(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
2017 年 10 月 19 日(19.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/179393 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 71/64 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011917

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 24 日(24.03.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-081272 2016 年 4 月 14 日(14.04.2016) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 飯塚　裕介(**IIZUKA Yusuke**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 和田　健二(**WADA Kenji**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 澤田　真(**SAWADA Makoto**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 中島　順子, 外(**NAKASHIMA Junko** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　Ｍ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

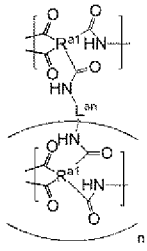
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

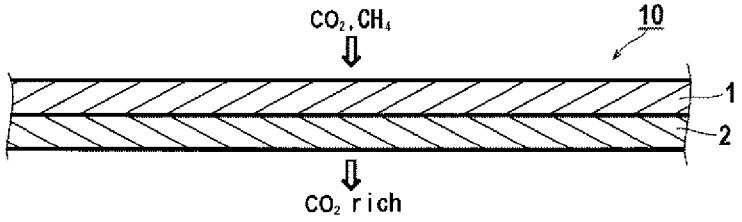
WO 2017/179393 A1

(54) **Title**: GAS SEPARATION MEMBRANE, GAS SEPARATION MODULE, GAS SEPARATION DEVICE, GAS SEPARATION METHOD, GAS SEPARATION MEMBRANE COMPOSITION, AND GAS SEPARATION MEMBRANE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称 : ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法、ガス分離膜用組成物及びガス分離膜の製造方法



(1)



(57) **Abstract**: A gas separation membrane is provided which can achieve gas permeability and gas separation selectivity at a desired high level, and can further exhibit the excellent separation membrane performance mentioned above (gas permeability, gas separation selectivity) persistently, even in the presence of plasticizing impurities, a gas separation module using said gas separation membrane, a gas separation device, a gas separation method, a gas separation membrane composition, and a gas separation membrane production method are provided. This gas separation membrane has a gas separation layer containing a polyimide compound having a structural unit represented by expression (1). In expression (1), R^{a1} represents a parent nucleus of a specific structure. L^{an} represents an n+1 valent linking group, and n is an integer greater than or equal to 2.

(57) 要約:

[続葉有]

ガス透過性とガス分離選択性を所望の高いレベルで実現することができ、さらに可塑化不純物の存在下においても上記の優れた分離膜性能（ガス透過性、分離選択性）を持続的に発現することができるガス分離膜、それを用いたガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法、ガス分離膜用組成物、及び上記ガス分離膜の製造方法を提供する。 下記式（１）で表される構造単位を含むポリイミド化合物を含んでなるガス分離層を有するガス分離膜である。 式（１）中、R^{a1}は特定構造の母核を示す。L^{an}は、ｎ＋１価の連結基を示し、ｎは２以上の整数である。

明　細　書

発明の名称 ：

ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法、ガス分離膜用組成物及びガス分離膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法、ガス分離膜用組成物及びガス分離膜の製造方法に関する。

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。この気体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、火力発電所及び／又はセメントプラント、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。一方、天然ガス又はバイオガス（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、その二酸化炭素等の不純物を除去する手段として膜分離方法が検討されている。

[0003] 膜分離方法を用いた天然ガスの精製では、より効率的にガスを分離するために、優れたガス透過性とガス分離選択性が求められる。また、実際のプラントにおいては、天然ガス中に存在する不純物成分（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）の影響等によって膜が可塑化し、これによるガス分離選択性の低下が問題となる。したがってガス分離膜には、上記不純物成分の存在下においても所望のガス分離選択性を、持続して発現することができる可塑化耐性も求められる。これらを実現するために種々の膜素材が検討されており、その一環としてポリイミド化合物を用いたガス分離膜の検討が行われ

てきた。例えば、特許文献１には、ポリイミド化合物（６ＦＤＡ－Ｄｕｒｅｎｅ）がジアミン（１，３－シクロヘキサンビス（メチルアミン）又はエチレンジアミン）で架橋された架橋体が記載され、この架橋体をガス分離膜に用いると、二酸化炭素／メタンの分離選択性に優れたガス分離能を示すことが記載されている。非特許文献１には、ポリイミド化合物（Ｍａｔｒｉｍｉｄ）がジアミン（ＥＤＡ（エチレンジアミン）又はＨＭＤＡ（ヘキサメチレンジアミン））で架橋された架橋体が記載され、この架橋体をガス分離膜に用いると、二酸化炭素／メタンの分離選択性に優れたガス分離能を示すことが記載されている。

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

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

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：ＷＯ　２００６／００９５２０　Ａ１

非特許文献

[0006] 非特許文献1：ＰＯＬＹＭＥＲ　ＳＣＩＥＮＣＥ，Ｓｅｒｉｅｓ　Ｂ，Ｖｏｌ．５６，Ｎｏ．５，２０１４，ｐｐ．６５０～６５６

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一般に、ガス透過性とガス分離選択性は互いにいわゆるトレードオフの関

係にある。したがって、ガス分離層に用いるポリイミド化合物の共重合成分を調整することにより、ガス分離層のガス透過性あるいはガス分離選択性のいずれかを改善することはできても、両特性を所望の高いレベルで両立するのは困難とされる。

また、ポリイミド化合物は一般に可塑化耐性に劣り、トルエンなどの不純物成分の共存下ではガス分離性能が低下しやすい。特にガス透過性の高いポリイミド化合物をガス分離層に用いた場合には、上記不純物成分の影響をより受けやすくなり、ガス分離層の膨潤が促進される。それ故、ポリイミド化合物を用いたガス分離層において、ガス透過性と可塑化耐性の両立を所望の高いレベルで実現することは困難であった。

[0008] 本発明は、ガス透過性とガス分離選択性を所望の高いレベルで実現することができ、さらに可塑化不純物の存在下においても上記の優れた分離膜性能（ガス透過性、分離選択性）を持続的に発現することができるガス分離膜を提供することを課題とする。また、本発明は、上記ガス分離膜を用いたガス分離モジュール、ガス分離装置、及びガス分離方法を提供することを課題とする。さらに、本発明は、上記ガス分離膜に用いられるガス分離膜用組成物、及び上記ガス分離膜の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

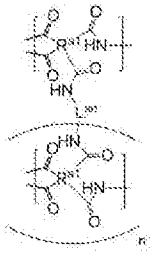
[0009] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、親水的な３官能以上の多官能アミンを用いて、ポリイミド化合物を架橋させ、さらにその架橋度を特定の範囲に設定することによって、かかる架橋ポリイミド化合物をガス分離膜のガス分離層に用いた場合に、このガス分離膜が優れたガス透過性を示し、且つ、可塑化耐性にも優れることを見出した。本発明は、これらの知見に基づきさらに検討を重ね完成させるに至ったものである。

[0010] 上記の課題は以下の手段により解決された。

〔１〕

下記式（１）で表される構造単位を含むポリイミド化合物を含有するガス分離層を有する、ガス分離膜。

[化1]

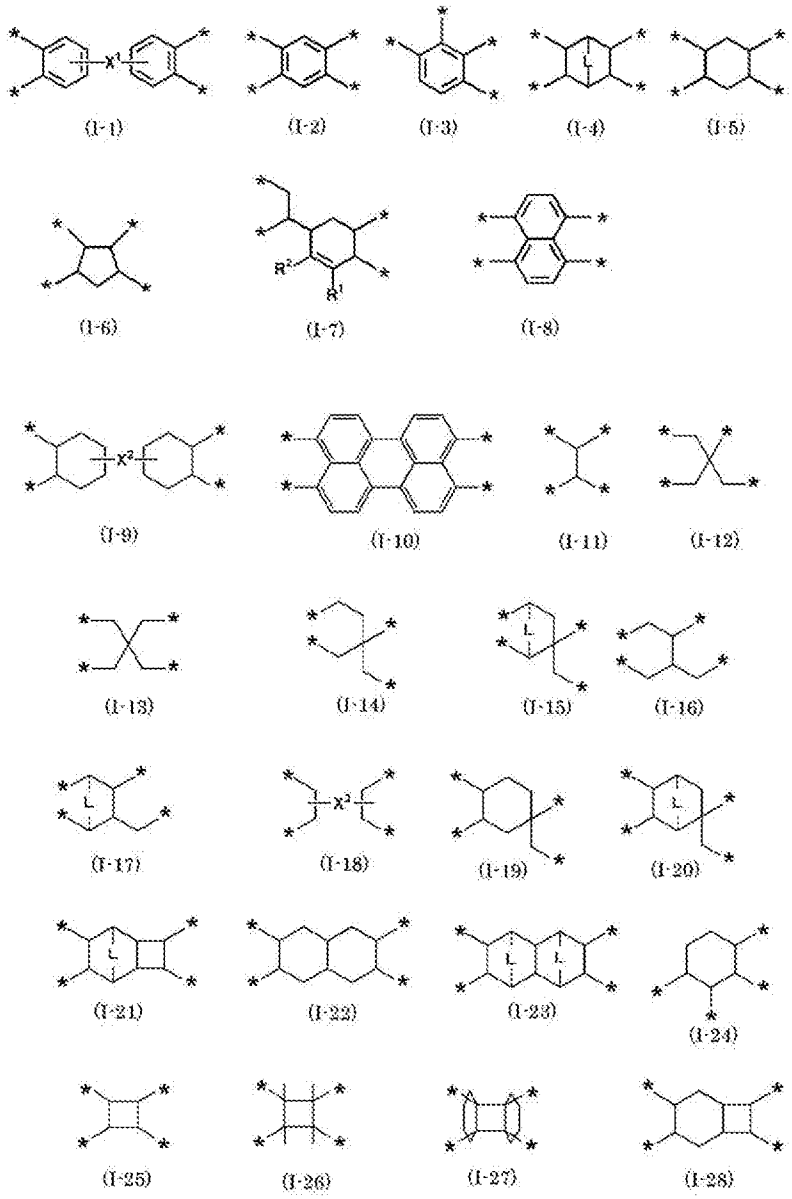


式（1）

式（１）中、Ｒ^{a1}は下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）のいずれかで表される４価の基を示す。ここでＸ^{1}～Ｘ^{3}は単結合又は２価の連結基を、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－ＣＨ$_2$－を、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は水素原子又は置換基を示し、＊は式（１）中のカルボニル基との結合部位を示す。

Ｌ^{an}は、ｎ＋１価の連結基を示し、ｎは２以上の整数である。

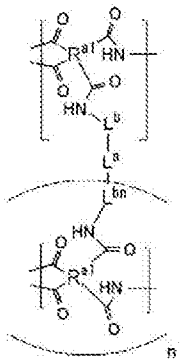
[化2]



〔２〕

上記式（１）で表される構造単位が下記式（２）で表される構造単位である、〔１〕に記載のガス分離膜。

[化3]



式（２）

式（２）中、Ｌ^{a}は、ｎ＋１価の連結基を示し、Ｌ^{b}及びＬ^{bn}は、それぞれ独立に２価の脂肪族基を示す。Ｒ^{a1}及びｎは式（１）中と同義である。

〔３〕

上記式（２）におけるＬ^{b}及びＬ^{bn}が、それぞれ独立に炭素数が２以上である、〔２〕に記載のガス分離膜。

〔４〕

式｛ｙ／（ｘ＋ｙ）｝で表されるイミド環のアミンによる開環率が５０％未満である、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載のガス分離膜。

式中、ｘは下記式ｘで表されるイミド環構造の数を表し、ｙはイミド環がアミンにより開環した下記ｙで表される構造の数を表す。

[化4]



式x　　式y

上記式ｘ及び式ｙ中、Ｒ^{a1}は上記式（１）と同義であり、＊は、ポリイミド化合物の残基との結合部位を示す。

［５］

上記ガス分離膜が、上記ガス分離層をガス透過性の支持層の上側に有するガス分離複合膜である、［１］～［４］のいずれか１つに記載のガス分離膜。

［６］

分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、４０℃、５ＭＰａにおける二酸化炭素の透過速度が２０ＧＰＵ超であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比（R_{CO2}／R_{CH4}）が１５以上である、［１］～［５］のいずれか１つに記載のガス分離膜。

［７］

上記支持層が多孔質層と不織布層とからなり、不織布層、多孔質層、ガス分離層がこの順に設けられている、［１］～［６］のいずれか１つに記載のガス分離膜。

［８］

二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるために用いられる、［１］～［７］のいずれか１つに記載のガス分離膜。

［９］

［１］～［７］のいずれか１つに記載のガス分離膜を具備するガス分離モジュール。

［１０］

［９］に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

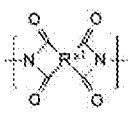
［１１］

［１］～［８］のいずれか１つに記載のガス分離膜を用いて、二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるガス分離方法。

〔１２〕

下記式（３）で表される構造単位を含むポリイミド化合物、及び下記式（４）で表される多官能アミンを含む、ガス分離膜用組成物。

[化5]



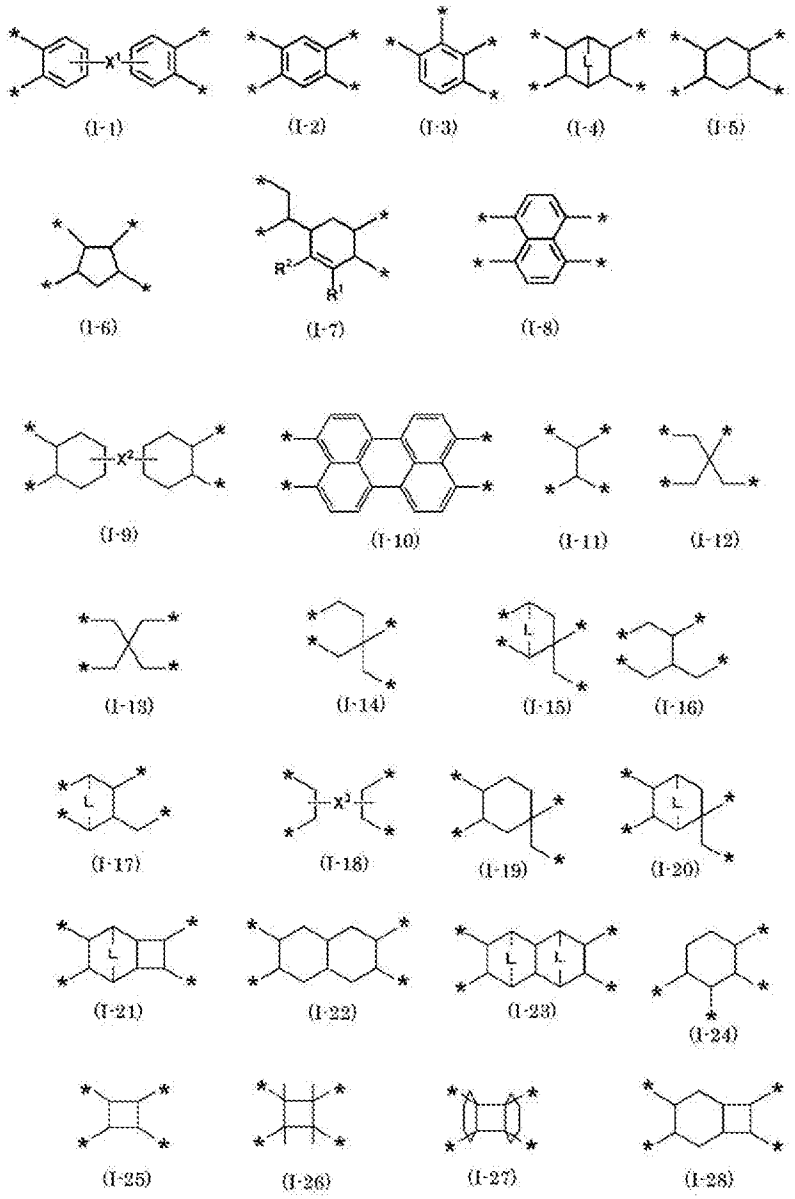
式（３）



式（４）

上記式（３）中、R^{a1}は下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）のいずれかで表される４価の基を示す。ここでX^1～X^3は単結合又は２価の連結基を、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－CH_2－を、R^1及びR^2は水素原子又は置換基を示し、＊は式（３）中のカルボニル基との結合部位を示す。

