

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/046103 A1

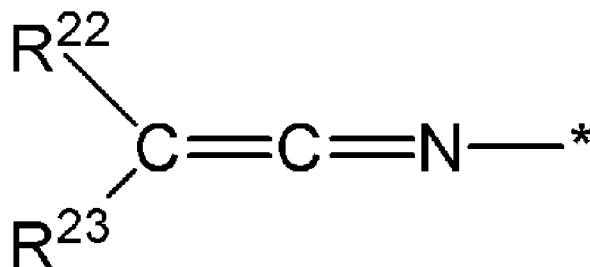
- (51) 国際特許分類:
B01D 71/64 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075003
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 22 日(22.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-197179 2013 年 9 月 24 日(24.09.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 成田 岳史(NARITA Takeshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 狩野 賢志(KANO Kenji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 福田 誠(FUKUDA Makoto); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 上平 茂生(UEHIRA Shigeki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐野 聡(SANO Satoshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING GAS SEPARATION MEMBRANE, AND GAS SEPARATION MEMBRANE MODULE

(54) 発明の名称: ガス分離膜およびガス分離膜の製造方法ならびにガス分離膜モジュール



(1)

(57) Abstract: Provided is a gas separation membrane having a separation layer that contains a polymer having a crosslinked structure, wherein the polymer having a crosslinked structure contains a structure that is crosslinked through a linking group derived from a ketenimine crosslinking agent having at least two groups represented by general formula (1) (wherein each of R^{22} and R^{23} independently represents a substituent, and * represents a binding site). This gas separation membrane has high separation selectivity and permeability at high pressures, while exhibiting high organic solvent resistance. Also provided are a method for producing a gas separation membrane and a gas separation membrane module. AA General formula (1)

(57) 要約: 架橋構造を有するポリマーを含む分離層を有するガス分離膜であり、架橋構造を有するポリマーが、一般式 (1) で表される基を少なくとも 2 つ以上有するケテンイミン架橋剤由来の連結基を介して架橋された構造を含有する、ガス分離膜 (R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、* は結合部位を表す) は、高圧下での分離選択性および透過性が高く、有機溶媒耐性が高い; ガス分離膜の製造方法; ガス分離膜モジュール。



WO 2015/046103 A1

明 細 書

発明の名称：

ガス分離膜およびガス分離膜の製造方法ならびにガス分離膜モジュール 技術分野

[0001] 本発明は、ガス分離膜およびその製造方法ならびにガス分離膜モジュールに関する。より詳しくは、高圧下での分離選択性および透過性が高く、有機溶媒耐性が高いガス分離膜およびその製造方法、ならびに、このガス分離膜を有するガス分離膜モジュールに関する。

背景技術

[0002] 高分子化合物からなる素材には、その素材ごとに特有の気体透過性がある。その性質に基づき、特定の高分子化合物から構成された膜によって、所望の気体成分を選択的に透過させて分離することができる。このガス分離膜の産業上の利用態様として、地球温暖化の問題と関連し、火力発電所やセメントプラント、製鉄所高炉等において、大規模な二酸化炭素発生源からこれを分離回収することが検討されている。そして、この膜分離技術は、比較的小さなエネルギーで達成できる環境問題の解決手段として着目されている。天然ガスやバイオガス（生物の排泄物、有機質肥料、生分解性物質、汚水、ゴミ、エネルギー作物などの発酵、嫌気性消化により発生するガス）は主としてメタンと二酸化炭素を含む混合ガスであり、その二酸化炭素等を除去する手段として膜分離方法が検討されている。

[0003] 実用的なガス分離膜とするためにガス分離に寄与する部位を薄層にしてガス透過性と分離性を確保するための膜分離方法として、非対称膜（A s y m m e t r i c M e m b r a n e）として分離に寄与する部分をスキン（S k i n）層と呼ばれる薄層にする方法、あるいは機械強度を有する素材として支持体を、そしてその上にガス分離に寄与する薄膜層（S e l e c t i v e L a y e r）を設ける薄層複合膜（T h i n F i l m c o m p o s i t e）を用いる方法、あるいはガス分離に寄与する高密度の層を含む中空

糸 (H o l l o w f i b e r) を用いる方法が知られている。上記方法に共通して、ガス分離に寄与する層を分離層と呼ぶ。

例えば、特許文献 1 では、不織布上に多孔質層を設けた支持体上に、分離層を設置した薄層複合膜が開示されている。

[0004] 非特許文献 1 には、ポリイミドなどを用いた分離層を有するガス分離膜はプラントにおける高圧条件および高二酸化炭素濃度条件において膜が可塑化し、分離選択性低下の原因となっていること、またこの問題を解決するためには膜を構成する高分子化合物に架橋構造を導入することが有効であるが、ガスの分離選択性と透過性の間ではトレードオフの関係にあるために架橋構造の導入によって透過性が低下してしまうこと、が記載されている。

非特許文献 2 には、天然ガスやバイオガスなどの混合ガスには微量の水、テトラヒドロフラン (T H F)、硫化水素、長鎖炭化水素などのハイドロカーボン (H C)、ベンゼン、トルエン、キシレン (B T X) といった芳香族化合物などの不純物が含まれており、膜によるガス分離を継続するにつれて分離膜モジュール内にこれらの不純物が滞留してしまい、膜が可塑化あるいは加水分解するなどのダメージを受けてしまい、分離選択性が低下することが記載されている。

特許文献 1 には、架橋ポリイミド樹脂を含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、ポリイミド化合物に特定の架橋鎖を介して架橋された構造を有するガス分離複合膜とすることにより、優れたガス透過性を有しながら高いガス分離選択性を有することが記載されている。

[0005] また、特許文献 2 には、架橋を用いることにより高い可塑化耐性を備えるガス分離膜が開示されており、エステル架橋を有する架橋ポリイミドを用いることで、高い透過性と、高い分離選択性を実現できる中空糸を得る方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-46902号公報

特許文献2：米国特許US2009/0249950号

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Yuri Yampolskii, Benny Freeman, Membrane Gas Separation, 2010, John Wiley & Sons Ltd.

非特許文献2：Richard W. Baker, Kaaeid Lokhandwala, Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 2109-2121.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] このような状況のもと、本発明者が上記文献記載のガス分離膜の架橋技術を高圧下において検討したところ、架橋基導入によって分離選択性は向上するが透過性が低下しており、高分離選択性と透過性のトレードオフの関係から脱していないことが分かった。

すなわち、高圧下におけるガス分離膜の可塑性耐性が不足しており透過性を下げずに分離選択性を向上させるための架橋技術が知られていなかった。

本発明が解決しようとする課題は、高圧下での分離選択性および透過性が高く、有機溶媒耐性が高いガス分離膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者が上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ケテンイミン化合物を架橋剤として用いて架橋させた架橋構造を有するポリマーを分離層の材料として用いることで、可塑性を抑える架橋を導入できるために高圧下での高い分離選択性および高い透過性を両立でき、かつ、共有結合による強固な架橋をポリマー間に形成できるために有機溶剤に対して難溶化して高い有機溶媒耐性を有するガス分離膜を提供できることを見出すに至った。

[0010] 上記の課題を解決するための具体的な手段である本発明は以下のとおりで

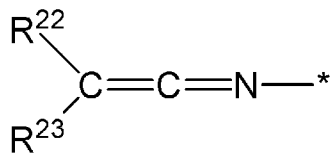
ある。

〔１〕 架橋構造を有するポリマーを含む分離層を有し、

架橋構造を有するポリマーが、下記一般式（１）で表される基を少なくとも２つ以上有するケテンイミン架橋剤由来の連結基を介して架橋された構造を含有する、ガス分離膜。

一般式（１）

〔化１〕



（一般式（１）中、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、*は結合部位を表す。）

〔２〕 〔１〕に記載のガス分離膜は、ケテンイミン架橋剤由来の連結基が、 $-NH-R^{21}-NH-$ （ただし R^{21} は２価の連結基を表す）であることが好ましい。

〔３〕 〔２〕に記載のガス分離膜は、反応性基をもつ架橋構造が、 $-C(=O)-NH-R^{21}-NH-C(=O)-$ （ R^{21} は２価の連結基を表す）であることが好ましい。

〔４〕 〔２〕または〔３〕に記載のガス分離膜は、 R^{21} がアルキレン基、アリーレン基、あるいは、２以上のアルキレン基またはアリーレン基が結合した２価の連結基であることが好ましい。

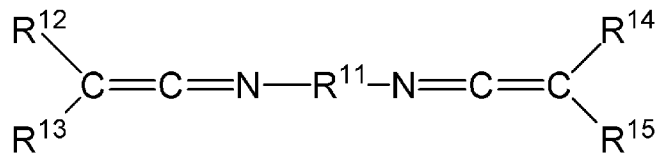
〔５〕 〔２〕～〔４〕のいずれか一つに記載のガス分離膜は、 R^{21} が炭素数１～１５の２価の連結基であることが好ましい。

〔６〕 〔２〕～〔５〕のいずれか一つに記載のガス分離膜は、 R^{21} が少なくとも１つのアリーレン基を含む２価の連結基であることが好ましい。

〔７〕 〔１〕～〔６〕のいずれか一つに記載のガス分離膜は、ケテンイミン架橋剤が下記一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

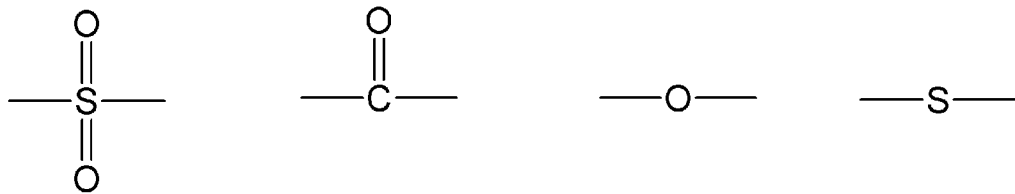
一般式（２）

[化2]



(一般式(2)中、 R^{11} はアルキレン基、アリーレン基、あるいは、2以上のアルキレン基またはアリーレン基が直接または R^{31} を介して結合した2価の連結基を表し、 $R^{12} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立にアルキル基またはアリアル基を表し、 R^{31} は下記群で表される連結基のいずれかを表す。)

[化3]



[8] [1]～[7]のいずれか一つに記載のガス分離膜は、架橋構造を有するポリマーが、架橋ポリイミドであることが好ましい。

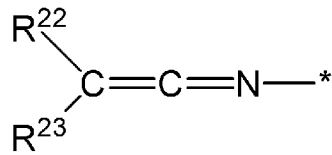
[9] [1]～[8]のいずれか一つに記載のガス分離膜は、架橋構造を有するポリマーを含む分離層が、反応性基を有するポリマーおよびケテンイミン架橋剤を含む組成物を架橋反応させて形成されてなることが好ましい。

[10] [9]に記載のガス分離膜は、反応性基を有するポリマーが、ポリイミド単位と、側鎖にカルボキシル基、アミノ基またはヒドロキシル基を有する繰り返し単位とを含むことが好ましい。

[11] 反応性基を有するポリマーおよび下記一般式(1)で表される基を少なくとも2つ以上有するケテンイミン架橋剤を含む組成物を架橋反応させて、架橋構造を有するポリマーを含む分離層を形成する工程を含む、ガス分離膜の製造方法。

一般式(1)

[化4]



(一般式(1)中、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、*は結合部位を表す。)

[12] [11]に記載のガス分離膜の製造方法は、反応性基を有するポリマーが、ポリイミド単位と、側鎖にカルボキシル基、アミノ基またはヒドロキシル基を有する繰り返し単位とを含むことが好ましい。

[13] [1]～[10]のいずれか一つに記載のガス分離膜を有するガス分離膜モジュール。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高圧下での分離選択性および透過性が高く、有機溶媒耐性が高いガス分離膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明のガス分離膜の一例の断面を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明のガス分離膜の他の一例の断面を示す模式図である。

[図3]図3は、本発明のガス分離膜の他の一例の断面を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0014] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換

基等が近接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

[0015] 本明細書において化合物（樹脂を含む）の表示については、化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の一部を変化させた誘導体を含む意味である。

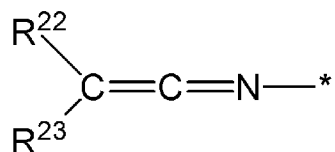
本明細書における置換基（連結基についても同様）については、所望の効果を奏する範囲で、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。

[0016] [ガス分離膜]

本発明のガス分離膜は、架橋構造を有するポリマーを含む分離層を有し、架橋構造を有するポリマーが、下記一般式（１）で表される基を少なくとも２つ以上有するケテンイミン架橋剤由来の連結基を介して架橋された構造を含有する。

一般式（１）

[化5]



（一般式（１）中、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、*は結合部位を表す。）

このような構成により、本発明のガス分離膜は高圧下での分離選択性および透過性が高く、有機溶媒耐性が高い。

以下、本発明のガス分離膜の好ましい態様について説明する。

[0017] <構成>

本発明のガス分離膜は、ガス分離膜が、薄層複合膜、非対称膜または中空糸であることが好ましい。

本発明では、ガス分離膜が薄層複合膜であることが好ましい。なお、以下においてガス分離膜が薄層複合膜である場合を代表例として説明するときが

あるが、本発明のガス分離膜は薄層複合膜によって限定されるものではない。

本発明のガス分離膜を製造する場合、溶液塗布後に貧溶媒中を通過させるいわゆる相分離法を用いて製膜を行ったときに、ガス分離膜は空隙のある空隙部と、空隙を有さない分離層に分かれる。分離層の厚みは、ガス分離膜の断面をSEM観察し、空隙が存在しない部分の厚さを測定することにより求めることが可能である。

[0018] 本発明のガス分離膜の好ましい構成を、図面を用いて説明するが、本発明は図面によって限定されるものではない。

図1は、本発明の好ましい実施形態である薄層複合膜のガス分離膜10を模式的に示す縦断面図である。1は分離層、12は多孔質層からなる支持体4である。図2は、本発明の好ましい実施形態であるガス分離膜10を模式的に示す断面図である。この実施形態では、分離層1及び多孔質層12に加え、支持体4の一部として不織布13が追加されており、支持体4が多孔質層12と不織布13を有する態様である。

[0019] 本明細書において「支持体上側」とは、支持体と分離層との間に他の層が介在してもよい意味である。また、上下の表現については、特に断らない限り、分離対象となるガスが供給される方向を「上」とし、分離されたガスが出される方向を「下」とする。

[0020] 図3に示した本発明のより好ましいガス分離膜の他の一例では、ガス分離膜10は薄層複合膜であって、ガス分離膜10は、分離層1と、分離層1上に形成された保護層(Protective Layer)2とを具備する。

