

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成29年8月10日 (2017.8.10)

【公表番号】特表2017-500184(P2017-500184A)

【公表日】平成29年1月5日 (2017.1.5)

【年通号数】公開・登録公報2017-001

【出願番号】特願2016-525890(P2016-525890)

【国際特許分類】

B 0 1 D 67/00 (2006.01)

B 0 1 D 71/52 (2006.01)

B 0 1 D 69/06 (2006.01)

B 0 1 D 69/04 (2006.01)

B 0 1 D 69/08 (2006.01)

B 0 1 D 53/22 (2006.01)

B 0 1 D 63/08 (2006.01)

B 0 1 D 63/10 (2006.01)

B 0 1 D 63/06 (2006.01)

B 0 1 D 63/02 (2006.01)

B 0 1 D 71/64 (2006.01)

B 0 1 D 71/70 (2006.01)

C 0 8 J 7/00 (2006.01)

C 0 8 L 71/08 (2006.01)

C 0 8 K 3/04 (2006.01)

C 0 8 K 3/36 (2006.01)

C 0 8 K 3/22 (2006.01)

C 0 8 L 79/04 (2006.01)

C 0 8 G 65/34 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 D 67/00 5 0 0

B 0 1 D 71/52

B 0 1 D 69/06

B 0 1 D 69/04

B 0 1 D 69/08

B 0 1 D 53/22

B 0 1 D 63/08

B 0 1 D 63/10

B 0 1 D 63/06

B 0 1 D 63/02

B 0 1 D 71/64

B 0 1 D 71/70

C 0 8 J 7/00 3 0 6

C 0 8 J 7/00 C E Z

C 0 8 L 71/08

C 0 8 K 3/04

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 3/22

C 0 8 L 79/04

C 0 8 G 65/34

## 【手続補正書】

【提出日】平成29年6月29日(2017.6.29)

## 【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】

固有微多孔性ポリマー（PIM）と第2のポリマーとを含むポリマーブレンドを含む、紫外線（UV）放射およびプラズマで処理された高分子膜。

【請求項 2】

PIMポリマーがPIM-1であり、および／または、第2のポリマーが、ポリエーテルイミド（PEI）ポリマー、ポリイミド（PI）ポリマー、ポリエーテルイミド-シロキサン（PEI-Si）ポリマー、または、請求項1記載のPIMポリマーとは異なる第2のPIMポリマーであり、好ましくは第2のポリマーがPEIポリマーである、請求項1記載の高分子膜。

【請求項 3】

80～95w/wのPIM-1と5～20w/wのPEIポリマーとを含む、請求項 1 または 2 記載の高分子膜。

【請求項 4】

O<sub>2</sub>およびCF<sub>4</sub>を含むプラズマガスで処理され、該反応ガスが、O<sub>2</sub>およびCF<sub>4</sub>を最大1:2の比で含む、請求項 1～3 のいずれか一項記載の高分子膜。

【請求項 5】

平膜、スパイラル膜、チューブラー膜、または中空糸膜である、請求項1～4 のいずれか一項記載の高分子膜。

【請求項 6】

5～95重量%の第1のポリマーと95～5重量%の第2のポリマーとを含む、請求項1～2 または 4～5 のいずれか一項記載の高分子膜。

【請求項 7】

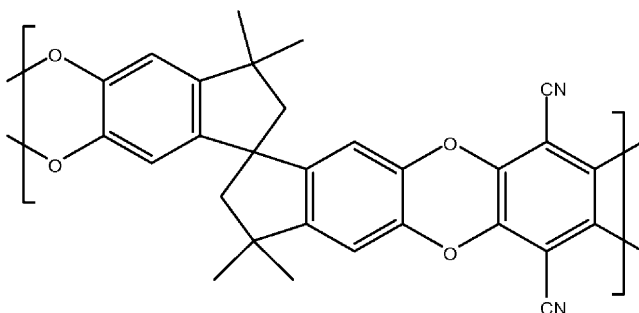
ブレンドが、少なくとも2つまたは少なくとも3つの異なるポリマーを含む、請求項1～6 のいずれか一項記載の高分子膜。

