, 2007, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 45:165 30
- 【非特許文献11】Masuda et al., 1983, *J. Am. Chem. Soc.* 105:7473-7474
- 【非特許文献12】Masuda et al., 1983, *J. Am. Chem. Soc.* 105(25):7473-7474
- 【非特許文献13】Ichiraku et al., 1987, *J. Membr. Sci.* 34(1):5-18)
- 【非特許文献14】Du et al., 2012, *Energy & Environ. Sci.* 5(6):7306
- 【非特許文献15】Masuda, 2007, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 45:165-180 40
- 【非特許文献16】Ben et al., 2009, *Angew. Chem., Int'l Ed.* 48:9457
- 【非特許文献17】Ren et al., 2010, *Chem. Commun.* 46:291
- 【非特許文献18】Peng et al., 2011, *Dalton Trans.* 40:2720
- 【非特許文献19】Ben et al., 2011, *Energy Environ. Sci.* 4:3991
- 【非特許文献20】Ben et al., *J. Mater. Chem.* 21: 50

18208

【非特許文献21】Ren et al., J. Mater. Chem. 21: 10348

【非特許文献22】Yuan et al., 2011, J. Mater. Chem. 21:13498

【非特許文献23】Zhao et al., 2011, Chem. Commun. 47:6389

【非特許文献24】Ben & Qiu, 2012, CrystEngComm, DOI:10.1039/c2ce25409c

【非特許文献25】Konstas et al., 2012, Angew. Chem. Int'l Ed. 51(27):6639-6642 10

【非特許文献26】Ben et al., 2009, Angew. Chem., Int'l Ed. 48(50):9457-9460

【非特許文献27】Cravillon et al., 2011, Chem. Mater. 23(8):2130-2141

【非特許文献28】Lu et al., 2011, J. Am. Chem. Soc. 133(45):18126-18129

【非特許文献29】Lu et al., 2012, Angew. Chem. Int'l Ed. 51(30):7480-7484

【非特許文献30】Zhou et al. Adv Mater. 2011, 23, (32), 3723-3725 20

【非特許文献31】Morisato and Pinnau, 1996, J. Membr. Sci. 121(2):243-250

【非特許文献32】Titova et al., 2004, Physics of the Solid state. 46(7):1365-1370

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

PTMSPは、その大きな自由体積分率のために、ガス分離用途に特に適している。PTMSPの高いガス透過率は、鎖の間のポイド領域が高度に相互連結された、大きな自由体積分率を、このポリマーが示すという事実に帰せられる(例えば、非特許文献6参照)。この自由体積は、堅いポリアセチレン骨格に結び付いた嵩高い側鎖(トリメチルシリル基)の結果である。しかし、合成直後のPTMSPの非平衡状態のために、この材料における初期のこの大きな自由体積は、経時的にコラプスし、ガス透過率の途方もなく大きい減少が生じる。PTMSPでの物理的「エージング」及び透過率の低下は、非常に多くの研究において認められた。例えば、Nagai等は、様々なガスに対するポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン-co-1-フェニル-1-プロピン)膜の透過及び拡散係数が、たった3日後に1から2桁減少することを報告した(例えば、非特許文献7参照)。

30

【0017】

この性質の低下は、産業用途に置換ポリアセチレンを使用することを阻む。いくつかの手法、例えば、物理的ブレンド調製、ポリマー架橋、コポリマー合成及び機能化(functionalization)が、PTMSPの初期の大きいガス透過率を増加又は安定化させるために探究された。しかし、如何なる研究も、(PTMSPを含めて)どの置換アセチレンの、望ましいガス透過性質の長期安定化の問題を解決しなかった。

40

【0018】

したがって、透過率が維持される期間の延長のような(すなわち、エージングの影響の低下を示す膜)改善された透過性質を示し、流体分離膜としての使用に適する新しいポリマー組成物を開発する好機が残されている。このような組成物により製造される膜は、これらに限定されないが気相分離を含めて、流体分離プロセスに有用なはずである。

50

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーと、多孔質粒子とを含む混合マトリックス組成物を提供する。

【0020】

本発明は、本発明による混合マトリックス(MM)組成物から得られる混合マトリックス膜(MMM)が、多孔質粒子を含まない、少なくとも0.1の自由体積分率を有する同じポリマーに比べて、長期間、優れた流体透過率を示し得るという予想外の発見に、少なくとも一部は、基づいている。

【0021】

有利にも、本発明は、ポリマー・マトリックス相の自由体積分率が、少なくとも50、少なくとも100、少なくとも200、又は少なくとも250日の期間にわたって、10%、又は8%、又は6%、又はさらには4%さえ超えて減少しないように、ポリマー・マトリックス相の自由体積分率が維持される、混合マトリックス膜(MMM)を製造するために使用できる混合マトリックス組成物を提供する。例えば、有利には、MMMのポリマー・マトリックス相の自由体積分率は、約10日から約300日の期間にわたって、約1%から約10%以下だけ減少し得る。

【0022】

有利には、多孔質粒子の導入は、多孔質粒子の添加なしに作製される対応する膜に比べて、増加した多孔性(すなわち、膜の単位体積に対する、相互に連結した細孔の全体積)をMMMにさらに付与できる。また、多孔質粒子の添加は、多孔質粒子なしの対応する膜に比べて、特定の化合物に対するMMMの選択性及び透過率の増加を生じ得る。

【0023】

一実施形態において、混合マトリックス組成物は、混合マトリックス膜の形態で提供される。その場合、本発明は、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーと、多孔質粒子とを含む混合マトリックス膜を提供する。

【0024】

本発明の組成物によれば、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーは、連続ポリマー・マトリックス相として現れ、多孔質粒子は、そのマトリックスの全体にわたって分布し、不連続粒子相として現れる。したがって、組成物は、コンポジット構造を有する。

【0025】

それゆえに、本発明は、また、(i)連続ポリマー・マトリックス相の形態の、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー、及び(ii)不連続粒子相の形態でポリマー・マトリックス相の全体にわたって分布する多孔質粒子、を含むポリマーコンポジットを提供することとして記載され得る。

【0026】

一実施形態において、前記ポリマーコンポジットは、混合マトリックス膜の形態で提供される。その場合、本発明は、(i)連続ポリマー・マトリックス相の形態の、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー、及び(ii)不連続粒子相の形態でポリマー・マトリックス相の全体にわたって分布する多孔質粒子、を含む混合マトリックス膜を提供する。

【0027】

本発明は、また、混合マトリックス組成物を調製する方法も提供し、この方法は、(a)少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーを液体に溶かして、ポリマー溶液を形成するステップ、(b)ポリマー溶液に多孔質粒子を導入するステップ、及び(c)次に、液体の少なくとも一部を除去することによって、混合マトリックス組成物を形成するステップ、を含む。

【0028】

本発明は、さらに、(i)連続ポリマー・マトリックス相、及び(ii)不連続粒子相

10

20

30

40

50

の形態でポリマー・マトリックス相の全体にわたって分布する多孔質粒子、を含むポリマーコンポジットを調製する方法を提供し、この方法は、(a)少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーを液体に溶かして、ポリマー溶液を形成するステップ、(b)ポリマー溶液に多孔質粒子を導入するステップ、及び(c)次に、液体の少なくとも一部を除去することによって、ポリマーコンポジットを形成するステップ、を含む。

【0029】

本発明は、また、流体混合物からの、ある成分の分離を実施する方法も提供し、この方法は、ある成分を含む流体混合物を準備するステップ；流体混合物を、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーと、多孔質粒子とを含む混合マトリックス膜の1つの表面に接触させるステップ；混合マトリックス膜を横切る駆動力を加えるステップ；及び、混合マトリックス膜の別の表面から、濾過された組成物を単離するステップ；を含み、ここで、流体混合物からの前記成分の分離を達成するように、濾過された組成物における前記成分の比率は、流体混合物における前記成分の比率とは異なる。

10

【0030】

本発明は、さらに、流体混合物中の、ある成分の分離を実施する方法を提供し、この方法は、ある成分を含む流体混合物を準備するステップ；流体混合物を、(i)連続ポリマー・マトリックス相の形態の、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー、及び(ii)不連続粒子相の形態でポリマー・マトリックス相の全体にわたって分布する多孔質粒子、を含むポリマーコンポジット(又は、混合マトリックス)膜の1つの表面に接触させるステップ；ポリマーコンポジット(又は、混合マトリックス)膜を横切る駆動力を加えるステップ；及び、ポリマーコンポジット(又は、混合マトリックス)膜の別の表面から、濾過された組成物を単離するステップ；を含み、ここで、流体混合物からの前記成分の分離を達成するように、濾過された組成物における前記成分の比率は、流体混合物における前記成分の比率とは異なる。

20

【0031】

本発明のいくつかの実施形態において、分離は、サイズ選択的である。

【0032】

本明細書で用いられる場合、表現「駆動力」は、分離膜を横切る、例えば、化学的、機械的又は電氣的性質の勾配、例えば、組成勾配、圧力差、又は電圧と同じである。他の適切な駆動力、及び本発明の目的のためにそれらをもたらす適当な手段は、当業者に公知である。

30

【0033】

本発明の一実施形態において、駆動力は圧力差である。

【0034】

本発明による多孔質「粒子」は、自立性物体の小単位であることを意図する。もし、それが、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーのポリマー・マトリックスの全体にわたって分布できるのであれば、粒子の形状及び大きさに関して特別な制限はない。通常、粒子は、約20nmから約100µmの範囲の平均の大きさを有し得る。

【0035】

したがって、本発明に関連する「多孔質」粒子は、連続的物体によって取り囲まれたチャネル及び/又は孔(hole)の形のポイドを有する自立性粒子であり、ここで、チャネル及び/又は孔は相互に連結して、流体分子が粒子を通して流れるように連続的経路を提供できる。相互に連結したチャネル及び/又は孔の全体としての系が、粒子の多孔性を構成する。

40

【0036】

多孔質粒子が「自立性」であることによって、本発明に従って用いられた場合に、粒子が、それらの形状及び大きさを実質的に維持することを意味する。したがって、多孔質粒子は、通常、固体の多孔質粒子である。

【0037】

多孔質粒子の望ましい特性は、それらの表面(これは、粒子の内部多孔質表面を含む)

50

に、特定の流体種を、選択的、示差的、及び可逆的な仕方で吸着する、それらの能力である。すなわち、特定の流体種は、他の流体種より強く多孔質表面に吸着される傾向を有し得る。このため、流体種の特質に応じて、粒子の多孔質を通しての流体分子の示差拡散が生じる。

【0038】

理論によって限定されようとは思わないが、本発明の混合マトリックス組成物を形成するように、多数の多孔質粒子を連続ポリマー・マトリックスの全体にわたって分布させることによって、ポリマー・マトリックス（すなわち、自由体積分率）と粒子の多孔性とを合わせた多孔質特性により、特定の流体分子が膜を通して連続的に流れ、同時に、他の流体分子が同一の件事をすることを実質的に妨げることが可能になると考えられる。驚くべきことに、結果として得られる、混合マトリックス組成物の流体透過性又は不透過特性は、粒子の存在しないポリマー・マトリックスによってもたらされる前記特性に比べて、高められ得る。さらに、混合マトリックス組成物は、同じく粒子の存在しないポリマー・マトリックスに比べて、有利にも、長期間、優れた流体透過性を示し得る。この効果は、ポリマー・マトリックスの自由体積分率を安定化させる多孔質粒子により生じると考えられる。

10

【0039】

一実施形態において、多孔質粒子は、炭素質の多孔質芳香族構造体（PAF）の形態である。本発明によるPAFの使用は、流体分離膜として優れた性質を実際に示す混合マトリックス組成物を提供することが見出された。

20

【0040】

本発明の特定の実施形態において、多孔質粒子は、PAF粒子の形態であり、他の実施形態において、PAF粒子は、PAF-1粒子の形態である。

【0041】

特定の実施形態において、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーは、固有マイクロ多孔性ポリマー（PIM）、熱再配置（TR）ポリマー、多分岐ポリマー、置換ポリアセチレン及びこれらの組合せから選択される。

【0042】

したがって、本発明は、また、多孔質粒子と、固有マイクロ多孔性ポリマー（PIM）、熱再配置（TR）ポリマー、多分岐ポリマー、置換ポリアセチレン及びこれらの組合せから選択されるポリマーとを含む混合マトリックス組成物を提供する。

30

【0043】

本発明は、また、(i)固有マイクロ多孔性ポリマー（PIM）、熱再配置（TR）ポリマー、多分岐ポリマー、置換ポリアセチレン、及びこれらの組合せから選択されるポリマー、及び(ii)多孔質粒子、を含むポリマーコンポジットを提供し、ここで、前記ポリマーは、連続ポリマー・マトリックス相の形態にあり、多孔質粒子は、不連続粒子相の形態でポリマー・マトリックス相の全体にわたって分布している。

【0044】

一実施形態において、置換ポリアセチレンは、PTMSPである。

【0045】

本発明の混合マトリックス組成物は、環境修復及び産業プロセスにおいて有用な、流体（例えば、ガス）分離膜を製造するために使用され得る。

40

【0046】

膜の形態の本発明による混合マトリックス組成物は、また、流体流からの、成分の分離にも使用できる。

【0047】

一般に流体以外に、本発明の膜には、有利にも、様々な産業ガス分離プロセスにおける用途が見出され得る。本発明による膜には、CO₂及びN₂の燃焼前捕捉のためのプロセスにおける用途が見出され得るし、それらは、煙道ガスからのCO₂の分離に潜在的適用可能性を示す。

50

【0048】

本発明のさらなる態様及び／又は実施形態は、下でより詳細に論じられる。

【0049】

本発明を例示する目的で、本発明の特定の実施形態が図に示されている。しかし、本発明は、図に示される実施形態の正確な配置及び手段に限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】実施例1に記載されているPTMSP（ポリ（1-（トリメチルシリル）-1-プロピン））、PTMSP+PAF-1（多孔質芳香族構造体（porous aromatic framework）-1）、及びPTMSP+ZIF-8（亜鉛-イミダゾレート構造体-8）を含む膜のCO₂透過率を例示するグラフである。 10

【図2】実施例1に記載されているPTMSP、PTMSP+PAF-1、及びPTMSP+ZIF-8を含む膜について、[時間tでのCO₂透過率/時間t=0でのCO₂透過率]の比を時間の関数として例示するグラフである。

【図3】実施例1のPTMSP、PTMSP+PAF-1、及びPTMSP+ZIF-8を含む膜について、CO₂/N₂選択性比を時間の関数として例示するグラフである。

【図4】実施例3に記載されているPTMSP、PTMSP+PAF-1、PTMSP+PAF-1-NH₂、及びPTMSP+PAF-1-SO₃Hを含む膜の、時間依存性CO₂、H₂、CH₄及びN₂ガス透過率を例示するグラフである。

【図5】実施例3に記載されているPTMSP、PTMSP+PAF-1、PTMSP+PAF-1-NH₂、及びPTMSP+PAF-1-SO₃Hを含む膜について、[時間tでのH₂透過率/時間t=0でのH₂透過率]の比を時間の関数として例示するグラフである。 20