[化6]



上記式（４）中、L^{an}は、ｎ＋１価の連結基を示し、ｎは２以上の整数である。

〔１３〕

上記式（４）で表されるポリイミド化合物のＣＬｏｇＰ値が０．５以下である、〔１２〕に記載のガス分離膜用組成物。

〔１４〕

〔１３〕に記載のガス分離膜用組成物を塗布する工程と塗布した前記ガス分離膜用組成物を乾燥する工程とを有する、ガス分離膜の製造方法。

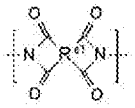
〔１５〕

上記ガス分離膜用組成物を多孔質膜上に塗布する、〔１３〕又は〔１４〕に記載のガス分離膜の製造方法。

〔１６〕

下記式（３）で表される構造単位を含むポリイミド化合物を含んでなる膜を、下記式（４）で表される多官能アミンを含む溶液に浸漬させる、ガス分離膜の製造方法。

[化7]



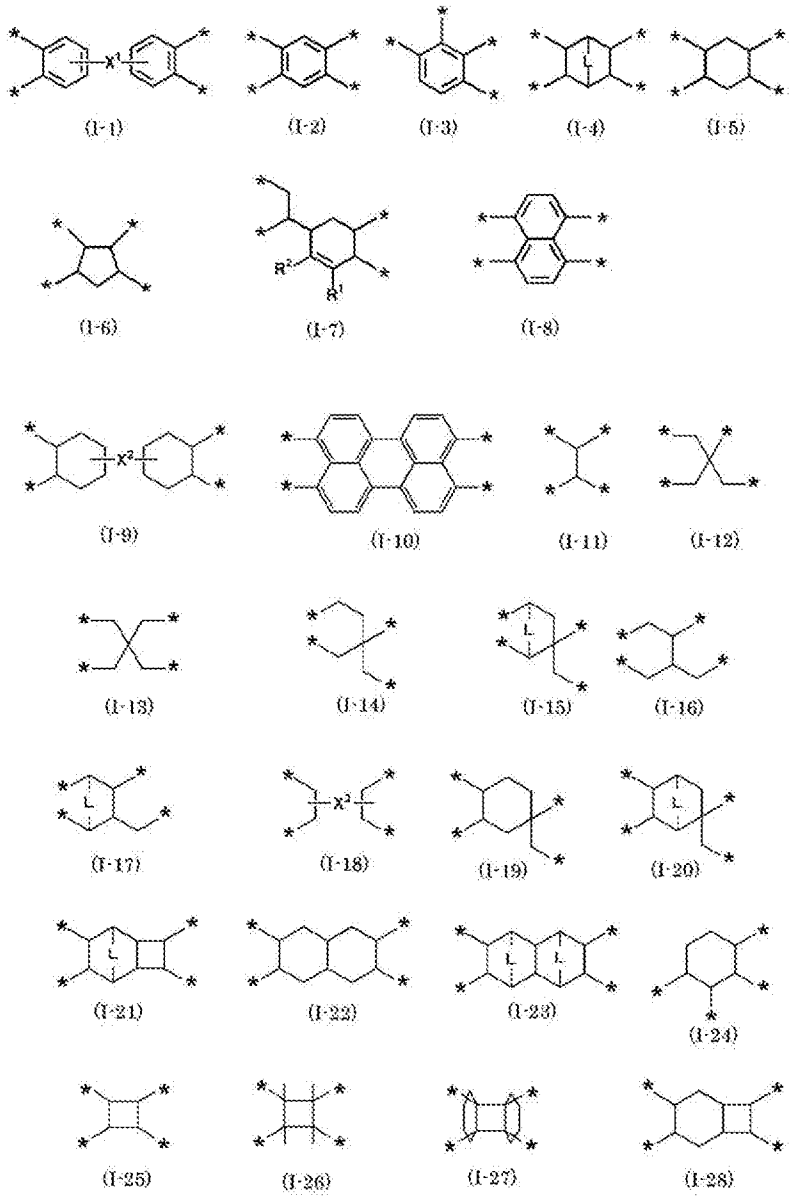
式（３）



式（４）

上記式（３）中、R^{a1}は下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）のいずれかで表される４価の基を示す。ここでX^1～X^3は単結合又は２価の連結基を、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－CH_2－を、R^1及びR^2は水素原子又は置換基を示し、＊は式（３）中のカルボニル基との結合部位を示す。

[化8]



上記式（４）中、Ｌ^{an}は、ｎ＋１価の連結基を示し、ｎは２以上の整数である。

〔１７〕

上記式（４）で表されるポリイミド化合物のＣＬｏｇＰ値が０．５以下である、〔１６〕に記載のガス分離膜用組成物。

[0011] 本明細書において、多官能アミンとは、アミノ基を３つ以上有する化合物をいう。

本明細書において「～」で表される数値範囲は、そ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意味である。

本明細書において、特定の符号で表示された置換基及び連結基等（以下、置換基ともいう）が複数あるとき、あるいは複数の置換基を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基は互いに同一でも異なっていてもよいことを意味する。このことは、置換基の数の規定についても同様である。また、式中に同一の表示で表された複数の部分構造の繰り返しがある場合は、各部分構造ないし繰り返し単位は同一でも異なっていてもよい。

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

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

本明細書において置換基というときには、特に断らない限り、後記置換基群Ｚをその好ましい範囲とする。

発明の効果

[0013] 本発明のガス分離膜、ガス分離モジュール、及びガス分離装置は、高圧条件下の使用においても、ガス透過性とガス分離選択性の両立を高度なレベルで実現することができ、高速、高選択性で、可塑化耐性にも優れたガス分離を可能とする。

本発明のガス分離方法によれば、高圧条件下においても、優れたガス透過性で、且つ、優れたガス分離選択性でガスを分離することができ、高速、高選択性で、可塑化耐性にも優れたガス分離が可能となる。

本発明のガス分離膜用組成物及びガス分離膜の製造方法によれば、高圧条件下においても、優れたガス透過性で、且つ、優れたガス分離選択性でガスを分離することができ、高速、高選択性のガス分離が可能となるとともに、

可塑化耐性にも優れるガス分離膜が得られる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のガス分離複合膜の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明のガス分離複合膜の別の実施形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

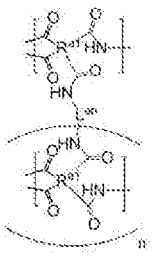
[0015] 以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

本発明のガス分離膜は、ガス分離層に特定の架橋ポリイミド化合物を含む。

[0016] ［架橋ポリイミド化合物］

本発明に用いる架橋ポリイミド化合物は、下記式（１）で表される構造単位を少なくとも含む。

[0017] [化9]



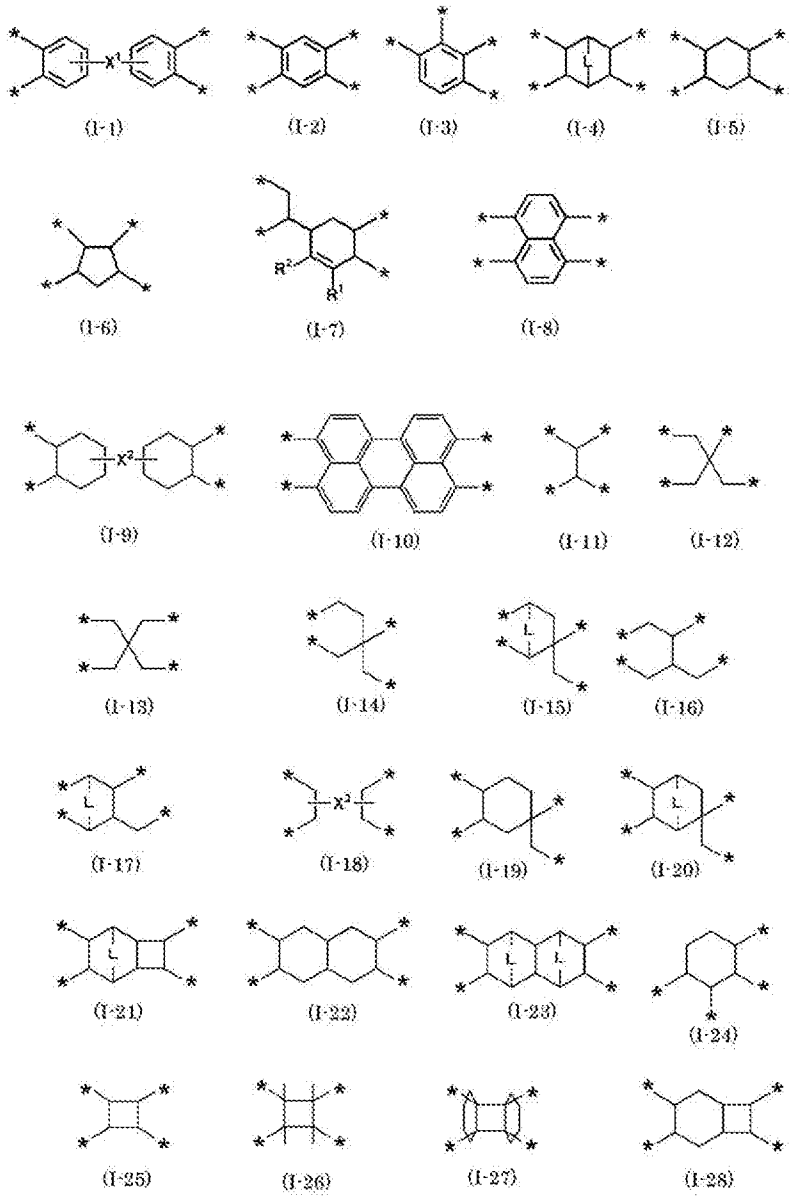
式（１）

[0018] 式（１）中、R^{a1}は下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）のいずれかで示される４価の基を示す。ここでX^1～X^3はそれぞれ独立に単結合又は２価の連結基を、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－CH_2－を、R^1及びR^2はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示し、＊は式（１）中のカルボニル基との結合部位を示す。

Ｒは式（Ｉ－１）、（Ｉ－２）又は（Ｉ－４）で示される基であることが好ましく、（Ｉ－１）又は（Ｉ－４）で示される基であることがより好ましく、（Ｉ－１）で示される基であることが特に好ましい。

[0019]

[化10]



[0020] 上記式（Ｉ－１）、（Ｉ－９）及び（Ｉ－１８）中、X^1～X^3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））、－C_6H_4－（フェニレン基）、又はこれらの組み合わせが好ましく、単結合又は－Ｃ（R^x）$_2$－がより好ましい。R^x

が置換基を示すとき、その具体例としては、後記置換基群Ｚから選ばれる基が挙げられ、なかでもアルキル基（好ましい範囲は後記置換基群Ｚに示されたアルキル基と同義である）が好ましく、ハロゲン原子を置換基として有するアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチルが特に好ましい。なお、式（Ｉ－１８）は、X^3が、その左側に記載された２つの炭素原子のいずれか一方、及び、その右側に記載された２つの炭素原子のうちいずれか一方と連結していることを意味する。

[0021] 上記式（Ｉ－４）、（Ｉ－１５）、（Ｉ－１７）、（Ｉ－２０）、（Ｉ－２１）及び（Ｉ－２３）中、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－CH_2－を示す。（Ｉ－２３）中の複数のＬは、同じであっても異なっていても良い。

[0022] 上記式（Ｉ－７）中、R^1及びR^2はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を示す。かかる置換基としては、後述する置換基群Ｚから選ばれる基が挙げられる。R^1及びR^2は互いに結合して環を形成していてもよい。

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。

[0023] 式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）中に示された炭素原子はさらに置換基を有していてもよい。この置換基の具体例としては、後記置換基群Ｚから選ばれる基が挙げられ、なかでもアルキル基又はアリール基が好ましい。

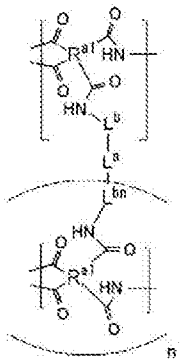
[0024] L^{an}は、ｎ＋１価の連結基を示し、具体的には、脂肪族基（好ましくは炭素数５～３５、より好ましくは炭素数１０～３０）、芳香族基（好ましくは炭素数８～３５、より好ましくは炭素数１０～３０）である。L^{an}は、ヘテロ原子を含むことが好ましく、ヘテロ原子としては窒素原子であることがより好ましい。

[0025] ｎは２以上の整数であり、好ましくは３～１０である。

[0026] 上記式（１）で表される構造単位が下記式（２）で表される構造単位であることが好ましい。

[0027]

[化11]



式（２）

[0028] 式（２）中、Ｒａ１及びｎは式（１）中と同義である。Ｌａは、ｎ＋１価の連結基を示し、具体的には、脂肪族基、芳香族基などが挙げられる。Ｌａは、ヘテロ原子を含むことが好ましく、ヘテロ原子としては窒素原子であることがより好ましい。

[0029] Ｌｂ及びＬｂｎは、それぞれ独立に２価の脂肪族基を示し、好ましくは、エチレン基、プロピレン基などが挙げられる。Ｌｂ及びＬｂｎは、特に好ましくは、それぞれ独立にエチレン基である。

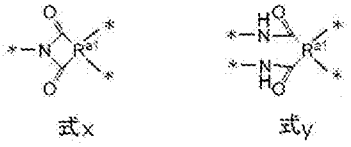
[0030] 上記式（２）におけるＬｂ及びＬｂｎが、それぞれ独立に炭素数が２以上であり、好ましくは、それぞれ独立に２～５である。

[0031] 下記式｛ｙ／（ｘ＋ｙ）｝で表されるイミド環のアミンによる開環率が５０％未満であることが好ましく、４０％未満であることがより好ましく、３５％未満であることがさらに好ましい。式中、ｘは下記式ｘで表されるイミド環構造の数を表し、ｙはイミド環がアミンにより開環した下記ｙで表される構造の数を表す。この下限値には特に制限はなく、通常１０％以上であり、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。

イミド環開環率は、次のようにして求めることができる。多官能アミンを加えて作製した膜について、赤外吸収スペクトルを測定する（透過法）。１７６０～１８００ｃｍ$^{-1}$付近のピーク面積を６８０～７７０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク面積で割った値を求める。この値を、多官能アミンを加えない膜につい

ての該値で割ることで、イミド環残存率が求まる。１００％から、イミド環残存率（％）を引いた値がイミド環開環率である。

[0032] [化12]



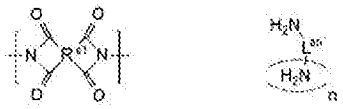
式x 式y

[0033] 上記式ｘ及び式ｙ中、R^{a1}は上記式（１）と同義であり、＊は、ポリイミド化合物の残基との結合部位を示す。

[0034] ［ガス分離膜用組成物］

本発明のガス分離膜用組成物は、下記式（３）で表される構造単位を含むポリイミド化合物と、下記式（４）で表される多官能アミンとを、少なくとも含む。

[0035] [化13]