【請求項 8】

共有結合性有機構造体（COF）添加剤、カーボンナノチューブ（CNT）添加剤、ヒュームドシリカ（FS）、二酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）、またはグラフェンをさらに含む、請求項1～7 のいずれか一項記載の高分子膜。

【請求項 9】

PIMポリマーが、下記式



の繰り返し単位を有する、請求項1～8 のいずれか一項記載の高分子膜。

【請求項 10】

PEIポリマーが、UltemまたはExtemである、請求項1～9 のいずれか一項記載の高分子膜。

【請求項 11】

成分の混合物から少なくとも1つの成分を分離するための方法であって、

少なくとも第1の成分が保持物の形態で請求項1～10のいずれか一項記載の高分子膜の第1の面上に保持されかつ少なくとも第2の成分が透過物の形態で第2の面へ向けて膜を透過するように、成分の混合物を第1の面に接触させる工程を含む、方法。

【請求項12】

第1の成分が第1のガスまたは第1の液体であり、第2の成分が第2のガスまたは第2の液体であり、好ましくは、第1の成分が第1のガスであり、第2の成分が第2のガスである、請求項11記載の方法。

【請求項13】

第1のガスが水素であり、第2のガスがアルゴンであるか、

第1のガスが水素であり、ガスの混合物が水素、メタン、窒素、およびアルゴンを含むか、

第1のガスが水素であり第2のガスが窒素であるか、または第1のガスが窒素であり第2のガスがメタンであるか、または第1のガスが水素であり第2のガスがメタンであるか、

第1のガスが水素であり、ガスの混合物がメタン、エチレン、およびプロピレンを含むか、

第1のガスが $C_2H_4$ であり第2のガスが $C_2H_6$ であるか、または第1のガスが $C_3H_6$ であり第2のガスが $C_3H_8$ であるか、または第1のガスが $N_2$ であり第2のガスが $CH_4$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $CH_4$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $N_2$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $CO_2$ であるか、または第1のガスが $CO_2$ であり第2のガスが $CH_4$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスがArであるか、または第1のガスが $CO_2$ であり第2のガスがArである、

請求項12記載の方法。

【請求項14】

高分子膜が、25 の温度および2気圧のフィード圧でRobesonの上限トレードオフ曲線を超える、第2のガスと比べた第1のガスについての選択性を有する、請求項13記載の方法。

【請求項15】

請求項1～10のいずれか一項記載の高分子膜の表面を処理する方法であって、

(a) 固有微多孔性ポリマー(PIM)と第2のポリマーとを含むポリマーブレンドを含む高分子膜を得る工程；

(b) 該高分子膜の表面の少なくとも一部を紫外線(UV)放射に供する工程；および

(c) 該高分子膜の表面の該少なくとも一部を反応種を含むプラズマに供する工程を含む、方法。

【請求項16】

膜が、30～300分間または60～300分間または90～240分間または120～240分間UV放射に供される、および/または、高分子膜の表面の少なくとも一部が、30秒間～30分間、30秒間～10分間、1～5分間、または2～4分間プラズマに供される、請求項15記載の方法。

【請求項17】

プラズマが、グロー放電、コロナ放電、アーク放電、タウンゼント放電、誘電体バリア放電、中空陰極放電、高周波(RF)放電、マイクロ波放電、または電子ビームによって生成され、好ましくは、プラズマが、10W～700W、50W～700W、または50Wを超えるRF電力を有するRF放電によって生成される、請求項16記載の方法。

【請求項18】

請求項15記載の工程(c)が0.1トル～0.5トルの圧力にて15 ～80 または約50 の温度で実施され、プラズマガスが $0.01 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{分}$ の流量で提供される、請求項15～17のいずれか一項記載の方法。

【請求項19】

プラズマガスが、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $CF_4$ 、 $CCl_4$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_6$ 、 $C_4F_8$ 、 $Cl_2$ 、 $H_2$ 、He、A

r、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、またはこれらの任意の混合物を含み、  
好ましくは反応ガスが、O<sub>2</sub>およびCF<sub>4</sub>を最大1:2の比で含み、  
好ましくはO<sub>2</sub>が0～40cm<sup>3</sup>/分の流量で提供され、CF<sub>4</sub>が30～100cm<sup>3</sup>/分の流量で提供され  
る、請求項15～18のいずれか一項記載の方法。