本発明のガス分離膜10は、分離層1が支持体4上に形成されたことが好ましい。

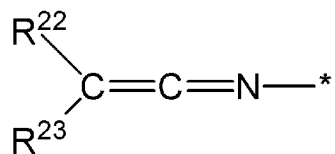
本発明のガス分離膜10は、分離層1と支持体4の間に平滑層(Gutter Layer)3を有することが好ましい。

[0021] <分離層>

本発明のガス分離膜は、架橋構造を有するポリマーを含む分離層を含み、架橋構造を有するポリマーが、下記一般式（１）で表される基を少なくとも２つ以上有するケテンイミン架橋剤由来の連結基を介して架橋された構造を含有する。

一般式（１）

[化6]



（一般式（１）中、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、*は結合部位を表す。）

また、本発明のガス分離膜は、分離層が、架橋反応後の未反応のケテンイミン架橋剤を有していてもよい。分離層が未反応のケテンイミン架橋剤を有することは、IRスペクトルにより確認することができる。

[0022] （架橋構造を有するポリマー）

架橋構造を有するポリマーは、一般式（１）で表される基を少なくとも２つ以上有するケテンイミン架橋剤由来の連結基を介して架橋された構造を含有する。

[0023] 分離層に含まれる架橋構造を有するポリマーは、以下に挙げられるが、これらに限定されるわけではない。具体的には、架橋ポリイミド（架橋構造を有するポリイミド類とも言う）、架橋構造を有するポリアミド類、架橋構造を有するセルロース類、架橋構造を有するポリエチレングリコール類、架橋構造を有するポリベンゾオキサゾール類であることが好ましく、架橋構造を有するポリイミド、架橋構造を有するポリベンゾオキサゾールおよび架橋構造を有する酢酸セルロースから選ばれる少なくとも１種であることがより好ましく、架橋構造を有するポリイミドであることが特に好ましい。

以下において、架橋構造を有するポリマーが架橋構造を有するポリイミドである場合について代表例として説明することがあるが、本発明は架橋構造

を有するポリマーが架橋構造を有するポリイミドである場合に限定されるものではない。

[0024] ケテンイミン架橋剤由来の連結基

次に、ケテンイミン架橋剤由来の連結基について説明する。

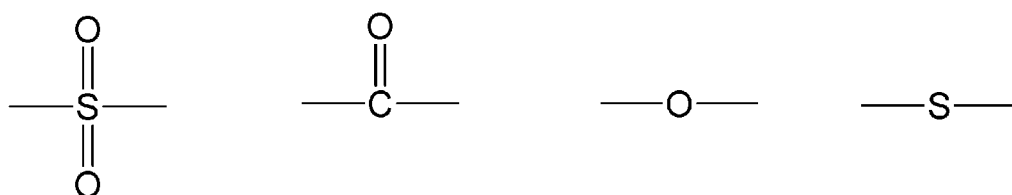
ケテンイミン架橋剤由来の連結基は、 $\text{—NH—R}^{21}\text{—NH—}$ （ただし R^{21} は2価の連結基を表す）であることが好ましい。

特に本発明では後述するように架橋構造を有するポリマーとして、架橋構造を有するポリマーの反応性基がカルボキシル基などの —C(=O)— 基を架橋反応後に形成するポリマーを用いることが好ましい。この場合、架橋構造を有するポリマーの反応性基ケテンイミン架橋剤由来の連結基と架橋構造を有するポリマーの反応性基由来の構造とが結合して形成される連結基は、 $\text{—C(=O)—NH—R}^{21}\text{—NH—C(=O)—}$ （ただし R^{21} は2価の連結基を表す）であることが好ましい。すなわち、反応性基をもつ架橋構造が、 $\text{—C(=O)—NH—R}^{21}\text{—NH—C(=O)—}$ （ R^{21} は2価の連結基を表す）であることが好ましい。

R^{21} は、アルキレン基、アリーレン基、あるいは、2以上のアルキレン基およびアリーレン基が直接または R^{24} を介して結合した2価の連結基であることが好ましく、アルキレン基、アリーレン基、あるいは、2以上のアルキレン基およびアリーレン基が直接結合した2価の連結基であることがより好ましい。 R^{21} が表すアルキレン基は、好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10のアルキレン基であり、より特に好ましくは炭素数1のアルキレン基である。 R^{21} が表すアリーレン基は、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～10のアリーレン基であり、より特に好ましくは炭素数6のアリーレン基である。 R^{21} が表す2以上のアルキレン基およびアリーレン基が直接または R^{24} を介して結合した2価の連結基としては、特に制限はないが、炭素数1～15の2価の連結基であることが好ましく、少なくとも1つのアリーレン基を含む炭素数1～15の2価の連結基であることが

より好ましく、2つのアリーレン基を含む炭素数1～15の2価の連結基であることが特に好ましく、アルキレン基の両側に2つのアリーレン基を有する炭素数1～15の2価の連結基であることがより特に好ましい。 R^{21} が、2以上のアルキレン基およびアリーレン基が直接または連結基を介して結合した2価の連結基である場合、2以上のアルキレン基およびアリーレン基の間の R^{24} は下記群で表される連結基のいずれかであり、 $-SO_2-$ であることが好ましい。

[化7]



これらの中でも、 R^{21} は、アルキレン基、あるいは、2以上のアルキレン基およびアリーレン基が結合した2価の連結基であることが好ましい。

ここで、 R^{21} は、炭素数1～15の2価の連結基であることが、ガス分離性の観点から好ましい。また、 R^{21} は、少なくとも1つのアリーレン基を含む2価の連結基であることが、実施例にあるポリイミドとの親和性の観点から好ましい。

R^{21} が表す連結基は、さらに置換基によって置換されていてもよく、置換基の例としては後述の置換基群Zに列挙された置換基を挙げることができる。

[0025] 上記のようなケテンイミン架橋剤由来の連結基をもつ架橋鎖は、架橋構造を有するポリマーの安定性の向上や分離選択性の向上に有利に作用する。例えば、アミド $[-NHC(=O)-]$ は一般的に安定な結合であり、これが膜の安定化にも寄与すると考えられる。このようなアミド結合は、酸およびアルカリに対してエステル結合よりも大幅に安定性が高いと一般に考えられているが、本発明に用いられるケテンイミン架橋剤由来の連結基では2つのアミド $[-NHC(=O)-]$ 結合が連結基 R^{21} を介して連結することで、

有機溶媒耐性も非常に優れ、また、後述の反応性ポリマーが単独で形成し得る高次構造を阻害することなく2以上の反応性ポリマー鎖の間、あるいは、反応性ポリマー鎖内部で架橋することができる。

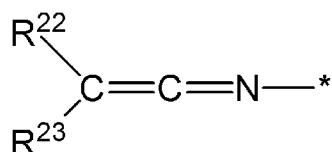
ケテンイミン架橋剤由来の連結基をもつ架橋鎖は、これに加えて、製造適性に優れる。

[0026] ケテンイミン架橋剤

一般式(1)で表される基を有するケテンイミン架橋剤の好ましい態様について説明する。

一般式(1)

[化8]



(一般式(1)中、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、*は結合部位を表す。)

一般式(1)中、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、置換基としては特に制限は無く後述の置換基群Zとして例示した置換基を挙げることができる。 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表すことが好ましい。 R^{22} および R^{23} が表すアルキル基の好ましい範囲は、後記置換基群Zで説明するアルキル基の好ましい範囲と同義である。 R^{22} および R^{23} が表すアリール基の好ましい範囲は、後記置換基群Zで説明するアリール基の好ましい範囲と同義である。 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立にアリール基であることがより好ましい。

但し、本明細書中においては、アリール基にはヘテロアリール基が含まれるものとする。ヘテロアリール基とは、芳香族性を示す5員、6員又は7員の環又はその縮合環の環構成原子の少なくとも1つがヘテロ原子に置換されたものをいう。ヘテロアリール基としては、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ベンズオキサゾリル基、イン

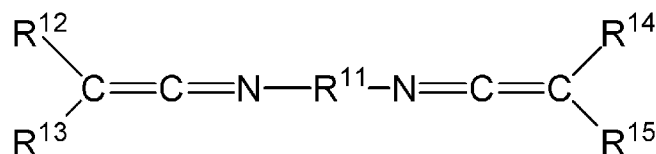
ドリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基を例示することができる。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子であることが好ましく、中でも、酸素原子または窒素原子であることが好ましい。

R^{22} および R^{23} が表す置換基は、さらなる置換基によって置換されていてもよく、さらなる置換基の例としては後述の置換基群Zに列挙された置換基を挙げることができる。

[0027] ケテンイミン架橋剤は、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

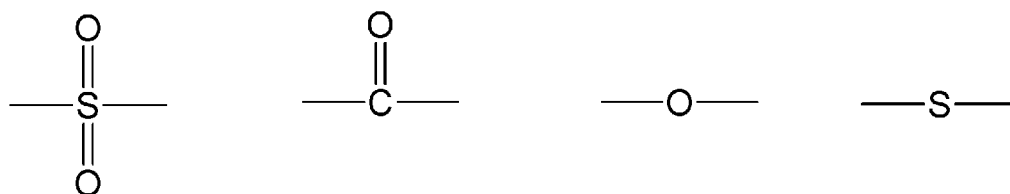
一般式(2)

[化9]



(一般式(2)中、 R^{11} はアルキレン基、アリーレン基、あるいは、2以上のアルキレン基またはアリーレン基が直接または R^{31} を介して結合した2価の連結基を表し、 $R^{12} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表し、 R^{31} は下記群で表される連結基のいずれかを表す。)

[化10]



R^{11} の好ましい範囲は、上述の R^{21} の好ましい範囲と同様である。

$R^{12} \sim R^{15}$ の好ましい範囲は、上述の R^{22} および R^{23} の好ましい範囲と同様である。

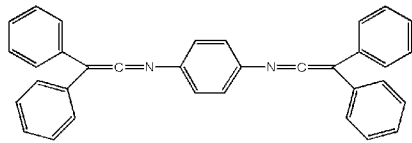
R^{31} の好ましい範囲は、上述の R^{24} の好ましい範囲と同様である。

[0028] 以下にケテンイミン架橋剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定され

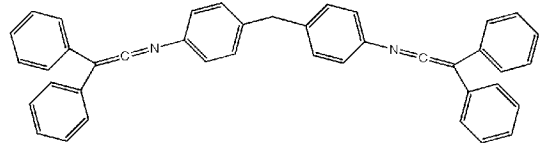
ない。

[0029] [化11]

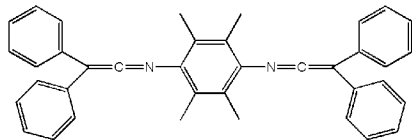
ケテンイミン(1)



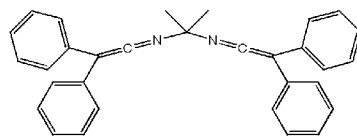
ケテンイミン(2)



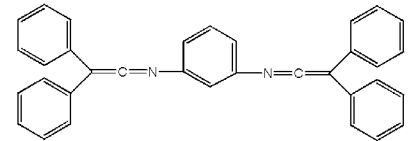
ケテンイミン(3)



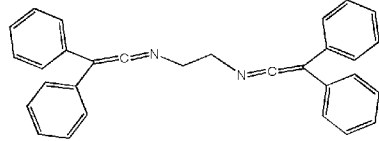
ケテンイミン(4)



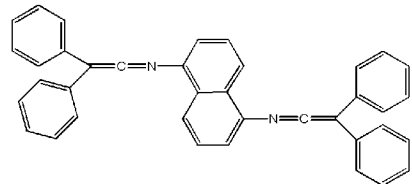
ケテンイミン(5)



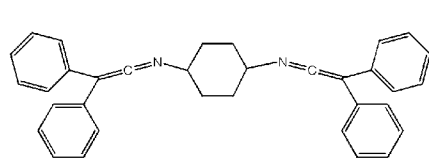
ケテンイミン(6)



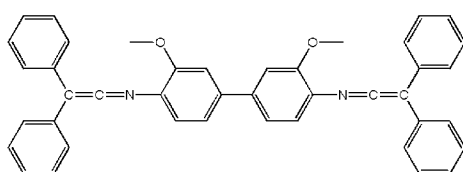
ケテンイミン(7)



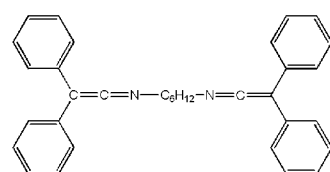
ケテンイミン(8)



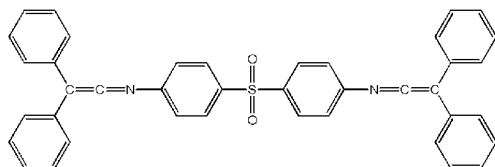
ケテンイミン(9)



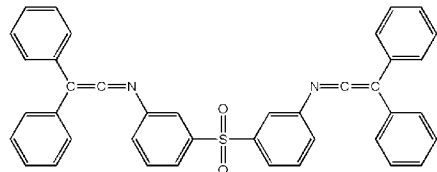
ケテンイミン(10)



ケテンイミン(11)



ケテンイミン(12)



[0030] ケテンイミン架橋剤は、ケテンイミン基を少なくとも2つ有する化合物であり、例えば、J. Am. Chem. Soc., 1953, 75 (3), p p 657-660記載の方法などを参考にして合成することができる。

[0031] ケテンイミン架橋剤は、反応性基を有するポリマーに対して、0.05～5質量%となるように添加することが好ましく、0.1～3質量%となるよ

うに添加することがより好ましく、0.2～2質量%となるように添加することがさらに好ましい。このように、ケテンイミン化合物の添加率を上記範囲内とすることにより、耐可塑性および耐有機溶媒耐性を効果的に高めることができる。

ケテンイミン架橋剤は、添加量の5～99%、好ましくは10～90%、更に好ましくは20～80%が反応していることが好ましい。反応率が低すぎると耐可塑性および耐有機溶媒耐性が悪くなり、反応性が高すぎると増粘して製膜が困難になることがある。