式（3） 式（4）

[0036] 上記式（３）中、R^{a1}は上記式（１）中のR^{a1}と同義である。

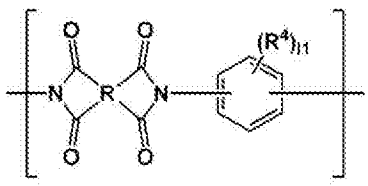
[0037] 上記式（４）中、L^{an}、ｎは、上記式（１）中のL^{an}、ｎと同義である。

[0038] 本発明において、架橋度を特定の範囲に設定するためには、上記式（４）で表される多官能アミンの含有量を、上記式（３）で表される構造単位を含むポリイミド化合物の含有量１００モルに対して、５～６０モルとすることが好ましく、１０～５５モルとすることがより好ましく、１５～４５モルとすることがさらに好ましい。尚、式（４）で表される構造のＣＬｏｇＰ値が０．５以下であることが好ましい。ＣＬｏｇＰ値は、マイナス（－）の値となってもよい。ＣＬｏｇＰ値は、－１．０以上であることが好ましい。ここで、ＣＬｏｇＰ値とは、例えば、ChemBioDraw Ultra（商品名）によって計算により求めることができる。

[0039] 本発明に用いる架橋ポリイミド化合物を構成する繰り返し単位が、親水的な３官能以上の多官能アミンを用いて、ポリイミド化合物を架橋させ、さらにその架橋度を調製することによって、その構造が適宜な剛直性を有し、かかる架橋ポリイミド化合物をガス分離層に用いた際に、ガス分離選択性とガス透過性の両立を高度なレベルで実現することが可能となり、且つ、可塑化耐性にも優れる。

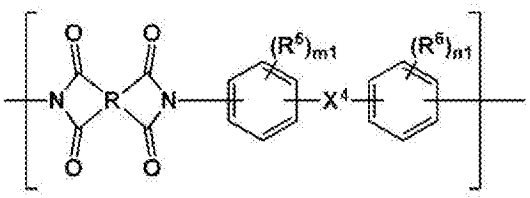
[0040] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上記式（１）で表される構造単位に加えて、上記式（１）で表される構造単位以外の構造単位、例えば下記式（ＩＩ－ａ）又は（ＩＩ－ｂ）で表される構造単位を有してもよい。

[0041] [化14]



式（II－a）

[0042] [化15]



式（II－b）

[0043] 上記式（ＩＩ－ａ）及び（ＩＩ－ｂ）中、Ｒは式（１）中のＲ^{a1}と同義であり、好ましい形態も同じである。Ｒ^{4}～Ｒ^{6}は置換基を示す。置換基としては、後述する置換基群Ｚから選ばれる基が挙げられる。

Ｒ^{4}はアルキル基、カルボキシ基、又はハロゲン原子であることが好ましい。Ｒ^{4}の数を示すＩ１は０～４の整数であり、Ｒ^{4}がアルキル基の場合、Ｉ１は１～４であることが好ましく、２～４であることがより好ましく、さらに好ましくは３又は４である。Ｒ^{4}がカルボキシ基の場合、Ｉ１は１～２であることが好ましく、より好ましくは１である。Ｒ^{4}がアルキル基である場合、このアルキル基の炭素数は１～１０であることが好ましく、１～５であること

がより好ましく、１～３であることがさらに好ましく、特に好ましくはメチル、エチル又はトリフルオロメチルである。

式（ＩＩ－ａ）において、ジアミン成分中のR^4を有しうるフェニレン基が、ポリイミド化合物に組み込まれるために、２つの連結部位は互いにメタ位又はパラ位に位置することが好ましい。

但し、式（ＩＩ－ａ）で表される構造単位には、上記式（１）で表される構造単位に包含される構造単位は含まれない。

[0044] R^5及びR^6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^4と共に環を形成する基を示すことが好ましい。また、２つのR^5が連結して環を形成している形態や、２つのR^6が連結して環を形成している形態も好ましい。R^5とR^6が連結した構造に特に制限はないが、連結基として単結合、－Ｏ－又は－Ｓ－によって環を形成するのが好ましい。R^5及びR^6の数を示すｍ１及びｎ１は０～４の整数であり、１～４であることが好ましく、２～４であることがより好ましく、さらに好ましくは３又は４である。R^5及びR^6がアルキル基である場合、このアルキル基の炭素数は１～１０であることが好ましく、１～５であることがより好ましく、１～３であることがさらに好ましく、特に好ましくはメチル、エチル又はトリフルオロメチルである。

式（ＩＩ－ｂ）において、ジアミン成分中のR^5とR^6を有しうる２つのフェニレン基が、ポリイミド化合物に組み込まれるために、２つの連結部位は、X^4の連結部位に対し互いにメタ位又はパラ位に位置することが好ましい。

[0045] X^4は単結合又は二価の連結基を示す。X^4が採り得る二価の連結基としては、上記式（Ｉ－１）、（Ｉ－９）及び（Ｉ－１８）中のX^1～X^3と同義であり、その好ましい態様も同じである。

[0046] 本発明に用いるポリイミド化合物は、その構造中、上記式（１）で表される構造単位と、上記式（１）で表される構造単位以外の構造単位である上記式（ＩＩ－ａ）で表される構造単位及び上記式（ＩＩ－ｂ）で表される構造単位との総モル量中に占める、式（１）で表される構造単位のモル量の割合

が、１０～１００モル％であることが好ましく、５０～１００モル％であることがより好ましく、７０～１００モル％がさらに好ましく、８０～１００モル％がよりさらに好ましく、９０～１００モル％が特に好ましい。なお、上記式（１）で表される構造単位と、上記式（１）で表される構造単位以外の構造単位である上記式（ＩＩ－ａ）で表される構造単位及び上記式（ＩＩ－ｂ）で表される構造単位との総モル量中に占める、式（１）で表される構造単位のモル量の割合が１００モル％であるとは、ポリイミド化合物が、上記式（１）で表される構造単位以外の構造単位である上記式（ＩＩ－ａ）で表される構造単位及び上記式（ＩＩ－ｂ）で表される構造単位のいずれも有しないことを意味する。

[0047] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上記式（１）で表される構造単位からなるか、又は、上記式（１）で表される構造単位以外の構造単位を有する場合には、上記式（１）で表される構造単位以外の残部が、上記式（ＩＩ－ａ）又は上記式（ＩＩ－ｂ）で表される構造単位からなることが好ましい。ここで、「上記式（ＩＩ－ａ）又は上記式（ＩＩ－ｂ）で表される構造単位からなる」とは、上記式（ＩＩ－ａ）で表される構造単位からなる態様、上記式（ＩＩ－ｂ）で表される構造単位からなる態様、並びに、上記式（ＩＩ－ａ）で表される構造単位及び上記式（ＩＩ－ｂ）で表される構造単位とからなる態様の３つの態様を含む意味である。

[0048] 本発明の化合物が有していてもよい置換基とは、以下の置換基群Ｚが挙げられる。

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、イソプロピル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－オクチル、ｎ－デシル、ｎ－ヘキサデシルなどが挙げられる。）、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、アリールアミノ基及び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。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、特に好ましくは炭素数６～１２のアリールオキシ基であり、例えばフェニルオキシ、１－ナフチルオキシ、２－ナフチルオキシなどが挙げられる。）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２のヘテロ環オキシ基であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。）、

[0049] 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。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数７～３０、より好ましくは炭素数７～２０、特に好ましくは炭素数７～１２のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数２～３０、より好ましくは炭素数２～２０、特に好ましくは炭素数２～１０のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数２～３０、より好ましくは炭素数２～２０、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。）、

[0050] 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。）、アリー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のアリー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。）、

[0051] 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。）、アリールチオ基（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のアリールチオ基であり、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。）、

[0052] 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。）、

[0053] シアノ基、カルボキシ基、オキソ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは３～７員環のヘテロ環基で、芳香族ヘテロ環でも芳香族でないヘテロ環であってもよく、ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子及び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。

[0054] 化合物ないし置換基がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

本明細書において、単に置換基としてしか記載されていないものは、特に断わりのない限りこの置換基群Ｚを参照するものであり、また、各々の基の名称が記載されているだけのとき（例えば、「アルキル基」と記載されているだけのとき）は、この置換基群Ｚの対応する基における好ましい範囲、具体例が適用される。

[0055] 本発明に用いる架橋前のポリイミド化合物の分子量は、重量平均分子量として５，０００～１，０００，０００であることが好ましく、より好ましくは８，０００～５００，０００であり、さらに好ましくは１０，０００～２００，０００である。架橋後のポリイミド化合物は、溶媒不溶のため分子量を測定できない。

[0056] 本明細書において分子量及び分散度は特に断らない限りＧＰＣ（ゲルろ過クロマトグラフィー）法を用いて測定した値とし、分子量はポリスチレン換算の重量平均分子量とする。ＧＰＣ法に用いるカラムに充填されているゲルは芳香族化合物を繰り返し単位に持つゲルが好ましく、例えばスチレン－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

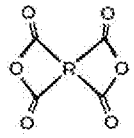
させて用いることが好ましい。用いる溶媒は、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、Ｎ－メチルピロリジノン等のアミド系溶媒が挙げられる。測定は、溶媒の流速が０．１～２ｍＬ／ｍｉｎの範囲で行うことが好ましく、０．５～１．５ｍＬ／ｍｉｎの範囲で行うことが最も好ましい。この範囲内で測定を行うことで、装置に負荷がかからず、さらに効率的に測定ができる。測定温度は１０～５０℃で行うことが好ましく、２０～４０℃で行うことが最も好ましい。なお、使用するカラム及びキャリアは測定対称となる高分子化合物の物性に応じて適宜選定することができる。

[0057] 〔ポリイミド化合物の合成〕

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

[0058] 本発明に用いるポリイミド化合物の合成において、一方の原料であるテトラカルボン酸二無水物の少なくとも１種は、下記式（ＩＶ）で表される。原料とするテトラカルボン酸二無水物のすべてが下記式（ＩＶ）で表されることが好ましい。

[0059] [化16]



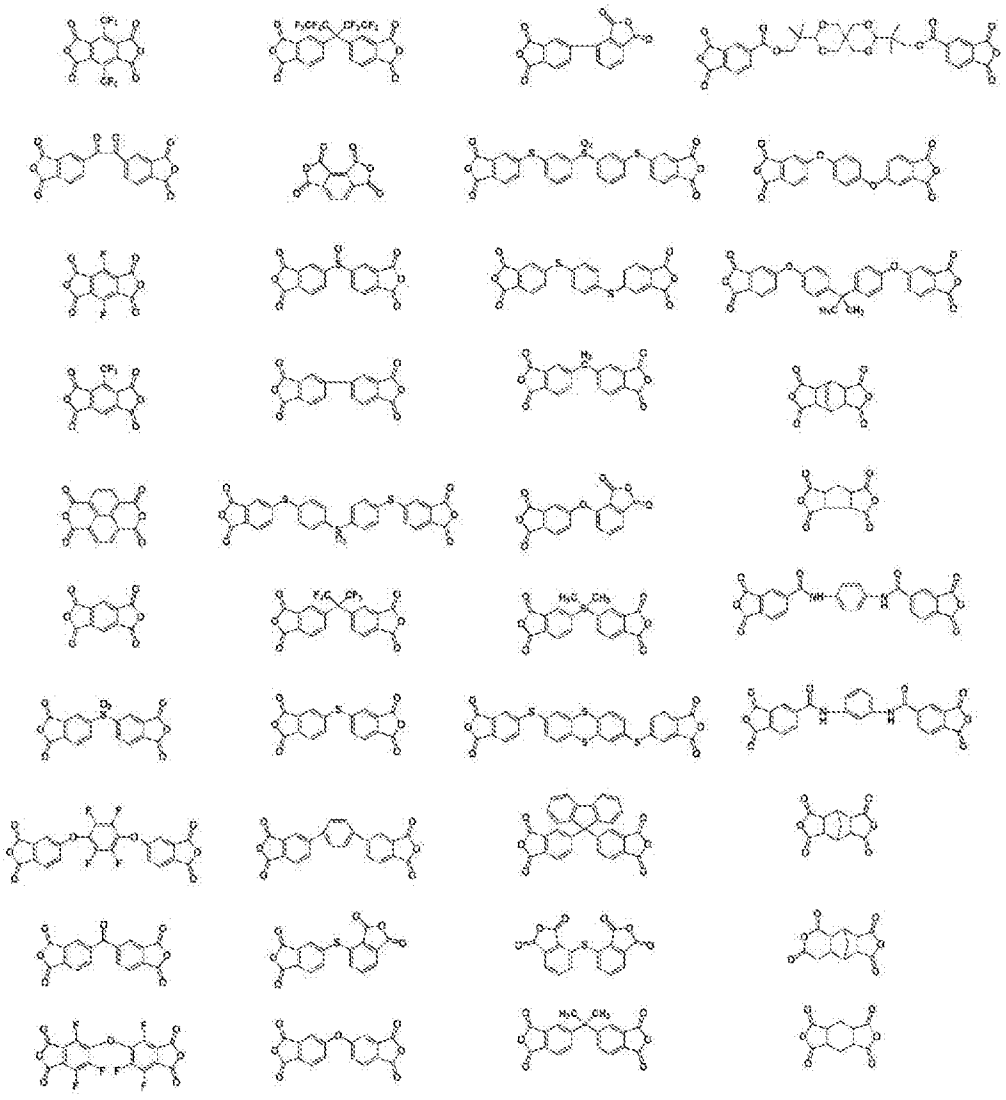
式（IV）

[0060] 式（ＩＶ）中、Ｒは上記式（１）におけるＲ^{a1}と同義である。

[0061] 本発明に用いう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。

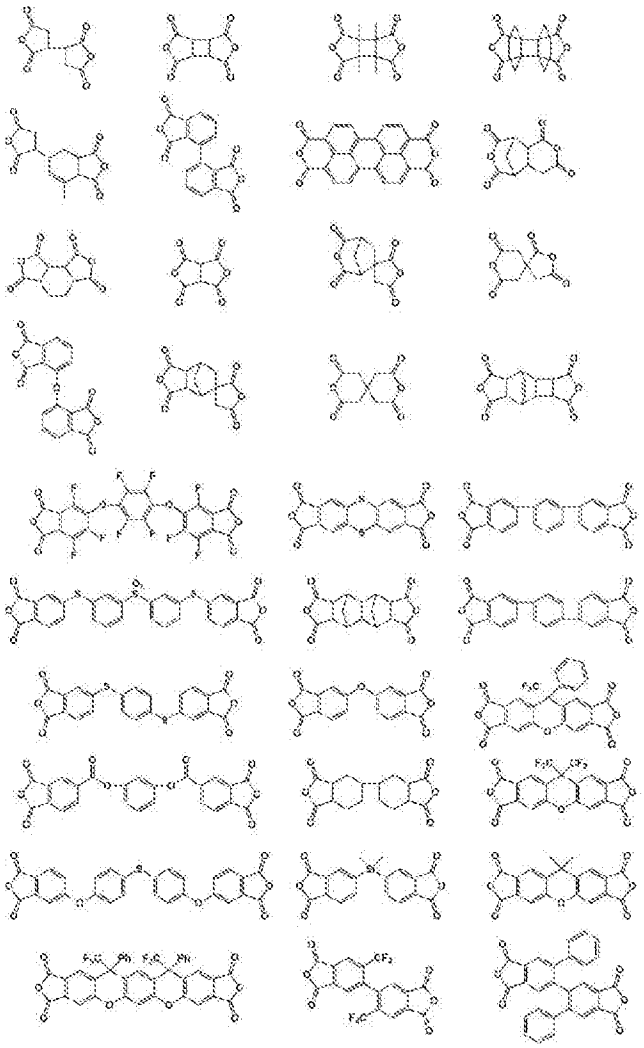
[0062]