【図6】実施例3に記載されているPTMSP、PTMSP+PAF-1、PTMSP+PAF-1-NH₂、及びPTMSP+PAF-1-SO₃Hを含む膜について、[時間tでのN₂透過率/時間t=0でのN₂透過率]の比を時間の関数として例示するグラフである。

【図7】実施例3に記載されているPTMSP、PTMSP+PAF-1、PTMSP+PAF-1-NH₂、及びPTMSP+PAF-1-SO₃Hを含む膜について、[時間tでのCH₄透過率/時間t=0でのCH₄透過率]の比を時間の関数として例示するグラフである。 30

【図8】実施例3に記載されているPTMSP、PTMSP+PAF-1、PTMSP+PAF-1-NH₂、及びPTMSP+PAF-1-SO₃Hを含む膜について、[時間tでのH₂透過率/時間t=0でのH₂透過率]の比を時間の関数として例示するグラフである。

【図9】実施例3に記載されているPTMSP、PTMSP+PAF-1、PTMSP+PAF-1-NH₂、及びPTMSP+PAF-1-SO₃Hを含む膜の、CO₂/H₂、CO₂/N₂、及びCO₂/CH₄ガス選択性の経時的推移を例示するグラフである。

【図10】実施例6に記載されているPMP、及びPMP+PAF-1を含む膜の、時間依存性CO₂、H₂、CH₄及びN₂ガス透過率を例示するグラフである。 40

【図11】実施例8に記載されているPTMSP、及びPTMSP+修飾（decorated）PAF-1を含む膜の、時間依存性CO₂、H₂、CH₄及びN₂ガス透過率を例示するグラフである。

【図12】様々な実験データから得られたグラフを編集したものであり、無処理の（native）PTMSP、PMP及びPIM-1に基づく膜と、PAF-1又はZIF-8により機能化された同じポリマーで作製された膜とのガス透過率を比較する。プロットは、CO₂及びN₂の透過が、240日まで、時間と共に変わること示す。白の記号は、無垢（pristine）ポリマーの膜を表し、他方、黒の記号は、ナノコンジット膜を表す。四角、円、及び三角は、それぞれ、無垢ポリマー、PAF-1を含むポリマー、及び金属有機構造体を含むポリマーを表す。（A）のプロットは相対的ガス透過率を表し 50

、(B)のプロットは絶対ガス透過率を表す。

【図13】240日のエージング前後に測定された、本発明の実施形態による様々なMMMの見掛けの細孔径(pore size)の変化を示す一連のグラフである。

【図14】ポリマー/PAF-1混合の概略を示す図である。典型的には、無処理のPTMSP、PMP及びPIM-1は、ガスに対して非透過性である立体配座へと経時的に(エージングにより)高密度化する。図は、PAF-1の添加により、元の透過性の構造を保つことが可能になることを概略的に示す(下の図)。

【発明を実施するための形態】

【0051】

いくつかの図は、カラーの表示又は実体を含む。図の着色版は、請求があり次第、入手可能である。

【0052】

定義

本明細書で用いられる場合、次の用語の各々は、このセクションにおいて、それに関連付けられる意味を有する。

【0053】

本明細書で用いられる場合、他に定義されない限り、全ての技術的及び科学的用語は、通常、本発明が属する当業者によって一般的に理解されているもの同一の意味を有する。通常、本明細書において用いられる専門用語及びポリマーサイエンス及び有機化学における実験手順は、当技術分野において、周知であり、一般的に用いられているものである。

【0054】

本明細書で用いられる場合、修飾語「ある」は、1つ又は1つを超える(すなわち、少なくとも1つの)、その修飾語の文法上の対象を表す。例として、「ある要素」は、1つの要素又は2つ以上の要素を意味する。

【0055】

本明細書で用いられる場合、用語「約」は、当業者によって理解されると思われ、ある程度、それが用いられる文脈で変わる。本明細書で用いられる場合、「約」は、ある量、継続時間などのような測定できる値に関連する時には、指定された値からの $\pm 20\%$ 又は $\pm 10\%$ 、より好ましくは $\pm 5\%$ 、より一層好ましくは $\pm 1\%$ 、尚一層好ましくは $\pm 0.1\%$ の変動を包含するものとするが、その理由は、開示されている方法を実施するのに、このような変動がつきものであるためである。

【0056】

この明細書及びそれに続く特許請求の範囲の全体を通して、文脈上他の解釈を必要としない限り、用語「含む」、及び「含んでいる」のような変異形は、記載されている整数若しくはステップ又は整数若しくはステップのグループを含むこと、但し、任意の他の整数若しくはステップ又は整数若しくはステップのグループを含まないことを意味しないと理解される。

【0057】

何らかの先行出版物(若しくは、それから導かれる情報)又は公知の何らかの事柄への本明細書における参照は、その先行出版物(若しくは、それから導かれる情報)又は公知の事柄が、本明細書が関係する試みの分野における共通の一般知識の一部を形成するという認知若しくは承認又は何らかの形の示唆とは考えられていない、又は考えられるべきではない。

【0058】

本明細書で用いられる場合、用語「PTMSP」は、ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン)を表す。

【0059】

本明細書で用いられる場合、用語「PMP」は、ポリ(4-メチル-2-ペンチン)を表す。

10

20

30

40

50

【0060】

本明細書で用いられる場合、用語「PAF」は、多孔質芳香族構造体を表す。

【0061】

本明細書で用いられる場合、用語「ZIF-8」は、亜鉛-イミダゾレート構造体-8を表す。

【0062】

本明細書で用いられる場合、用語「混合マトリックス」又は「MM」は、(i)少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー、及び(ii)多孔質粒子、を含む本発明の組成物を表し、ここで、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーは、連続ポリマー・マトリックス相の形態にあり、また、多孔質粒子は、不連続粒子相の形態で、ポリマー・マトリックス相の全体にわたって分布している。したがって、混合マトリックスは、また、本明細書において、ポリマーコンポジット材料としても記載されることがある。

10

【0063】

便宜上、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーは、「ポリマー・マトリックス」又は「ポリマー・マトリックス相」として簡単に記載されることがある。

【0064】

本明細書で用いられる場合、用語「混合マトリックス膜」又は「MMM」は、混合マトリックス組成物を含む膜を表す。

【0065】

本明細書で用いられる場合、「膜」は、2種の流体を分離するために用いることができ、流体間の輸送を可能にするバリアである。

20

【0066】

本明細書で用いられる場合、多孔質支持体(porous support)に「埋め込まれた」組成物は、多孔質支持体の表面に、少なくとも部分的に貫入していて、そのことによって、組成物のある部分が多孔質支持体内にある組成物である。一実施形態において、前記部分は、組成物の100%、約95%、約90%、約85%、約80%、約75%、約70%、約65%、約60%、約55%、約50%、約45%、約40%、約35%、約30%、約25%、約20%、約15%、約10%、又は約5%である。

【0067】

本明細書で用いられる場合、用語「パーラー(Barrier)」は、ガス透過率の非SI単位であり、1パーラー = $10^{-11} (\text{cm}^3 \text{ gas}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{mHg}^{-1}$ 、又は、1パーラー = $10^{-10} (\text{cm}^3 \text{ gas}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ である。項「 $\text{cm}^3 \text{ gas}$ 」は、真の体積ではなくて、ガスのモル量(すなわち、理想気体の法則により計算して、標準温度及び圧力で1立方センチメートルを占めると推定されるガスの量)を示す。項「cm」は、透過率が評価されている材料の厚さを表し、また用語「 cm^{-2} 」は、その材料の表面積の逆数を表す。

30

【0068】

本明細書で用いられる場合、用語「ポリマー」は、共有化学結合によって、典型的には、連結された繰返し構造単位からなる分子を表す。用語「ポリマー」は、また、コポリマー及びオリゴマーという用語も含むものとする。

40

【0069】

本明細書で用いられる場合、用語「単分散」細孔径は、細孔同士で約15%未満の細孔径の変化(特に、理想的に狭いポアソン分布)を有する。寸法が細孔チャンネルに沿って変わる細孔では、細孔径の比較は、チャンネルに沿って同等の位置で行われる。一実施形態において、細孔径は、このように測定された時に、単分散である。一実施形態において、細孔径は、その最小の寸法によって測定され得る。一実施形態において、構造体の実効細孔径が、細孔マニホールドから排除できる溶質の大きさによって決定され得る。

【0070】

本明細書で用いられる場合、用語「塩」は、無機酸、有機酸、溶媒和物、水和物、又はこれらの包接化合物を含めて、許容される酸から調製される化合物の塩を表す。適切な酸

50

付加塩は、無機酸又は有機酸から調製され得る。無機酸の例には、硫酸塩、硫酸水素塩、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、炭酸、硫酸、及びリン酸（リン酸水素塩及びリン酸二水素塩を含めて）が含まれる。有機酸は、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族、複素環式の、カルボキシル基含有及びスルホン基含有類の有機酸から選択され得るが、これらの例には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸、グルクロン酸、マレイン酸、フマル酸、ピルビン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、安息香酸、アントラニル酸、4 - ヒドロキシ安息香酸、フェニル酢酸、マンデル酸、エンボン酸（パモ酸）、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パントテン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、2 - ヒドロキシエタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、スルファニル酸、シクロヘキシルアミノスルホン酸、ステアリン酸、アルギン酸、 α - ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、ガラクトール酸及びガラクトツロン酸が含まれる。許容される塩基付加塩には、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の塩を含めての金属塩、例えば、カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム及び亜鉛の塩が含まれる。許容される塩基付加塩には、また、例えば、N, N' - ジベンジルエチレン - ジアミン、クロロプロカイン、コリン、ジエタノールアミン、エチレンジアミン、メグルミン（N - メチルグルカミン）及びプロカインのような塩基性アミンから作製される有機塩も含まれる。これらの塩の全ては、対応する化合物から、例えば、適当な酸又は塩基を、その化合物と反応させることによって調製され得る。

10

【0071】

20

本明細書で用いられる場合、用語「教示資料」は、本発明の組成物の有用性を伝えるために使用され得る、出版物、記録、図、又は他の任意の表現媒体を含む。一実施形態において、教示資料は、本発明のシステムを生成するために有用なキットの一部であり得る。キットの教示資料は、例えば、本発明の組成物を収納する容器に添付されても、又は、組成物を収納する容器と一緒に出荷されてもよい。代わりに、教示資料は、受取人が教示資料と組成物を連携して使用するという意向の下に、容器とは別に出荷されてもよい。例えば、教示資料は、キットの使用；組成物の使用の教示；又は、組成物の配合の使用の教示のためである。

【0072】

本開示の全体を通して、本発明の様々な態様が、ある範囲の形式で現れることがある。範囲の形式での記載は、単に便宜上のためであり、本発明の範囲への変更のできない限定と解釈されるべきでないことが理解されるべきである。したがって、ある範囲の記載は、全ての可能な下位範囲、さらには、その範囲内の個々の数値、及び、適当である場合、範囲内の数値の部分整数（*partial integer*）を明確に開示していると思なされるべきである。例えば、1から6のような、ある範囲の記載は、1から3、1から4、1から5、2から4、2から6、3から6などのような下位範囲、さらには、その範囲内の個々の数値、例えば、1、2、2.7、3、4、5、5.3、及び6を明確に開示していると思なされるべきである。これは、範囲の広さにかかわらず、あてはまる。

30

【0073】

混合マトリックス組成物は、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーを含む。本明細書で用いられる場合、「自由体積分率」は、測定された比容と、非特許文献8に記載された手順による基寄与法（*group contribution method*）を用いて計算される占有体積とから計算されるポリマーの自由体積分率の意味である。

40

【0074】

ポリマー・マトリックスは、通常、0.1から約0.5、又は0.1から約0.45、又は0.1から約0.4、又は約0.15から約0.5、又は約0.15から約0.45、又は0.15から約0.4、又は0.2から約0.5、又は約0.2から約0.45、又は約0.2から約0.4の範囲の自由体積分率を有する。

【0075】

少なくとも0.1の自由体積分率を提供し得るポリマーには、固有マイクロ多孔性ポリマ

50

ー (P I M)、熱再配置 (T R) ポリマー、多分岐ポリマー、及び置換ポリアセチレンが含まれる。注目すべきは、これらの一般分類内のポリマー全てに、少なくとも 0.1 の自由体積分率が本来備わっているわけではない。所定のポリマーの自由体積分率は、本明細書に概略が示されているようにして決定することができる。

【 0 0 7 6 】

P I M は、通常、ねじれ (c o n t o r t i o n) 箇所として 4 面体炭素を含有するポリマーとして定義される。P I M は、堅いリンカーによって相互に連結された有機平面状巨大分子 (m a c r o m o l e c u l e) を含み得る。リンカーは、少なくとも 1 つのねじれ点を有し、このため、結果として、2 つの平面状巨大分子が、非共面配向で連結され、互いに堅くつながれる。ねじれ点は、例えば、スピロ基、架橋した環部分、又はその周りの回転が制限された共有結合であり得る。したがって、P I M の構造を形成する鎖及び巨大分子は、効率よく一緒に詰め込まれることを妨げられており、このため、ポリマーネットワークの全体に渡り、広がったポイドの形成を生じる。P I M の特別な利点は、それらに備わっている多孔性が、主に、それらの巨大分子の特異な「強制された」配置により生じ、材料の熱履歴に、それ程は由来しないことである。P I M の例には、ポリフタロシアン、ポリスピロビスインダン及びポリベンジジオキサン (p o l y b e n z i d i o x a n e) が含まれる。

10

【 0 0 7 7 】

T R ポリマーは、通常、加熱で構造が再配置され、その結果、それらの自由体積の劇的増加を生じるポリマーとして定義される。それらの自由体積分率は、0.3 までの値に達することができ、これらのポリマーを、ガス分離用途にとっての優れた候補にする。一般に、T R ポリマーの構造は、ヘテロ - 芳香族ドメインを含み、ポリベンゾオキサゾール及びポリベンゾイミダゾールを含む。これらのポリマーは、ガラス状ポリマー・マトリックス内の、相互に連結したミクロ多孔によって特徴付けられる。典型的には 450 での、熱による再配置の間に、相互に連結した多孔が、ポリイミドからポリベンゾオキサゾールへの固体状態転化を通じて形成する。T R ポリマーの細孔径は、大きさが 0.3 ~ 0.4 n m 及び 0.7 ~ 0.9 n m の細孔を有する双峰分布を示し、これは、小さいガス及びイオン分子を速く選択的に拡散させる。また、T R ポリマー細孔径は、簡単な熱処理によって調整できる。

20

【 0 0 7 8 】

多分岐ポリマーは、3次元樹枝状構造を有する、高度に分岐した巨大分子である。(a) デンドロン及びデンドリマー；(b) 線状 - 樹枝状ハイブリッド；(c) デンドリグラフト又はデンドロン化ポリマー；(d) 多分岐ポリマー；(e) マルチ - アーム星型ポリマー；(f) 多グラフト又は多グラフト化ポリマーからなる、公知の 6 つの樹枝状構造が存在する。これらのポリマーの概説は、非特許文献 9 に見出すことができる。このポリマー類には、ポリイミド、多架橋ポリマー網目が含まれる。