ケテンイミン架橋剤の反応率は、ポリエステルフィルムのIRスペクトルから得ることができ、 2000 cm^{-1} のピークから算出できる。

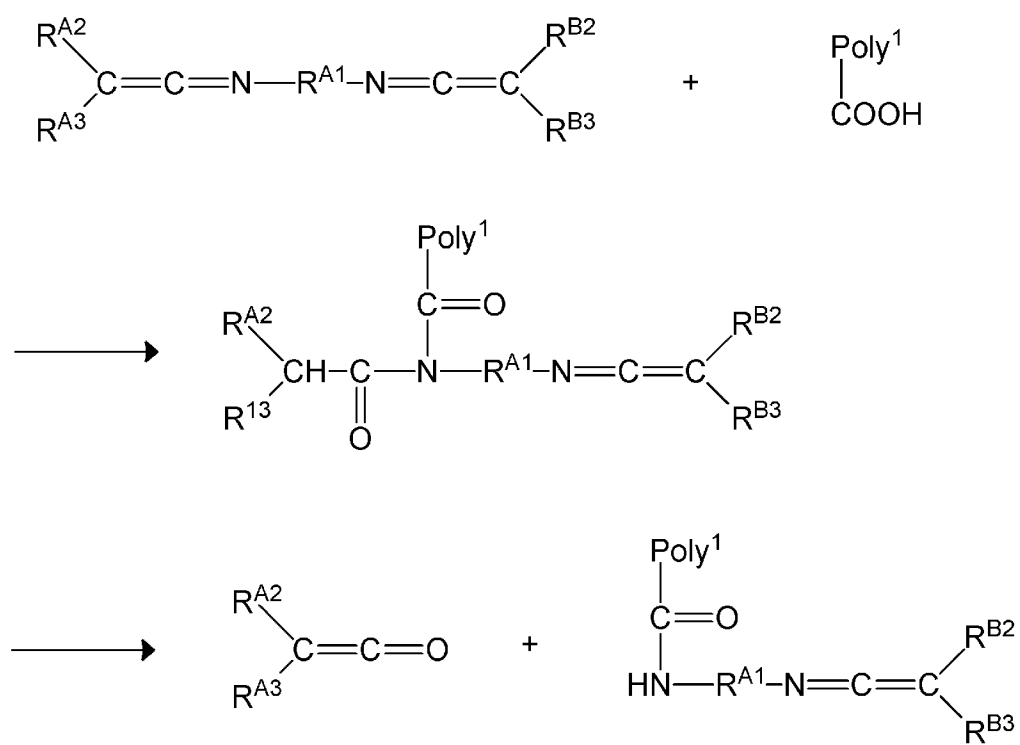
[0032] 一架橋鎖を介しての架橋方法－

本発明において、反応性基を有するポリマーの架橋は、分離層の形成と共に行うことが好ましい。詳細は下記の「ガス分離膜の製造方法」で説明する。

[0033] ここで、本発明に用いられる架橋構造を有するポリマーは、反応性基を有するポリマーが、前述のケテンイミン架橋剤由来の連結基である架橋鎖を介して架橋された構造を有する。このような架橋鎖を介しての架橋方法は、代表的には、下記の反応スキーム（１）および（２）を含む架橋反応を用いる方法である。なお、説明の目的で便宜上、下記スキーム（１）および（２）で表される逐次での２段階での架橋反応を示すが、本発明での架橋反応は逐次での２段階での架橋反応に限定されるものではない。

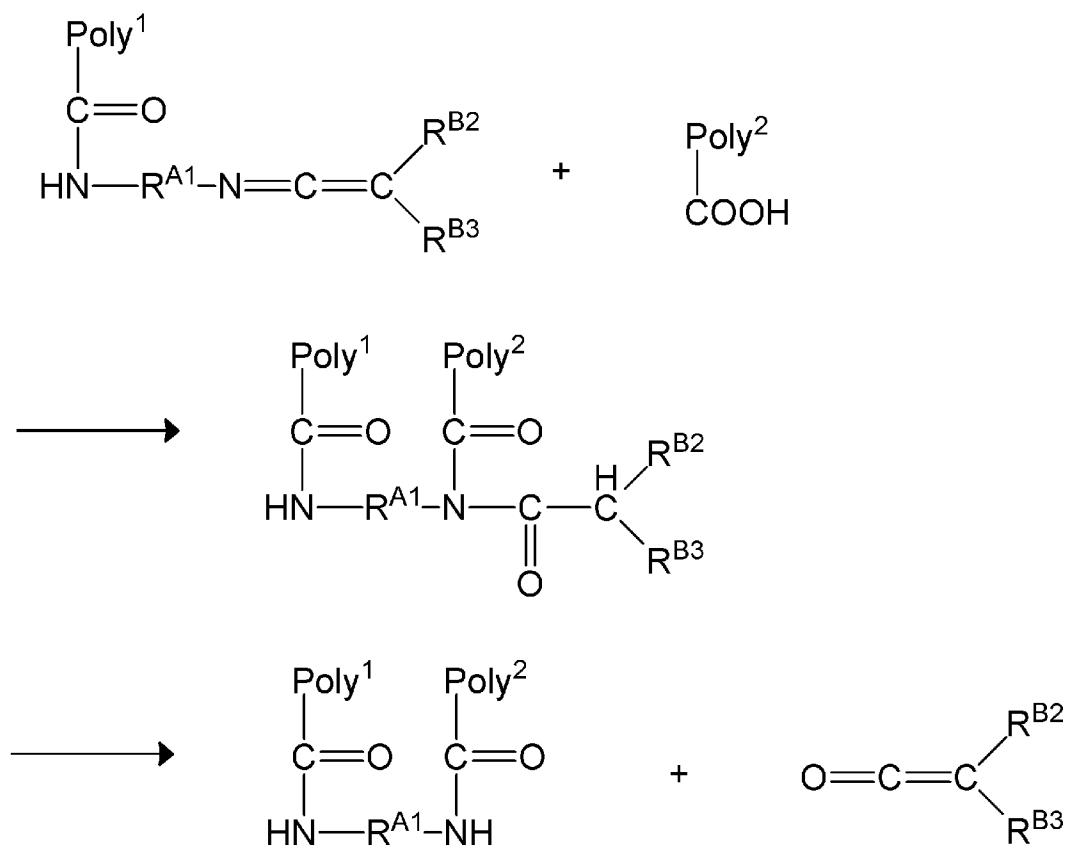
[0034] スキーム（１）

[化12]



[0035] スキーム (2)

[化13]



上記スキーム中、 $\text{R}^{\text{A}1}$ は2価の連結基を表し、 $\text{R}^{\text{A}2}$ 、 $\text{R}^{\text{A}3}$ 、 $\text{R}^{\text{B}2}$ および $\text{R}^{\text{B}3}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。 Poly^1 および Poly^2 はそれぞれ独立に任意の反応性ポリマーの骨格を表す。なお、 $\text{R}^{\text{A}1}$ の好ましい範囲は、上述の $\text{R}^{\text{A}1}$ の好ましい範囲と同様である。 $\text{R}^{\text{A}2}$ 、 $\text{R}^{\text{A}3}$ 、 $\text{R}^{\text{B}2}$ および $\text{R}^{\text{B}3}$ の好ましい範囲は、上述の $\text{R}^{\text{A}2}$ および $\text{R}^{\text{A}3}$ の好ましい範囲と同様である。 Poly^1 および Poly^2 は後述の反応性ポリマーの反応性基以外の構造であることが好ましい。

[0036] ー反応性基を有するポリマーー

架橋構造を有するポリマーを含む分離層は、反応性基を有するポリマーおよび一般式(1)で表される基を少なくとも2つ以上有するケテンイミン架橋剤を含む組成物を架橋反応させて、形成されてなることが好ましい。

反応性基を有するポリマーとしては、反応性基を有するポリイミド類、反応性基を有するポリアミド類、反応性基を有するセルロース類、反応性基を

有するポリエチレングリコール類、反応性基を有するポリベンゾオキサゾール類であることが好ましく、反応性基を有するポリイミド、反応性基を有するポリベンゾオキサゾールおよび反応性基を有する酢酸セルロースから選ばれる少なくとも１種であることがより好ましく、反応性基を有するポリイミドであることが特に好ましい。

[0037] 以下において、反応性基を有するポリマーが反応性基を有するポリイミドである場合について代表例として説明することがあるが、本発明は反応性基を有するポリマーが反応性基を有するポリイミドである場合に限定されるものではない。

[0038] 本発明に用いることができる反応性基を有するポリイミドについて以下に詳しく説明する。

本発明において、反応性基を有するポリイミド化合物は、反応性基を有するポリマーが、ポリイミド単位と、側鎖に反応性基（好ましくは求核性の反応性基であり、より好ましくはカルボキシル基、アミノ基またはヒドロキシル基）を有する繰り返し単位とを含むことが好ましい。

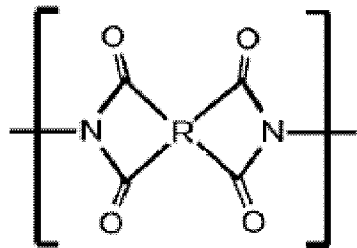
より具体的に説明すれば、反応性基を有するポリマーが、下記式（１）で表される繰り返し単位の少なくとも１種と、下記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種とを含むことが好ましい。

さらに、反応性基を有するポリマーは、下記式（１）で表される繰り返し単位の少なくとも１種と、下記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種と、下記式（１－ａ）又は（１－ｂ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種とを含むことがより好ましい。

本発明に用いる反応性基を有するポリイミドは、上記各繰り返し単位以外の繰り返し単位を含むことができるが、そのモル数は、上記各式で表される各繰り返し単位のモル数の和を１００としたときに、２０以下であることが好ましく、０～１０であることがより好ましい。本発明に用いる反応性基を有するポリイミドは、下記各式で表される各繰り返し単位のみからなること

が特に好ましい。

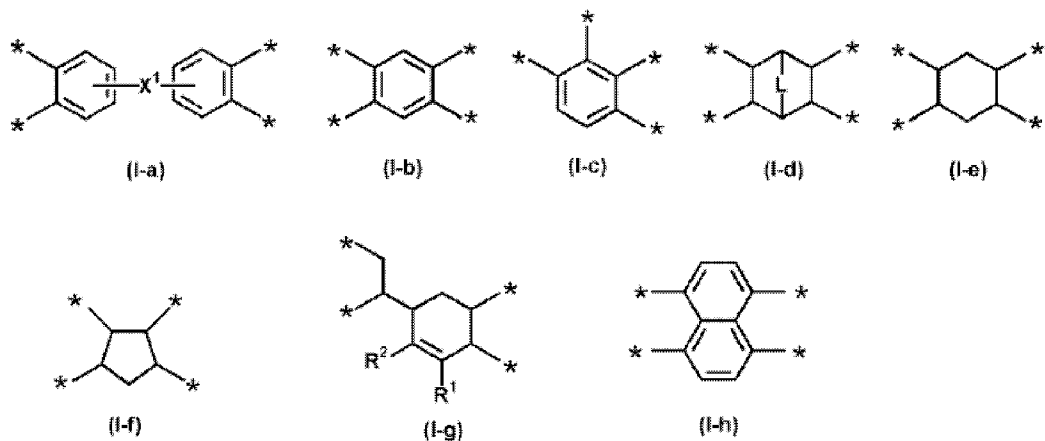
[0039] [化14]



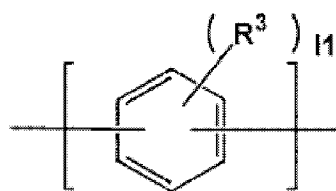
式 (I)

[0040] 式 (I) において、Rは、下記式 (I-a) ~ (I-h) のいずれかで表される構造の基を示す。下記式 (I-a) ~ (I-h) において、*は式 (I) のカルボニル基との結合部位を示す。式 (I) におけるRを母核と呼ぶことがあるが、この母核Rは式 (I-a)、(I-b) または (I-d) で表される基であることが好ましく、(I-a) または (I-d) で表される基であることがより好ましく、(I-a) で表される基であることが特に好ましい。

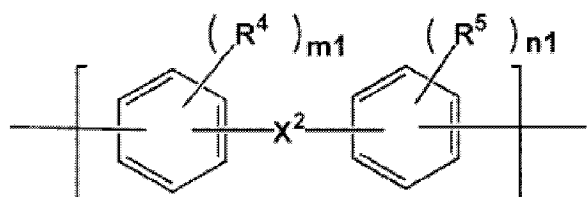
[0041] [化15]



[0042] [化16]

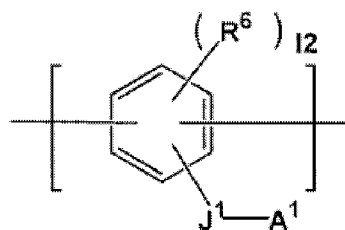


式 (II-a)

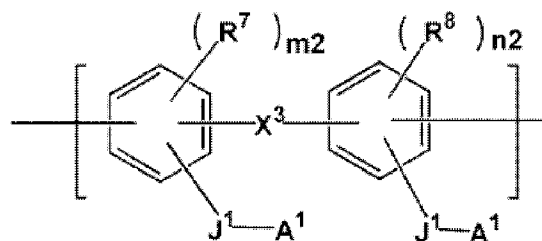


式 (II-b)

[0043] [化17]



式(Ⅲ-a)



式(Ⅲ-b)

[0044] ・ X¹、X²、X³

X¹、X²、X³は、単結合又は2価の連結基を示す。この2価の連結基としては、 $-C(R^x)_2-$ (R^xは水素原子又は置換基を示す。R^xが置換基の場合、互いに連結して環を形成してもよい)、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^y-$ (R^yは水素原子、アルキル基(好ましくはメチル基又はエチル基)又はアリール基(好ましくはフェニル基))、又はこれらの組み合わせが好ましく、単結合又は $-C(R^x)_2-$ がより好ましい。R^xが置換基を示すとき、その具体例としては、後記置換基群Zが挙げられ、なかでもアルキル基(好ましい範囲は後記置換基群Zと同義である)が好ましく、ハロゲン原子を置換基として有するアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチルが特に好ましい。なお、本明細書において「互いに連結して環を形成してもよい」というときには、単結合、二重結合等により結合して環状構造を形成するものであってもよく、また、縮合して縮環構造を形成するものであってもよい。

[0045] ・ L

Lは $-CH_2=CH_2-$ 又は $-CH_2-$ を示し、好ましくは $-CH_2=CH_2-$ である。

[0046] ・ R¹、R²

R¹、R²は水素原子又は置換基を示す。その置換基としては、下記に示される置換基群Zより選ばれるいずれか1つを用いることができる。R¹およびR²は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0047] R^1 、 R^2 は水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0048] $\cdot R^3$

R^3 はアルキル基又はハロゲン原子を示す。これらのアルキル基及びハロゲン原子の好ましいものは、後記置換基群Zで規定したアルキル基及びハロゲン原子の好ましい範囲と同義である。 R^3 の数を示す l_1 は0～4の整数であるが、1～4が好ましく、3～4がより好ましい。 R^3 はアルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。