[化17]



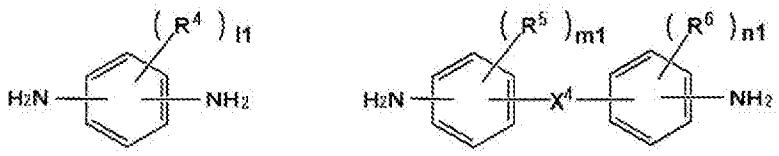
[0063]

[化18]



[0064] 本発明に用いるポリイミド化合物の合成において、他方の原料であるジアミン化合物の少なくとも１種として、下記式（ＶＩＩ－ａ）又は下記式（ＶＩＩ－ｂ）で表されるジアミン化合物を用いてもよい。

[0065] [化19]



式（VII－a） 式（VII－b）

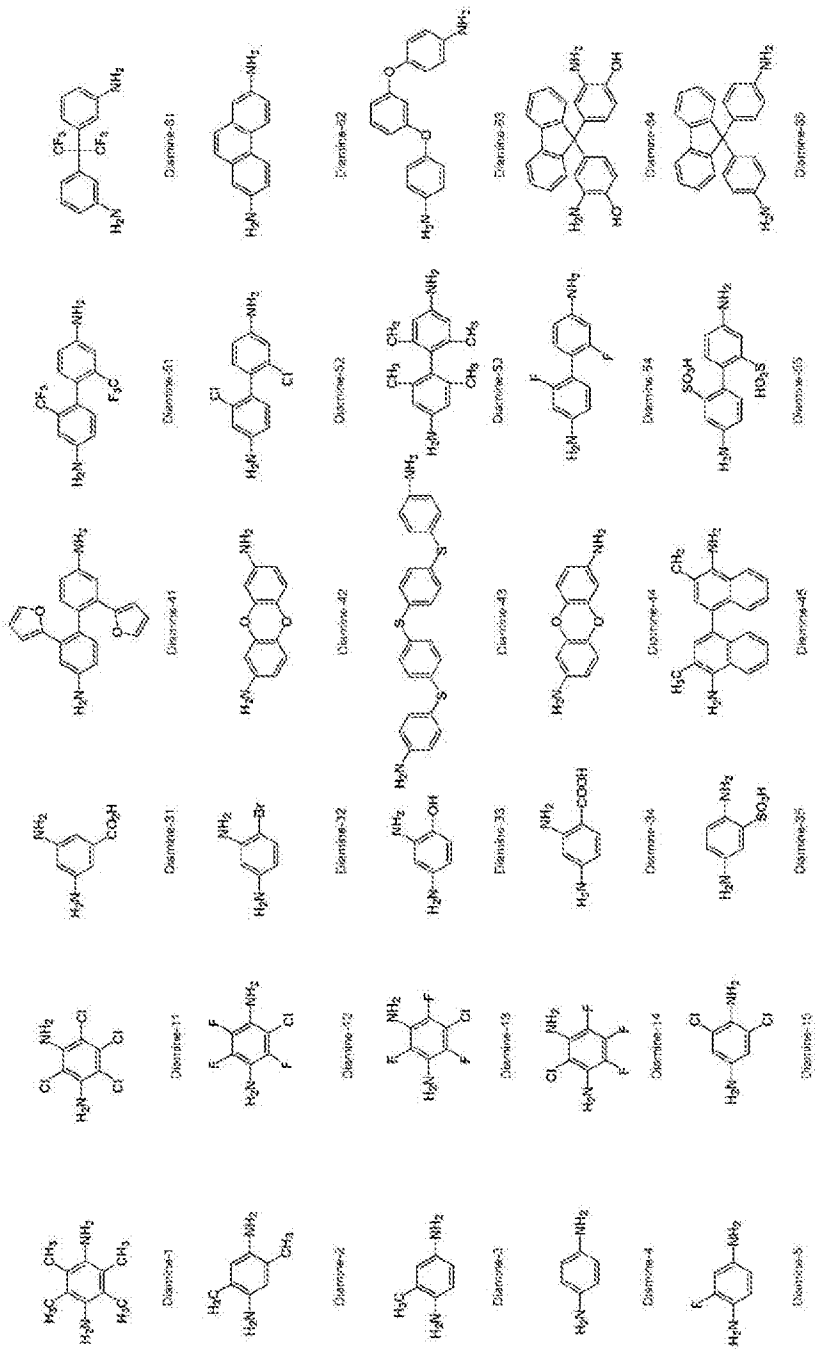
[0066] 式（ＶＩＩ－ａ）中、R^4及びｌ１は、それぞれ上記式（ＩＩ－ａ）におけるR^4及びｌ１と同義であり、好ましい形態も同じである。

式（ＶＩＩ－ｂ）中、R^5、R^6、X^4、ｍ１及びｎ１は、それぞれ上記式（ＩＩ－ｂ）におけるR^5、R^6、X^4、ｍ１及びｎ１と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0067] 式（ＶＩＩ－ａ）又は（ＶＩＩ－ｂ）で表されるジアミン化合物として、例えば下記に示すものを用いることができる。

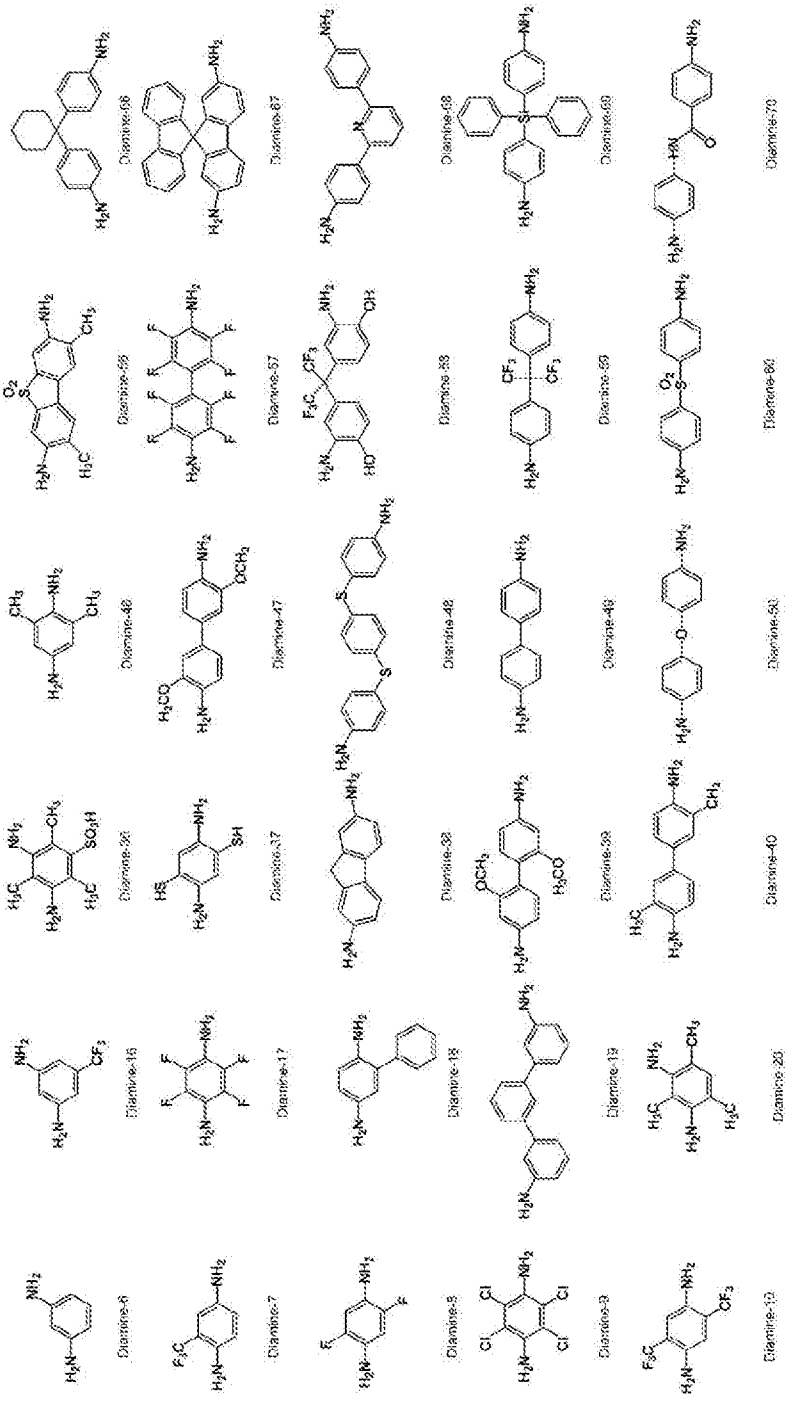
[0068]

[化20]



[0069]

[化21]



[0070] 上記式（ＩＶ）で表されるモノマーと、上記式（ＶＩＩ－ａ）又は（ＶＩＩ－ｂ）で表されるモノマーは、予めオリゴマー又はプレポリマーとして用いてもよい。本発明に用いるポリイミド化合物は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。

[0071] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上記各原料を溶媒中に混合して、上記のように通常の方法で縮合重合させて得ることができる。

上記溶媒としては、特に限定されるものではないが、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン系有機溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル、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。好ましくは、エステル系（好ましくは酢酸ブチル）、脂肪族ケトン系（好ましくは、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン）、エーテル系（ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル）、アミド系（好ましくはＮ－メチルピロリドン）、含硫黄系（ジメチルスルホキシド、スルホラン）の溶媒が好ましい。また、これらは、１種又は２種以上の溶媒を組み合わせて用いることができる。

[0072] 重合反応温度に特に制限はなくポリイミド化合物の合成において通常採用されうる温度を採用することができる。具体的には－５０～２５０℃であることが好ましく、より好ましくは－２５～２２５℃であり、更に好ましくは０℃～２００℃であり、特に好ましくは２０℃～１９０℃である。

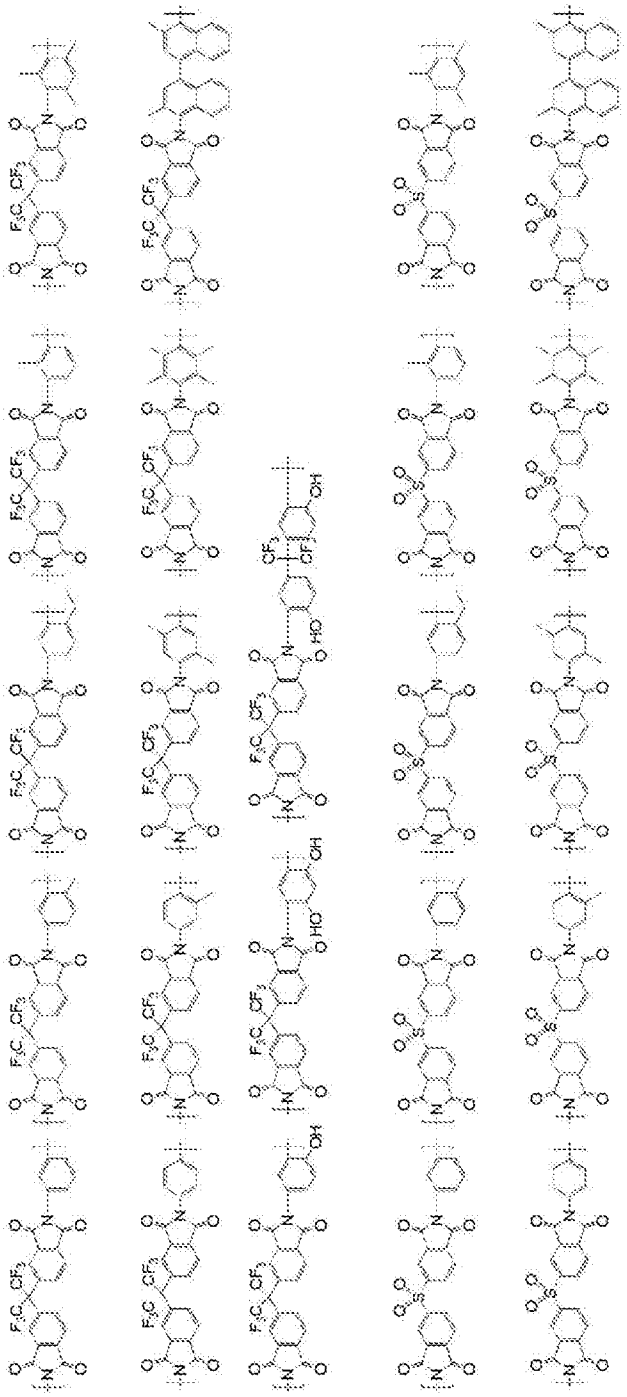
[0073] 上記の重合反応により生成したポリアミック酸を分子内で脱水閉環反応させることによりイミド化することで、ポリイミド化合物が得られる。脱水閉環させる方法としては、一般的な成書（例えば、今井淑夫、横田力男編著、

「最新ポリイミド～基礎と応用～」、株式会社エヌ・ティー・エス、２０１０年８月２５日、ｐ．３～４９、など）に記載の方法を参考とすることができる。例えば、１２０℃～２００℃に加熱して、副生する水を系外に除去しながら反応させる熱イミド化法や、ピリジンやトリエチルアミン、ＤＢＵのような塩基性触媒共存下で、無水酢酸やジシクロヘキシルカルボジイミド、亜リン酸トリフェニルのような脱水縮合剤を用いるいわゆる化学イミド化等の手法が好適に用いられる。

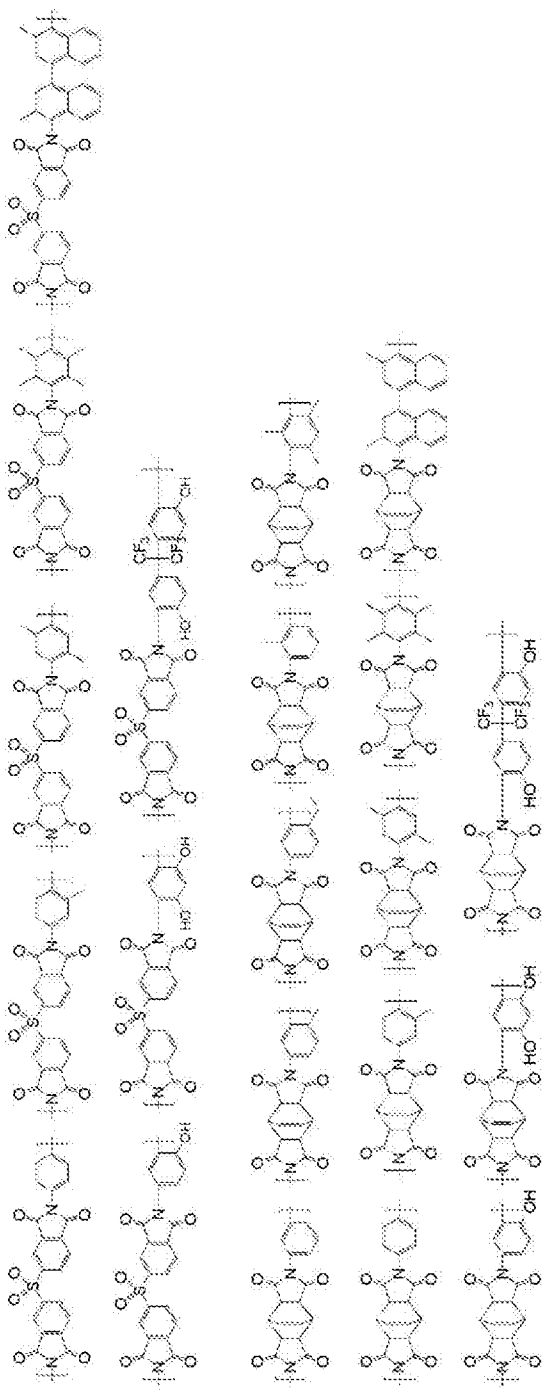
[0074] 本発明において、ポリイミド化合物の重合反応液中のテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の総濃度は特に限定されるものではないが、５～７０質量％が好ましく、より好ましくは５～５０質量％が好ましく、さらに好ましくは５～３０質量％である。