30

【 0 0 7 9 】

大きな自由体積分率を有するさらなるポリマー類は、置換ポリアセチレン類である。置換ポリアセチレンは、典型的には、空气中で、ポリアセチレンより熱安定性であり (例えば、非特許文献 10 参照)、それらの安定性は、置換基の数又は嵩高さを増すと共に増加する。芳香族二置換アセチレンから誘導される置換ポリアセチレンは、非常に安定である (例えば、空气中、160 度、20 時間後に酸化又は劣化がない)。脂肪族二置換アセチレンから誘導される置換ポリアセチレンは、室温で、適度に安定であるのに対して、それらは、高温で容易に劣化する。置換ポリアセチレンは、典型的には、真空中、120 度、劣化を受けない。25 度の引張り測定は、フェニル基を有するポリアセチレンは、通常、硬く脆性であるのに対して、長い n - アルキル基を有するものは、柔らかく延性である。いくつかの置換ポリアセチレンは、高いガス透過性を有することが公知である (例えば、非特許文献 11 参照)。

40

【 0 0 8 0 】

置換ポリアセチレン類の中で、ポリ (1 - (トリメチルシリル) - 1 - プロピン) (P

50

PTMSP)は、その大きなガス透過率にもかかわらず、低い選択性で公知である(O_2 透過率 = 7, 000パーラー、 O_2/N_2 選択性 = 2)(例えば、非特許文献12参照)。その独特のガス輸送性質の故に、このガラス状ポリマーは、浸透気化(すなわち、多孔質膜を通じての部分蒸発による液体混合物の分離)、又はガス分離用途、例えば CO_2 捕捉に大きな可能性を有する。実際に、PTMSPの CO_2 透過率は、28, 000パーラーであるのに対して(例えば、非特許文献13参照)、従来のポリマーは、典型的には、100パーラー未満の CO_2 透過率値を示す(例えば、非特許文献14参照)。

【0081】

いくつかの実施形態において、混合マトリックス組成物は、置換ポリアセチレン及び多孔質粒子を含む。

【0082】

さらなる実施形態において、混合マトリックス組成物は膜の形態にある。

【0083】

適切な置換ポリアセチレンには、ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン)(PTMSP)、ポリ(1-(ジメチル-n-プロピルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-(ジメチル-n-ブチルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-フェニル-1-プロピン)ポリ(ジフェニルアセチレン)、ポリ(t-ブチルアセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-トリメチルシリルフェニル-アセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-ヒドロキシフェニル-アセチレン)、これらのコポリマー、又はこれらの任意の混合物が含まれる。

【0084】

置換ポリアセチレンは、当業者に公知の方法に従って調製され得る(例えば、非特許文献15参照)。

【0085】

細孔径と組成の両方の点で、様々な多孔質粒子が、有利にも、本発明に従って用いられ得る。

【0086】

例えば、多孔質粒子の細孔は、約100 μm 未満の中央値直径を有し得る。一実施形態において、細孔は、形状又は大きさの特別な分布は必要とされず、約0.10 μm から約10 μm の中央値直径を有することができる。

【0087】

多孔質粒子は、ミクロ多孔質であり得る。「ミクロ多孔質」であることによって、粒子が、2nm未満の平均の大きさを有する(ミクロ細孔)、相互に連結した孔及びオリフィス(すなわち、細孔)を有することを意味する。

【0088】

多孔質粒子はメソ多孔質であり得る。「メソ多孔質」であることによって、粒子が、2~50nmの範囲の平均の大きさを有する(メソ細孔)、相互に連結した孔及びオリフィス(すなわち、細孔)を有することを意味する。

【0089】

多孔質粒子はマクロ多孔質であり得る。「マクロ多孔質」であることによって、粒子が、50nmより大きい平均の大きさを有する(マクロ細孔)、相互に連結した孔及びオリフィス(すなわち、細孔)を有することを意味する。

【0090】

特定の実施形態において、多孔質粒子は、ミクロ多孔質、すなわち、2nm未満の平均の大きさの細孔を有する粒子である。

【0091】

他の実施形態において、多孔質粒子は、メソ多孔質、すなわち、2nmから50nmの間の平均の大きさの細孔を有する粒子である。

【0092】

さらに別の実施形態において、多孔質粒子は、マクロ多孔質、すなわち、少なくとも5

10

20

30

40

50

0 nmの平均の大きさの細孔を有する粒子である。

【0093】

さらなる実施形態において、多孔質粒子は、ミクロ細孔、メソ細孔及びマクロ細孔の少なくとも2つの何らかの組合せを含み得る。

【0094】

多孔質粒子の多孔の全体積は、典型的には、多孔質粒子の全体積の約20%から約90%の範囲であり得る。一実施形態において、多孔の体積は、約30%から約80%の範囲にある。さらに別の実施形態において、多孔の体積は、約50%から約80%の範囲にある。

【0095】

多孔質粒子は、典型的には、ポリマー・マトリックスの全体にわたって、実質的に一様に分布している。

【0096】

本発明に従って使用されるのに適する多孔質粒子には、多孔質金属粒子、多孔質金属酸化物粒子、金属有機構造体(MOF)粒子及びPAF粒子が含まれる。

【0097】

いくつかの実施形態において、多孔質粒子は、多孔質金属粒子であり、これらは、多孔質のCu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt又は他の任意の遷移金属多孔質粒子であり得る。このような粒子は、当業者に公知である合成法のいずれかにより得ることができる。

【0098】

他の実施形態において、多孔質粒子は、多孔質金属酸化物粒子であり、例えば、酸化アルミニウム、酸化クロム(ii)、酸化クロム(iii)、酸化クロム(iv)、酸化クロム(v)、酸化コバルト(ii)、酸化コバルト(ii, iii)、酸化コバルト(iii)、酸化銅(i)、酸化銅(ii)、酸化鉄(ii)、酸化鉄(ii, iii)、酸化鉄(iii)、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン(ii)、酸化マンガン(iii)、酸化マンガン(iv)、酸化マンガン(vii)、酸化ニッケル(ii)、酸化ニッケル(iii)、二酸化ケイ素、酸化スズ(ii)、酸化スズ(iv)、二酸化チタン、及び酸化亜鉛から選択される多孔質金属酸化物粒子である。

【0099】

さらなる実施形態において、多孔質粒子はMOF粒子である。MOF粒子の例は、特許文献1に開示されているものであり、その公開の内容は、その全体が、参考文献として本明細書に含められる。

【0100】

一実施形態において、多孔質粒子は、多孔質芳香族構造体(PAF)である。PAFは、共有結合によって構築された、芳香族の堅い、開いた(open)構造体構造によって特徴付けられる、ある種の多孔質有機構造体である(例えば、非特許文献16、非特許文献17、非特許文献18、非特許文献19、非特許文献20、非特許文献21、非特許文献22、非特許文献23、非特許文献24参照)。PAFは、大きな表面積及び優れた物理化学的安定性を示し、通常は、長距離秩序と、ある程度は、アモルファス性を有する。

【0101】

PAFの非限定的例には、PAF-1(PAF-302としてもまた知られている)、PAF-3、PAF-4、PAF-11(PAF-304としてもまた知られている)、PAF-301、PAF-303、JUC-Z1、JUC-Z2、PPN-4、PPN-5、PPN-6-SO₃H、PPN-6-SO₃Li、又はこれらの任意の混合物が含まれる。本発明の組成物の範囲内で有用なPAFは、商業的供給源から得られるか、又は、当業者に公知の方法に従って調製されてもよい(例えば、非特許文献24参照)。

【0102】

いくつかの実施形態において、本発明での多孔質粒子、例えば多孔質PAF-1粒子は、約0.2 nmから約10 nm、約0.2 nmから約7 nm、約0.2 nmから約5 nm、約0.5 nmから約5 nm、約0.5 nmから約4 nm、約0.5 nmから約3 nm、

10

20

30

40

50

約 0.5 nm から約 2 nm、又は約 1 nm から約 2 nm の範囲の平均細孔径を有する。

【0103】

いくつかの実施形態において、多孔質粒子は、約 20 nm から約 100 μm の間、約 20 nm から約 50 μm の間、約 20 nm から約 10 μm の間、約 20 nm から約 5 μm の間、約 20 nm から約 1 μm の間、約 20 nm から約 800 nm の間、約 20 nm から約 500 nm の間、約 20 nm から約 100 nm の間の平均の大きさを有する。

【0104】

いくつかの実施形態において、本発明の組成物における多孔質粒子の量は、約 0.1 wt % から約 50 wt % の間、又は約 0.1 wt % から約 40 wt % の間、又は約 0.1 wt % から約 30 wt % の間、又は約 0.1 wt % から約 20 wt % の間、又は約 1 wt % から約 15 wt % の間、又は約 5 wt % から約 10 wt % の間、又は約 10 wt % である。

10

【0105】

いくつかの実施形態において、本発明での多孔質粒子は、約 100 m²/g から約 10000 m²/g、約 100 m²/g から約 9000 m²/g、約 100 m²/g から約 8000 m²/g、約 100 m²/g から約 7000 m²/g、約 300 m²/g から約 5000 m²/g、約 400 m²/g から約 4000 m²/g、約 500 m²/g から約 4000 m²/g、約 600 m²/g から約 3800 m²/g、約 750 m²/g から約 3000 m²/g、約 1000 m²/g から約 2500 m²/g、又は約 1000 m²/g から約 2000 m²/g の測定 BET 表面積 (87 K での N₂ 吸着等温式から測定される) を有する。

20

【0106】

少なくとも 0.1 の自由体積分率を有するポリマー、及び/又は多孔質粒子は、1種又は複数の官能基を備えていてもよい。水プラズマ処理、オゾン処理、アンモニア処理及び水素処理のような技法が、ポリマー及び/又は多孔質粒子に官能基を導入するために使用され得る。さらに、1種又は複数の官能基は、また、組成物の付加された化学成分に結び付けられてもよい。

【0107】

一実施形態において、1種又は複数の官能基は、本発明の組成物に浸透する、ある分子と選択的及び可逆的に相互作用する。別の実施形態において、1種又は複数の官能基は、(i) 本発明の組成物に浸透する、ある分子と選択的に相互作用し、(ii) その分子の別の分子への転化を触媒する。

30

【0108】

ポリマー・マトリックス及び/又は多孔質粒子に備えられ得る適切な官能基には、-NH₂、-N(R)₂、-NH₂、-NO₂、-NH(アリール)、ハロゲン化物、アリール、アラルキル、アルケニル、アルキニル、ピリジル、ピピリジル、ターピリジル、アニリノ、-O(アルキル)、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、スルホンアミド、ヒドロキシル、シアノ、-(CO)R、-(SO₂)R、-(CO₂)R、-SH、-S(アルキル)、-SO₃H、-SO₃⁻M⁺、-COOH、COO⁻M⁺、-PO₃H₂、-PO₃H⁻M⁺、-PO₃²⁻M²⁺、-CO₂H、シリル誘導体、ポラン誘導体、フェロセン及び他のメタロセンが含まれる。上で列挙された化学式において、M は金属原子であり、R は C₁₋₁₀ アルキルである。

40

【0109】

他の実施形態において、PAF 粒子、例えば PAF-1 粒子は、上で列挙された官能基の少なくとも 1 つにより機能化される。

【0110】

一実施形態において、PAF-1 多孔質粒子は、-NH₂、又は -SO₃H 基により機能化される。

【0111】

いくつかの実施形態において、多孔質粒子は、カーボン・ベース巨大分子を含む。多孔

50

質粒子は、巨大分子が粒子の細孔のいくらかを占めるように、カーボン・ベース巨大分子を、染み込ませられる、又はドーピングされ得る。その場合、カーボン・ベース巨大分子は、多孔質粒子に共有結合されるか、又はされていないこともある。

【0112】

適切なカーボン・ベース巨大分子の例には、カーボン分子かご (molecular cage)、例えば、フラレン、フラレン状分子、及び/又は、フラライド (fulleride) を含めて、化学的機能化カーボン分子かごが含まれる。

【0113】

化学的機能化カーボン分子かご (これらには、化学的機能化フラレン及び/又はフラライドが含まれる) は、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウムからの少なくとも1つ、及び遷移金属からの1つ又は複数を含み得る。一実施形態において、化学的機能化フラレン又はフラライドは、リチウム、マグネシウム、及び/又はアルミニウム修飾フラレン又はフラライド、例えば、リチウム及び/又はマグネシウム修飾フラレン又はフラライドである。

10

【0114】

機能化フラレン又はフラライドは、球状又は楕円体状フラレンをベースにし得る。

【0115】

カーボンかご分子は、フラレン及びフラライド分子を含めて、 C_{20} から C_{84} の範囲のカーボン構造体に基づき得る。

20

【0116】

本発明のこれらの実施形態に有用なカーボンかご分子の例は、特許文献1に見出すことができ、この公開は、その全体が参考文献として本明細書に含められる。

【0117】

いくつかの実施形態において、多孔質粒子内部のフラレン、化学的機能化フラレン又はフラライドの量は、多孔質粒子の重量に対して、約1wt%から約20wt%の間、約2.5wt%から約15wt%の間、約5wt%から約10wt%の間、約5wt%、又は約10wt%である。

【0118】

いくつかの実施形態において、多孔質粒子は、フラレン及び/又はフラライドを含み、ここで、フラライドには、リチウム、マグネシウム、及び/又はアルミニウム修飾フラレンが含まれる。

30

【0119】

いくつかの実施形態において、多孔質粒子はPAF-1であり、PAF-1は、フラレン及び/又はフラライドを含み、ここで、フラライドには、リチウム、マグネシウム、及び/又はアルミニウム修飾フラレンが含まれる。

【0120】

驚くべきことに、1種又は複数の官能基を備える、及び/又はカーボン・ベース巨大分子を含む多孔質粒子は、多孔質粒子が1種又は複数の官能基を備えない、及び/又はカーボン・ベース巨大分子を含まない場合の混合マトリックス組成物に比べて、改善された性質を示す混合マトリックス組成物をもたらすことが見出された。

40

【0121】

本発明による混合マトリックス組成物は、予め形成されたポリマーマトリックスを多孔質粒子と一緒にすることによって調製されてもよいし、又は、モノマーが、多孔質粒子の存在下に、ポリマー・マトリックスを形成するように重合されてもよい。

【0122】

ポリマー及び多孔質粒子の粒径 (particle size) は、別途、又は混合物の一部としてかのいずれかで、当業者に公知の方法、例えば、これらに限らないが、低温粉碎、室温粉碎又は超音波処理によって調節され得る。

【0123】

50

一実施形態において、本発明による混合マトリックス組成物は、ポリマー・マトリックスを液体に溶かして液体溶液を形成することによって調製される。多孔質粒子は、液体に、溶解ステップの前、又はその間に導入されるか、又は、ポリマーが溶けた後で、ポリマー溶液に添加され得る。通常、多孔質粒子は液体に溶けない。別の言い方をすると、多孔質粒子は、液体に、実質的に不溶である。