[0049] $\cdot R^4$ 、 R^5

R^4 、 R^5 はアルキル基もしくはハロゲン原子を示すか、又は互いに連結して X^2 と共に環を形成する基を示す。これらのアルキル基及びハロゲン原子の好ましいものは、後記置換基群Zで規定したアルキル基及びハロゲン原子の好ましい範囲と同義である。 R^4 、 R^5 が連結した構造に特に制限はないが、単結合、 $-O-$ 又は $-S-$ が好ましい。 R^4 、 R^5 の数を示す m_1 、 n_1 は0～4の整数であるが、1～4が好ましく、3～4がより好ましい。

R^4 、 R^5 はアルキル基である場合、メチル基又はエチル基であることが好ましく、トリフルオロメチルも好ましい。

[0050] $\cdot R^6$ 、 R^7 、 R^8

R^6 、 R^7 、 R^8 は置換基を示す。ここで R^7 と R^8 が互いに結合して環を形成してもよい。この置換基の数を示す l_2 、 m_2 、 n_2 は0～4の整数であるが、0～2が好ましく、0～1がより好ましい。

[0051] $\cdot J^1$

J^1 は単結合又は2価の連結基を表す。連結基としては $*-COO-N^+R^b$ 、 R^cR^d-* ($R^b \sim R^d$ は水素原子、アルキル基、アリール基を示し、その好ましい範囲は後記置換基群Zで説明するものと同義である。)、 $*-SO_3-N^+R^e$ 、 R^fR^g-* ($R^e \sim R^g$ は水素原子、アルキル基、アリール基を示し、その好ましい範囲は後記置換基群Zで説明するものと同義である。)、

アルキレン基、又はアリーレン基を表す。＊はフェニレン基側の結合部位、＊＊はその逆の結合部位を表す。J¹は、単結合、メチレン基、フェニレン基であることが好ましく、単結合が特に好ましい。

[0052] ・ A¹

A¹はケテンイミン架橋剤と架橋反応をし得る基であれば特に制限はないが、求核性の反応性基であることが好ましく、-COOH、アミノ基、-OH、及び-S(=O)₂OHから選ばれる基を示すことがより好ましい。このアミノ基の好ましい範囲は、後記置換基群Zで説明するアミノ基の好ましい範囲と同義である。A¹は特に好ましくはカルボキシル基、アミノ基またはヒドロキシル基であり、より特に好ましくは-COOH又は-OHであり、特に好ましくはカルボキシル基である。

[0053] 置換基群Z：

アルキル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～30、より好ましくは炭素数3～20、特に好ましくは炭素数3～10のシクロアルキル基であり、例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10のアルケニル基であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10のアルキニル基であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリール基であり、例えばフェニル、p -メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。）、アミノ基（アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは炭素数0～

30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10のアミノ基であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリーロキシ基であり、例えばフェニロキシ、1-ナフチロキシ、2-ナフチロキシなどが挙げられる。）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のヘテロ環オキシ基であり、例えばピリジロキシ、ピラジロキシ、ピリミジロキシ、キノリロキシなどが挙げられる。）、

- [0054] アシル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のアシル基であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12のアリーロキシカルボニル基であり、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、

- [0055] アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）
、アリアルオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12のアリアルオキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）
、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）
、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～12のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）
、
- [0056] カルバモイル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）
、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）
、アリアルチオ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリアルチオ基であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）
、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のヘテロ環チオ基であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）
、
- [0057] スルホニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のスルホニル基であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）
、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～30

、より好ましくは炭素数 1～20、特に好ましくは炭素数 1～12 のスルフィニル基であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～20、特に好ましくは炭素数 1～12 のウレイド基であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～20、特に好ましくは炭素数 1～12 のリン酸アミド基であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、より好ましくはフッ素原子が挙げられる）、

[0058] シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、オキソ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは 3～7 員環のヘテロ環基で、芳香族ヘテロ環でも芳香族でないヘテロ環であってもよく、ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。炭素数は 0～30 が好ましく、より好ましくは炭素数 1～12 のヘテロ環基であり、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル、アゼピニルなどが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは炭素数 3～24 のシリル基であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは炭素数 3～24 のシリルオキシ基であり、例えばトリメチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は、更に上記置換基群 Z より選択されるいずれか 1 つ以上の置換基により置換されてもよい。

なお、本発明において、1 つの構造部位に複数の置換基があるときには、それらの置換基は互いに連結して環を形成していたり、上記構造部位の一部

又は全部と縮環して芳香族環もしくは不飽和複素環を形成していたりしてもよい。

[0059] 本発明に用いるポリイミド化合物において、式 (I)、(I I - a)、(I I - b)、(I I I - a)、(I I I - b) で表される各繰り返し単位の比率は、特に制限されるものではなく、ガス分離の目的（回収率、純度など）に応じガス透過性と分離選択性を考慮して適宜に調整される。

[0060] 本発明に用いる反応性基を有するポリイミド中、式 (I I - a) 及び (I I - b) の各繰り返し単位の総モル数 (E_{II}) に対する式 (I I I - a) 及び (I I I - b) の各繰り返し単位の総モル数 (E_{III}) の比 (E_{II}/E_{III}) は、 $5/95 \sim 95/5$ であることが好ましく、 $10/90 \sim 80/20$ であることがより好ましく、 $20/80 \sim 60/40$ であることがさらに好ましい。

[0061] 本発明に用いる反応性基を有するポリイミドの分子量は、好ましくは重量平均分子量として $10000 \sim 1000$, 000 であることが好ましく、より好ましくは $15,000 \sim 500,000$ であり、さらに好ましくは $20,000 \sim 200,000$ である。

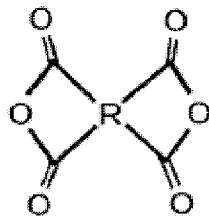
[0062] 分子量及び分散度は特に断らない限り GPC（ゲルろ過クロマトグラフィー）法を用いて測定した値とし、分子量はポリスチレン換算の重量平均分子量とする。GPC 法に用いるカラムに充填されているゲルは芳香族化合物を繰り返し単位に持つゲルが好ましく、例えばスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるゲルが挙げられる。カラムは 2～6 本連結させて用いることが好ましい。用いる溶媒は、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、N-メチルピロリジノン等のアミド系溶媒が挙げられる。測定は、溶媒の流速が $0.1 \sim 2 \text{ mL/min}$ の範囲で行うことが好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mL/min}$ の範囲で行うことが最も好ましい。この範囲内で測定を行うことで、装置に負荷がかからず、さらに効率的に測定ができる。測定温度は $10 \sim 50^\circ\text{C}$ で行うことが好ましく、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ で行うことが最も好ましい。なお、使用するカラム及びキャリアは測定対象となる高分子化合物の物性に

じて適宜選定することができる。

[0063] 本発明に用いる反応性基を有するポリイミドは、特定の2官能酸無水物（テトラカルボン酸二無水物）と特定のジアミンとを縮合重合させることで合成することができる。その方法としては一般的な書籍（例えば、株式会社エヌ・ティー・エス発行、今井淑夫、横田力男編著、最新ポリイミド～基礎と応用～、3～49頁など）で記載の手法を適宜選択することができる。

[0064] 本発明に用いる反応性基を有するポリイミドの合成において、原料とするテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1種は、下記式（VI）で表される。原料とするテトラカルボン酸二無水物のすべてが下記式（VI）で表されることが好ましい。

[0065] [化18]



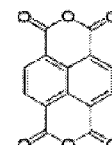
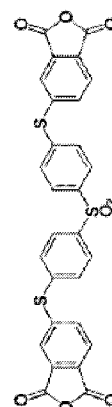
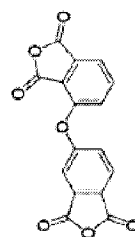
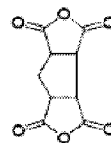
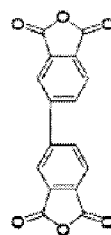
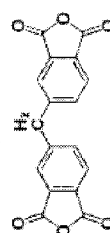
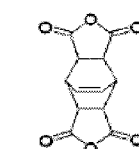
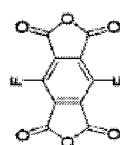
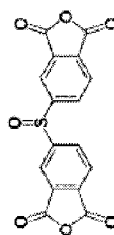
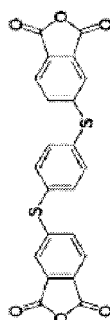
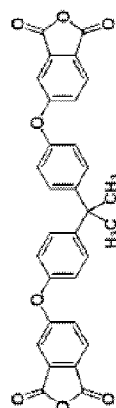
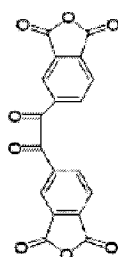
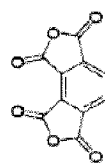
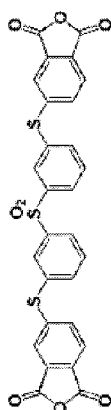
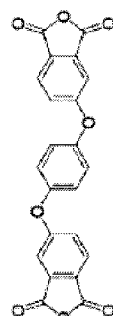
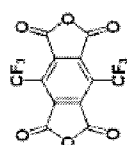
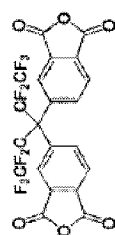
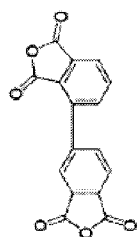
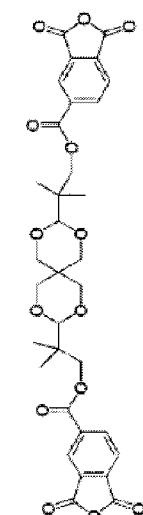
式(VI)

[0066] 式（VI）中、Rは上記式（I）におけるRと同義である。

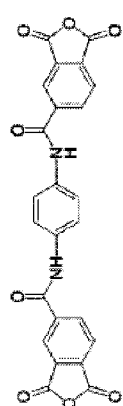
[0067] 本発明に用いるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

[0068]

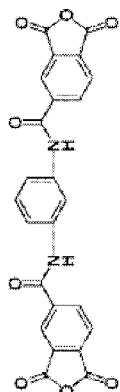
[化19]



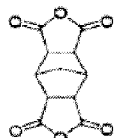
[化20]



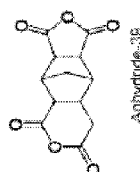
Anthracene-33



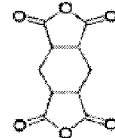
Anthracene-37



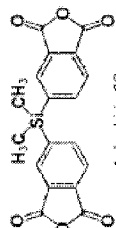
Anthracene-36



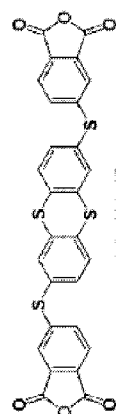
Anthracene-38



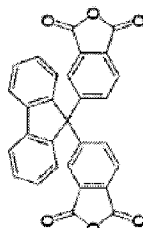
Anthracene-40



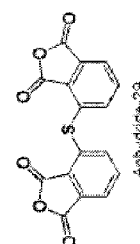
Anthracene-26



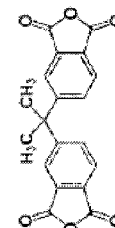
Anthracene-27



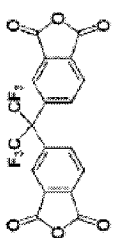
Anthracene-28



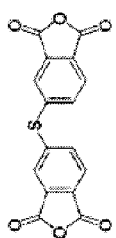
Anthracene-29



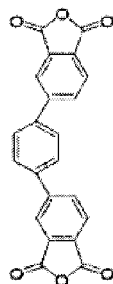
Anthracene-30



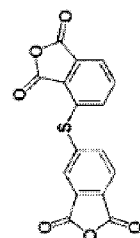
Anthracene-16



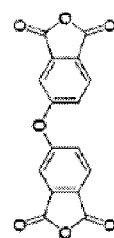
Anthracene-17



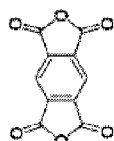
Anthracene-18



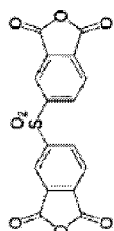
Anthracene-19



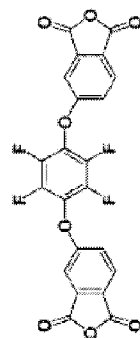
Anthracene-20



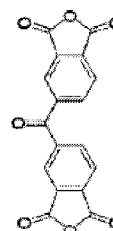
Anthracene-6



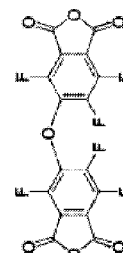
Anthracene-7



Anthracene-8



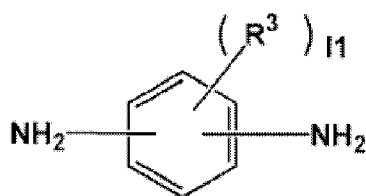
Anthracene-9



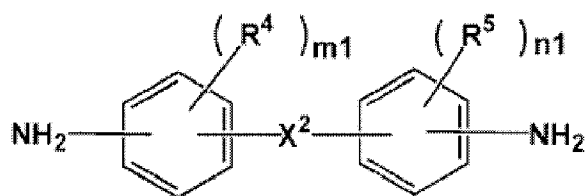
Anthracene-10

[0069] 本発明に用いる反応性基を有するポリイミドの合成において、原料とするジアミン化合物の少なくとも１種は、下記式（VII-a）又は（VII-b）で表され、少なくとも１種は、下記式（VII-a）又は（VII-b）で表される。原料とするジアミン化合物のすべてが下記式（VII-a）、（VII-b）、（VII-a）及び（VII-b）のいずれかで表されることが好ましい。

[0070] [化21]

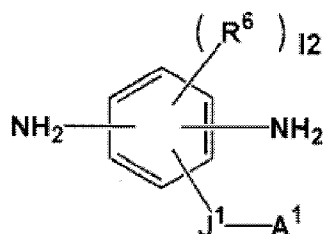


式(VII-a)

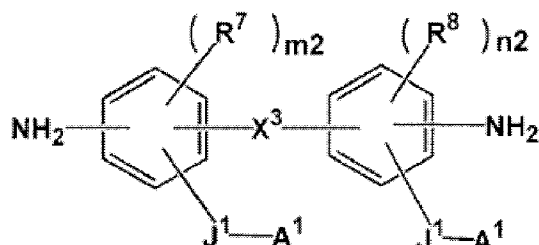


式(VII-b)

[0071] [化22]



式(VIII-a)