[0075] 本発明で用いられる式（１）で表される架橋ポリイミド化合物の好ましい例を挙げると、以下に示すとおりである。以下、架橋する前のポリイミド化合物を挙げて説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化22]

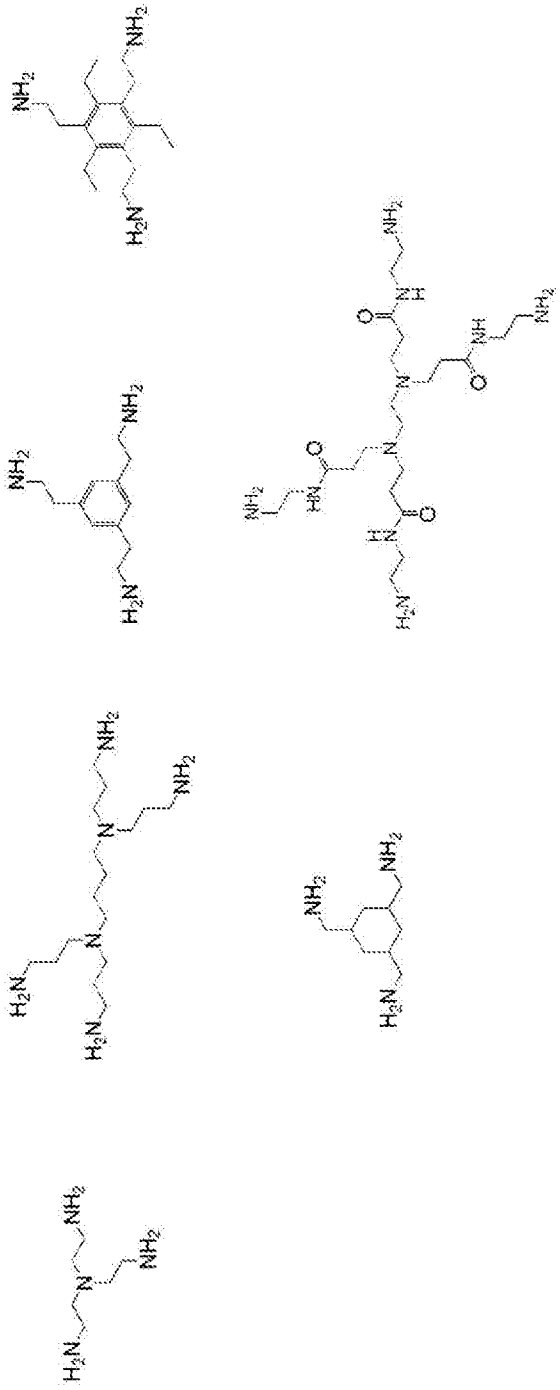


[化23]



[0076] 本発明で用いられる式（４）で表される多官能アミンの好ましい例を挙げると、以下に示すとおりである。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化24]



[0077] [ガス分離膜]

〔ガス分離複合膜〕

本発明のガス分離膜の好ましい態様であるガス分離複合膜は、ガス透過性の支持層の上側に、式（１）で表される構造単位を含むポリイミド化合物を

含有してなるガス分離層が形成されている。この複合膜は、多孔質の支持体の少なくとも表面に、上記のガス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。

図１は、本発明の好ましい実施形態であるガス分離複合膜１０を模式的に示す縦断面図である。１はガス分離層、２は多孔質層からなる支持層である。図２は、本発明の別の好ましい実施形態であるガス分離複合膜２０を模式的に示す断面図である。この実施形態では、ガス分離層１及び多孔質層２に加え、支持層として不織布層３が追加されている。

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

[0078] 本明細書において「支持層上側」とは、支持層とガス分離層との間に他の層が介在してもよい意味である。また、上下の表現については、特に断らない限り、分離対象となるガスが供給される側を「上」とし、分離されたガスが出される側を「下」とする。

[0079] 本発明のガス分離複合膜は、多孔質性の支持体（支持層）の表面ないし内面にガス分離層を形成又は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複合膜とすることができる。多孔質性の支持体の少なくとも表面にガス分離層を形成することで、高分離選択性と高ガス透過性、更には機械的強度を兼ね備えるという利点を有する複合膜とすることができる。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。

[0080] 本発明のガス分離複合膜において、ガス分離層の厚さは特に限定されない。ガス分離層の厚さは、０．０１～５．０μｍであることが好ましく、０．０５～２．０μｍであることがより好ましい。

[0081] 支持層に好ましく適用される多孔質支持体（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。好ましくは有機高分

子の多孔質膜であり、その厚さは１～３０００μｍ、好ましくは５～５００μｍであり、より好ましくは５～１５０μｍである。この多孔質膜の細孔構造は、通常平均細孔直径が１０μｍ以下、好ましくは０．５μｍ以下、より好ましくは０．２μｍ以下である。空孔率は好ましくは２０～９０％であり、より好ましくは３０～８０％である。

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

[0082] 本発明のガス分離複合膜においては、ガス分離層を形成する支持層の下部にさらに機械的強度を付与するために支持体が形成されていることが好ましい。このような支持体としては、織布、不織布、ネット等が挙げられるが、製膜性及びコスト面から不織布が好適に用いられる。不織布としてはポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリアミド等からなる繊維を単独あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。不織布は、例えば、水に均一に分散した主体繊維とバインダー繊維を円網や長網等

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。

[0083] ＜ガス分離複合膜の製造方法＞

本発明の複合膜の製造方法は、好ましくは、上記ポリイミド化合物を含有する塗布液を支持体上に塗布する工程と、塗布液を乾燥する工程とを有することによってガス分離層を形成することを含む製造方法が好ましい。塗布液中のポリイミド化合物の含有量は特に限定されないが、０．１～３０質量％であることが好ましく、０．５～１０質量％であることがより好ましい。ポリイミド化合物の含有量を高くすることは、多孔質支持体上に製膜した際に、容易に下層に浸透して分離に寄与する表層に欠陥が生じることを抑制できる観点で好ましい。また、ポリイミド化合物の含有量を低くすることは、多孔質支持体上に製膜した際に孔内に高濃度に充填されてしまい、透過性が低くなることを防ぐ観点で好ましい。本発明のガス分離膜は、分離層のポリマーの分子量、構造、組成さらには溶液粘度を調整することで適切に製造することができる。

[0084] 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）、脂肪族ケトン系（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、エーテル系の溶媒である。またこれらは、１種又は２種以上の溶媒を組み合わせて用いることができる。

[0085] 乾燥に関して、特に制限はないが、乾燥温度は２０～１００℃が好ましく、２５～６０℃が更に好ましい。

[0086] また、本発明は、上記式（３）で表される構造単位を含むポリイミド化合物と、上記式（４）で表される単官能アミンとを含む、ガス分離膜用組成物に関する。

この組成物に他に添加してもよい成分としては、上記溶剤（溶媒）が挙げられる。

[0087] また、本発明は、上記式（３）で表される構造単位を含むポリイミド化合物を含んでなる膜を、上記式（４）で表される単官能アミンを含む溶液に浸漬させる、ガス分離膜の製造方法に関する。

上記単官能アミンを含む溶液を形成する溶媒としては、有機溶媒が好ましく、例えば、ケトン、アルコール、エーテルが挙げられる。より好ましくは、ケトン、アルコールである。ケトンとして、具体的には、アセトン、メチ

ルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが挙げられる。アルコールとして、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノールが挙げられる。

単官能アミンを含む溶液１００質量％中に、単官能アミンの濃度は、１～５０質量％が好ましく、１～４０質量％がさらに好ましい。

浸漬液の温度は、上記溶媒の沸点以下であることが好ましく、１０～１００℃であることがさらに好ましい。

浸漬時間は、１０秒～２４時間が好ましく、さらに好ましくは１分～１０時間である。

浸漬した後は、上記溶媒で洗浄することが好ましい。

乾燥に関して、特に制限はないが、乾燥温度は２０～１００℃が好ましく、４０～８０℃が更に好ましい。

[0088]（支持層とガス分離層との間の他の層）

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

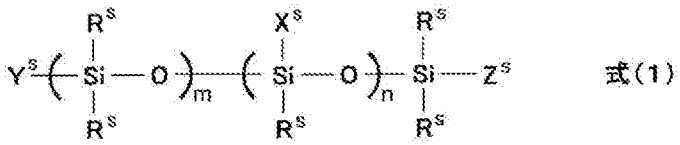
本明細書において「シロキサン化合物」という場合、特に断りのない限り、オルガノポリシロキサン化合物を意味する。

[0089]－主鎖がポリシロキサンからなるシロキサン化合物－

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

態の化合物が挙げられる。

[0090] [化25]



式(1)

[0091] 式（１）中、R^Sは非反応性基であって、アルキル基（好ましくは炭素数１～１８、より好ましくは炭素数１～１２のアルキル基）又はアリール基（好ましくは炭素数６～１５、より好ましくは炭素数６～１２のアリール基、さらに好ましくはフェニル）であることが好ましい。

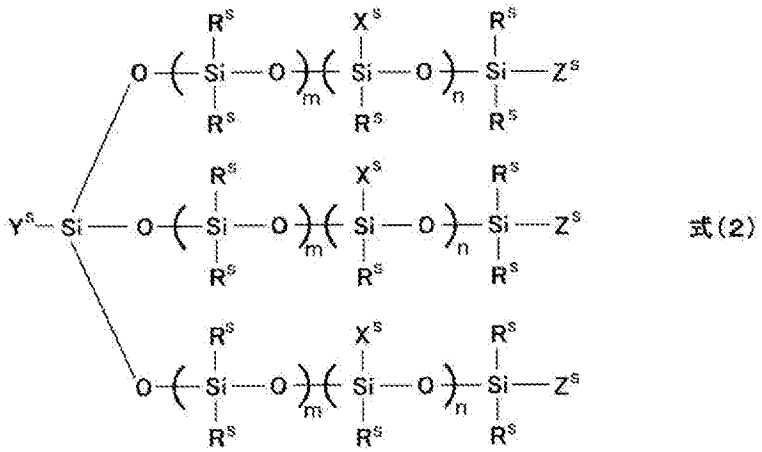
X^Sは反応性基であって、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、ヒドロキシ基、及び置換アルキル基（好ましくは炭素数１～１８、より好ましくは炭素数１～１２のアルキル基）から選ばれる基であることが好ましい。

Y^S及びZ^Sは上記R^S又はX^Sである。

ｍは１以上の数であり、好ましくは１～１００，０００である。

ｎは０以上の数であり、好ましくは０～１００，０００である。

[0092] [化26]



式(2)

[0093] 式（２）中、X^S、Y^S、Z^S、R^S、ｍ及びｎは、それぞれ式（１）のX^S、Y^S、Z^S、R^S、ｍ及びｎと同義である。

[0094] 上記式（１）及び（２）において、非反応性基R^Sがアルキル基である場合

、このアルキル基の例としては、メチル、エチル、ヘキシル、オクチル、デシル、及びオクタデシルを挙げることができる。また、非反応性基Ｒがフルオロアルキル基である場合、このフルオロアルキル基としては、例えば、－$CH_2CH_2CF_3$、－$CH_2CH_2C_6F_{13}$が挙げられる。

[0095] 上記式（１）及び（２）において、反応性基X^Sが置換アルキル基である場合、このアルキル基の例としては、炭素数１～１８のヒドロキシアルキル基、炭素数１～１８のアミノアルキル基、炭素数１～１８のカルボキシアルキル基、炭素数１～１８のクロロアルキル基、炭素数１～１８のグリシドキシアルキル基、グリシジル基、炭素数７～１６のエポキシシクロヘキシルアルキル基、炭素数４～１８の（１－オキサシクロブタン－３－イル）アルキル基、メタクリロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基が挙げられる。

上記ヒドロキシアルキル基を構成するアルキル基の炭素数は１～１０の整数であることが好ましく、例えば、－$CH_2CH_2CH_2OH$が挙げられる。

上記アミノアルキル基を構成するアルキル基の炭素数は１～１０の整数であることが好ましく、例えば、－$CH_2CH_2CH_2NH_2$が挙げられる。

上記カルボキシアルキル基を構成するアルキル基の炭素数は１～１０の整数であることが好ましく、例えば、－$CH_2CH_2CH_2COOH$が挙げられる。

上記クロロアルキル基を構成するアルキル基の炭素数は１～１０の整数であることが好ましく、好ましい例としては－CH_2Clが挙げられる。

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

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

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

上記メタクリロキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は

１～１０の整数であり、例えば、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－ＯＯＣ－Ｃ（ＣＨ$_3$）＝ＣＨ$_2$が挙げられる。

上記メルカプトアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は１～１０の整数であり、例えば、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＳＨが挙げられる。

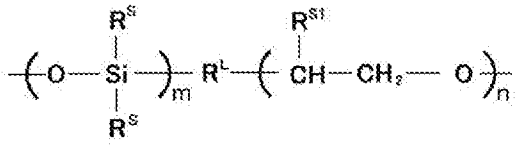
ｍ及びｎは、化合物の分子量が５，０００～１，０００，０００になる数であることが好ましい。

[0096] 上記式（１）及び（２）において、反応性基含有シロキサン単位（式中、その数がｎで表される構成単位）と反応性基を有さないシロキサン単位（式中、その数がｍで表される構成単位）の分布に特に制限はない。すなわち、式（１）及び（２）中、（Ｓｉ（Ｒ^S）（Ｒ^S）－Ｏ）単位と（Ｓｉ（Ｒ^S）（Ｘ^S）－Ｏ）単位はランダムに分布していてもよい。

[0097] －主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物－

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

[0098] [化27]

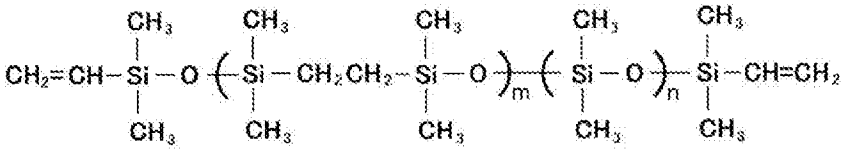


式(3)

[0099] 式（３）中、Ｒ^S、ｍ及びｎは、それぞれ式（１）のＲ^S、ｍ及びｎと同義である。Ｒ^{L}は－Ｏ－又は－ＣＨ$_2$－であり、Ｒ^{S1}は水素原子又はメチルである。式（３）の両末端はアミノ基、水酸基、カルボキシ基、トリメチルシリル基、エポキシ基、ビニル基、水素原子、置換アルキル基であることが好ましい。