【0124】

一実施形態において、置換ポリアセチレン及び多孔質粒子が、液体に接触させられ、そしてそれによって、攪拌が液体中の置換ポリアセチレンの完全又は部分溶解を促進して、溶解した又は部分的に溶解した置換ポリアセチレンと、懸濁多孔質粒子とを含む懸濁液を形成する。

【0125】

このような実施形態において使用されると想定される適切な液体には、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、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、ジエチルエーテル、常温イオン液体、エチレングリコール、グリセロール、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチルシドノン、これらの水溶液、又はこれらの任意の混合物が含まれる。

【0126】

一実施形態において、前記液体は、混合マトリックス組成物の溶媒キャストを行うために選択される。この溶媒は、低沸点有機溶媒、又はこのような溶媒の1種又は複数の混合物であり得る。有用な溶媒には、これらに限らないが、メタノール及びジエチルエーテルが含まれる。

【0127】

液体にマトリックスポリマー及び多孔質粒子の懸濁液を形成して、液体のいくらか又は全てが、固体の又は粘稠な混合マトリックス組成物を生成するために、除去される（例えば、自然蒸発によって、又は真空下に）。

【0128】

混合マトリックス組成物は、望まれるどのような形状にも、例えば、膜又はフィルター・パッドに形成又は成型され得る。

【0129】

混合マトリックス組成物は、また、多孔質支持体上に置かれて、支持された膜を生成してもよい。これに関連して、支持された膜は、多孔質支持体と混合マトリックス組成物との組合せと理解されている。様々な細孔径の多孔質支持体が、本発明の範囲内で用いられ、異なる多孔性の、支持された最終の膜を生成し得る。一実施形態において、混合マトリックス組成物は、多孔質支持体の表面に局在し、容易に認められるほどには、多孔質支持体に貫入しない。別の実施形態において、混合マトリックス組成物は、支持体の厚みの少なくとも一部に貫入する。さらに別の実施形態において、混合マトリックス組成物は、支持体の厚みの全体にわたって存在し、その結果、支持された膜の厚さは、多孔質支持体そのものの厚さと考えることができる。

【0130】

支持された膜の調製の間、混合マトリックス組成物は、多孔質支持体の表面の、ある部分にだけ付けられ得る。一実施形態において、前記部分は、100%、約95%、約90%、約85%、約80%、約75%、約70%、約65%、60%、約55%、約50%、約45%、約40%、約35%、30%、約25%、約20%、約15%、約10%、約5%である。混合マトリックス組成物は、混合マトリックス組成物と支持体との機械的かみ合いによって、支持体内に保持され得る。一実施形態において、混合マトリックス組成物は、多孔質支持体に溶媒キャストを行うことによって付けられる。別の実施形態において、混合マトリックス組成物は、望まれる膜厚を得るために、多孔質支持体に、何回も付けられる。

【0131】

一実施形態において、混合マトリックス組成物は、多孔質支持体に結び付けられる。別

10

20

30

40

50

の実施形態において、混合マトリックス組成物は、支持体の表面に層を形成する。さらに別の実施形態において、層の厚さは、約10ミクロン、約5ミクロン、約2ミクロン、約1ミクロン、又は約0.5ミクロンである。

【0132】

一実施形態において、多孔質支持体は親水性である。本明細書で用いられる場合、親水性多孔質支持体は、水によって濡らすことができ、自発的に水を吸収することが可能である。多孔質支持体の親水性の特質は、膜の表面に置かれた水滴の接触角の測定、水吸収度（全重量に対する、吸収された水の重量、（例えば、特許文献2参照）及びウィッキング（wickling）速度（例えば、特許文献3参照）を含めて、当業者に公知の方法によって測定され得る。膜の表面に置かれた水滴の、観察される巨視的接触角は、時間と共に変わり得る。一実施形態において、支持体表面に置かれた2 μ Lの水滴の接触角（30秒以内に測定される）は、約90度未満であり、約5度から約85度、約0度から約30度である、又は約70度である。別の実施形態において、膜は水によって完全に濡らされ、約1分後に、膜を貫いて染み出す。親水性ポリマー支持体には、親水性ポリマーからなる支持体、及び親水性にするために改質された支持体が含まれる。別の実施形態において、支持体は疎水性である。

10

【0133】

一実施形態において、多孔質支持体は、混合マトリックス膜より小さい流動抵抗を有する。別の実施形態において、多孔質支持体は、細孔の直径が約10ミクロン未満であり、また混合マトリックス組成物の実効細孔径より大きいように、選択される。さらに別の実施形態において、多孔質支持体は、約0.1ミクロン未満、又は0.1ミクロンから10ミクロンの細孔径を有する。支持体の好ましい細孔径は、混合マトリックス組成物の組成に依存し得る。膜の特性細孔径は、細孔径を測定するために用いられる方法に依存し得る。膜の細孔径を決定するために当技術分野において用いられる方法には、走査電子顕微鏡分析、毛細管流動ポロメトリ分析（これは、平均流動細孔径を与える）、泡圧測定（これは、最大流動細孔径を与える）、及びポロシメトリーが含まれる。

20

【0134】

多孔質支持体は、混合マトリックス膜に、物理的強度を提供し得る。混合マトリックス膜がいくらか脆い時、多孔質支持体は、また、屈曲性も付加できる。多孔質支持体は、また、使用される混合マトリックス膜とほぼ同じ温度範囲にわたって熱的に安定であるべきである。

30

【0135】

多孔質支持体は、混合マトリックス膜の形成に用いられる溶液と共存でき、さらには、濾過される液体又はガスと共存できるように選択される。混合マトリックス膜の製造に用いられる溶液と支持体が共存できる時、支持体は、混合マトリックス膜をキャストするために用いられる溶液による膨潤及び劣化に耐性がある。溶媒による支持体の膨潤及び/又は劣化は、支持体の細孔構造の変化に繋がり得る。一実施形態において、膜が水系の分離に用いられようとする場合、多孔質支持体は、水の浸透のために、十分に親水性である。

【0136】

多孔質支持体は、ポリマー、金属、及びセラミックを含めて、当業者に公知の適切な材料のいずれかで作製され得る。様々な実施形態において、ポリマーの多孔質支持体には、ポリエチレン（高分子量及び超高分子量ポリエチレンが含まれる）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアクリロニトリル-co-ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル-co-メチルアクリレート、ポリスルホン（PSf）、ナイロン6,6、テフロン、ポリ（フッ化ビニリデン）、又はポリカーボネートが含まれる。一実施形態において、支持体は、ポリエチレンの支持体又は前記の別のポリマーの支持体であり得る（これらは、支持体の濡れ性に影響を及ぼす表面処理を伴い得る）。支持体はまた、ナノ多孔性アルミナ・ディスク（Anopore J Whatman、Ann Arbor、Michigan）のような無機支持体でもあり得る。

40

【0137】

50

混合マトリックス組成物が多孔質支持体に埋め込まれる一実施形態において、ある量の混合マトリックス組成物が、多孔質支持体の表面に置かれ、次いで、多孔質支持体に浸出させられる。一実施形態において、混合マトリックス組成物を支持体の細孔に押し込むために、熱と圧力の組合せを用い、支持体に、混合マトリックス混合物が含浸させられる。混合マトリックス組成物及び支持体は、圧力が加えられる前に、混合マトリックス組成物の粘度を下げるために、加熱されてもよい。一実施形態において、支持体に混合マトリックス組成物を含浸させるために、加熱プレスが使用され得る。プレスが用いられる場合、混合マトリックス組成物及び多孔質支持体は、1対の荷重転移プレートの間に挟まれ得る。さらに、荷重転移プレートからの、支持体混合物と膜の離型を容易にし、また混合物からの液体の蒸発を制限するために、1対のポリマーシートが使用されてもよい。適切な緻密ポリマーシートには、これに限らないが、Mylar（登録商標）（エチレングルコールとテレフタル酸ジメチルから作製される、2軸延伸ポリエステルフィルム）が含まれる。混合マトリックス組成物は、支持体の細孔スペースを完全に満たす必要はないが、分離プロセスが混合マトリックス組成物の細孔によって制御されるように、支持体の十分な細孔スペースを満たす。一実施形態において、ゲルが、多孔質支持体の厚み全体を通して一様に押し入れられる。

10

20

30

40

50

【0138】

本発明は、さらに、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー、及び多孔質粒子を含む混合マトリックス組成物を調製する方法を提供する。一実施形態において、本発明は、置換ポリアセチレンと多孔質粒子を含む混合マトリックス組成物を調製する方法を提供する。

【0139】

本発明は、また、支持された膜を調製する方法も含む。この方法は、本発明による混合マトリックス組成物を準備することを含み、任意選択で、この場合、混合マトリックス組成物は、液体に溶かされる、又は懸濁される。この方法は、さらに、混合マトリックス組成物を、多孔質支持体の表面の少なくともある部分に付けることを含み、これによって、組成物は、多孔質支持体の表面の、少なくともその部分に結び付けられ、こうして支持された膜が生成される。

【0140】

一実施形態において、前記部分は、100%、約95%、約90%、約85%、約80%、約75%、約70%、約65%、60%、約55%、約50%、約45%、約40%、約35%、30%、約25%、約20%、約15%、約10%、又は約5%である。

【0141】

本発明は、さらに、第1の流体混合物から、ある成分を分離する方法も含む。この方法は、第1の流体混合物を、本発明の分離膜の入口側に接触させるステップを含む。方法は、さらに、分離膜を横切る駆動力を加えるステップを含む。方法は、さらに、分離膜の出口側から、第2の流体混合物を取り出すステップを含み、ここで、第2の流体混合物における前記成分の割合は、第1の流体混合物に比べて、減少している、又は増大している。

【0142】

本発明の方法は、また、ある成分を、その成分を含有する流体混合物から分離するための方法としても記載でき、その方法は、流体混合物を、本発明による膜に接触させること；分離された流体混合物が得られるように、膜を通しての前記成分の輸送を容易にするために、膜を横切る駆動力、例えば圧力差を与えることを含み、ここで、分離された流体混合物における前記成分の濃度は、分離を受けた流体混合物における前記成分の濃度より高い。

【0143】

一実施形態において、流体混合物は液体又はガス混合物である。別の実施形態において、前記成分は、有機分子、イオン、ガス、不純物、又は汚染物質である。一実施形態において、第2の流体混合物における又は分離された流体混合物における、前記成分の割合は、第1の流体混合物に比べて、約10,000%、約8,000%、約6,000%、約

4,000%、約2,000%、約1,000%、約900%、約800%、約700%、約600%、約500%、約400%、約300%、約200%、約100%、約80%、約60%、約40%、約20%、約10%、又は約5%だけ、減少している、又は増大している。

【0144】

本発明は、さらに、本発明の膜を用いる、溶液のサイズ選択的濾過の方法を含む。一実施形態において、1種又は複数の成分、例えば、ナノメートルの大きさの不純物、有機分子、イオン、及び他の汚染物質が、膜の細孔直径を、着目する成分の分子の大きさより小さくなるように選択することによって、溶液から除去され得る。この方法は、ある成分を含む流体混合物を準備することを含む。方法は、さらに、流体混合物を、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー（例えば置換ポリアセチレン）と、多孔質粒子とを含む混合マトリックス膜の1つの表面に接触させることを含む。方法は、さらに、混合マトリックス膜を横切る圧力差を加えることを含む。当業者によって理解されるように、圧力差は、混合マトリックス膜が破裂しないが、それでも混合物が膜を通して押しやられるようであるべきである。方法は、さらに、濾過された組成物を、混合マトリックス膜の別の表面から単離することを含み、ここで、濾過された組成物における前記成分の比率は、流体混合物における前記成分の比率と異なり、こうして、流体混合物からの成分の分離が実施される。一実施形態において、濾過された組成物における前記成分の比率は、流体混合物における前記成分の比率と、約10,000%、約8,000%、約6,000%、約4,000%、約2,000%、約1,000%、約900%、約800%、約700%、約600%、約500%、約400%、約300%、約200%、約100%、約80%、約60%、約40%、約20%、約10%、又は約5%だけ、異なる。

【0145】

本明細書で用いられる場合、「濾過された組成物」は、先に記載された実施形態の「第2の流体混合物」又は「分離された流体混合物」もまた包含すると理解されるものとする。

【0146】

本明細書で用いられる場合、表現「別の表面」は、流体混合物が接触させられる表面に対して反対側の表面もまた包含すると理解されるものとする。

【0147】

一実施形態において、置換ポリアセチレンは、ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン)(PTMSP)、ポリ(1-(ジメチル-n-プロピルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-(ジメチル-n-ブチルシリル)-1-プロピン)、ポリ(1-フェニル-1-プロピン)ポリ(ジフェニルアセチレン)、ポリ(t-ブチルアセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-トリメチルシリルフェニル-アセチレン)、ポリ(1-フェニル-2-p-ヒドロキシフェニル-アセチレン)、これらのコポリマー、及びこれらの任意の混合物から選択される。

【0148】

別の実施形態において、多孔質粒子は、PAF-1(PAF-302)、PAF-3、PAF-4、PAF-11(PAF-304)、PAF-301、PAF-303、JUC-Z1、JUC-Z2、PPN-4、PPN-5、PPN-6-SO₃H、これらの塩、及びこれらの任意の混合物から選択される多孔質PAFを含む。

【0149】

さらに別の実施形態において、混合マトリックス膜は、多孔質支持体内に埋め込まれる、又は多孔質支持体の表面に層として置かれる。さらに別の実施形態において、流体混合物はガス又は液体である。

【0150】

有利には、本発明の混合マトリックス組成物を用いて得られる膜のエージングは、既存の従来の分離膜に比べて少ない。

【0151】

10

20

30

40

50

本発明に関連して、膜の少ないエージングは、ポリマー・マトリックス相の自由体積分率が、250日までの期間にわたって約10%を超えて減少しないように維持され得ることを示す。

【0152】

いくつかの実施形態において、ポリマー・マトリックス相の自由体積分率は、250日までの期間にわたって、9%を超えて、8%を超えて、7%を超えて、6%を超えて、5%を超えて、4%を超えて、3%を超えて、2%を超えて、又は1%を超えて、減少しないように維持され得る。いくつかの実施形態では、このような期間は、10日まで、25日まで、50日まで、100日まで、150日まで、又は200日までであり得る。上で列挙された、ポリマー・マトリックス相の自由体積分率の各許容減少%と各期間との間の任意の組合せが、本発明の目的では、許容されることが理解される。

10

【0153】

本発明は、さらに、第1の化合物と、混合マトリックス組成物における少なくとも1種の官能基との間の結合を促進する方法を含む。この方法は、第1の化合物を含む流体混合物を準備することを含む。方法は、さらに、流体混合物を、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー（例えば、置換ポリアセチレン）と、多孔質粒子とを含む混合マトリックス組成物に接触させることを含み、ここで、混合マトリックス組成物は、任意選択で、追加の化学成分をさらに含み、また、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー、多孔質粒子又は任意選択の追加の化学成分の少なくとも1つは、少なくとも1種の官能基により機能化されている。第1の化合物は、混合マトリックス組成物の少なくとも1種の官能基に結合する。