【請求項20】

請求項15記載の工程(a)からの高分子膜が、

(i) 固有微多孔性ポリマー(PIM)と第2のポリマーとを含む混合物を得ること、

ここで、好ましくは、混合物は、溶媒を含む液体形態であり；好ましくは、第1のポリマーおよび第2のポリマーが該混合物内で可溶化されており；好ましくは、該溶媒が、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、または、ポリマーを含む膜の全てを溶解させる任意の他の有機溶媒である；ならびに

(ii) 該混合物を基材上に付着させること、および該混合物を乾燥させて膜を形成すること、

ここで、好ましくは、第1および第2のポリマーが、膜において均質にブレンドされており、および/または、好ましくは、乾燥が、真空乾燥または熱乾燥または両方を含む、によって調製される、請求項15～19のいずれか一項記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

[本発明1001]

固有微多孔性ポリマー(PIM)と第2のポリマーとを含むポリマーブレンドを含む、紫外線(UV)放射およびプラズマで処理された高分子膜。

[本発明1002]

PIMポリマーがPIM-1である、本発明1001の高分子膜。

[本発明1003]

第2のポリマーが、ポリエーテルイミド(PEI)ポリマー、ポリイミド(PI)ポリマー、ポリエーテルイミド-シロキサン(PEI-Si)ポリマー、または、本発明1001のPIMポリマーとは異なる第2のPIMポリマーである、本発明1001または1002の高分子膜。

[本発明1004]

第2のポリマーがPEIポリマーである、本発明1003の高分子膜。

[本発明1005]

第2のガスから第1のガスを分離することができるか、またはガスの混合物から第1のガスを分離することができる、本発明1001～1004のいずれかの高分子膜。

[本発明1006]

第1のガスが水素であり、第2のガスがアルゴンである、本発明1005の高分子膜。

[本発明1007]

第1のガスが水素であり、ガスの混合物が水素、メタン、窒素、およびアルゴンを含む、本発明1005の高分子膜。

[本発明1008]

第1のガスが水素であり第2のガスが窒素であるか、または第1のガスが窒素であり第2のガスがメタンであるか、または第1のガスが水素であり第2のガスがメタンである、本発明1005の高分子膜。

[本発明1009]

第1のガスが水素であり、ガスの混合物がメタン、エチレン、およびプロピレンを含む、本発明1005の高分子膜。

[本発明1010]

第1のガスがC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>であり第2のガスがC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>であるか、または第1のガスがC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>であり第2の

ガスが $C_3H_8$ であるか、または第1のガスが $N_2$ であり第2のガスが $CH_4$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $CH_4$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $N_2$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $CO_2$ であるか、または第1のガスが $CO_2$ であり第2のガスが $CH_4$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $Ar$ であるか、または第1のガスが $CO_2$ であり第2のガスが $Ar$ である、本発明1005の高分子膜。

[本発明1011]

25 の温度および2気圧のフィード圧でRobesonの上限トレードオフ曲線を超える、第2のガスと比べた第1のガスについての選択性を有する、本発明1010の高分子膜。

[本発明1012]

80～95w/wのPIM-1と5～20w/wのPEIポリマーとを含む、本発明1004～1011のいずれかの高分子膜。

[本発明1013]

30～300分間または60～300分間または90～240分間または120～240分間のUV放射により処理される、本発明1001～1012のいずれかの高分子膜。

[本発明1014]

30秒間～30分間、30秒間～10分間、1～5分間、または2～4分間、反応種を含むプラズマガスで処理される、本発明1001～1013のいずれかの高分子膜。

[本発明1015]

15～80 または約50 の温度にてプラズマで処理される、本発明1014の高分子膜。

[本発明1016]

反応種が、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $CF_4$ 、 $CCl_4$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_6$ 、 $C_4F_8$ 、 $Cl_2$ 、 $H_2$ 、 $He$ 、 $Ar$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ 、またはこれらの任意の混合物を含むプラズマガスから製造された、本発明1014または1015の高分子膜。

[本発明1017]

反応ガスが、 $O_2$ および $CF_4$ を最大1:2の比で含む、本発明1016の高分子膜。

[本発明1018]