[0100]

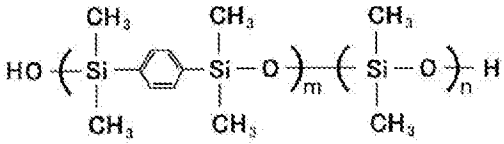
[化28]



式(4)

[0101] 式（４）中、ｍ及びｎは、それぞれ式（１）におけるｍ及びｎと同義である。

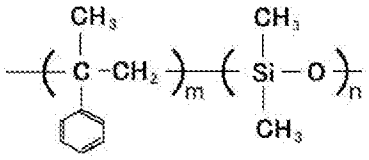
[0102] [化29]



式(5)

[0103] 式（５）中、ｍ及びｎは、それぞれ式（１）におけるｍ及びｎと同義である。

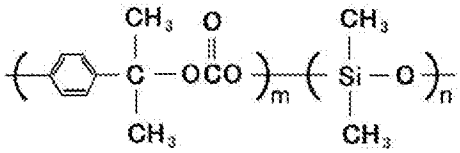
[0104] [化30]



式(6)

[0105] 式（６）中、ｍ及びｎは、それぞれ式（１）におけるｍ及びｎと同義である。式（６）の両末端はアミノ基、水酸基、カルボキシ基、トリメチルシリル基、エポキシ基、ビニル基、水素原子、又は置換アルキル基が結合していることが好ましい。

[0106] [化31]



式(7)

[0107] 式（７）中、ｍ及びｎは、それぞれ式（１）におけるｍ及びｎと同義であ

る。式（７）の両末端はアミノ基、水酸基、カルボキシ基、トリメチルシリル基、エポキシ、ビニル基、水素原子、又は置換アルキル基が結合していることが好ましい。

[0108] 上記式（３）～（７）において、シロキサン構造単位と非シロキサン構造単位とは、ランダムに分布していてもよい。

[0109] 主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物は、全繰り返し構造単位の合計モル数に対して、シロキサン構造単位を５０モル％以上含有することが好ましく、７０モル％以上含有することがさらに好ましい。

[0110] シロキサン化合物層に用いるシロキサン化合物の重量平均分子量は、薄膜化と耐久性の両立の観点から、５，０００～１，０００，０００であることが好ましい。重量平均分子量の測定方法は上述したとおりである。

[0111] さらに、シロキサン化合物層を構成するシロキサン化合物の好ましい例としては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリスルホン／ポリヒドロキシスチレン／ポリジメチルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／ジフェニルシロキサン／メチルビニルシロキサン共重合体、メチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサン／メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／メチルフェニルシロキサン／メチルビニルシロキサン共重合体、ジフェニルシロキサン／ジメチルシロキサン共重合体末端ビニル、ポリジメチルシロキサン末端ビニル、ポリジメチルシロキサン末端Ｈ、及びジメチルシロキサン／メチルハイドロシロキサン共重合体から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。なお、これらは架橋反応物を形成している形態も含まれる。

[0112] 本発明の複合膜において、シロキサン化合物層の厚さは、平滑性及びガス透過性の観点から、０．０１～５μｍであることが好ましく、０．０５～１μｍであることがより好ましい。

また、シロキサン化合物層の４０℃、４ＭＰａにおける気体透過率は二酸化炭素透過速度で１００ＧＰＵ以上であることが好ましく、３００ＧＰＵ以

上であることがより好ましく、１０００ＧＰＵ以上であることがさらに好ましい。

[0113] 〔ガス分離非対称膜〕

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

[0114] 本発明のガス分離非対称膜において、緻密層あるいはスキン層と呼ばれるガス分離に寄与する表層の厚さは特に限定されない。表層の厚さは、実用的なガス透過性を付与する観点から、０．０１～５．０μｍであることが好ましく、０．０５～１．０μｍであることがより好ましい。一方、緻密層より下部の多孔質層はガス透過性の抵抗を下げると同時に機械強度の付与の役割を担うものであり、その厚さは非対称膜としての自立性が付与される限りにおいては特に限定されるものではない。この厚さは、５～５００μｍであることが好ましく、５～２００μｍであることがより好ましく、５～１００μｍであることがさらに好ましい。

[0115] 本発明のガス分離非対称膜は、平膜であってもあるいは中空糸膜であってもよい。非対称中空糸膜は乾湿式紡糸法により製造することができる。乾湿式紡糸法は、乾湿式法を紡糸ノズルから吐出して中空糸状の目的形状としたポリマー溶液に適用して非対称中空糸膜を製造する方法である。より詳しくは、ポリマー溶液をノズルから中空糸状の目的形状に吐出させ、吐出直後に空気又は窒素ガス雰囲気中を通した後、ポリマーを実質的には溶解せず且つポリマー溶液の溶媒とは相溶性を有する凝固液に浸漬して非対称構造を形成

し、その後乾燥し、さらに必要に応じて加熱処理して分離膜を製造する方法である。

[0116] ノズルから吐出させるポリイミド化合物を含む溶液の溶液粘度は、吐出温度（例えば１０℃）で２～１７０００Ｐａ・ｓ、好ましくは１０～１５００Ｐａ・ｓ、特に好ましくは２０～１０００Ｐａ・ｓであることが、中空糸状などの吐出後の形状を安定に得ることができるので好ましい。凝固液への浸漬は、一次凝固液に浸漬して中空糸状等の膜の形状が保持出来る程度に凝固させた後、案内ロールに巻き取り、ついで二次凝固液に浸漬して膜全体を十分に凝固させることが好ましい。凝固した膜の乾燥は、凝固液を炭化水素などの溶媒に置換してから行うのが効率的である。乾燥のための加熱処理は、用いたポリイミド化合物の軟化点又は二次転移点よりも低い温度で実施することが好ましい。

[0117] 〔ガス分離層の保護層〕

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

上記シロキサン化合物層は、下記数式（ｌ）で表されるクロロホルム浸漬前後のＳｉ比が０．６～１．０の範囲内にあることが好ましい。

[0118] 数式（ｌ）

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

[0119] Ｓｉ比は、シロキサン化合物層をクロロホルム中に、２５℃で１２時間浸漬し、この浸漬前後のシロキサン化合物層表面にＸ線を照射し、そのＳｉ－ＫαＸ線（１．７４ｋｅＶ）のピーク（２θ＝１４４．６ｄｅｇ）の強度を測定することにより算出される。Ｓｉ－ＫαＸ線強度の測定方法は、例えば特開平６－８８７９２号公報に記載されている。クロロホルム中への浸漬により、浸漬前に比べてＳｉ－ＫαＸ線強度が低下する場合、低分子量成分が存在し、これが溶出していることを意味する。したがって、クロロホルム中への浸漬後において、Ｓｉ－ＫαＸ線強度の低下度合が小さい程、シロキサ

ン化合物層を構成するポリマーがより高分子化され、クロロホルム中に溶出しにくくなっていることを意味する。

[0120] シロキサン化合物層のＳｉ比が０．６～１．０の範囲内であることにより、シロキサン化合物を層中に、高密度且つ均質に存在させることができ、膜欠陥を効果的に防ぎ、ガス分離性能をより高めることができる。また、高圧、高温且つ高湿条件下における使用や、トルエン等の不純物成分によるガス分離層の可塑化をより抑えることが可能となる。

本発明におけるシロキサン化合物層のＳｉ比は、０．７～１．０が好ましく、０．７５～１．０がより好ましく、０．８～１．０がさらに好ましく、０．８５～１．０が特に好ましい。

[0121] 保護層に用いる上記シロキサン化合物層は、シロキサン化合物同士が、＊－Ｏ－Ｍ－Ｏ－＊、＊－Ｓ－Ｍ－Ｓ－＊、＊－ＮＲ^{a}Ｃ（＝Ｏ）－＊、＊－ＮＲ^{b}Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ^{b}－＊、＊－Ｏ－ＣＨ$_2$－Ｏ－＊、＊－Ｓ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－＊、＊－ＯＣ（＝Ｏ）Ｏ－＊、＊－ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$ＯＣＯ－＊、＊－ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$Ｏ－＊、＊－ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$Ｓ－＊、＊－ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$ＮＲ^{c}－＊、＊－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）ＣＨ$_2$ＯＣＯ－＊、＊－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）ＣＨ$_2$Ｏ－＊、＊－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）ＣＨ$_2$Ｓ－＊、＊－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）ＣＨ$_2$Ｎ（Ｒ^{c}）$_2$－＊、＊－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－＊、＊－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ$^{-}$Ｎ$^{+}$（Ｒ^{d}）$_3$－＊、＊－ＳＯ$_3^{-}$Ｎ$^{+}$（Ｒ^{e}）$_3$－＊及び＊－ＰＯ$_3^{-}$Ｎ$^{+}$（Ｒ^{f}）$_3$－＊から選ばれる連結基を介して連結した構造を有することが好ましい。

式中、Ｍは２～４価の金属原子を示す。Ｒ^{a}、Ｒ^{b}、Ｒ^{c}、Ｒ^{d}、Ｒ^{e}、及びＲ^{f}は水素原子又はアルキル基を示す。＊は連結部位を示す。

[0122] 上記金属原子Ｍとしては、例えば、アルミニウム（Ａｌ）、鉄（Ｆｅ）、ベリリウム（Ｂｅ）、ガリウム（Ｇａ）、バナジウム（Ｖ）、インジウム（Ｉｎ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、銅（Ｃｕ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、亜鉛（Ｚｎ）、カルシウム（Ｃａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、イットリウム（Ｙ）、スカンジウム（Ｓｃ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、モリブデン（Ｍｏ）及びホウ素（Ｂ）から選ばれる

金属原子が挙げられ、なかでもＴｉ、Ｉｎ、Ｚｒ、Ｆｅ、Ｚｎ、ＡＩ、Ｇａ及びＢから選ばれる金属原子が好ましく、Ｔｉ、Ｉｎ、及びＡＩから選ばれる金属原子がより好ましく、ＡＩがさらに好ましい。

[0123] 上記R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、及びR^fとして採り得るアルキル基は、好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは炭素数１～１０、さらに好ましくは炭素数１～７、特に好ましくは炭素数１～４のアルキル基である。このアルキル基は直鎖でも分岐を有してもよいが、直鎖であることがより好ましい。このアルキル基の好ましい具体例として、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、及び１－エチルペンチルを挙げることができる。

[0124] シロキサン化合物同士が上記連結基を介して連結した構造を有することにより、シロキサン化合物層のＳｉ比を上記好ましい範囲内にまでより高めやすくなる。

[0125] シロキサン化合物同士を、上記連結基を介して連結する反応について以下に説明する。

[0126] ＜*－Ｏ－Ｍ－Ｏ－*＞

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

[0127] [化32]



（Ｂ）

[0128] 式中、Ｍは上記金属原子Ｍと同義であり、好ましい形態も同じである。L^Lはアルコキシ基、アリールオキシ基、アセチルアセトナト基、アシルオキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を示す。ｙは２～４の整数を示す。

L^Lとして採りうるアルコキシ基は、その炭素数が１～１０が好ましく、１

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

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

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

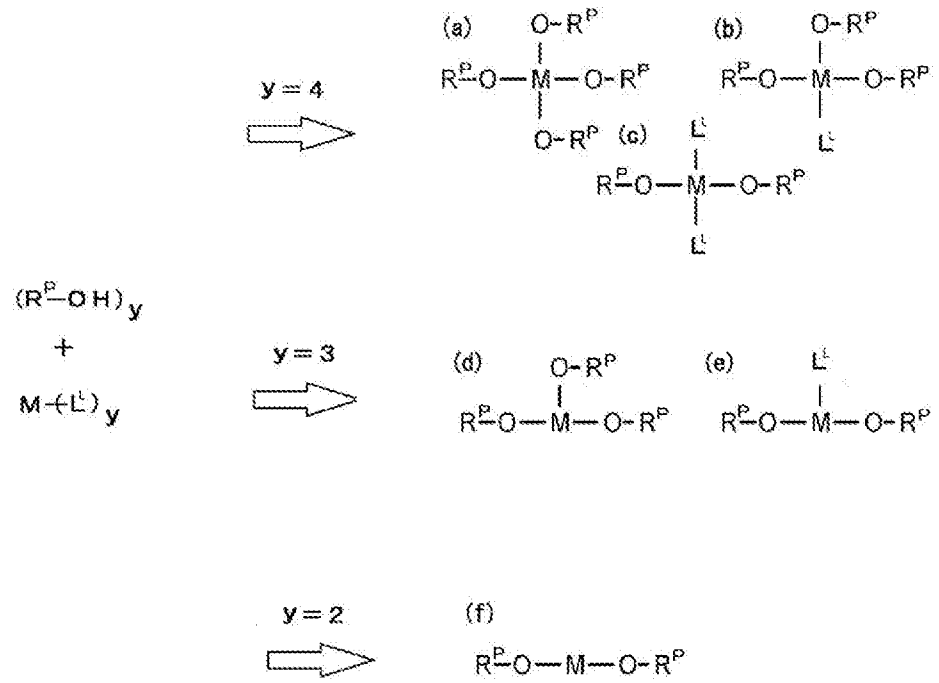
Ｌ┗として採りうるハロゲン原子に特に制限はなく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。なかでも塩素原子が好ましい。

[0129] 上記式（Ｂ）で表される金属錯体は、シロキサン化合物層を形成する際の塗布液に用いる有機溶媒に対して可溶であることが好ましい。より具体的には、２５℃において、テトラヒドロフラン１００ｇに対して上記式（Ｂ）で表される金属錯体の溶解度が０．０１～１０ｇであることが好ましく、０．１～１．０ｇであることがより好ましい。上記式（Ｂ）で表される金属錯体が上記有機溶媒に対して可溶であることにより、より均質な架橋シロキサン化合物層を形成することができる。

[0130] 上記式（Ｂ）で表される金属錯体の好ましい具体例としては、アルミニウムアセチルアセトナト、ガリウムアセチルアセトナト、インジウムアセチルアセトナト、ジルコニウムアセチルアセトナト、コバルトアセチルアセトナト、カルシウムアセチルアセトナト、ニッケルアセチルアセトナト、亜鉛アセチルアセトナト、マグネシウムアセチルアセトナト、塩化第二鉄、酢酸銅（ＩＩ）、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシド、ホウ酸、及び三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体から選ばれる金属錯体が挙げられる。

[0131] 上記配位子交換反応の一例を示すと下記の通りである。なお、下記例はシロキサン化合物がヒドロキシ基を有する場合を示すが、シロキサン化合物がカルボキシ基やスルホ基等の活性水素含有基を有する場合にも、同様の配位子交換反応が進行し、＊－Ｏ－Ｍ－Ｏ－＊で表される連結基が形成される。

[0132] [化33]



[0133] 式中、Ｒ^{P}はシロキサン化合物残基を示す（すなわちＲ^P－ＯＨはヒドロキシ基を有するシロキサン化合物を示す）。

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

[0134] Ｍが３価の金属原子の場合（ｙ＝３）、Ｒ^P－ＯＨは１つのＭに対して通常３つまで配位しうる（上記（ｄ）の形態）。本発明においては、Ｍが３価の金属原子の場合には、Ｒ^P－ＯＨが２つ配位した形態（上記（ｅ）の形態）、