20

【0154】

一実施形態において、第1の化合物と少なくとも1種の官能基との結合は、可逆的である。別の実施形態において、第1の化合物と少なくとも1種の官能基との結合は、不可逆的である。

【0155】

本発明は、さらに、第2の化合物への第1の化合物の転化を触媒する方法を含む。この方法は、第1の化合物を含む流体混合物を準備することを含む。方法は、さらに、流体混合物を、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー（例えば、置換ポリアセチレン）と、多孔質粒子とを含む混合マトリックス組成物に接触させることを含み、ここで、混合マトリックス組成物は、任意選択で、追加の化学成分をさらに含み、また、少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマー、多孔質粒子又は任意選択の追加の化学成分の少なくとも1つは、少なくとも1種の官能基により機能化されている。第1の化合物は、混合マトリックス組成物の少なくとも1種の官能基に結合し、こうして、第1の化合物は、第2の化合物へと、触媒的に転化される。

30

【0156】

別の実施形態において、前記の少なくとも1種の官能基は、ピリジル、ピピリジル、ターピリジル、アニリノ、アミノ、カルボキシレート、アミド、ホスフェート、スルフェート、スルホン、スルホンアミド、ヒドロキシ、スルフヒドリル、及びシアノから選択される。好ましい実施形態において、第2の化合物は、さらに、混合マトリックス組成物から放出される。

40

【0157】

記載又は例示された成分の全ての配合及び組合せが、特に断りのない限り、本発明を實踐するために使用され得る。化合物の具体的名称は、例を示そうとするものであり、当業者は同じ化合物を別の仕方で命名できることが知られている。ある化合物が、その化合物の特定の異性体又はエナンチオマーが、例えば、式又は化学名において指定されないで、本明細書において挙げられている場合、その記載は、挙げられている化合物の異性体及びエナンチオマーの各々を、個々に又は任意の組合せで含むものとする。本明細書における記載は、多くの実施形態を含むが、これらは、本発明の範囲の限定としてではなく、単に、本発明の現時点で好ましい実施形態のいくつかの具体例を提供しているにすぎないとし

50

て、解釈されるべきである。

【0158】

当業者は、単に日常的な実験法だけを用い、本明細書に記載されている特定の手順、実施形態、請求項、及び実施例に対する非常に多数の等価物を、認める、又は確認できる。このような等価物は、本発明の範囲内にあり、本明細書に添付される特許請求の範囲によって包含されるとみなされた。例えば、当技術分野において認められている代替による、及び単に日常的な実験法だけを用いる、反応条件（これらに限らないが、反応時間、反応の規模/総量、及び実験試薬（例えば、溶媒、触媒）、圧力、雰囲気条件（例えば、窒素雰囲気）、及び還元/酸化剤を含めて）における変更は、本出願の範囲内にあることが理解されるべきである。一般に、本明細書において用いられている用語及び句は、当技術分野において認められたそれらの意味を有し、意味は、当業者に知られている標準的教科書、雑誌の言及箇所及び文脈（journal references and contexts）を参照することによって見出すことができる。先のいずれの定義も、本発明との関連で、それらの具体的な使用法を明確にするために与えられている。

10

【0159】

以下の実施例は、本発明の態様をさらに例示する。しかし、それらは、決して、本明細書に記載されている本発明の教示又は開示の限定ではない。

【実施例】

【0160】

本発明が、これから、以下の実施例を参照して記載される。これらの実施例は、例示のためにのみ提供され、本発明は、これらの実施例に限定されず、むしろ、本明細書において与えられている教示の結果として明白である全ての変形形態を包含する。

20

【0161】

材料

PTMSPは、Gelest, Inc. (Morrisville、ペンシルベニア州)から購入され、THFは、Mallinckrodt, Inc. (St. Louis、ミズーリ州)から購入された。どちらの試薬も、受け取ったままの状態を用いられた。

【0162】

超高純度(99.999%)CO₂及びN₂試験ガスは、AirGas (Salem、ニューハンプシャー州)から購入された。

30

【0163】

(実施例1)

PTMSP/PAF-1組成物

PAF-1は、以前に報告された方法に従って合成した(例えば、非特許文献25、非特許文献26参照)。次いで、めのう乳鉢及び乳棒を液体窒素と共に用い、低温粉碎によって粒径を減少させた。材料は、約5、000m²/gのBET表面積を有し、1.3nmの細孔及び4nmのメソ細孔を有していた。

【0164】

ZIF-8ナノ粒子は、以前に報告された方法の適応により合成され(例えば、非特許文献27参照)、典型的には20nmの粒径であった。

40

【0165】

MMMは、溶媒キャストによって調製した。異なる化合物 - PTMSP及び多孔質粒子(PAF-1又はZIF-8) - とTHFとを、PTMSPが完全に溶解し、均質な溶液が形成されるまで、室温で攪拌した。膜は、テフロンプレート上にキャストし、溶媒が完全に除去されるまで乾燥した。膜の詳細は表1に示されている。

【0166】

【表 1】

表1

膜	多孔質粒子のwt%	厚さ(μm)
PTMSP	0	75
PTMSP/ZIF-8	25	60
PTMSP/PAF-1	8	87

10

【0167】

(実施例2)

ガス透過率測定

CO₂及びN₂の透過率を、タイム-ラグ装置を用い、長期間にわたって測定した。図1に例示されるように、CO₂透過率を、PTMSPだけの膜及び混合マトリックス膜について測定した。初期透過率(t=0)は、材料の特質、キャスト条件及び厚さの違いのせいで、異なっていた。PTMSPだけの膜、及びZIF-8系混合マトリックス膜では、CO₂透過率の大きな低下が観察された。観察された低下(40%近く)は、PTMSPだけの膜に典型的であり、膜のガス輸送性質を経時的に安定化させる必要性を例示している。PTMSP/PAF-1膜でのCO₂透過率(25,000パーラー)は、少なくとも250日にわたって(8カ月にわたって)安定であった。

20

【0168】

図2は、比(時間tでのCO₂透過率/時間t=0でのCO₂透過率)を経時的に例示する。図2における結果は、3つの膜の間での差異を例示する:CO₂透過率のかなりの低下が、PTMSP、及びPTMSP/ZIF-8の膜で観察されたのに対して、PTMSP/PAF-1の膜のCO₂透過率は安定であった。

【0169】

図3は、異なる膜のCO₂/N₂選択性の経時的推移を例示する。選択性は、経時的に安定であり、3つの膜の間で互いに類似していた。

30

【0170】

本明細書において実際に示されるように、PTMSPマトリックスに多孔質PAF-1粒子を充填することによって、得られる組成物は、250日にわたって、大きく安定な透過率及び選択性を示したが、これは、PTMSP系膜では、珍しい結果である。実際に、PTMSP/PAF-1膜のCO₂透過率は、PTMSPだけの膜のCO₂透過率より大きかった。対照的に、文献データに一致して、PTMSPだけの膜、及びPTMSP/ZIF-8膜は、物理的エージングのせいで、透過率の時間依存性低下を示した。

【0171】

(実施例3)

PTMSP/機能化PAF-1組成物

PAF-1は、以前に報告された方法に従って合成した(例えば、非特許文献25、非特許文献26参照)。PAF-1を、以前に報告された方法に従って、表2に示されるように、機能化した(例えば、非特許文献28、非特許文献29参照)。

40

【0172】

機能化された材料は、約1,000m²/g(無処理材料2,300m²/g)のBET表面積を有し、1.1nm(無処理材料1.3nm~1.4nm)のマイクロ細孔、及び2.7nmのメソ細孔を有していた。細孔径及び表面積の変化は、官能基によるマイクロ細孔の補充と一致しており、以前の報告(例えば、非特許文献30)とよく一致している。

【0173】

MMMは、溶媒キャストによって調製した。異なる化合物-PTMSP、及び機能化さ

50

れた多孔質粒子 (P A F - 1) - とクロロホルムを、 P T M S P が完全に溶解し、均質な溶液が形成されるまで、室温で攪拌した。膜を、ガラスのペトリ皿にキャストし、溶媒の完全な除去まで乾燥した。膜の詳細は、表 2 に例示されている。

【 0 1 7 4 】

【表 2】

表2

膜	多孔質粒子のwt%	厚さ(μm)
PTMSP	0	80
PTMSP/PAF-1	10	120
PTMSP/PAF-1-NH ₂	10	100
PTMSP/PAF-1-SO ₃ H	10	130

10

【 0 1 7 5 】

(実施例 4)

ガス透過率測定

H₂、N₂、CH₄ 及び CO₂ の透過率を、タイム - ラグ装置を用い、長期間にわたって測定した。初期透過率 (t = 0) は、材料の特質、キャスト条件及び厚さの違いのせいで、異なっていた。図 4 に例示されるように、全てのガスでの透過率の大きな低下が、30 日の期間にわたって、PTMSP において観察された。観察された低下 (30 % 近く) は、PTMSP だけの膜に典型的であり、膜のガス輸送性質を経時的に安定化させる必要性を実際に示している。PTMSP / 機能化 P A F - 1 ナノコンポジットのガス透過率における低下率は、30 日の期間にわたって、安定化されていた。

20

【 0 1 7 6 】

図 5、6、7、及び 8 は、それぞれ、H₂、N₂、CH₄ 及び CO₂ での比 (時間 t でのガス透過率 / 時間 t = 0 でのガス透過率) を経時的に例示する。図 5 ~ 8 の結果は、PTMSP 膜と、PTMSP / 機能化 P A F - 1 混合マトリックス膜の間の差異を例示する : PTMSP 膜では、H₂、N₂、CH₄ 及び CO₂ 透過率のかなりの低下が観察されたのに対して、PTMSP / P A F - 1 膜の H₂、N₂、CH₄ 及び CO₂ 透過率は、安定していた。

30

【 0 1 7 7 】

図 9 は、様々な膜の CO₂ / H₂、CO₂ / N₂、及び CO₂ / CH₄ 選択性の経時的推移を例示する。選択性は、経時的に安定しており、PTMSP / 機能化 P A F - 1 膜の間で互いに類似していた。

【 0 1 7 8 】

(実施例 5)

PTMSP / ナノ粒子 - 修飾 P A F - 1 組成物

P A F - 1 は、以前に報告された方法に従って合成され (例えば、非特許文献 2 5、非特許文献 2 6 参照)、10⁻⁶ Torr の動的 (d y n a m i c) 真空下で、200 で 24 時間、活性化された。

40

【 0 1 7 9 】

(実施例 6)

P M P / P A F - 1 組成物

P A F - 1 は、以前に報告された方法に従って合成した (例えば、非特許文献 2 5、非特許文献 2 6 参照)。ポリ (4 - メチル - 2 - ペンチン) (P M P) は、以前に報告された方法に従って合成した (例えば、非特許文献 3 1 参照)。この材料は、約 3,700 m² / g の B E T 表面積を有し、1.1 nm のマイクロ細孔及び 4 nm のメソ細孔を有してい

50

た。

【0180】

MMMは、溶媒キャストによって調製した。異なる化合物 - PTMSP、及び機能化多孔質粒子 (PAF-1) - とクロロホルムを、PTMSPが完全に溶解し、均質な溶液が形成されるまで、室温で撹拌した。膜を、ガラスのペトリ皿にキャストし、溶媒の完全な除去まで乾燥した。膜の詳細は、表3に例示されている。

【0181】

【表3】

表3

膜	多孔質粒子のwt%	厚さ(μm)
PMP	0	140
PMP/PAF-1	10	140

10

【0182】

(実施例7)

ガス透過率測定

H₂、N₂、CH₄及びCO₂の透過率を、タイム-ラグ装置を用い、長期間にわたって測定した。初期透過率(t=0)は、材料の特質、キャスト条件及び厚さの違いのせいで、異なっていた。図10に例示されるように、PMP/機能化PAF-1膜のガス透過率は、PMPだけの膜のガス透過率より大きく、7日間にわたって安定していた。対照的に、文献データに一致して、PMPだけの膜は、物理的エージングのせいで、透過率の時間依存性低下を示した。

20

【0183】

(実施例8)

PTMSP/ナノ粒子-修飾PAF-1組成物

PAF-1は、実施例1の通りに合成した。C₆₀ナノ粒子は、C₆₀ナノ粒子を、新たに蒸留した乾燥トルエンに溶かすことによって精製し、その後、フィルター・カニユーレ・スティック(cannula stick)を用い濾過し、溶媒を減圧下で除去して、精製されたC₆₀粒子を得た。リチウム化-C₆₀ナノ粒子は、以前に報告された方法に従って合成した(例えば、非特許文献32参照)。

30

【0184】

次に、PAF-1に、次の方法に従って、C₆₀又はリチウム化-C₆₀ナノ粒子を染み込ませた。不活性アルゴン雰囲気下で、150mLのシュレンク・フラスコに、乾燥PAF-1と、精製されたC₆₀ナノ粒子又はリチウム化-C₆₀ナノ粒子とを投入した。用いたナノ粒子の量は、PAF-1の量に対して、5~20質量(重量)%の間であった。材料を、排気し、アルゴンを戻し充填し、このサイクルを3回繰り返した。これに、新たに乾燥し、蒸留した二硫化炭素溶媒(30mL)を加え、反応混合物を、室温で一夜、機械的に撹拌した。

40

【0185】

フィルター・スティック・カニユーレを用い、溶媒を濾過によって除去し、次に、残っている材料を、追加の蒸留した乾燥二硫化炭素溶媒(3x20mL)により、洗い、濾過した。最後に、残っている材料を、真空減圧(10x10⁻³torr)下で乾燥して、対応する固体を得た。

【0186】

無処理PAF-1は、3968m²/gのBET表面積を有し、C₆₀5%低充填修飾PAF-1は、3134m²/gのBET表面積を有し、7.95の細孔径を有し、ま

50

た、 C_{60} 20%高充填修飾PAF-1は、 $2351\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有し、 7.95 の細孔径を有していた。リチウム化 C_{60} 10%充填修飾PAF-1は、 $4321\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有し、出発PAF-1のBET表面積は $3602\text{ m}^2/\text{g}$ であった。別の例では、表面積は、同じPAF表面積から出発して、 $6600\text{ m}^2/\text{g}$ を超えていた。この材料は、PAF-1-Li- C_{60} (b)と記される。染み込み後のPAFの表面積の詳細は、表4に示されている。

【0187】

この例は、リチウム化- C_{60} 粒子を記載するが、フラーレン又はフラーライドの同じ金属機能化手順が、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム及び遷移金属のいずれか1つを含めて、他の金属でも実施され得る。

【0188】

【表4】

表4

膜	BET表面(m^2/g)	充填wt%
PAF-1	3968	-
PAF-1- C_{60}	3184	5
PAF-1- C_{60}	2351	10
PAF-1	3601	-
PAF-1-Li- C_{60} (a)	4321	10
PAF-1-Li- C_{60} (b)	6600	10