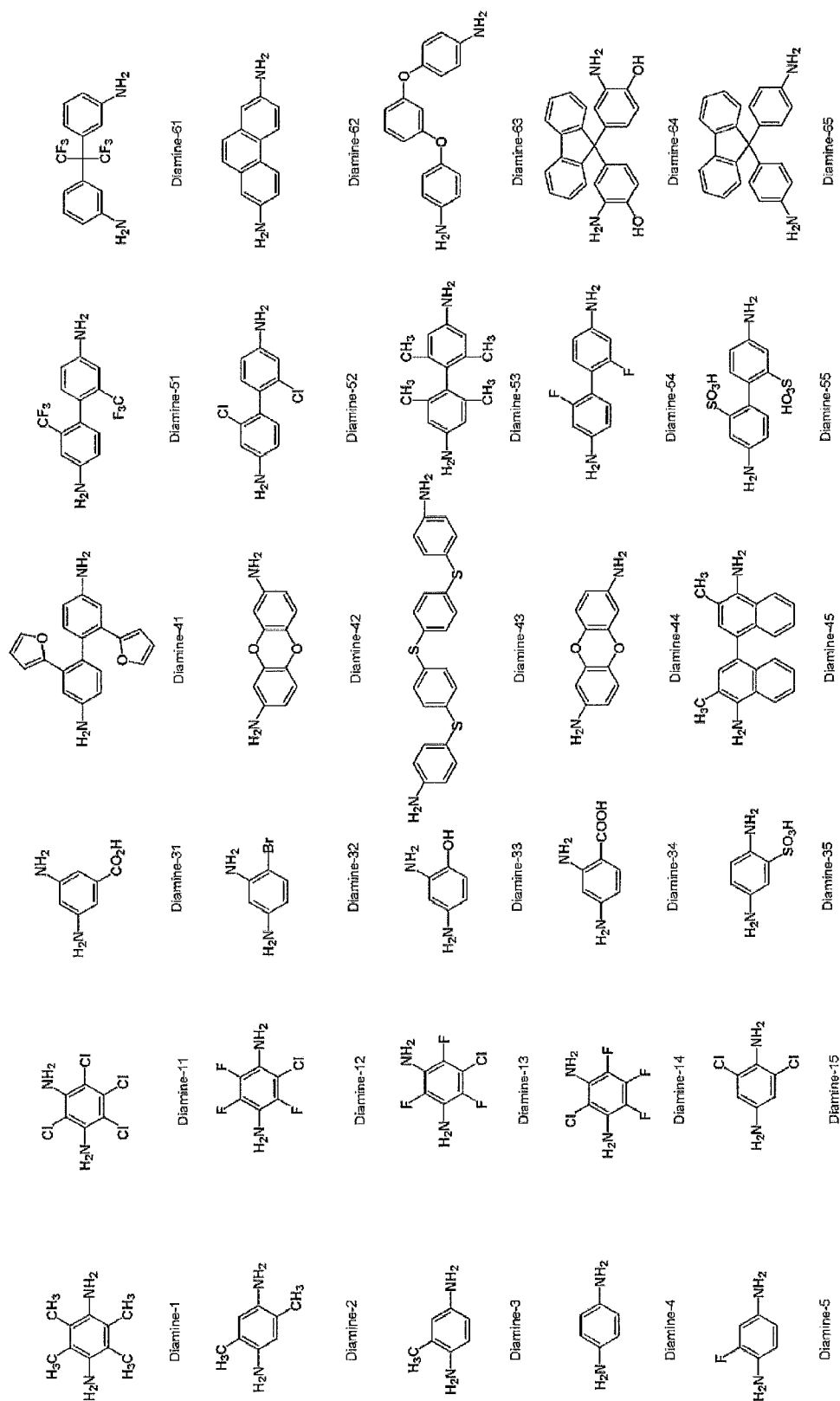
式(VIII-b)

[0072] 式（VII-a）及び（VII-b）における各符号は、それぞれ式（I-a）及び（II-b）における同符号と同義である。また、式（VII-a）及び（VII-b）における各符号は、それぞれ式（I-a）及び（I-b）における同符号と同義である。

[0073] 本発明に用いるジアミン化合物の具体例としては以下のようなものが挙げられる。

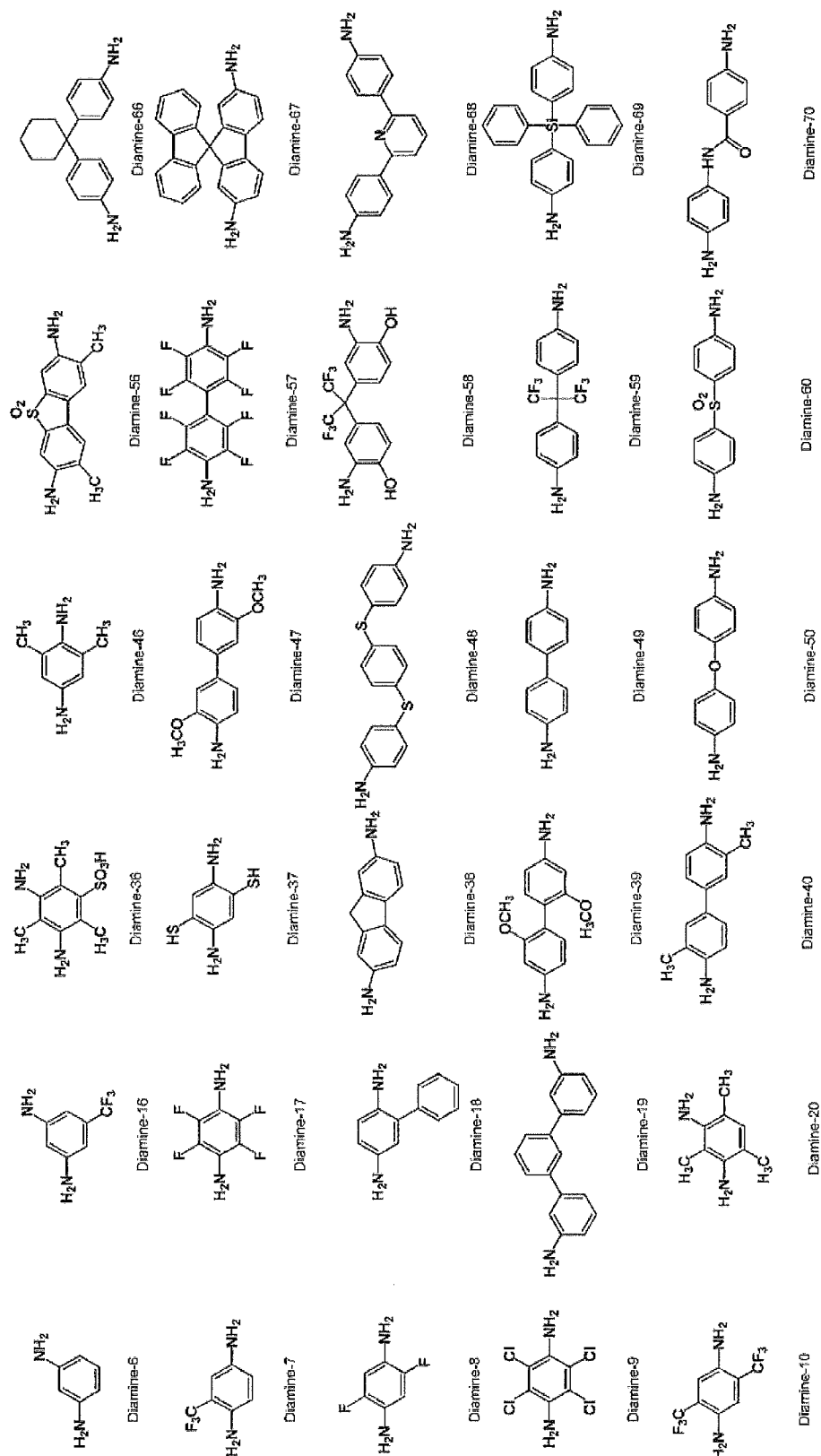
[0074]

[化23]



[0075]

[化24]



[0076] 本発明に用いる反応性基を有するポリイミドとして好ましい具体例を以

下に挙げるが、本発明はこれらに限るものではない。なお、下記式中「100」、「x」、「y」は共重合比（モル比）を示す。「x」、「y」及び重量平均分子量の例を下記表1に示す。なお、本発明に用いるポリイミド化合物では、yが0となることない。

[0077] [化25]



[0078]

[表1]

ポリマー	共重合比		重量平均 分子量
	x	y	
P-100	30.0000	70.0000	132000
P-200	40.0000	60.0000	168000
P-300	60.0000	40.0000	165000
P-400	10.0000	90.0000	158000
P-500	20.0000	80.0000	128000
P-600	50.0000	50.0000	155000
P-700	70.0000	30.0000	112500
P-800	30.0000	70.0000	158000
P-900	20.0000	80.0000	128000
P-1000	60.0000	40.0000	150000
P-1100	40.0000	60.0000	117000

[0079] 式(VI)、(VII-a)、(VII-b)、(VIII-a)、(VIII-b)で表されるモノマーとしては、オリゴマー、プレポリマーとしたものを用いてもよい。高分子化合物を得る上での重合体については、ブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体などのいずれの形態を有する共重合体でも良いが、特にブロック共重合体やグラフト共重合体を用いる場合には、粘度、相溶性の観点で好ましい。

[0080] 本発明に用いる反応性基を有するポリイミドは、上記各原料を溶媒中に混合して、通常の方法で縮合重合させて得ることができる。

溶媒としては、特に限定されるものではないが、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルシクロペンチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系有機溶剤、N-メチルピロリドン、2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルアセトアミド等のアミド系有機溶剤、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫

黄系有機溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は反応基質であるテトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物、反応中間体であるポリアミック酸、さらに最終生成物であるポリイミド化合物を溶解させることを可能とする範囲で適切に選択されるものであるが、好ましくは、エステル系（好ましくは酢酸ブチル）、脂肪族ケトン（好ましくは、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン）、エーテル系（ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル）、アミド系、含硫黄系（ジメチルスルホキシド、スルホラン）が好ましい。また、これらは、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0081] 重合反応温度に特に制限はなく反応性基を有するポリイミドの合成において通常採用されうる温度を採用することができる。具体的には $-40\sim 60^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

[0082] 上記の重合反応により生成したポリアミック酸を分子内で脱水閉環反応させることによりイミド化することで、反応性基を有するポリイミドが得られる。脱水閉環させる方法としては、一般的な書籍（例えば、株式会社エヌ・ティー・エス発行、今井淑夫、横田力男編著、最新ポリイミド～基礎と応用～、3～49頁など）に記載の方法を参考とすることができる。例えば、 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ に加熱して、副生する水を系外に除去しながら反応させる熱イミド化法や、ピリジンやトリエチルアミン、DBUのような塩基性触媒共存下で、無水酢酸やジシクロヘキシルカルボジイミド、亜リン酸トリフェニルのような脱水縮合剤を用いるいわゆる化学イミド化等の手法が好適に用いられる。

[0083] 本発明において、反応性基を有するポリイミドの重合反応液中のテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の総濃度は特に限定されるものではないが、 $5\sim 70$ 質量％が好ましく、より好ましくは $5\sim 50$ 質量％が好ましく、さらに好ましくは $5\sim 30$ 質量％である。

[0084] （分離層の構造）

分離層の膜厚としては機械的強度、分離選択性を維持しつつ高ガス透過性を付与する条件において可能な限り薄膜であることが好ましい。

[0085] ガス透過性を高める観点から本発明のガス分離膜の分離層は薄層であることが好ましい。分離層の厚さは通常には $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

なお、上記分離層の厚さは通常には $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であり、実用上の観点から $0.03\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0086] 得られたガス分離膜において、分離層の厚さの変動係数は 1 以下であることが好ましく、0.5 以下であることがより好ましく、0.3 以下であることがさらに好ましい。変動係数は、ガス分離膜を構成する分離層において、互いに $1\ \text{cm}$ 以上離れた膜厚測定部位を無作為に 10 箇所選抜し、これらの部位において膜厚測定を行い算出した値である。

[0087] <保護層>

本発明のガス分離膜は、分離層上に形成された保護層を具備することが好ましい。

[0088] (材料)

保護層の材料としては特に制限はないが、保護層に用いられる材料の好ましい範囲は、後述の平滑層に用いられる好ましい材料の範囲と同様である。特に保護層が、ポリジメチルシロキサン（以下、PDMSとも言う）、ポリ（１－トリメチルシリルー１－プロピン）（以下、PTMSPとも言う）およびポリエチレンオキサイドから選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、ポリジメチルシロキサンまたはポリ（１－トリメチルシリルー１－プロピン）であることがより好ましく、ポリジメチルシロキサンであることが特に好ましい。

[0089] (特性)

保護層の膜厚は、 $20\ \text{nm}$ ～ $3\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50\ \text{nm}$ ～ 2

μm であることがより好ましく、 $100\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0090] <支持体>

本発明のガス分離膜は、支持体を有し、支持体の少なくとも一方の面側に2以上の分離層を有することが好ましい。支持体は、薄く、多孔質な素材である多孔質基材であることが、十分なガス透過性を確保することができ好ましい。

[0091] 本発明のガス分離膜は、多孔質性の支持体の表面ないし内面に分離層を形成・配置するようにしてもよく、少なくとも表面に形成して簡便に薄層複合膜とすることができる。多孔質性の支持体の少なくとも表面に分離層を形成することで、高分離選択性と高ガス透過性、更には機械的強度を兼ね備えるという利点を有するガス分離膜とすることができる。

[0092] 本発明のガス分離膜が薄層複合膜である場合、薄層複合膜は、多孔質の支持体の少なくとも表面に、上記の分離層をなす塗布液（ドープ）を塗布（本明細書において塗布とは浸漬により表面に付着される態様を含む意味である。）することにより形成することが好ましい。支持体が、不織布（Non Woven）と、不織布の少なくとも片面に設けられた多孔質層（Porous Layer）とで形成されることが好ましく、具体的には、支持体は、多孔質層を分離層側に有することがより好ましく、分離層側に配置された多孔質層と不織布の積層体であることが特に好ましい。

[0093] 支持体に好ましく適用される多孔質層は、機械的強度及び高気体透過性の付与に合致する目的のものであれば、特に限定されるものではなく有機、無機どちらの素材であっても構わないが、好ましくは有機高分子の多孔質膜であり、その厚さは $1\sim 3000\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 500\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5\sim 150\mu\text{m}$ である。この多孔質層の細孔構造は、通常平均細孔直径が $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下であり、空孔率は好ましくは $20\sim 90\%$ であり、より好ましくは $30\sim 80\%$ である。また、多孔質層の分画分子量が $100,000$ 以下