３つ配位した形態（上記（ｄ）の形態）のいずれの形態も、＊－Ｏ－Ｍ－Ｏ－＊で表される連結基を有する形態に包含されるものとする。

[0135] Ｍが２価の金属原子の場合（ｙ＝２）、上記（ｆ）の形態が、本発明で規定する＊－Ｏ－Ｍ－Ｏ－＊で表される連結基を有する形態である。

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

[0136] ＜＊－Ｓ－Ｍ－Ｓ－＊＞

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

[0137] ＜＊－ＮＲ^{a}Ｃ（＝Ｏ）－＊＞

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

$$R^P\text{－}COOH \quad + \quad R^P\text{－}N(R^A)_2 \Rightarrow \quad R^P\text{－}C(=O)\text{－}NR^A\text{－}R^P \quad + \quad H_2O$$

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

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

[0138] ＜*－ＮＲ^{b}Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ^{b}－*＞

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

$$２R^{P}－N（R^{B}）_{2} ＋ ＣＩ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－R^{CI}$$
$$\Rightarrow R^{P}－R^{B}N－Ｃ（＝Ｏ）－NR^{B}－R^{P} ＋ ＨＣＩ ＋ ＨＯ－R^{CI}$$

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

[0139] ＜*－Ｏ－ＣＨ$_{2}$－Ｏ－*＞

上記連結基*－Ｏ－ＣＨ$_{2}$－Ｏ－*は、例えば、ヒドロキシ基を有するシロキサン化合物と、架橋剤としてのホルムアルデヒドとを反応させることにより形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。

$$２R^{P}－ＯＨ ＋ Ｈ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｈ$$
$$\Rightarrow R^{P}－Ｏ－ＣＨ（Ｏ－R^{P}）－Ｈ ＋ Ｈ_{2}Ｏ$$

上記式中、Ｒ^{P}はシロキサン化合物残基を示す。

[0140] ＜*－Ｓ－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$－*＞

上記連結基*－Ｓ－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$－*は、例えば、チオール基を有するシロキサン化合物と、ビニル基を有するシロキサン化合物とを反応させることによ

り形成することができる。この反応は下記式で表すことができる。

$$R^P-SH \quad + \quad R^P-CH=CH_2$$

$$\Rightarrow \quad R^P-S-CH_2-CH_2-R^P$$

上記式中、R^Pはシロキサン化合物残基を示す。

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

[0141] ＜*－ＯＣ（＝Ｏ）Ｏ－*＞

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

$$2R^P-OH \quad + \quad Cl-C(=O)-O-R^{Cl}$$

$$\Rightarrow \quad R^P-O-C(=O)-O-R^P \quad + \quad HCl \quad + \quad HO-R^{Cl}$$

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

[0142] ＜*－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ$^-$Ｎ$^+$（Ｒ^d）$_3$－*＞

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

$$R^P-COOH \quad + \quad R^P-N(R^D)_2$$

$$\Rightarrow \quad R^P-CO-O^--N^+H(R^D)_2-R^P$$

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

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

[0143] ＜*－$SO_3^-N^+(R^e)_3$－*＞

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

$$R^P-SO_3H \quad + \quad R^P-N(R^E)_2$$

$$\Rightarrow \quad R^P-SO_2-O^- - N^+H(R^E)_2-R^P$$

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

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

[0144] ＜*－$PO_3H^-N^+(R^f)_3$－*＞

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

$$R^P-PO_3H_2 \quad + \quad R^P-N(R^F)_2$$

⇒ $R^P-P(=O)(OH)-O^--N^+H(R^F)_2-R^P$

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

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

[0145] ＜*－ＣＨ（ＯＨ）CH_2ＯＣＯ－*＞

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

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

[0146] ＜*－ＣＨ（ＯＨ）CH_2Ｏ－*＞

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

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

[0147] ＜*－ＣＨ（ＯＨ）CH_2Ｓ－*＞

上記連結基*－ＣＨ（ＯＨ）CH_2Ｓ－*は、例えば、エポキシ基を有するシロキサン化合物と、チオール基を有するシロキサン化合物とを反応させることで形成させることができる。

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

[0148] ＜*－ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$ＮＲ^c－*＞

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

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

[0149] ＜*－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）ＣＨ$_2$ＯＣＯ－*＞

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

[0150] ＜*－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）ＣＨ$_2$Ｏ－*＞

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

[0151] ＜*－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）ＣＨ$_2$Ｓ－*＞

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

[0152] ＜*－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）ＣＨ$_2$ＮＲ^c－*＞

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

[0153] ＜*－CH_2CH_2－*＞

上記連結基*－CH_2CH_2－*は、例えば、ビニル基（（メタ）アクリロイル基等）を有するシロキサン化合物同士を重合反応させることにより形成することができる。また、ビニル基を有するシロキサン化合物のビニル基と、ヒドロシリル基を有するシロキサン化合物のヒドロシリル基とを反応させることにより形成することもできる。

本発明において、*－CH_2CH_2－*を介して連結した構造には、*－S－CH_2CH_2－*を介して連結した構造は含まれないものとする。

[0154] シロキサン化合物層は、上記連結構造を１種有してもよいし、２種以上有してもよい。

[0155] 保護層である上記シロキサン化合物層中、シロキサン化合物同士の連結構造は、連結構造を形成するための反応性、連結構造の化学的安定性の観点から、上記*－O－M－O－*、*－S－M－S－*、*－O－CH_2－O－*、*－S－CH_2CH_2－*、*－OC（＝O）O－*、*－CH_2CH_2－*、及び*－C（＝O）O^-N^+（R^d）$_3$－*から選ばれる連結基を介した連結構造の１種又は２種以上が好ましく、*－O－M－O－*、*－S－M－S－*、*－O－CH_2－O－*及び*－S－CH_2CH_2－*、*－CH_2CH_2－*から選ばれる連結基を介した連結構造の１種又は２種以上がより好ましく、*－O－M－O－*及び*－CH_2CH_2－*から選ばれる連結基を介した連結構造の１種又は２種がさらに好ましい。

[0156] 保護層である上記シロキサン化合物層の原料として用いるシロキサン化合物（上記連結基を介した連結構造が形成される前のシロキサン化合物）は、上記連結構造を与える官能基を有するシロキサン化合物であれば特に制限はない。このポリシロキサン化合物の好ましい例としては、メタアクリレート変性ポリジアルキルシロキサン、メタアクリレート変性ポリジアリールシロキサン、メタアクリレート変性ポリアルキルアリールシロキサン、チオール変性ポリジアルキルシロキサン、チオール変性ポリジアリールシロキサン、チオール変性ポリアルキルアリールシロキサン、ヒドロキシ変性ポリジアル

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

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

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

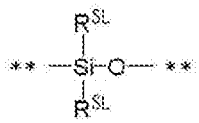
上記例示のシロキサン化合物において、アルキル基の炭素数は１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１～３がさらに好ましく、メチルが特に好ましい。また、上記例示のシロキサン化合物において、アリール基の炭素数は６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１２がさらに好ましく、フェニルが特に好ましい。

[0157] 保護層である上記シロキサン化合物層は、下記（ａ）及び（ｂ）から選ばれる少なくとも１つの構造を有することが好ましい。

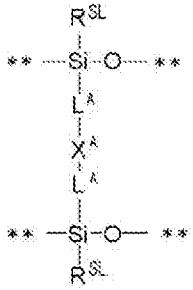
（ａ）下記一般式（１ａ）で表される構造と、下記一般式（２ａ）又は（３ａ）で表される構造とを有する構造

[0158] [化34]

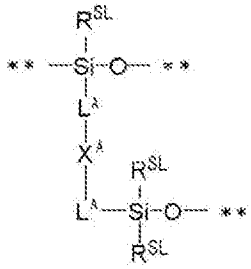
一般式（１ａ）



一般式（２ａ）



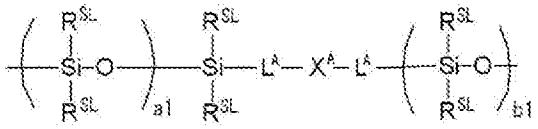
一般式（３ａ）



[0159] （ｂ）下記一般式（４ａ）で表される構造

[化35]

一般式（４ａ）



[0160] 式中、R^{SL}はアルキル基あるいはアリール基を示す。L^Aは単結合又は２価の連結基を示す。X^Aは*－Ｏ－M^1－Ｏ－*、*－Ｓ－M^1－Ｓ－*、*－Ｏ－CH_2－Ｏ－*、*－Ｓ－CH_2CH_2－*、*－ＯＣ（＝Ｏ）Ｏ－*、*－CH_2CH_2－*、及び*－Ｃ（＝Ｏ）$O^-N^+(R^d)_3$－*から選ばれる連結基を示す。M^1は、Ｚｒ、Ｆｅ、Ｚｎ、Ｂ、Ａｌ又はＧａを示し、R^dは水素原子又はアルキル基を表す。ａ１及びｂ１は２以上の整数（好ましくは５以上の整数）である。「*」は連結部位を示す。「＊＊」はシロキサン結合中の連結部位を示す（すなわち、一般式（１ａ）～（３ａ）において、＊＊の隣がＯ原子の場合、＊＊はＳｉ原子との連結部位を示し、＊＊の隣がＳｉ原子の場合、＊＊はＯ原子との連結部位を示す）。

また、一般式（４ａ）の末端構造は、水素原子、メルカプト基、アミノ基、ビニル基、カルボキシ基、オキセタン基、スルホン酸基、及びホスホン酸

基から選ばれる基であることが好ましい。

[0161] 上記R^{SL}及びR^{d}がアルキル基の場合、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５、さらに好ましくは炭素数１～３のアルキル基であり、メチルであることが特に好ましい。

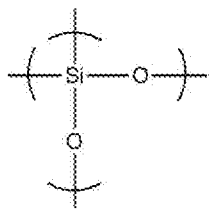
上記R^{SL}がアリール基の場合、その炭素数は６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１２がさらに好ましく、特に好ましくはフェニル基である。

[0162] 上記L^{A}が２価の連結基の場合、アルキレン基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルキレン基）、アリーレン基（炭素数６～２０、より好ましくは炭素数６～１５のアリーレン基、さらに好ましくはフェニレン基）又は－Ｓｉ（R^{SL}）$_2$－Ｏ－が好ましい（R^{SL}は一般式（２ａ）のR^{SL}と同義であり、好ましい形態も同じである。－Ｓｉ（R^{SL}）$_2$－Ｏ－中の「Ｏ」が、上記一般式に示されたＳｉと連結する）。

[0163] 上記（ａ）の構造は、上記一般式（１ａ）～（３ａ）のいずれかで表される構造の他に、下記式（５ａ）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0164] [化36]

式（５ａ）



[0165] 上記式（５ａ）で表される繰り返し単位は、シロキサン化合物層中において、上記式（５ａ）で表される繰り返し単位同士が互いにシロキサン結合で連結した構造をとって存在することも好ましい。

[0166] 本発明におけるシロキサン化合物層中、上記式（５ａ）で表される繰り返し単位の含有率は、０．０１～０．５５であることが好ましく、０．０３～０．４０であることがより好ましく、さらに好ましくは０．０５～０．２５

である。

式（５ａ）で表される繰り返し単位の含有率は、２．５ｃｍ四方に切り出したシロキサン化合物層を測定用試料とし、この測定用試料をＸ線光電子分光法（装置：ＵＩｖａｃ－ＰＨＩ社製ＱｕａｎｔｒａＳＸＭ）により、Ｘ線源：Ａｌ－Ｋα線（１４９０ｅＶ，２５Ｗ，１００ｕｍφ）、測定領域：３００μｍ×３００μｍ、Ｐａｓｓ　Ｅｎｅｒｇｙ　５５ｅＶ、　Ｓｔｅｐ　０．０５ｅＶの条件で、Ｓｉ２ｐ（９８～１０４ｅＶ付近）を測定し、Ｔ成分（１０３ｅＶ）とＱ成分（１０４ｅＶ）のピークを分離及び定量し、比較することで求められる。すなわち、式（５ａ）で表される繰り返し単位（Ｑ成分）のＳｉ－Ｏ結合エネルギーピークの蛍光Ｘ線強度［ＳＡ］と、式（５ａ）で表される繰り返し単位以外の構造（Ｔ成分）のＳｉ－Ｏ結合エネルギーピークの強度の合計［ＳＴ］に基づき［ＳＡ］／（［ＳＡ］＋［ＳＴ］）を算出し、式（５ａ）で表される繰り返し単位の含有率とする。

[0167] 本発明において、シロキサン化合物層の厚さは１０～３０００ｎｍであることが好ましく、１００～１５００ｎｍであることがより好ましい。

[0168] 〔ガス分離膜の用途と特性〕

本発明のガス分離膜（複合膜及び非対称膜）は、ガス分離回収法、ガス分離精製法として好適に用いることができる。例えば、水素、ヘリウム、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、酸素、窒素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、メタン、エタンなどの炭化水素、プロピレンなどの不飽和炭化水素、テトラフルオロエタンなどのパーフルオロ化合物などのガスを含有する気体混合物から特定の気体を効率よく分離し得るガス分離膜とすることができる。特に二酸化炭素／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。

[0169] とりわけ、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスである場合においては、４０℃、５ＭＰａにおける二酸化炭素の透過速度が２０ＧＰＵ超であることが好ましく、３０ＧＰＵ超であることがより好ましく、３５～５００ＧＰＵであることがより好ましい。二酸化炭素とメタンとの透過

速度比（R_{CO2}／R_{CH4}）は１５以上であることが好ましく、２０以上であることがより好ましい。R_{CO2}は二酸化炭素の透過速度、R_{CH4}はメタンの透過速度を示す。

なお、１ＧＰＵは1×10^{-6}ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｃｍ^2・ｓｅｃ・ｃｍＨｇである。

[0170] 〔その他の成分等〕

本発明のガス分離膜のガス分離層には、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することもできる。高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらは２種以上併用してもかまわない。

また、液物性調整のためにノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び／又は有機フルオロ化合物などを添加することもできる。

[0171] 界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級アルキルスルホンアミドのアルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩などのアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、また、この他にもアルキルベタイン及びアミドベタインなどの両性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッソ系界面活性剤などを含めて、従来公知である界面活性剤及びその誘導体から適宜選ぶことができる。

[0172] また、高分子分散剤を含んでいてもよく、この高分子分散剤として、具体

的にはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド等が挙げられ、中でもポリビニルピロリドンを用いることが好ましい。

[0173] 本発明のガス分離膜を形成する条件に特に制限はないが、温度は－３０～１００℃が好ましく、－１０～８０℃がより好ましく、５～５０℃が特に好ましい。

[0174] 本発明においては、膜の形成時に空気や酸素などの気体を共存させてもよいが、不活性ガス雰囲気下であることが望ましい。

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

[0175] 〔ガス混合物の分離方法〕

本発明のガス分離方法は、本発明のガス分離膜を用いて２成分以上の混合ガスから特定のガスを分離する方法である。本発明のガス分離方法では、二酸化炭素及びメタンを含む混合ガスから二酸化炭素を選択的に透過させることを含む方法である。ガス分離の際の圧力は０．５～１０ＭＰａであることが好ましく、１～１０ＭＰａであることがより好ましく、２～７ＭＰａであることがさらに好ましい。また、ガス分離温度は、－３０～９０℃であることが好ましく、１５～７０℃であることがさらに好ましい。二酸化炭素とメタンガスとを含む混合ガスにおいて、二酸化炭素とメタンガスの混合比に特に制限はないが、二酸化炭素：メタンガス＝１：９９～９９：１（体積比）であることが好ましく、二酸化炭素：メタンガス＝５：９５～９０：１０であることがより好ましい。