【0189】

次に、PTMSPを有するMMMを、先に記載された溶媒キャストによって調製した。得られた膜の詳細は、表5に例示されている。

【0190】

【表5】

表5

膜	多孔質粒子のwt%	厚さ(μm)
PTMSP	0	80
PTMSP/PAF-1	10	120
PTMSP/PAF-1- C_{60}	10	100
PTMSP/PAF-1-Li- C_{60} (a)	10	120

【0191】

(実施例9)

ガス透過率測定

H_2 、 N_2 、 CH_4 及び CO_2 の透過率を、タイム-ラグ装置を用い、7日間にわたって測定した。初期透過率($t=0$)は、材料の特質、キャスト条件及び厚さの違いのせいで、異なっていた。図11に例示されるように、全てのガスの透過率の大きな増加(無垢

の(コントロール)PTMSPの膜に比較した場合)が、PTMSP/PAF-1-C₆₀及びPTMSP/PAF-1-Li-C₆₀混合マトリックス膜において、この混合マトリックス組成物によりもたらさせる総合的多孔度の増加の結果として、観察された。

【0192】

(実施例10)

PIM/PAF-1組成物

PIM-1は、高温手法を用い、合成した。5,5'-6,6'-テトラヒドロキシ-3,3',3'-テトラメチルスピロピシندان(TTSBI)、K₂CO₃、DMAcは、全て、使用前に精製した。1gのTTSBI、1.702gのTFB、及び1.797gのK₂CO₃を、100mLの丸底フラスコに入れ、真空下で100で乾燥し、アルゴンで、少なくとも3回、フラッシュした。予め乾燥したモノマーを含有する丸底フラスコに、20mLの脱水DMAc及び10mLの脱水トルエンを注いだ。混合物を160で1時間攪拌した。黄色の溶液を、アルゴン流の下で、さらに40分間、攪拌した。次いで、この黄色の粘稠溶液を、室温でメタノール溶液に注いで、蛍光性黄色ポリマー系を形成させた。次に、この溶液を濾過し、沈殿を乾燥した。次いで、黄色ポリマー系をクロロホルムに再溶解し、メタノールで再沈した。最終の黄色生成物を、脱イオン水中、24時間還流して、残留K₂CO₃塩を除去した。

10

【0193】

PIM-1/PAF-1膜の製造

乾燥PAF-1粉末と、先に合成したPIM-1とを、PIM-1の重量に対して10wt%のPAF-1含有量となるように混合し、混合物に9.67gのクロロホルムを加えた。この溶液を周囲条件で24時間攪拌した。周囲条件での溶液キャストにより、約30μmの厚さの膜を形成した。膜は、1回のガス透過率測定の前に、40で24時間、真空オープンで乾燥した。膜の密度は、ヘリウム・ピクノメータを用い、測定した。

20

【0194】

実施例1~9と同様のガス透過研究を、これらの膜で実施した。今回の場合、長い測定期間にわたって信頼できるデータが得られるように、厚さ100μmに近い膜を用いた。

【0195】

図12に示されたデータは、実施例に記載された、様々なコントロール、無垢のMMM、及び本発明によるMMMコンポジット膜の時間依存性ガス分離性能を比較することを可能にする。ポリマーへのPAF-1の添加は、エージングを減速させることが分かる。CO₂透過率における著しい低下は、240日の期間にわたって観察されなかった(7%未満)。いくつかの膜では、同じ時間にわたって、透過率の相対的变化は観察されなかった。さらに、N₂透過率は、いくつかの試料で減少することが観察され、このため、CO₂/N₂についてのそれらの選択性は、経時的に改善された。

30

【0196】

MOF(ZIF-8)粒子が、さらなる試験材料として含まれた。ZIF-8は、PAF-1の3峰細孔径分布(0.3nm、1.2nm、及び4.8nm)より小さい(約1nm)単峰細孔径分布を有し、これは、軽質ガスの大きさによるふるい分け(size-sieving)を実施することを可能にする。

40

【0197】

NMRによるプロービング(probing)は、PTMSPのポリマー側鎖及びPIM-1の嵩高い化学構造部分がPAF-1の細孔内に挿入されていて、開いた多孔質構造をその場に固定していることがわかることを示す。NMRによるプロービングは、また、ポリマーのペンダント・メチル基と、最も重大には、トリメチルシリル基とが、エージングでは、本質的に不変であるらしいことも明らかにした。ペンダント・トリメチルシリル基は、自由体積、従ってまた透過率の重要な促進要因である鎖間相互作用及び鎖パッキングを担う主要な特徴である。NMRデータによって仮定できる全体のメカニズムは、PAF-1の細孔構造内にペンダント・メチル基が包接されることによって、PTMSPが、つなぎ留められるということである。これは、主鎖セグメントの自由を増し、トリメチル

50

シルル基を不変のままにし、これが、主鎖を広がったままにし、自由体積を確保する鍵となる(図14に概略的に示されている)。陽電子消滅寿命分光法(PALS)による、さらなる実験によるプロービングも、また行われた。PALSスペクトルは、コンポジット材料内の細孔の大きさと数についての情報を与える。ここでのデータにおいて、プロービングは、無垢の(コントロール)PTMSPの約1.2nmの直径の細孔が、エージングにより、収縮し、また濃度が低下し、ガス透過率の低下の主な原因となることを示した(図13参照)。他の細孔径は、概ね、不変である。PTMSP/PAF-1膜において、コンポジットのこれら1.2nmの細孔は、大きさが僅かに減少し、このため、観察される極めて遅いエージング効果に寄与する。

【0198】

PMP/PAF-1膜は、これらの傾向を確認する。NMRスペクトルは、側鎖炭素について不変の値を明らかにし、他方、主鎖の炭素は、エージング時間と共に低下する。さらなるデータは、コンポジットの細孔が、約1.1nmで始まり、PAF-1の存在で大きくなり、240日にわたって維持され、他方、コンポジットの約1.5nmの直径の細孔は、大部分、不変のままであり、PMP/PAF-1で観察される顕著な抗エージング効果が説明されることを示す。1.1nm及び1.5nmの細孔は、それぞれ、CO₂及びN₂分子の、表面及びクヌーセン拡散にとって理想的な大きさである。

【0199】

PIM-1/PAF-1膜では、メカニズムは僅かに変わる。PIMの場合、データは、エージング特性が、PIM-1/PAF-1膜で僅かに変わることを示す。PAF-1の添加は、細孔の収縮を阻害せず、この結果は、N₂透過率の経時的な低下に対応する。コンポジットの細孔は、約0.6nmに収縮し、これは、CO₂の収着に好都合である。PIM-1/PAF-1コンポジットでは、観察される最大細孔径分布は、CO₂及びN₂活性化拡散だけを容易にするのに十分だけ広い。PAF-1は、PIM-1におけるCO₂の収着を向上させ、コンポジットは、向上した収着を経時的に維持する。

【0200】

四面体炭素原子は、PIM-1における内部屈曲性による、堅い成分の曲げ及び屈曲にとって、極めて重要なねじれ点であり、嵩高い化学部分における炭素原子の分子的な移動性に影響を受け易い。PIM-1がエージングを受けると、四面体炭素原子は、より動き易くなる。PIM-1へのPAF-1の混入は、四面体炭素原子を堅くし、結果として、四面体炭素原子を、ねじれ点の1つに固定するので、PIM-1の屈曲を阻害する。一方では、他の炭素原子は、PAF-1の存在で、より屈曲性になり、テトラフルオロベース成分は屈曲性のままであることを示す。

【0201】

図12は、PIM-1、及びPIM-1/PAF-1膜について、透過率が経時的に変化することをさらに例示する。図13は、説明を与え、エージングを受けたPIM-1/PAF-1(0.47nm)のより小さい細孔径は、エージングを受けたPIM-1(0.52nm)の細孔径より小さく、このため、選択性が一層高いことを示す。エージングを受けたPIM-1/PAF-1の0.47nmの細孔径は、また、ガス-細孔ポテンシャル・エネルギー場によるCO₂溶解性にとって最適な0.42nmの細孔径にもより近く、このため、透過率が一層大きい。さらに、PIM-1/PAF-1の大きな細孔径(1.2nm)は、エージングの間に、それ程移り変わらず、そのため、大きな流束が維持される。それゆえに、PIM-1における高まったCO₂透過率の維持は、速い流束経路を与える1.2nmの細孔だけでなく、また最適な0.47nmの細孔内の高まったCO₂溶解度係数にも帰せられる。

【0202】

表6は、実施例のいくつかから導かれた、透過率及び選択性の値を報告する。特に、この表は、無処理のPTMSP、PMP及びPIM-1膜のガス透過率及び選択性を、コンポジットのPTMSP/PAF、PTMSP/PAF-NH₂、PTMSP/PAF-Li-C₆₀、PTMSP/PAF-C₆₀、PMP/PAF-1、PIM-1/PAF-

10

20

30

40

50

1 のガス透過率及び選択性の対応する値と比較することを可能にする。前記の値は、 H_2 、 N_2 、 CH_4 及び CO_2 の透過率、並びに、 CO_2 / H_2 、 CO_2 / N_2 、 CO_2 / CH_4 選択性を表す。

【0203】

上記の値は、全てのガスの透過率が、ポリマーへの多孔質粒子の添加により、増加することを示す。機能化多孔質粒子を含有するポリマーの場合には、透過率は、尚一層増加する。フラーレンを含有する多孔質粒子の使用は、特に高い透過率を与えた。

【0204】

ポリマーに多孔質粒子を添加する効果は、PIMポリマーの場合に、特に顕著であり、試験された全てのガスの透過率において、PIMポリマーだけを用い、測定された同じガスの透過率を超える、3倍近い増加が観察された。

10

【0205】

データは、また、様々なガス混合物に対する選択性が、ガスと混合マトリック組成物の選択とに応じて、操作され得ることを示す。例えば、 CO_2 から CH_4 を分離するために、PIM-PAF-1のMMMの使用は、PIMポリマー単独を凌ぐ有益なものである。

【0206】

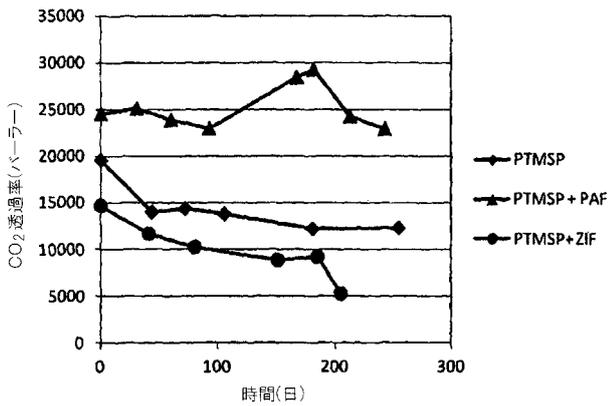
【表 6】

ポリマー	添加剤	H ₂ 透過率 (バール)	CO ₂ /H ₂ 選択性	N ₂ 透過率 (バール)	CO ₂ /N ₂ 選択性	CH ₄ 透過率 (バール)	CO ₂ /CH ₄ 選択性	CO ₂ 透過率 (バール)
PTMSP	コントロール	14166	2.10	5083	5.86	13495	2.21	29796
PTMSP-PAF	多孔質粒子	15749	2.31	6260	5.82	15634	2.33	36406
PTMSP-PAF-NH ₂	機能化 多孔質粒子	17437	2.34	7436	5.48	19881	2.05	40786
PTMSP-PAF-Li-C ₆₀ (L)	機能化 多孔質粒子	20305	2.09	8495	5.01	22565	1.88	42531
PTMSP-PAF-C ₆₀	機能化 多孔質粒子	28603	2.02	11362	5.08	29774	1.94	57765
PMP	コントロール	3397	2.01	622	10.96	1402	4.86	6819
PMP - PAF-1	多孔質粒子	5123	2.16	1261	8.76	3126	3.53	11047
PIM-1	コントロール	1681	2.42	275	14.8	496	8.21	4071
PIM-PAF-1	多孔質粒子	5530	2.50	1191	11.62	2232	6.20	13835

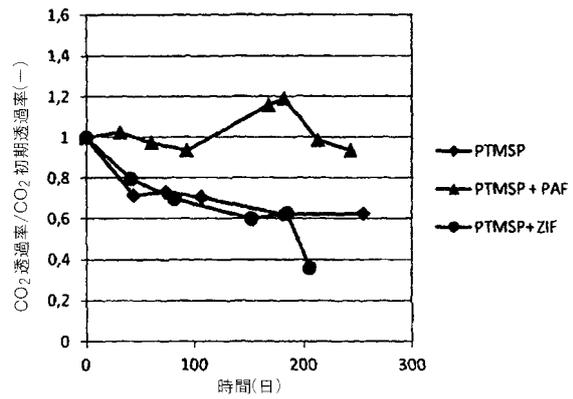
表6

本発明は、具体的実施形態を参照して開示されたが、本発明の他の実施形態及び変形形態が、本発明の真の精神及び範囲から逸脱することなく、当業者によって考案され得ることは明らかである。添付の特許請求の範囲は、このような全ての実施形態及び等価な変形形態を含むと解釈されるものとする。