であることが好ましく、さらに、その気体透過率は二酸化炭素透過速度で $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (30 GPU) 以上であることが好ましい。多孔質層の素材としては、従来公知の高分子、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等、ポリスチレン、酢酸セルロース、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアラミド等の各種樹脂を挙げることができる。多孔質層の形状としては、平板状、スパイラル状、管状、中空糸状などいずれの形状をとることもできる。

[0094] 薄層複合膜においては、分離層側に好ましく配置される多孔質層の下部にさらに機械的強度を付与するために織布、不織布、ネット等が設けられることが好ましく、製膜性およびコスト面から不織布が好適に用いられる。不織布としてはポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリアミド等からなる繊維を単独あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。不織布は、例えば、水に均一に分散した主体繊維とバインダー繊維を円網や長網等で抄造し、ドライヤーで乾燥することにより製造できる。また、毛羽を除去したり機械的性質を向上させたり等の目的で、不織布を2本のロール挟んで圧熱加工を施すことも好ましい。

[0095] <平滑層>

本発明のガス分離膜が薄層複合膜である場合、分離層と支持体の間に平滑層を有することが好ましい。

[0096] 平滑層は、分離層との密着性を向上させるために官能基を有することが好ましい。このような官能基としては、エポキシ基、オキセタン基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基およびチオール基を挙げることができる。平滑層はエポキシ基、オキセタン基、カルボキシル基およびこれらのうち2以上の基を有する樹脂を含むことがより好ましい。このような樹脂は、支持体の上に放射線硬化性組成物への放射線照射による硬化をすることにより

形成されることが好ましい。

[0097] 重合性ジアルキルシロキサンは、ジアルキルシロキサン基を有するモノマー、ジアルキルシロキサン基を有する重合性オリゴマー、ジアルキルシロキサン基を有するポリマーである。平滑層は、ジアルキルシロキサン基を有する部分的に架橋された放射線硬化性組成物から形成されてもよい。ジアルキルシロキサン基としては、 $-\{O-Si(CH_3)_2\}_n-$ で表される基（ n は例えば1～100）を挙げることができる。末端にビニル基を有するポリ（ジアルキルシロキサン）化合物も好ましく用いることができる。

[0098] 平滑層の材料としては、ポリジメチルシロキサン（以下、PDMSとも言う）、ポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン）（以下、PTMSPとも言う）およびポリエチレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ポリジメチルシロキサンまたはポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン）であることがより好ましく、ポリジメチルシロキサンであることが特に好ましい。

[0099] 平滑層の材料としては市販の材料を用いることができ、例えば、UV9300（Momentive社製のポリジメチルシロキサン（PDMS））、UV9380C（Momentive社製のビス（4-ドデシルフェニル）ヨードニウム＝ヘキサフルオロアンチモネート）などを好ましく用いることができる。

[0100] 平滑層の材料は、平滑層を形成するときに有機溶媒を含む組成物として調製することができ、硬化性組成物であることが好ましい。

[0101] 平滑層の膜厚としては特に制限はないが、平滑層の膜厚は25～1200 nmであることが好ましく、30～800 nmであることがより好ましく、50～650 nmであることが特に好ましい。例えば、70～120 nm、130～170 nm、180～220 nm、230～270 nm、300～360 nm、380～450 nm、470～540 nmまたは560～630 nmとすることができる。平滑層の膜厚はSEMで求めることができる。

平滑層の膜厚は、硬化性組成物の塗布量を調整することによって制御する

ことができる。

[0102] <特性、用途>

本発明の分離膜は、ガス分離回収法、ガス分離精製法として好適に用いることができる。例えば、水素、ヘリウム、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、酸素、窒素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、メタン、エタンなどの炭化水素、プロピレンなどの不飽和炭化水素、テトラフルオロエタンなどのパーフルオロ化合物などのガスを含有する気体混合物から特定の気体を効率よく分離し得るガス分離膜とすることができる。

本発明のガス分離膜は、酸性ガスと非酸性ガスのガス混合物から、少なくとも1種の酸性ガスを分離するためのガス分離膜であることが好ましい。酸性ガスとしては、二酸化炭素、硫化水素、硫化カルボニル、硫黄酸化物(SO_x)、及び窒素酸化物(NO_x)が挙げられ、二酸化炭素、硫化水素、硫化カルボニル、硫黄酸化物(SO_x)、及び窒素酸化物(NO_x)から選択される少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくは二酸化炭素、硫化水素又は硫黄酸化物(SO_x)であり、特に好ましくは二酸化炭素である。

非酸性ガスとしては水素、メタン、窒素、及び一酸化炭素から選択される少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくはメタン、水素であり、特に好ましくはメタンである。

本発明のガス分離膜は、特に二酸化炭素／炭化水素(メタン)を含む気体混合物から二酸化炭素を選択分離するガス分離膜とすることが好ましい。

[0103] とりわけ、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスである場合においては、 40°C 、 5 MPa における二酸化炭素の透過度が 30 GPU 超であることが好ましく、 $30\sim300\text{ GPU}$ であることがより好ましく、 $40\sim300\text{ GPU}$ であることが特に好ましく、 $50\sim300\text{ GPU}$ であることがより特に好ましい。

なお、 1 GPU は $1\times10^{-6}\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}$ である。

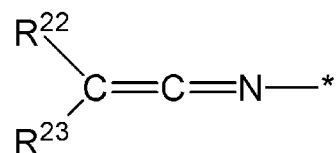
[0104] 本発明のガス分離膜は、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、40℃、5MPaにおける二酸化炭素の透過流束のメタンの透過流束に対する比 P_{CO_2}/P_{CH_4} である分離選択性が15以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましい。

[0105] [ガス分離膜の製造方法]

本発明のガス分離膜の製造方法は、反応性基を有するポリマーおよび下記一般式(1)で表される基を少なくとも2つ以上有するケテンイミン架橋剤を含む組成物を架橋反応させて、架橋構造を有するポリマーを含む分離層を形成する工程を含む。

一般式(1)

[化26]



(一般式(1)中、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、*は結合部位を表す。)

このような構成により、本発明のガス分離膜の製造方法は、製造適性に優れる。具体的には、製膜時に触媒、開始剤、酸発生剤は不要でUV処理などの特別な処理も不要である。また、開始剤を入れる必要なく、高温(80度以上)にすることなく反応するため、既存設備で簡便に製造できる。

また、触媒、開始剤、酸発生剤などの低分子化合物を用いないことで、製膜後にこれらの低分子化合物が引き起こす性能低下を抑制することが出来る。具体的な性能低下としては、低分子成分による膜の可塑化が挙げられる。

[0106] ガス分離膜の製造方法は、分離層を形成する工程に加えて、その他の工程を含んでいてもよい。例えば、分離層を形成する工程と、2以上の分離層を互いに隣接させずに配置する工程と、最外層の分離層の一方の表面を表面処理する工程と、分離層の表面処理を行った表面上に保護層を形成する工程を含むことが好ましい。

[0107] <分離層の形成方法>

分離層の形成方法は、反応性基を有するポリマーおよび一般式（１）で表される基を少なくとも２つ以上有するケテンイミン架橋剤を含む組成物を架橋反応させて、架橋構造を有するポリマーを含む分離層を形成する工程を含む。

本発明において、架橋構造を有するポリマーを含有するガス分離膜の調製は、少なくとも反応性基を有するポリマーの１種又は２種以上とケテンイミン架橋剤とを溶媒中に混合して塗布液を調製し、この塗布液をガス分離膜用の下層（例えば、支持体または平滑層）上に薄状塗布することで、架橋形成と分離層の形成とを同時進行で行うことが好ましい。塗布方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、例えばスピンコート法を用いることができる。その際、反応性基を有するポリマーとケテンイミン架橋剤とを含有する塗布液中では、架橋反応が進行せず、又はその進行速度が塗布前にゲル化が生じない程度に十分に抑えられていることが好ましい。塗布液中の反応性基を有するポリマーとケテンイミン架橋剤の濃度を一定濃度よりも低く抑えることで、塗布液中での架橋反応の進行を所定のレベルに抑えることができ、薄層塗布が可能な低粘性の状態を保つことができる。具体的には、塗布時における塗布液中の反応性基を有するポリマーの濃度は０．１～２０．０質量％とすることが好ましく、０．２～１０．０質量％とすることがより好ましく、０．５～５．０質量％とすることがさらに好ましい。また、塗布時における塗布液中のケテンイミン架橋剤の濃度は、０．２～３０質量％とすることが好ましく、０．５～２０質量％とすることがより好ましく、１～１０質量％とすることがさらに好ましい。

[0108] 特定の反応性基を有するポリマーとケテンイミン架橋剤とを含有する塗布液は、ガス透過性支持体上に薄層状に塗布すると、急激な溶媒の蒸発に伴い架橋反応が素早く進行し、ケテンイミン架橋剤由来の架橋構造を形成する。これにより、支持体上に、架橋構造を有するポリマーから構成される分離層を形成することができる。

[0109] 塗布液を薄層状に塗布すると比界面積が増大して溶媒の蒸発速度が著しく高まる。この急激な溶媒の蒸発に伴い、反応性基を有するポリマーとケテンイミン架橋剤の濃度が一気に高まり、その結果、架橋反応が素早く進行して、架橋構造を有するポリマー構造が迅速に形成される。塗布液の塗布後、架橋構造を有するポリマーの形成は急激に進行するため、塗布液の多孔質の支持体への浸透は生じにくい（浸透する前にゲル化する）。その結果、より均一でより欠陥の少ない分離層を形成することができる。

[0110] （有機溶剤）

塗布液の媒体とする有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の炭化水素系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジブチルブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルシクロペンチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系有機溶剤、*N*-メチルピロリドン、2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの有機溶剤は支持体を浸蝕するなどの悪影響を及ぼさない範囲で適切に選択されるものであるが、好ましくは、エステル系（好ましくは酢酸ブチル）、アルコール系（好ましくはメタノール、エ

タノール、イソプロパノール、イソブタノール)、脂肪族ケトン(好ましくは、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン)、エーテル系(エチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル)が好ましく、さらに好ましくは脂肪族ケトン系、アルコール系、エーテル系である。またこれらは、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0111] 本発明のガス分離膜の分離層を形成する条件に特に制限はないが、架橋反応を80℃以下で行うことが好ましい。架橋反応の温度は-30℃以上80℃未満がより好ましく、-10℃以上80℃未満が特に好ましく、5～50℃がより特に好ましい。

[0112] <保護層の形成>

ガス分離膜の製造方法は、分離層の表面上にまたは分離層の表面処理を行った表面上に保護層を形成する工程を含むことが好ましい。

分離層の表面処理を行った表面上に保護層を形成する方法としては特に制限はないが、保護層の材料および有機溶媒を含む組成物を塗布することが好ましい。有機溶媒としては、分離層の形成に用いられる有機溶媒を挙げることができる。塗布方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、例えばスピコート法を用いることができる。

保護層を形成するときの硬化性組成物への放射線照射の方法としては特に制限はないが、電子線、紫外線(UV)、可視光または赤外線照射を用いることができ、用いる材料に応じて適宜選択することができる。

放射線照射時間は1～30秒であることが好ましい。

放射エネルギーは10～500 mW/cm²であることが好ましい。

[0113] <平滑層の形成>

本発明のガス分離膜の製造方法は、平滑層を支持体上に形成する工程を含んでもよい。

平滑層を支持体上に形成する方法としては特に制限はないが、平滑層の材

料および有機溶媒を含む組成物を塗布することが好ましい。塗布方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、例えばスピコート法を用いることができる。

平滑層を形成するときの硬化性組成物への放射線照射の方法としては特に制限はないが、電子線、紫外線（UV）、可視光または赤外線照射を用いることができ、用いる材料に応じて適宜選択することができる。

放射線照射時間は1～30秒であることが好ましい。

放射エネルギーは10～500 mW/cm²であることが好ましい。

[0114] <ガス混合物の分離方法>

本発明のガス分離膜を用いることで、ガス混合物の分離をすることができる。

本発明のガス分離膜を用いるガス混合物の分離方法において、原料のガス混合物の成分は原料産地や用途又は使用環境などによって影響されるものであり、特に規定されるものではないが、ガス混合物の主成分が二酸化炭素及びメタン、二酸化炭素及び窒素又は二酸化炭素及び水素であることが好ましい。すなわち、ガス混合物における二酸化炭素及びメタン又は二酸化炭素及び水素の占める割合が、二酸化炭素の割合として5～50%であることが好ましく、更に好ましくは10～40%である。ガス混合物が二酸化炭素や硫化水素のような酸性ガス共存下である場合、本発明のガス分離膜を用いるガス混合物の分離方法は特に優れた性能を発揮し、好ましくは二酸化炭素とメタン等の炭化水素、二酸化炭素と窒素、二酸化炭素と水素の分離において優れた性能を発揮する。

ガス混合物の分離方法は、二酸化炭素及びメタンを含む混合ガスから二酸化炭素を選択的に透過させることを含む方法であることが好ましい。本発明のガス分離膜は、高圧下での分離選択性および透過性が高く、有機溶媒耐性が高いため、従来よりも高圧下でガス分離を行うことができる。ガス分離の際の圧力は3～10 MPaであることが好ましく、5～6 MPaであることがより好ましい。また、ガス分離温度は、-30～90℃であることが好ま

しく、15～70℃であることがさらに好ましい。

[0115] [ガス分離膜モジュール・気体分離装置]

本発明のガス分離膜モジュールは、本発明のガス分離膜を有する。

本発明のガス分離膜は多孔質支持体と組み合わせた薄層複合膜とすることが好ましく、更にはこれを用いたガス分離膜モジュールとすることが好ましい。また、本発明のガス分離膜、薄層複合膜又はガス分離膜モジュールを用いて、ガスを分離回収又は分離精製させるための手段を有する気体分離装置とすることができる。本発明のガス分離膜はモジュール化して好適に用いることができる。モジュールの例としては、スパイラル型、中空糸型、プリーツ型、管状型、プレート&フレーム型などが挙げられる。また本発明のガス分離膜は、例えば、特開2007-297605号に記載のような吸収液と併用した膜・吸収ハイブリッド法としての気体分離回収装置に適用してもよい。

実施例

[0116] 以下に実施例と比較例（なお比較例は公知技術というわけではない）を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

なお、文中「部」及び「%」とあるのは特に示さない限り質量基準とする。

[0117] [実施例1]

<平滑層の作製>

（ジアルキルシロキサン基を有する放射線硬化性ポリマーの調製）

市販のUV9300（Momentive社製の下記構造のポリジメチルシロキサン（PDMS）、エポキシ当量は950g/molオキシラン、粘度測定法による重量平均分子量9000）39.087質量%、市販のX-22-162C（信越化学工業（株）製、下記構造の両末端カルボキシル変