平膜、スパイラル膜、チューブラー膜、または中空系膜である、本発明1001～1017のいずれかの高分子膜。

[本発明1019]

5～95重量%の第1のポリマーと95～5重量%の第2のポリマーとを含む、本発明1001～1011または1013～1018のいずれかの高分子膜。

[本発明1020]

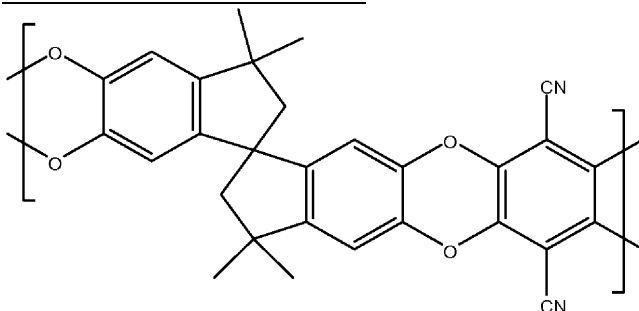
ブレンドが、少なくとも2つまたは少なくとも3つの異なるポリマーを含む、本発明1001～1019のいずれかの高分子膜。

[本発明1021]

共有結合性有機構造体(COF)添加剤、カーボンナノチューブ(CNT)添加剤、ヒュームドシリカ(FS)、二酸化チタン( $TiO_2$ )、またはグラフェンをさらに含む、本発明1001～1020のいずれかの高分子膜。

[本発明1022]

PIMポリマーが、下記式



の繰り返し単位を有する、本発明1001～1021のいずれかの高分子膜。

[本発明1023]

PEIポリマーが、UltemまたはExtemである、本発明1001～1017のいずれかの高分子膜。

[本発明1024]

成分の混合物から少なくとも1つの成分を分離するための方法であって、

少なくとも第1の成分が保持物の形態で本発明1001～1023のいずれかの高分子膜の第1の面上に保持されかつ少なくとも第2の成分が透過物の形態で第2の面へ向けて膜を透過するように、成分の混合物を第1の面に接触させる工程を含む、方法。

[本発明1025]

第1の成分が第1のガスまたは第1の液体であり、第2の成分が第2のガスまたは第2の液体である、本発明1024の方法。

[本発明1026]

第1の成分が第1のガスであり、第2の成分が第2のガスである、本発明1025の方法。

[本発明1027]

第1のガスが水素であり、第2のガスがアルゴンである、本発明1026の方法。

[本発明1028]

第1のガスが水素であり、ガスの混合物が水素、メタン、窒素、およびアルゴンを含む、本発明1026の方法。

[本発明1029]

第1のガスが水素であり第2のガスが窒素であるか、または第1のガスが窒素であり第2のガスがメタンであるか、または第1のガスが水素であり第2のガスがメタンである、本発明1026の方法。

[本発明1030]

第1のガスが水素であり、ガスの混合物がメタン、エチレン、およびプロピレンを含む、本発明1026の方法。

[本発明1031]

第1のガスが $C_2H_4$ であり第2のガスが $C_2H_6$ であるか、または第1のガスが $C_3H_6$ であり第2のガスが $C_3H_8$ であるか、または第1のガスが $N_2$ であり第2のガスが $CH_4$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $CH_4$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $N_2$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスが $CO_2$ であるか、または第1のガスが $CO_2$ であり第2のガスが $CH_4$ であるか、または第1のガスが $H_2$ であり第2のガスがArであるか、または第1のガスが $CO_2$ であり第2のガスがArである、本発明1026の方法。

[本発明1032]

高分子膜が、25 の温度および2気圧のフィード圧でRobesonの上限トレードオフ曲線を超える、第2のガスと比べた第1のガスについての選択性を有する、本発明1031の方法。

[本発明1033]

保持物または透過物が精製工程に供される、本発明1024～1032のいずれかの方法。

[本発明1034]

混合物を膜に供給する圧力が、15～80 の範囲の温度で2～20気圧である、本発明1024～1033のいずれかの方法。

[本発明1035]