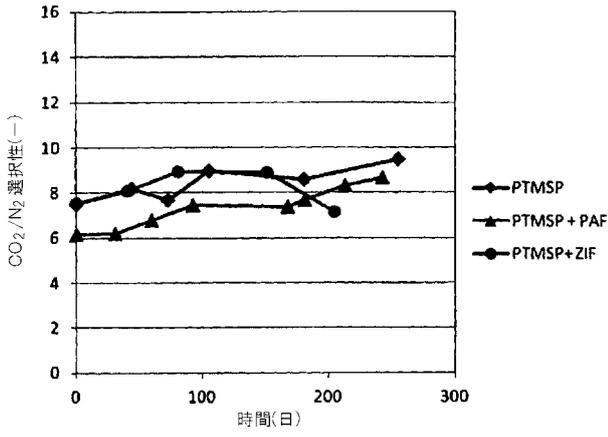
【 図 1 】



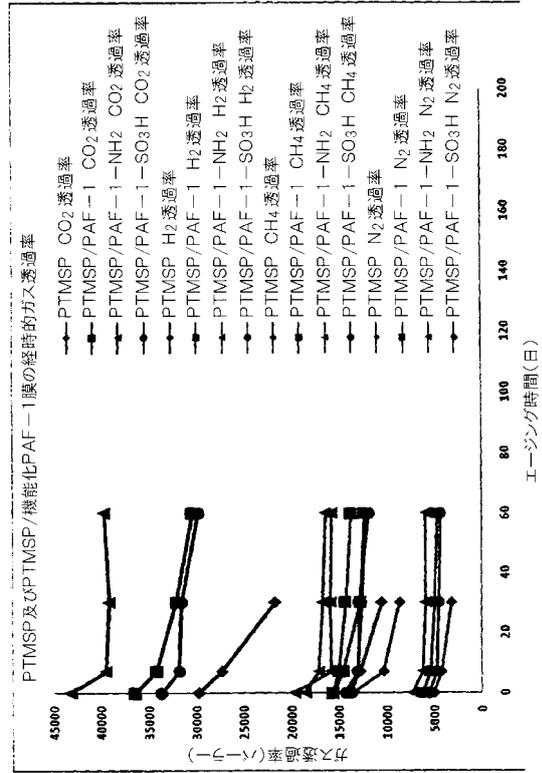
【 図 2 】



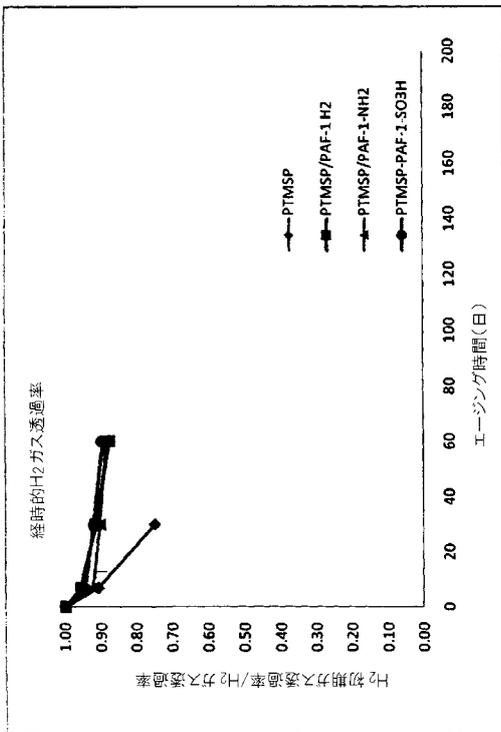
【 図 3 】



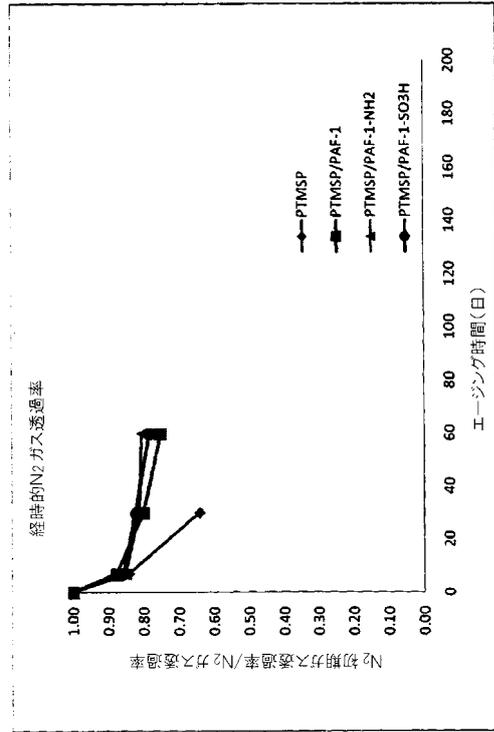
【 図 4 】



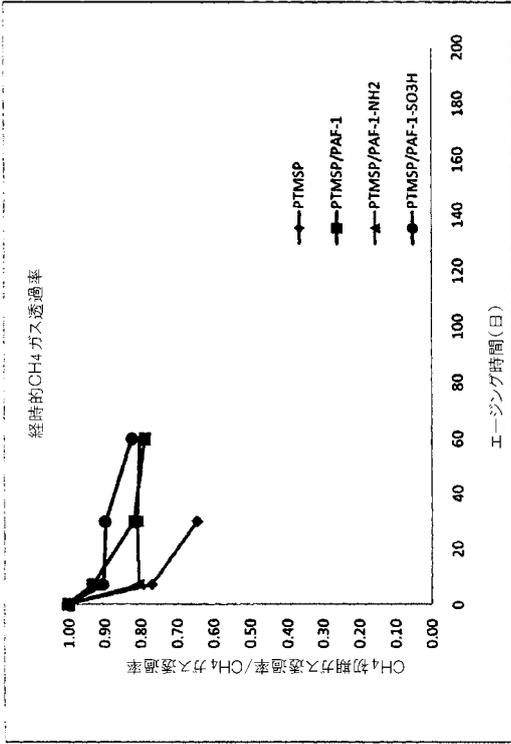
【 図 5 】



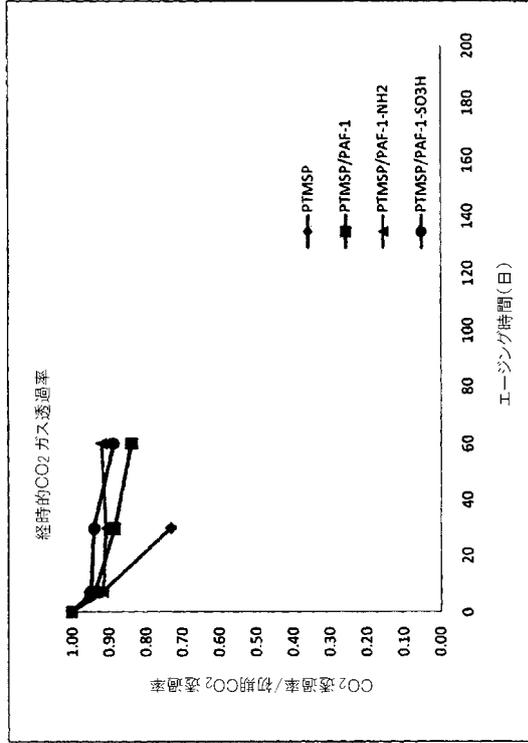
【 図 6 】



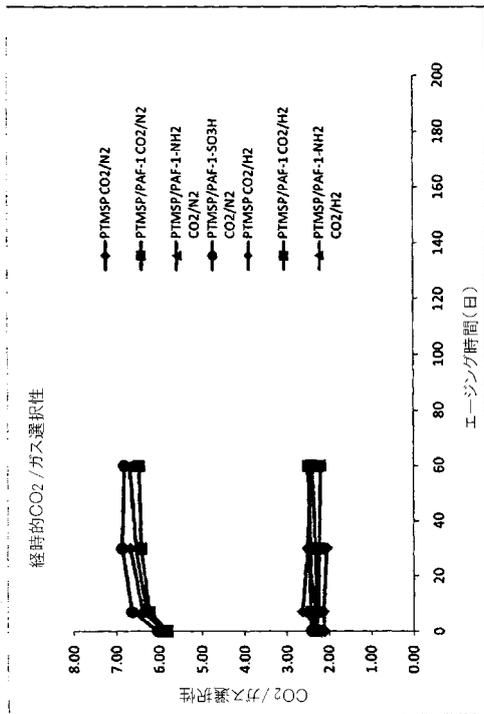
【 図 7 】



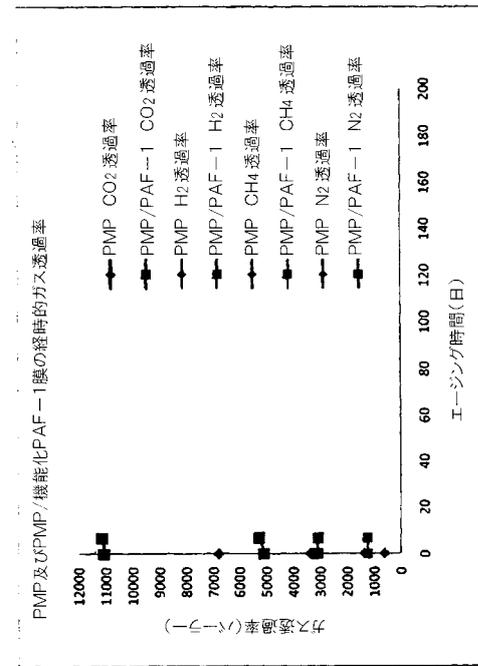
【 図 8 】



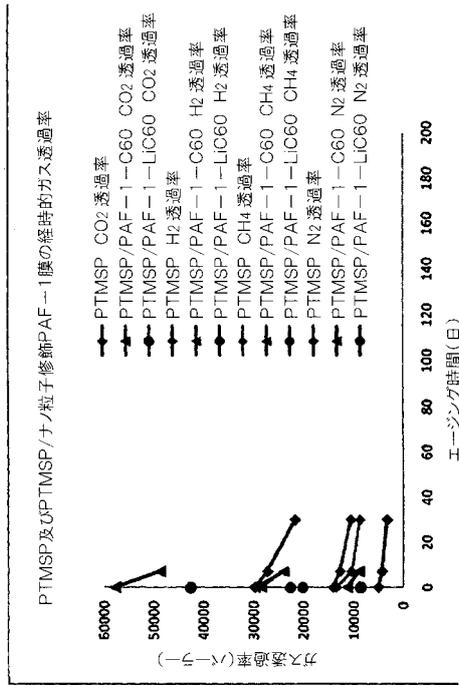
【 図 9 】



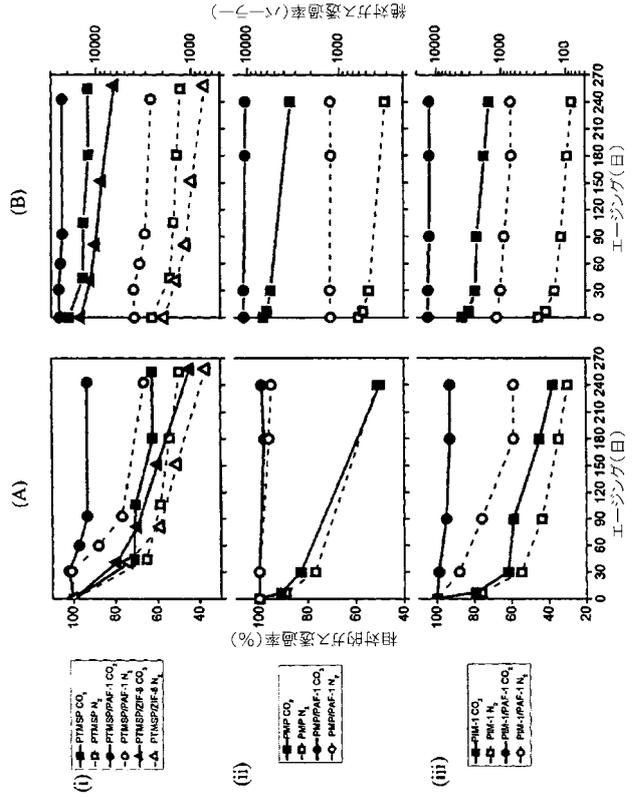
【 図 10 】



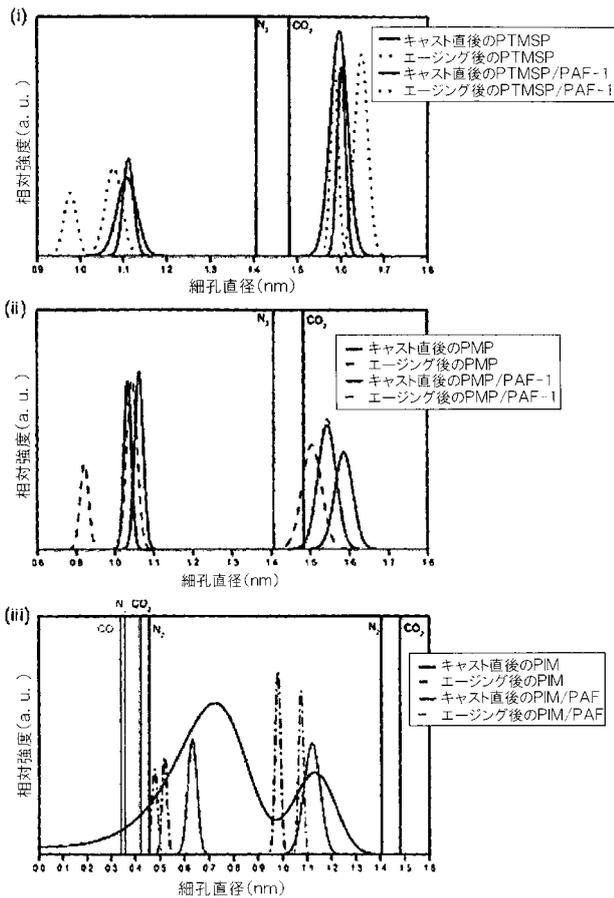
【 図 1 1 】



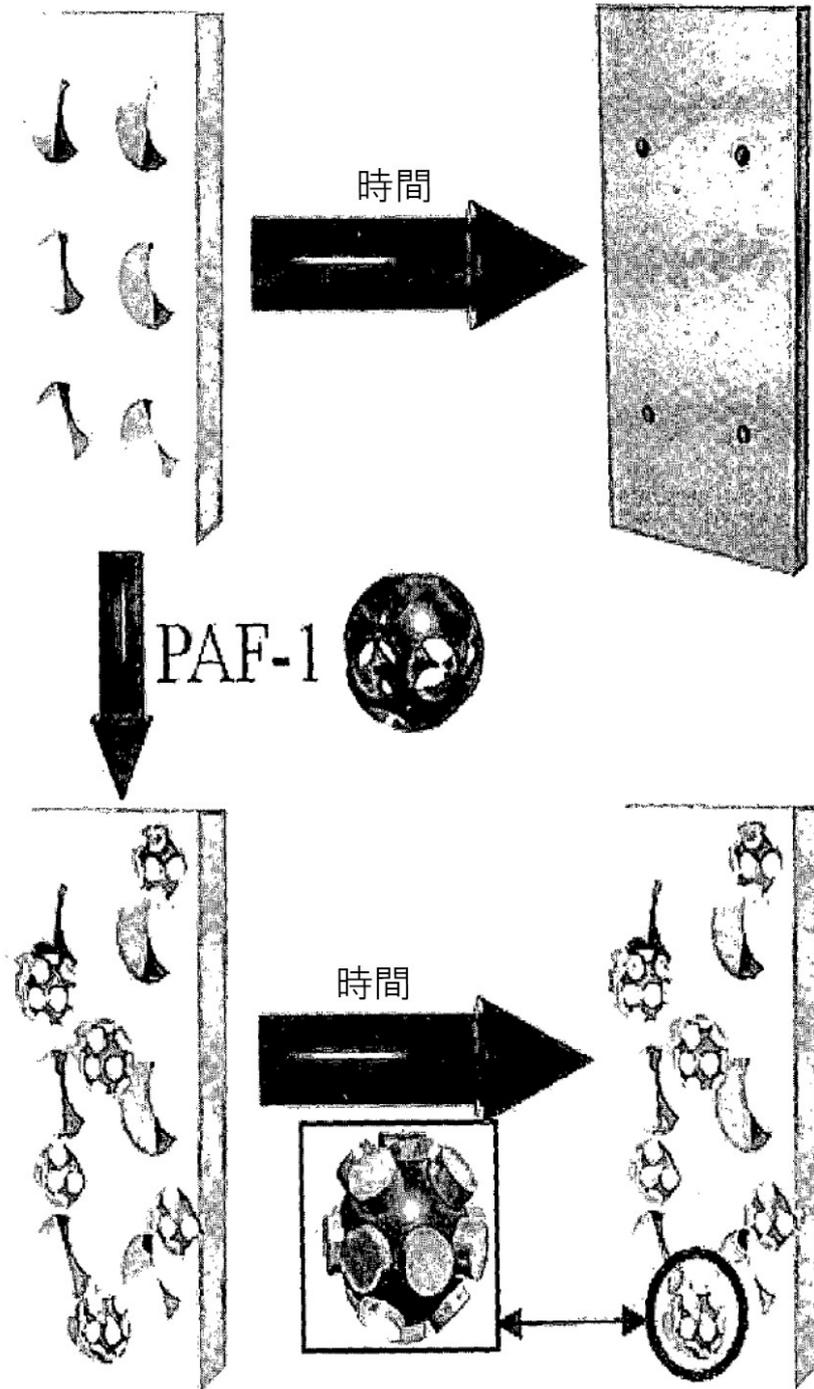
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【図 1 4】