性シリコン、重量平均分子量4600) 10.789質量%、DBU (1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン) 0.007質量%を含むn-ヘプタン溶液を調製し、95℃に維持しながら168時間経過させて、ポリ(シロキサン)基を有する放射線硬化性ポリマー溶液(25℃で粘度22.8 mPa・s)を得た。

[0118] (重合性の放射線硬化性組成物の調製)

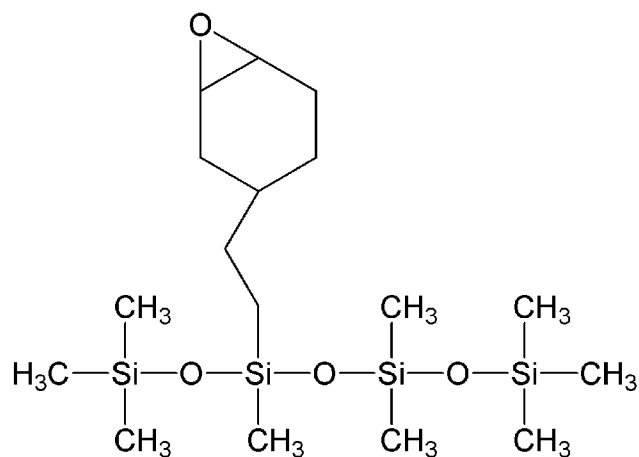
放射線硬化性ポリマー溶液は20℃まで冷却され、5質量%になるまでn-ヘプタンを添加して希釈した。得られた溶液を濾過精度2.7 μmの濾紙を用いて濾過し、放射線硬化性組成物を調製した。放射線硬化性組成物に対し、光重合開始剤であるUV9380C (Momentive社製のビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウム=ヘキサフルオロアンチモネートの45質量%、アルキルグリシジルエーテル溶液) 0.1質量%およびTi(OiPr)₄ (Dorf Ketal Chemicals製イソプロポキシドチタン(IV)) 0.1質量%を添加し、重合性の放射線硬化性組成物を調製した。

[0119] (重合性の放射線硬化性組成物の多孔質支持体への塗布、平滑層の形成)

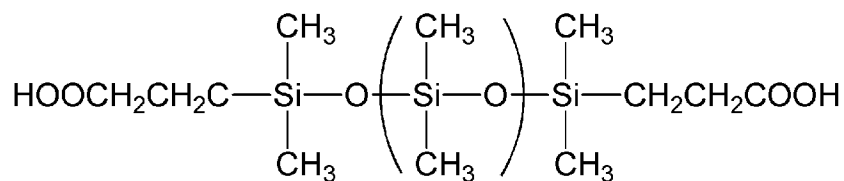
PAN (ポリアクリロニトリル) 多孔質膜 (不織布上にポリアクリロニトリル多孔質膜が存在、不織布を含め、膜厚は約180 μm) を支持体として重合性の放射線硬化性組成物をスピンコートした後、UV強度24 kW/m、処理時間10秒のUV処理条件でUV処理 (Fusion UV System社製、Light Hammer 10、D-バルブ) を行い、乾燥させた。このようにして、多孔質支持体上に金属錯体およびジアルキルシロキサン基を有する厚み600 nmの平滑層を形成した。

[化27]

・ UV 9 3 0 0



・ X-22-162C

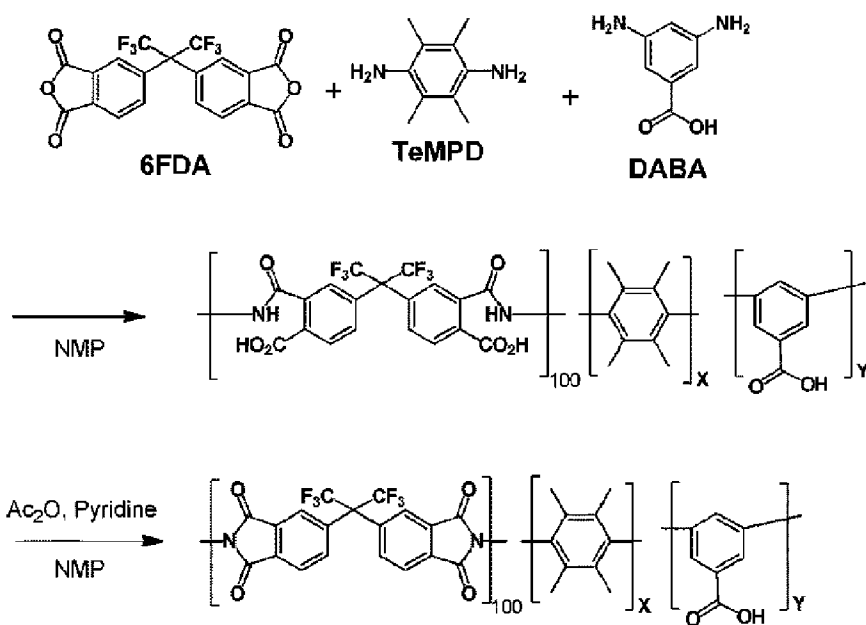


[0120] <分離層の作製>

(ポリマー (P-101) の合成)

下記反応スキームでポリマー (P-101) を合成した。

[0121] [化28]



[0122] ポリマー（P-101）の合成：

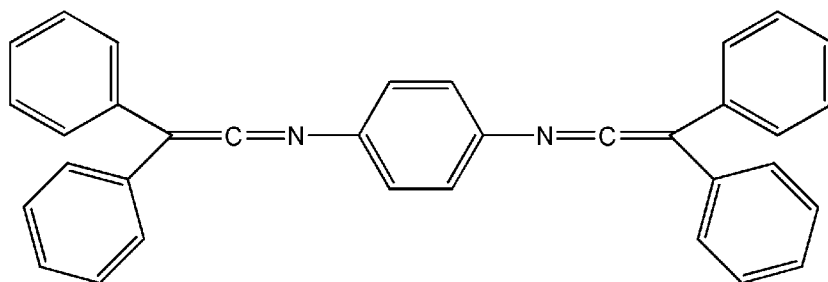
1 L の三口フラスコにN-メチルピロリドン123 mL、6FDA（東京化成株式会社製、製品番号：H0771）54.97 g（0.124 mol）を加えて40℃で溶解させ、窒素気流下で攪拌しているところに、2,3,5,6-テトラメチルフェニレンジアミン（東京化成株式会社製、製品番号：T1457）4.098 g（0.0248 mol）、3,5-ジアミノ安息香酸15.138 g（0.0992 mol）のN-メチルピロリドン84.0 mL溶液を30分かけて系内を40℃に保ちつつ滴下した。反応液を40℃で2.5時間攪拌した後、ピリジン（和光純薬株式会社製、製品番号：）2.94 g（0.037 mol）、無水酢酸（和光純薬株式会社製、製品番号：）31.58 g（0.31 mol）をそれぞれ加えて、さらに80℃で3時間攪拌した。その後、反応液にアセトン676.6 mLを加え、希釈した。5 Lステンレス容器にメタノール1.15 L、アセトン230 mLを加えて攪拌しているところに、反応液のアセトン希釈液を滴下した。得られたポリマー結晶を吸引ろ過し、60℃で送風乾燥させて50.5 gのポリマー（P-101）を得た。なお、このP-101は、前掲の例示ポリイミド化合物P-100においてX：Y=20：80としたものである。

[0123] （ケテンイミン（1）の合成）

以下の方法で下記構造のケテンイミン（1）を合成した。

ケテンイミン（1）

[化29]



[0124] ーケチミン体（1）の合成ー

ベンゾフェノン 91 g（0.50 mol）、p-フェニレンジアミン

27 g (0.25 mol)、DABCO 112 g (1.0 mol)、クロロベンゼン 1.5 L を三口フラスコに仕込み 125℃ で 1 時間攪拌した後、四塩化チタン 95 g (0.5 mol) をゆっくり添加した。4 時間攪拌した後、沈殿物を濾過し、ろ液を濃縮後した。濃縮して得た固体をメタノールで洗浄し、黄色粉末のケチミン体 (1) 86 g (0.2 mol) を得た。

[0125] アジリジン体 (1) の合成

ケチミン体 (1) 44 g (0.1 mol)、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド 2 g、クロロホルム 300 ml を三口フラスコに仕込み、攪拌しながら 60℃ の 50% 水酸化ナトリウム水溶液 200 g を一気に加え、内温が 40～50℃ で 1 時間攪拌した。純水 300 ml、クロロホルム 500 ml を加えて水層を除去した後、濃縮し、MEK で洗浄し、アジリジン体 (1) 30 g (0.05 mol) を得た。

[0126] ケテンイミン (1) の合成

アジリジン体 (1) 30 g (0.05 mol)、ヨウ化ナトリウム 135 g、アセトン 700 ml をフラスコに仕込み、2 時間還流した。冷却後、4% チオ硫酸ナトリウム水溶液 1.4 L に添加して 30 分攪拌した。析出した固体を濾過してメタノールで洗浄し、黄色固体 23 g (0.05 mol) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm) ; 7.2–7.6 (24H)

得られた化合物をケテンイミン (1) とした。

[0127] (架橋反応および分離層の形成)

平滑層上に酸素流量 50 cm³ (STP) / 分、アルゴン流量 100 cm³ (STP) / 分、放電出力 10 W のプラズマ処理条件で 5 秒間プラズマ処理を行った。

30 ml 褐色バイアル瓶に、反応性基を有するポリマー (P-101) を 1.4 g、ケテンイミン架橋剤 (上記ケテンイミン (1)) 0.038 g、メチルエチルケトン 8.6 g を混合して 25℃ で 30 分攪拌した。

その後、攪拌した溶液を平滑層上にスピンコートし、厚み 100 nm の分

離層を形成させた。

[0128] ＜保護層の形成＞

その後、平滑層の形成に用いた重合性の放射線硬化性組成物を用い、分離層の上にスピコートした後、平滑層の形成と同様のUV処理条件でUV処理を行うことで分離層上に厚み600nmの保護層を形成し、50℃の送風乾燥機にて8時間乾燥させることで、ガス分離膜を作製した。

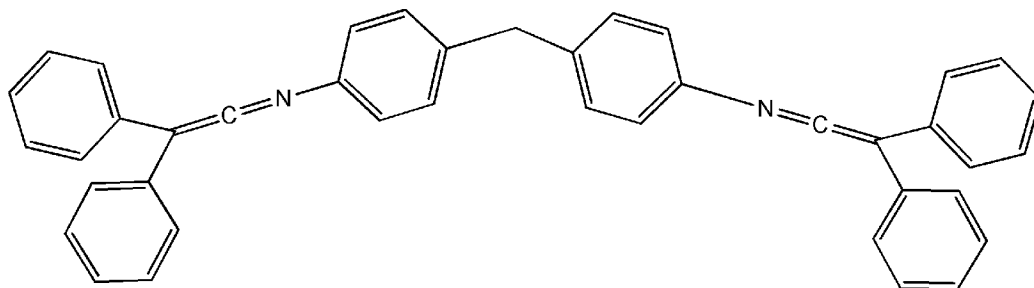
得られた分離膜を、実施例1のガス分離膜とした。

[0129] [実施例2]

実施例1において、分離層を形成するときのケテンイミン架橋剤としてケテンイミン(1)の代わりに、ケテンイミン(1)と使用材料を変更した以外は同様の方法で合成した下記構造のケテンイミン(2)を同量で用いた以外は実施例1と同様にして、実施例2のガス分離膜を得た。

ケテンイミン(2)

[化30]



[0130] [比較例1]

実施例1において、分離層を形成するときにケテンイミン1を添加しなかった以外は実施例1と同様にして、比較例1のガス分離膜を得た。

[0131] [比較例2]

実施例1において、分離層を以下の方法で平滑層上に形成した以外は実施例1と同様にして、比較例2のガス分離膜を得た。

30ml褐色バイアル瓶に、反応性基を有するポリマー(P-1)を1.4g、架橋剤デナコール EX861 (ナガセケムテックス(株)製、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコール繰り返し単

位を22個有する両末端エポキシ基含有化合物) 0.038 g、メチルエチルケトン8.6 gを混合して30分攪拌した。その後、更に光反応開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (Aldrich社製、製品番号: 40,561-2) を1.4 mg加えて、更に25℃で30分攪拌した。

その後、攪拌した溶液を平滑層上にスピンコートし、Fusion UV社製UVランプ (Light Hammer 10) を用いて、100 mWにて10秒間露光させ、厚み100 nm分離層を形成させた。

[0132] <ガス分離膜のガス分離性およびCO₂透過度の評価>

得られた薄層複合膜である各実施例および比較例のガス分離膜において、高圧耐性のあるSUS316製ステンレスセル (DENISEN社製) を用いて評価した。二酸化炭素 (CO₂)、メタン (CH₄) の体積比が10:90の混合ガスをガス供給側の全圧力が5 MPa (CO₂の分圧: 0.5 MPa) となるように調整し、CO₂、CH₄のそれぞれのガスの透過性をTCD検知式ガスクロマトグラフィーにより測定した。各実施例および比較例のガス分離膜のガス分離性 (すなわち、分離選択性) は、この膜のCH₄の透過係数P_{CH₄}に対するCO₂の透過係数P_{CO₂}の割合 (P_{CO₂}/P_{CH₄}) として計算した。各実施例および比較例のガス分離膜のCO₂透過性は、この膜のCO₂の透過度Q_{CO₂} (単位: GPU) とした。

なお、ガス透過性の単位は、圧力差あたりの透過流束 (透過率、透過度、Permeanceとも言う) を表すGPU (ジーピーユー) 単位 [1 GPU = 1 × 10⁻⁶ cm³ (STP) / cm² · sec · cmHg] または透過係数を表すbarrier (バーラー) 単位 [1 barrier = 1 × 10⁻¹⁰ cm³ (STP) · cm / cm² · sec · cmHg] で表す。本明細書中では、GPU単位の場合は記号Qを用いて表し、barrier単位の場合は記号Pを用いて表した。

[0133] (溶解試験 (THF) での残存率)

溶解試験用サンプルの作製を以下の方法で行った。各実施例および比較例

のガス分離膜の分離層の形成に用いた反応性ポリマーと架橋剤の混合液を固形分が10質量%となるように作製した。これをガラス板上にクリアランス120 μ mで流延塗布し、50℃のオーブンで12時間乾燥させた。その後、ガラス板からゆっくりと剥がし、分離層単独膜を厚み10 μ mで作製した。

この単独膜を5mgとり、テトロヒドロフラン（THF）溶媒5gを入れたバイアル瓶の中入れ、室温で1日静置した。このTHF溶液を0.45 μ mのフィルターでろ過し、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定にて溶解物の量を定量した。THF溶解前の分離層単独膜の量を100%とし、GPC測定で得られた溶解物の量を差し引いた値を溶解試験残存率とした。結果を下記表2に示す。