本発明1001～1023のいずれかの高分子膜の表面を処理する方法であって、

(a) 本発明1001～1023のいずれかの高分子膜を得る工程；

(b) 該高分子膜の表面の少なくとも一部を紫外線(UV)放射に供する工程；および

(c) 該高分子膜の表面の該少なくとも一部を反応種を含むプラズマに供する工程を含む、方法。

[本発明1036]

第1のポリマーがPIM-1であり、第2のポリマーがPEIポリマーである、本発明1035の方法

。

[本発明1037]

膜が、30～300分間または60～300分間または90～240分間または120～240分間UV放射に

供される、本発明1035または1036の方法。

[本発明1038]

高分子膜の表面の少なくとも一部が、30秒間～30分間、30秒間～10分間、1～5分間、または2～4分間プラズマに供される、本発明1035～1037のいずれかの方法。

[本発明1039]

プラズマが、グロー放電、コロナ放電、アーク放電、タウンゼント放電、誘電体バリア放電、中空陰極放電、高周波(RF)放電、マイクロ波放電、または電子ビームによって生成される、本発明1038の方法。

[本発明1040]

プラズマが、10W～700W、50W～700W、または50Wを超えるRF電力を有するRF放電によって生成される、本発明1039の方法。

[本発明1041]

本発明1034の工程(c)が0.1トル～0.5トルの圧力にて15～80または約50の温度で実施され、プラズマガスが0.01～100cm<sup>3</sup>/分の流量で提供される、本発明1035～1040のいずれかの方法。

[本発明1042]

プラズマガスが、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、CCl<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、He、Ar、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、またはこれらの任意の混合物を含む、本発明1035～1041のいずれかの方法。

[本発明1043]

反応ガスが、O<sub>2</sub>およびCF<sub>4</sub>を最大1:2の比で含み、O<sub>2</sub>が0～40cm<sup>3</sup>/分の流量で提供され、CF<sub>4</sub>が30～100cm<sup>3</sup>/分の流量で提供される、本発明1042の方法。

[本発明1044]

本発明1036の工程(b)が、本発明1034の工程(c)の前に実施されるか、または本発明1034の工程(c)が、本発明1034の工程(b)の前に実施される、本発明1035～1043のいずれかの方法。

[本発明1045]

本発明1036の工程(b)が、本発明1036の工程(c)と少なくとも部分的に重複する、本発明1035～1043のいずれかの方法。

[本発明1046]

本発明1035の工程(a)からの高分子膜が、

(i) 固有微多孔性ポリマー(PIM)と第2のポリマーとを含む混合物を得ること；ならびに

(ii) 該混合物を基材上に付着させること、および該混合物を乾燥させて膜を形成すること

によって調製される、本発明1035～1045のいずれかの方法。

[本発明1047]

混合物が液体形態であり、第1のポリマーおよび第2のポリマーが該混合物内で可溶化されている、本発明1046の方法。

[本発明1048]

溶媒が、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、または、ポリマーを含む膜の全てを溶解させる任意の他の有機溶媒である、本発明1047の方法。

[本発明1049]

第1および第2のポリマーが、膜において均質にブレンドされている、本発明1046～1048のいずれかの方法。

[本発明1050]

乾燥が、真空乾燥または熱乾燥または両方を含む、本発明1046～1049のいずれかの方法。

[本発明1051]

本発明1001～1023のいずれかの高分子膜を含む、ガス分離装置。

[本発明1052]

供給物質を受け入れるように構成された注入口と、保持物を排出するように構成された第1の吐出口と、透過物を排出するように構成された第2の吐出口とをさらに含む、本発明1051のガス分離装置。

[本発明1053]

注入口を通して供給物質を、第1の吐出口を通して保持物を、第2の吐出口を通して透過物を押し進めるように加圧されるように構成された、本発明1052のガス分離装置。

[本発明1054]

平膜、スパイラル膜、チューブラー膜、または中空糸膜を用いるために構成された、本発明1051～1053のいずれかのガス分離装置。

本発明の他の目的、特徴および利点は、添付の図面、詳細な説明、および実施例から明らかになるであろう。しかしながら、添付の図面、詳細な説明、および実施例は、本発明の具体的な態様を表す一方で、単なる例示であり、限定することを意味していないと理解されるべきである。加えて、本発明の趣旨および範囲内での変更および修正は、この詳細な説明から当業者には明らかになるであろうと考えられる。