【手続補正書】

【提出日】平成27年7月28日(2015.7.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 少なくとも0.1の自由体積分率を有するポリマーと、(b) 多孔質芳香族構造体(PAF)粒子、金属が繊維金属である多孔質金属酸化物粒子、多孔質金属粒子、及び

これらの組み合わせから選択される多孔質粒子とを含む、混合マトリックス組成物。

【請求項 2】

前記ポリマーが、固有マイクロ多孔性ポリマー (P I M)、熱再配置 (T R) ポリマー、多分岐ポリマー、置換ポリアセチレン及びこれらの組合せから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリマーが、ポリ (1 - (トリメチルシリル) - 1 - プロピン) (P T M S P)、ポリ (1 - (ジメチル - n - プロピルシリル) - 1 - プロピン)、ポリ (1 - (ジメチル - n - ブチルシリル) - 1 - プロピン)、ポリ (1 - フェニル - 1 - プロピン)、ポリ (ジフェニルアセチレン)、ポリ (t - ブチルアセチレン)、ポリ (1 - フェニル - 2 - p - トリメチルシリルフェニル - アセチレン)、ポリ (1 - フェニル - 2 - p - ヒドロキシフェニル - アセチレン)、これらのコポリマー、及びこれらの組合せから選択される置換ポリアセチレンである、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記多孔質粒子が、 P A F - 1 (P A F - 3 0 2)、P A F - 3、P A F - 4、P A F - 1 1 (P A F - 3 0 4)、P A F - 3 0 1、P A F - 3 0 3、J U C - Z 1、J U C - Z 2、P P N - 4、P P N - 5、P P N - 6 - S O ₃ H、P P N - 6 - S O ₃ L i、これらの塩、及びこれらの任意の混合物から選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記多孔質金属粒子が、多孔質の C u、A g、A u、N i、P d、P t 及び遷移金属粒子から選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記多孔質金属酸化物粒子が、酸化クロム (i i)、酸化クロム (i i i)、酸化クロム (i v)、酸化クロム (v i)、酸化コバルト (i i)、酸化コバルト (i i , i i i)、酸化コバルト (i i i)、酸化銅 (i)、酸化銅 (i i)、酸化鉄 (i i)、酸化鉄 (i i , i i i)、酸化鉄 (i i i)、酸化マンガン (i i)、酸化マンガン (i i i)、酸化マンガン (i v)、酸化マンガン (v i i)、酸化ニッケル (i i)、酸化ニッケル (i i i)、二酸化チタン、及び酸化亜鉛から選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記ポリマー又は多孔質粒子の少なくとも 1 種が、 - N H R、- N (R) ₂、- N H ₂、- N O ₂、- N H (アリール)、ハロゲン化物、アリール、アラルキル、アルケニル、アルキニル、ピリジル、ピピリジル、ターピリジル、アニリノ、- O (アルキル)、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、スルホンアミド、ヒドロキシル、シアノ、- (C O) R、- (S O ₂) R、- (C O ₂) R、- S H、- S (アルキル)、- S O ₃ H、- S O ₃⁻ M⁺、- C O O H、C O O⁻ M⁺、- P O ₃ H ₂、- P O ₃ H⁻ M⁺、- P O ₃²⁻ M²⁺、- C O ₂ H、シリル誘導体、ボラン誘導体、フェロセン及び他のメタロセンから選択される 1 種又は複数の官能基 (M は金属原子であり、R は C ₁ - 1 ₀ アルキルである) を備える、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

混合マトリックス膜の形態である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

多孔質支持体の少なくとも一部内に埋め込まれた層の形態である、又は、多孔質支持体の表面の少なくとも一部に置かれた層の形態である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

流体混合物中のある成分の分離を実施する方法であって、
ある成分を含む流体混合物を準備するステップ；

前記流体混合物を、少なくとも 0 . 1 の自由体積分率を有するポリマーと、多孔質芳香

族構造体 (P A F) 粒子、金属が遷移金属である多孔質金属酸化物粒子、多孔質金属粒子、及びこれらの組み合わせから選択される多孔質粒子とを含む混合マトリックス膜の1つの表面に、接触させるステップ；

前記混合マトリックス膜を横切る駆動力を加えるステップ；及び、

前記混合マトリックス膜の別の表面から、濾過された組成物を単離するステップ；

を含み、

ここで、前記濾過された組成物における前記成分の比率が、前記流体混合物中の前記成分の比率とは異なり、こうして、前記流体混合物からの前記成分の分離が実施される、方法。

【請求項 1 1】

前記ポリマーと粒子の総合的多孔質特性は、前記ポリマーの自由体積分率が、250日までの期間にわたって約10%を超えて減少しないよう選択される、請求項10に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記液体混合物がガス混合物であり、前記成分がガス成分であり、且つ、前記ガス混合物からの前記ガス成分の分離は、前記ガス成分に対する前記混合マトリックス膜のガス選択性及びガス透過率の、前記ガス混合物の別の成分に対する違いにより生じる、請求項10または請求項11に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記ガス成分に対する前記混合マトリックス膜の前記ガス透過性が、少なくとも100日にわたってその初期値から20%の範囲内に留まる、請求項12に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記ガス成分に対する前記混合マトリックス膜の前記ガス選択性が、少なくとも100日にわたってその初期値の約33%の範囲内に留まる、請求項12または請求項13に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記ポリマーが、固有ミクロ多孔性ポリマー (P I M)、熱再配置 (T R) ポリマー、多分岐ポリマー、置換ポリアセチレン及びこれらの組合せから選択される、請求項10から14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記ポリマーが、ポリ (1 - (トリメチルシリル) - 1 - プロピン) (P T M S P)、ポリ (1 - (ジメチル - n - プロピルシリル) - 1 - プロピン)、ポリ (1 - (ジメチル - n - ブチルシリル) - 1 - プロピン)、ポリ (1 - フェニル - 1 - プロピン)、ポリ (ジフェニルアセチレン)、ポリ (t - ブチルアセチレン)、ポリ (1 - フェニル - 2 - p - トリメチルシリルフェニル - アセチレン)、ポリ (1 - フェニル - 2 - p - ヒドロキシフェニル - アセチレン)、これらのコポリマー、及びこれらの任意の混合物から選択される置換ポリアセチレンである、請求項10から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記多孔質粒子が、P A F - 1 (P A F - 3 0 2)、P A F - 3、P A F - 4、P A F - 1 1 (P A F - 3 0 4)、P A F - 3 0 1、P A F - 3 0 3、J U C - Z 1、J U C - Z 2、P P N - 4、P P N - 5、P P N - 6 - S O ₃ H、これらの塩、及びこれらの任意の混合物から選択される、多孔質芳香族構造体 (P A F) 粒子である、請求項10から16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記多孔質金属粒子が、多孔質の C u、A g、A u、N i、P d、P t 及び遷移金属粒子から選択される、請求項10から16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記多孔質金属酸化物粒子が、酸化クロム (i i)、酸化クロム (i i i)、酸化クロム (i v)、酸化クロム (v i)、酸化コバルト (i i)、酸化コバルト (i i , i i i)、酸化コバルト (i i i)、酸化銅 (i)、酸化銅 (i i)、酸化鉄 (i i)、酸化鉄

(i i , i i i)、酸化鉄 (i i i)、酸化マンガ (i i)、酸化マンガ (i i i)、酸化マンガ (i v)、酸化マンガ (v i i)、酸化ニッケル (i i)、酸化ニッケル (i i i)、二酸化チタン、及び酸化亜鉛から選択される、請求項 1 0 から 1 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

混合マトリックス膜が、少なくとも 0 . 1 の自由体積分率を有するポリマー、及び多孔質粒子を含み、該多孔質粒子が、多孔質芳香族構造体 (P A F) 粒子、金属が遷移金属である多孔質金属酸化物粒子、多孔質金属粒子、及びこれらの組合せから選択される、混合マトリックス膜のエージングを少なくするための多孔質粒子の使用。

【請求項 2 1】

前記混合マトリックス膜が、P A F を含み、前記粒子を含まない前記ポリマーに対して増加した透過率を有する、請求項 2 0 に記載の使用。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2013/001369
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 71/44 (2006.01) B01D 53/22 (2006.01) B01D 63/08 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)		
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)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI; EPODOC; CAPLUS; RAPRA: Keywords: MIXED MATRIX; POROUS PARTICLE; POROUS AROMATIC FRAMEWORK; METAL ORGANIC FRAMEWORK; POLYACETYLENE; PTMPS; POLYMER OF INTRINSIC MICROSCOPY; THERMALLY REARRANGED POLYMER; HYPERBRANCHED POLYMER: and related terms and their combinations		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Documents are listed in the continuation of Box C	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"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 12 February 2014	Date of mailing of the international search report 12 February 2014	
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustalia.gov.au Facsimile No.: +61 2 6283 7999	Authorised officer Benjamin Silva AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. +61 3 9935 9611	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		PCT/AU2013/001369
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAHAJAN, R. ET AL., 'Mixed Matrix Membrane Materials with Glassy Polymers'. Part 1, Polymer Engineering and Science, 2002, vol. 42, no. 7, pages 1420-1431 Abstract; pages 1420 & 1421 bridging paragraph; Tables 1 & 3; Fig. 3; page 1425, right column	1, 9, 11 & 16
X	MAHAJAN, R. ET AL., 'Mixed Matrix Membrane Materials with Glassy Polymers'. Part 2, Polymer Engineering and Science, 2002, vol. 42, no. 7, pages 1432-1441 Abstract; pages 1433-1436: Experimental and Materials; Tables 2-4	1, 9, 11 & 16
X Y	US 2012/0270731 A1 (GAAB ET AL.) 25 October 2012 paragraphs 0002, 0007-0008, 0051-0052, 0073-0077, 0082 & 0091-0092 As above	1, 4-6, 11 & 13 8 & 18
X	BAE, T-H. ET AL., 'A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-sized Metal-Organic Framework Crystals', Angewandte Chemie International Edition, 2010, vol. 49, pages 9863-9866 page 9863, right column, second paragraph; page 9864, left column, third paragraph & Fig. 3	1, 4, 9 & 16
X Y	WO 2003/026780 A1 (L' AIR LIQUIDE - SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L' ETUDE ET L' EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE) 03 April 2003 Abstract; page 7, lines 1-14; page 10, line 6 to page 11, line 14; page 11, line 33 to page 12, line 15; page 15, lines 12-25; Table 1 As above	1-4, 6, 9-12, 15-17 & 20 7, 14 & 19
Y	US 2011/0297558 A1 (HILL ET AL.) 08 December 2011 Abstract; paragraph 0015	7-8, 14 & 18-19
X	SONG, Q. ET AL., 'Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation', Energy & Environmental Science, 2012, vol. 5, pages 8359-8369, published online on 13/06/2012 page 8360, left column, paragraph 2; page 8361, Section 2.3	1, 4, 9, 11 & 15
X	US 2010/0133187 A1 (LIU ET AL.) 03 June 2010 Abstract; paragraphs 0015, 0027, 0039 & 0045	1, 4, 6, 9-11, 15-16 & 20
A	BAKER, R. W., Membrane Technology and Applications, Second Edition, 2004, John Wiley & Sons, Ltd, New York page 57, Table 2.2	1-20
A	RAMANI, R. ET AL., 'Influence of Poly(ether imide) on the Free Volume Hole Size and Distributions in Poly(ether ether ketone)', Journal of Applied Polymer Science, 2012, vol. 125, pages 3200-3210, published online on 1 Feb 2012 page 3205, Table II, last row	1-20
Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members		International application No. PCT/AU2013/001369	
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
US 2012/0270731 A1	25 Oct 2012	CA 2833683 A1	26 Oct 2012
		US 2012270731 A1	25 Oct 2012
		WO 2012143878 A1	26 Oct 2012
WO 2003/026780 A1	03 Apr 2003	EP 1429862 A1	23 Jun 2004
		JP 2005503260 A	03 Feb 2005
		US 2003089227 A1	15 May 2003
		US 6626980 B2	30 Sep 2003
		WO 03026780 A1	03 Apr 2003
US 2011/0297558 A1	08 Dec 2011	AU 2010203281 B2	27 Jun 2013
		CA 2748802 A1	08 Jul 2010
		CN 102271787 A	07 Dec 2011
		JP 2012514530 A	28 Jun 2012
		US 2011297558 A1	08 Dec 2011
		US 8500889 B2	06 Aug 2013
		WO 2010075610 A1	08 Jul 2010
US 2010/0133187 A1	03 Jun 2010	US 8132678 B2	13 Mar 2012
		US 2010133171 A1	03 Jun 2010
		WO 2010110986 A2	30 Sep 2010
End of Annex			
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001. Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2009)			

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 1 D 71/76	(2006.01)	B 0 1 D	71/70	5 0 0
C 0 8 K 7/22	(2006.01)	B 0 1 D	71/76	
		C 0 8 K	7/22	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(71) 出願人 308032460
ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ コロラド, ア ボディー コーポレート
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF COLORADO, a
body corporate
アメリカ合衆国 コロラド 80203, デンバー, グラント ストリート 1800, 8
ティーエイチ フロアー

(74) 代理人 100118913
弁理士 上田 邦生

(74) 代理人 100112737
弁理士 藤田 考晴

(74) 代理人 100136168
弁理士 川上 美紀

(72) 発明者 マシュー アール ヒル
オーストラリア 3044 ヴィクトリア パスコー ベイル サウス ウェーバリー パレード
28

(72) 発明者 シェル ホン ロー
オーストラリア 3150 ヴィクトリア グレン ウェーバリー ウィルソン ロード 28

(72) 発明者 クリスティーナ コンスタス
オーストラリア 3936 ヴィクトリア ドロマナ パルマーストン アベニュー 63

(72) 発明者 フック ティエン グエン
アメリカ合衆国 80302 コロラド ボウルダー フォルサム ストリート 1475 アパ
ートメント 3030

(72) 発明者 ダグラス エル. ジン
アメリカ合衆国 80503 コロラド ロングモント ティール サークル 708

(72) 発明者 リチャード ディー. ノベル
アメリカ合衆国 80305 コロラド ボウルダー ピアー マウンテン コート 1262

F ターム(参考) 4D006 GA01 GA41 MA03 MA09 MB03 MB04 MB09 MB16 MC02X MC03X
MC09X MC21X MC22 MC37 MC39 MC49 MC55 MC62 MC63 MC65X
MC74X MC75 MC78X NA03 NA10 NA45 PB63 PB64 PB66 PB68
4J002 BM001 DA076 DA086 DA116 DE096 DE106 DE116 DE136 FA096 GD00