残存率の結果は、THFを含む気体にガス分離膜が晒された際の可塑化現象（ポリマー鎖間に溶剤分子が入り込み、ポリマー分子鎖が滑り易くなると推定）と相関し、残存率が高いほど可塑化に対する耐性が高いことを示している。この結果はベンゼン、トルエン、キシレン等、他の芳香族化合物に対する可塑化耐性をも表していると考えて良い。

[0134] 上記の各試験例の結果を下記表2に示す。

[0135] [表2]

	分離層の材料			分離層の製法		ガス分離膜の評価		
	反応性ポリマー	架橋剤	触媒、開始剤	反応温度	UV照射	ガス分離性 (P_{CO_2}/P_{CH_4})	CO ₂ 透過度 (Q_{CO_2})	溶解試験 (THF) 残存率
実施例1	ポリマー (P-101)	ケテンミン(1)	無	50℃	無	25	54GPU	99%
実施例2	ポリマー (P-101)	ケテンミン(2)	無	50℃	無	26	53GPU	96%
比較例1	ポリマー (P-101)	なし	無	50℃	無	24	55GPU	0%
比較例2	ポリマー (P-101)	デナコールEX861 (2官能エポキシ)	有	50℃	有	25	30GPU	71%

[0136] 上記表2より、本発明のガス分離膜は、高圧下での分離選択性および透過性が高く、有機溶媒耐性が高いことがわかった。なお、本発明のガス分離膜の分離層が、ケテンイミン架橋剤由来の連結基を介して架橋された構造を含

有することを、IRスペクトルによって確認した。また、本発明のガス分離膜の分離層が、未反応のケテンイミン架橋剤を含有することもIRスペクトルにより確認できた。

一方、架橋剤を添加しなかったため、ケテンイミン架橋剤由来の連結基を介して架橋された構造を含有しないポリマーを含む分離層を有する比較例1のガス分離膜は、有機溶媒耐性が非常に低いことがわかった。

また、2官能エポキシ化合物を架橋剤として用いたため、ケテンイミン架橋剤由来の連結基を介して架橋された構造を含有しないポリマーを含む分離層を有する比較例2のガス分離膜は、透過性が低く、有機溶媒耐性も低いことがわかった。

ケテンイミン架橋剤によりCO₂透過度を下げることなく、有機溶剤耐性を向上させることができた。有機溶媒に溶解し難いことはポリマー膜に溶剤分子が入り込み難く、ポリマー分子鎖同士が滑るといった可塑化現象が抑制されると推定される。

[0137] [実施例101および102]

ーモジュール化ー

実施例1および2で作製したガス分離膜を用いて、特開平5-168869を参考に、スパイラル型モジュールを作製した。得られたガス分離膜モジュールを、実施例101および102のガス分離膜モジュールとした。

作製した実施例101および102のガス分離膜モジュールは、内蔵するガス分離膜の性能のとおり、良好なものであることを確認した。

符号の説明

- [0138]
- | | |
|----|-------|
| 1 | 分離層 |
| 2 | 保護層 |
| 3 | 平滑層 |
| 4 | 支持体 |
| 10 | ガス分離膜 |
| 12 | 多孔質層 |

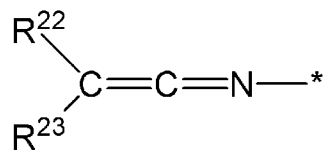
1 3 不織布

請求の範囲

- [請求項1] 架橋構造を有するポリマーを含む分離層を有し、
前記架橋構造を有するポリマーが、下記一般式（１）で表される基を少なくとも２つ以上有するケテンイミン架橋剤由来の連結基を介して架橋された構造を含有する、ガス分離膜；

一般式（１）

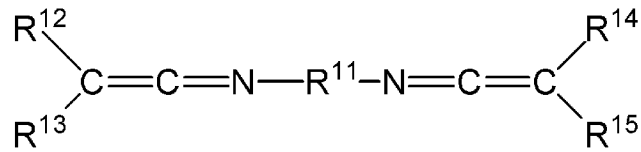
[化1]



一般式（１）中、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、
*は結合部位を表す。

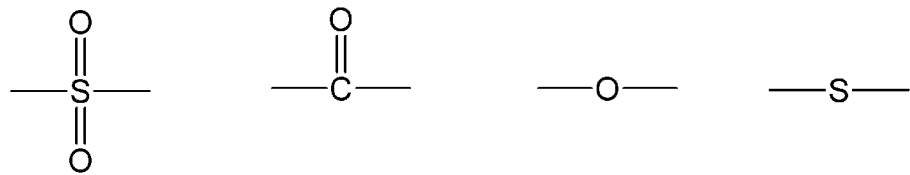
- [請求項2] ケテンイミン架橋剤由来の連結基が、 $-\text{NH}-\text{R}^{21}-\text{NH}-$ （ただし R^{21} は２価の連結基を表す）である、請求項１に記載のガス分離膜。
- [請求項3] 反応性基をもつ前記架橋構造が、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^{21}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ （ R^{21} は２価の連結基を表す）である、請求項２に記載のガス分離膜。
- [請求項4] 前記 R^{21} がアルキレン基、アリーレン基、あるいは、２以上のアルキレン基またはアリーレン基が結合した２価の連結基である、請求項２または３に記載のガス分離膜。
- [請求項5] 前記 R^{21} が炭素数１～１５の２価の連結基である、請求項２～４のいずれか一項に記載のガス分離膜。
- [請求項6] 前記 R^{21} が少なくとも１つのアリーレン基を含む２価の連結基である、請求項２～５のいずれか一項に記載のガス分離膜。
- [請求項7] 前記ケテンイミン架橋剤が下記一般式（２）で表される化合物である、請求項１～６のいずれか一項に記載のガス分離膜；
一般式（２）

[化2]



一般式（２）中、 R^{11} はアルキレン基、アリーレン基、あるいは、2以上のアルキレン基またはアリーレン基が直接または R^{31} を介して結合した2価の連結基を表し、 $R^{12} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表し、 R^{31} は下記群で表される連結基のいずれかを表す。

[化3]



[請求項8] 前記架橋構造を有するポリマーが、架橋ポリイミドである、請求項1～7のいずれか一項に記載のガス分離膜。

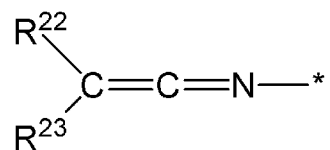
[請求項9] 前記架橋構造を有するポリマーを含む分離層が、反応性基を有するポリマーおよび前記ケテンイミン架橋剤を含む組成物を架橋反応させて形成されてなる、請求項1～8のいずれか一項に記載のガス分離膜。

[請求項10] 前記反応性基を有するポリマーが、ポリイミド単位と、側鎖にカルボキシル基、アミノ基またはヒドロキシル基を有する繰り返し単位とを含む、請求項9に記載のガス分離膜。

[請求項11] 反応性基を有するポリマーおよび下記一般式（１）で表される基を少なくとも2つ以上有するケテンイミン架橋剤を含む組成物を架橋反応させて、架橋構造を有するポリマーを含む分離層を形成する工程を含む、ガス分離膜の製造方法；

一般式（１）

[化4]

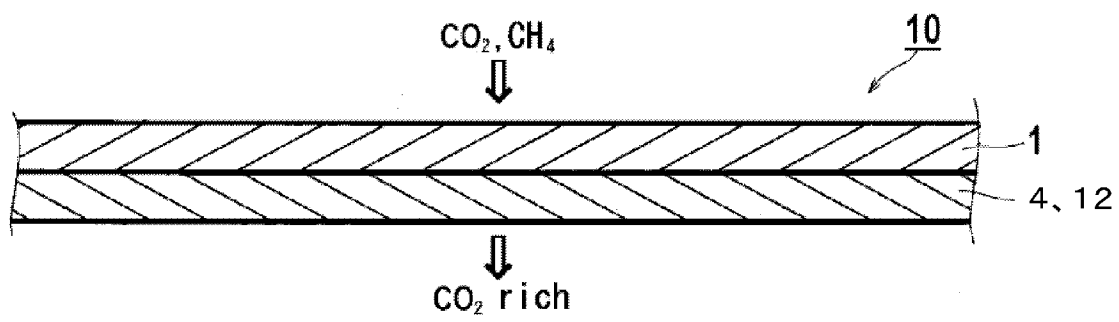


一般式（１）中、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に置換基を表し、
＊は結合部位を表す。

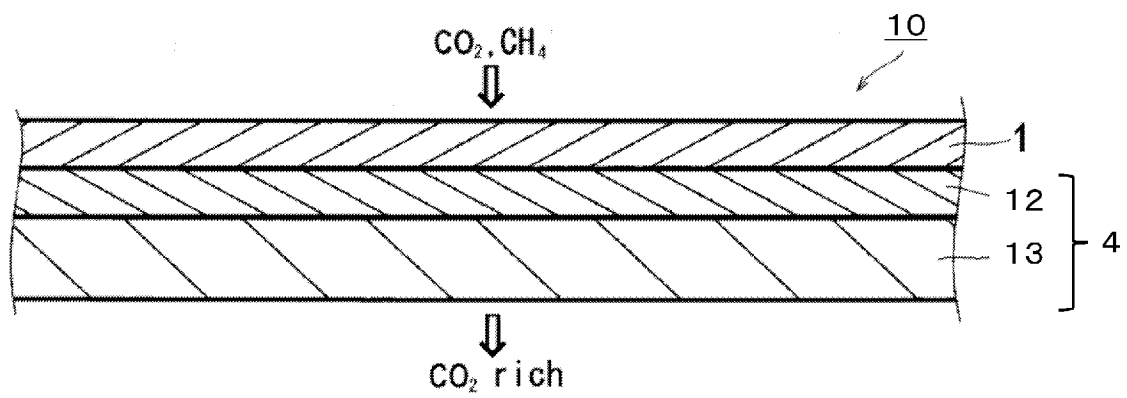
[請求項12] 前記反応性基を有するポリマーが、ポリイミド単位と、側鎖にカルボキシル基、アミノ基またはヒドロキシル基を有する繰り返し単位とを含む、請求項１１に記載のガス分離膜の製造方法。

[請求項13] 請求項１～１０のいずれか一項に記載のガス分離膜を有するガス分離膜モジュール。

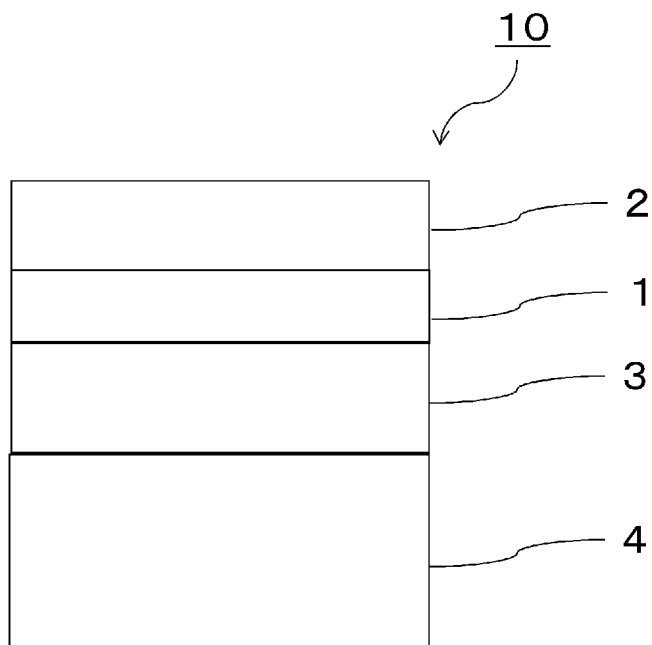
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/64(2006.01) i, B01D53/22(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D71/64, B01D53/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2009/0249950 A1 (KOROS, W.J. ET AL), 08 October 2009 (08.10.2009), claims; paragraphs [0035], [0040] to [0043], [0108]; fig. 1 to 9 & EP 1461137 A1 & WO 2003/053547 A1 & CA 2470993 A1 & AU 2002364219 A1	1-13
Y	A-LIM, D.S.T. ET AL, Crosslinking of carboxyl functional (meth) acrylate copolymers with bisketeneimine, Polymer Bulletin, 1994.04, Vol.32, No.4, pp.455-461	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2014 (05.12.14)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2014 (16.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075003

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3692745 A (MOLENAAR, E.), 19 September 1972 (19.09.1972), Full text & GB 1275898 A & DE 2102798 A1 & FR 2077307 A & NL 7001022 A & CA 946995 A1	1-13
A	JP 2013-509317 A (Fujifilm Imaging Colorants Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraph [0098] & US 2012/0212538 A1 & EP 2493990 A1 & WO 2011/051711 A1	1-13
A	JP 63-243323 A (Akzo N.V.), 11 October 1988 (11.10.1988), entire text & US 5009829 A & EP 283831 A1 & NL 8700617 A & BR 8801146 A & IN 170853 A1	1-13
A	JP 2013-46902 A (Fujifilm Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text & US 2014/0130668 A1 & WO 2013/015338 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D71/64(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D71/64, B01D53/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	US 2009/0249950 A1 (KOROS, W. J. ET AL) 2009.10.08, claims, [0 0 3 5][0 0 4 0] - [0 0 4 3][0 1 0 8], FIG.1-9 & EP 1461137 A1 & WO 2003/053547 A1 & CA 2470993 A1 & AU 2002364219 A1	1-13
Y	A-LIM, D.S.T. ET AL, Crosslinking of carboxyl functional (meth)acrylate copolymers with bisketeneimine, Polymer Bulletin, 1994.04, Vol.32, No.4, pp.455-461	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

池田 周士郎

4 D

3 9 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 3692745 A (MOLENAAR, E.) 1972.09.19, Full text & GB 1275898 A & DE 2102798 A1 & FR 2077307 A & NL 7001022 A & CA 946995 A1	1-13
A	JP 2013-509317 A (フジフィルム・イメージング・カラランツ・リ ミテッド) 2013.03.14, [O O 9 8] & US 2012/0212538 A1 & EP 2493990 A1 & WO 2011/051711 A1	1-13
A	JP 63-243323 A (アクゾ・エヌ・ヴェー) 1988.10.11, 全文 & US 5009829 A & EP 283831 A1 & NL 8700617 A & BR 8801146 A & IN 170853 A1	1-13
A	JP 2013-46902 A (富士フイルム株式会社) 2013.03.07, 全文 & US 2014/0130668 A1 & WO 2013/015338 A1	1-13