[0176] ［ガス分離モジュール又はガス分離装置］

本発明のガス分離膜を用いてガス分離膜モジュールを調製することができる。モジュールの例としては、スパイラル型、中空糸型、プリーツ型、管状型、プレート＆フレーム型などが挙げられる。

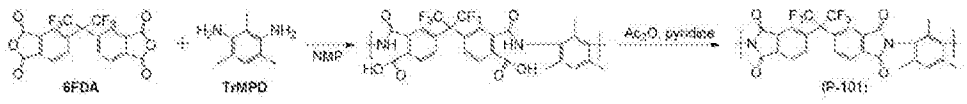
また、本発明のガス分離複合膜又はガス分離膜モジュールを用いて、ガスを分離回収又は分離精製させるための手段を有するガス分離装置を得ることができる。本発明のガス分離複合膜は、例えば、特開２００７－２９７６０５号公報に記載のような吸収液と併用した膜及び／又は吸収ハイブリッド法としての気体分離回収装置に適用してもよい。

実施例

[0177] 以下に実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、本実施例において、「部」、「％」とは、特に断りのない限り、「質量部」、「質量％」を意味する。

[0178] ［合成例１］ ポリイミド化合物（Ｐ－１０１）の合成

[化37]



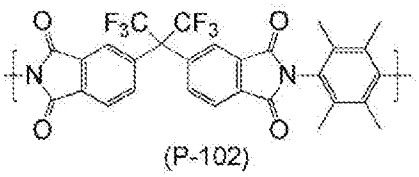
２Ｌの三口フラスコに２，４，６－トリメチル－１，３－フェニレンジアミン（ＴｒＭＰＤ、東京化成株式会社製、製品番号：Ｔ１２７５）２０．４ｇ（０．１４ｍｏｌ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ、和光純薬株式会社製、製品番号：１３２－１２１０１）４２３．９ｇを加えて溶解させ、窒素気流下で攪拌しているところに、４，４‘－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（６ＦＤＡ、東京化成株式会社製、製品番号：Ｈ１４３８）６０．３ｇ（０．１４ｍｏｌ）を加え、４０℃で３．５時間攪拌した。その後、ピリジン（和光純薬株式会社製、製品番号：１６６－０５３１６）３．２ｇ（０．０４ｍｏｌ）、無水酢酸（和光純薬株式会社製、製品番号：０１１－００２７６）４５．８ｇ（０．４５ｍｏｌ）をそれぞれ加えて

、さらに８０℃で３時間攪拌した。その後、４０℃以下に冷却し、反応液にアセトン５００．０ｍＬを加え、希釈した。３Ｌの三口フラスコに希釈液を移液し、攪拌しているところに、メタノール２．０Ｌを滴下した。得られたポリマー結晶を吸引ろ過し、４０℃で送風乾燥させて６９．５ｇのポリイミド化合物（Ｐ－１０１）を得た。

[0179] ［合成例２］　ポリイミド化合物（Ｐ－１０２）の合成

ポリイミド化合物（Ｐ－１０２）についても、ＴｒＭＰＤを２，３，５，６－テトラメチル－１，４－フェニレンジアミン（東京化成株式会社製、製品番号：Ｔ１４５７）に変えた以外は、同様の方法で合成した。

[化38]

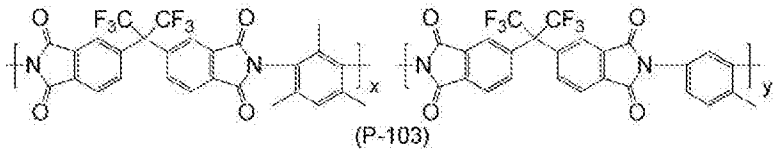


(P-102)

[0180] ［合成例３］　ポリイミド化合物（Ｐ－１０３）の合成

ポリイミド化合物（Ｐ－１０３）についても、ＴｒＭＰＤをＴｒＭＰＤおよび２，４-ジアミノトルエン（東京化成株式会社製、製品番号：Ｄ０１２３）の組み合わせ（等モル比）に変えた以外は、同様の方法で合成した。

[化39]



(P-103)

[0181] [表1]

表１

ポリマー	共重合比(mol%)		Mw
	X	Y	
P-101	100	0	135000
P-102	100	0	111000
P-103	50	50	123000

[0182] ［実施例１］

＜平滑層付ＰＡＮ多孔質膜の作製＞

（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溶液の調製）

１５０ｍＬの三口フラスコにＵＶ９３００（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ社製）３９ｇ、Ｘ－２２－１６２Ｃ（信越化学工業社製）１０ｇ、ＤＢＵ（１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン）０．００７ｇを加え、ｎ－ヘプタン５０ｇに溶解させた。これを９５℃で１６８時間維持させて、ポリ（シロキサン）基を有する放射線硬化性ポリマー溶液（２５℃で粘度２２．８ｍＰａ・ｓ）を得た。

（重合性の放射線硬化性組成物の調製）

上記放射線硬化性ポリマー溶液５ｇを２０℃まで冷却し、ｎ－ヘプタン９５ｇで希釈した。得られた溶液に対し、光重合開始剤であるＵＶ９３８０Ｃ（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ社製）０．５ｇ及びオルガチックスＴＡ－１０（マツモトファインケミカル社製）０．１ｇを添加し、重合性の放射線硬化性組成物を調製した。

（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１８０μｍ）を支持体として上記の重合性の放射線硬化性組成物をスピンコートした後、ＵＶ強度２４ｋＷ／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）を行った後、乾燥させた。このようにして、多孔質支持体上にジアルキルシロキサン基を有する厚み１μｍの平滑層を形成した。

＜複合膜の作製＞

上記平滑層付きＰＡＮ多孔質層上に、ガス分離膜を形成し、図２に示すようなガス分離複合膜を作製した（図２には平滑層は図示していない）。

３００ｍｌナスフラスコに、ポリイミド化合物（Ｐ－１０１）を０．８０ｇ、多官能アミン（Ａ－１）を０．０８ｇ（ポリイミドに対して１０質量部

）、メチルエチルケトン７９．２０ｇを混合して３０分攪拌した。その後、得られた架橋ポリイミド化合物の内、８．０ｇを、上記平滑層を付与したＰＡＮ多孔質膜上にスピンコートして架橋ポリイミド化合物（Ｐ－１０１）を含んでなるガス分離層を形成し、複合膜を得た。架橋ポリイミド化合物（Ｐ－１０１）層の厚さは約１００ｎｍであり、ポリアクリロニトリル多孔質膜の厚さは不織布を含めて約１８０μｍであった。

なお、これらのポリアクリロニトリル多孔質膜の分画分子量は１００，０００以下のものを使用した。また、この多孔質膜の４０℃、５ＭＰａにおける二酸化炭素の透過性は、２５０００ＧＰＵであった。

[0183] ［実施例２～６、実施例８および比較例１～３］

上記実施例１における＜複合膜の作製＞において、ポリイミド化合物、多官能アミンを下記表２に記載のとおりに変更することで、実施例２～８および比較例１～３の複合膜を作製した。

[0184] ［試験例１］　ガス透過性の評価

得られた各実施例及び比較例の、架橋ポリイミド化合物からなるガス分離膜（複合膜）に対して、ＧＴＲテック株式会社製ガス透過率測定装置を用い、二酸化炭素（CO_2）とメタン（CH_4）が１：９（体積比）の混合ガスをガス供給側の全圧力が５ＭＰａ（CO_2の分圧：２ＭＰａ）、流量５００ｍＬ／ｍｉｎ、４０℃となるように調整し、ガス分離層側から供給した。ガス分離膜を透過してきたガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。膜のガス透過性は、ガス透過率（Ｐｅｒｍｅａｎｃｅ）としてガス透過速度を算出することにより比較した。ガス透過率（ガス透過速度）の単位はＧＰＵ（ジーピーユー）単位〔$1GPU = 1\times10^{-6}cm^3$（ＳＴＰ）／$cm^2$・ｓｅｃ・ｃｍＨｇ〕で表した。

ガス分離選択性は、この膜のCH_4の透過速度R_{CH4}に対するCO_2の透過速度R_{CO2}の比率（R_{CO2}/R_{CH4}）として計算した。

[0185] ［試験例２］　トルエン暴露試験

トルエン溶媒を張った蓋のできるガラス製容器内に、１００ｍｌビーカー

を静置し、さらに各実施例および比較例において作製したガス分離膜（複合膜）をビーカーの中に入れ、ガラス製の蓋を施し、密閉系とした。その後、４０℃条件下で２４時間保存した後、上記と同様にガス分離性能を評価した。

[0186] ［試験例３］　トルエン膨潤率

上記各実施例及び比較例で調製した架橋ポリイミド化合物（０．３ｇ）、多官能アミン（ポリイミド化合物に対して、表２記載の比率の質量（仕込み量））、メチルエチルケトン（９．７ｇ）を混合した後、清浄なシャーレ（１２ｃｍφ）の上にキャストした。２５℃にて１２時間乾燥し、９０℃にて７日間アニールし、架橋ポリイミド化合物をシャーレから取り出した。得られた架橋ポリイミド化合物からなる単膜の質量を測定した後、飽和トルエン蒸気に曝した後の質量を測定した。より詳細には、トルエン溶媒を張った蓋のできる金属製容器内に、１００ｍＬビーカーを入れ、蓋をして１２時間静置した。続いて上記架橋ポリイミド化合物からなる単膜をビーカーの中に入れて蓋をし、２５℃条件下で１２時間静置したのち、容器から取り出し、質量を測定した。

トルエン膨潤率を以下の式で算出した。

トルエン膨潤率＝＜｛（トルエン暴露後の質量）－（トルエン暴露前の質量）｝／（トルエン暴露前の質量）＞×１００

[0187] ［試験例４］　イミド環開環率

試験例３記載の方法と同様にして多官能アミンを加えて作製した膜について、赤外吸収スペクトルを測定した（透過法）。１７６０～１８００ｃｍ$^{-1}$付近のピーク面積を６８０～７７０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク面積で割った値を求めた。この値を、多官能アミンを加えない膜についての該値で割ることで、イミド環残存率が求まる。１００％から、イミド環残存率（％）を引いた値がイミド環開環率である。

[0188] ［実施例７］　浸漬

実施例１において、多官能アミンを添加せずに作成した架橋ポリイミド化

合物からなる複合膜を多官能アミン（Ａ－１）の１０質量パーセントのメタノール溶液に、１０分間浸漬させた。取り出した後、メタノールで洗浄し、７０℃で１２時間乾燥させた。

上記と同様に、浸漬前後のガス透過性、ガス分離性、トルエン膨潤率及びイミド環開環率を測定し、それらを求めた。

[0189] 上記の各試験例の結果を下記表２に示す。尚、下表中のＣｌｏｇＰ値は、表に記載されているアミン種の構造に基づき、ChemBioDraw Ultra（商品名）によって計算をした。

[0190] [表2]

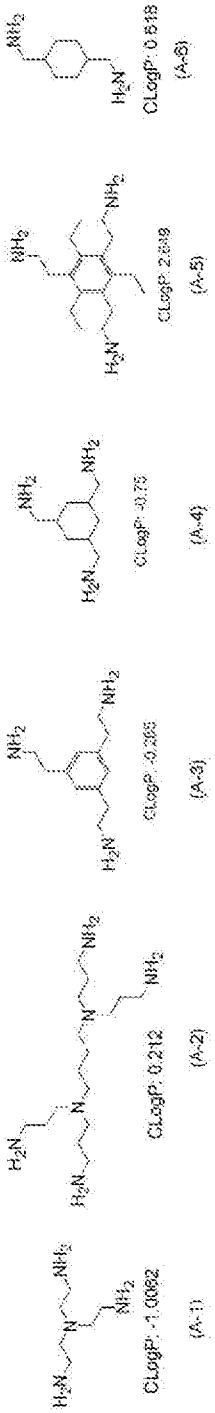
表2

	架橋前のポリイミド	アミン				CO2透過度Q_{CO_2}	ガス分離性P_{CO_2}/P_{CH_4}		トルエン	イミド環
		アミン種	官能基数	ClogP	仕込み量(*)	(GPU)	未処理	トルエン浸漬後	膨潤率(%)	開環率(%)
実施例1	P-101	A-1	3	-1.00	10	95	12	11	14	41
実施例2	P-101	A-2	4	0.21	10	115	14	13	11	25
実施例3	P-101	A-3	3	-0.29	10	97	12	10	16	29
実施例4	P-101	A-4	3	-0.75	10	98	12	10	16	35
実施例5	P-101	A-5	3	2.65	10	99	11	9	19	21
実施例6	P-101	A-1	3	-1.00	15	89	13	11	11	65
実施例7	P-101	A-1	3	-1.00	---	78	14	11	10	93
実施例8	P-103	A-2	4	0.21	10	116	14	13	12	27
比較例1	P-101	A-6	2	0.52	20	34	11	3	20	64
比較例2	P-102	A-6	2	0.52	20	P102がメチルエチルケトンに不溶のため、製膜不可。				
比較例3	P-101	---	---	---	---	113	10	2	28	0

(*)架橋前のポリイミド仕込量に対する架橋剤%。

[0191]

[化40]



[0192] （Ａ－１）東京化成株式会社製、製品番号：Ｔ１２４３

（Ａ－２）Ａｌｄｒｉｃｈ社製、製品番号：４６０６９９

（Ａ－３）Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２０１５，１３７（２），ｐｐ．８４３～８４９に記載の方法で合成した。

（Ａ－４）Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．，２０１４，ｖｏｌ．５３，＃２２，ｐｐ．５６０９～５６１３に記載の方法で合成した。

（Ａ－５）Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２００７，ｖｏｌ．１２９，＃１４，ｐｐ．４３７７～４３８５に記載の方法で合成した。

（Ａ－６）東京化成株式会社製、製品番号：Ｂ１０８３

[0193] 上記表２に示される通り、比較ポリマーを用いた比較例のガス分離膜は、製膜ができなかった（比較例２）か、又は、CO_2透過速度に劣る結果となり、さらにガス分離選択性においても劣る結果となった（比較例１、３）。

これに対し、本発明の式（１）で表される構造単位を含む架橋ポリイミド化合物を含有したガス分離膜は、上記各比較例に比べてガス透過速度が大きく向上し、さらにガス分離選択性においても優れた性能を示すとともに可塑化耐性にも優れた（実施例１～７）。すなわち、本発明で規定する架橋ポリイミド化合物をガス分離層として有するガス分離膜を用いることにより、高圧条件下の使用においても、優れたガス透過性と優れたガス分離選択性の両立を高度なレベルで実現することができ、高速、高選択性のガス分離が可能となるとともに、可塑化耐性にも優れたことがわかる。

[0194] 以上の結果から、本発明のガス分離膜を用いると、優れた気体分離方法、ガス分離モジュール、このガス分離モジュールを備えたガス分離装置を提供できることが分かった。また、本発明のガス分離膜用組成物及びガス分離膜の製造方法によれば、上記ガス分離膜を与えることができて好適である。

符号の説明

[0195] １　ガス分離層

２　多孔質層

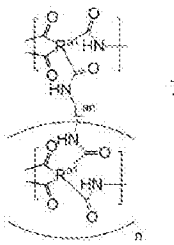
３　不織布層

１０、２０　ガス分離複合膜

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される構造単位を含むポリイミド化合物を含有するガス分離層を有する、ガス分離膜。

[化1]

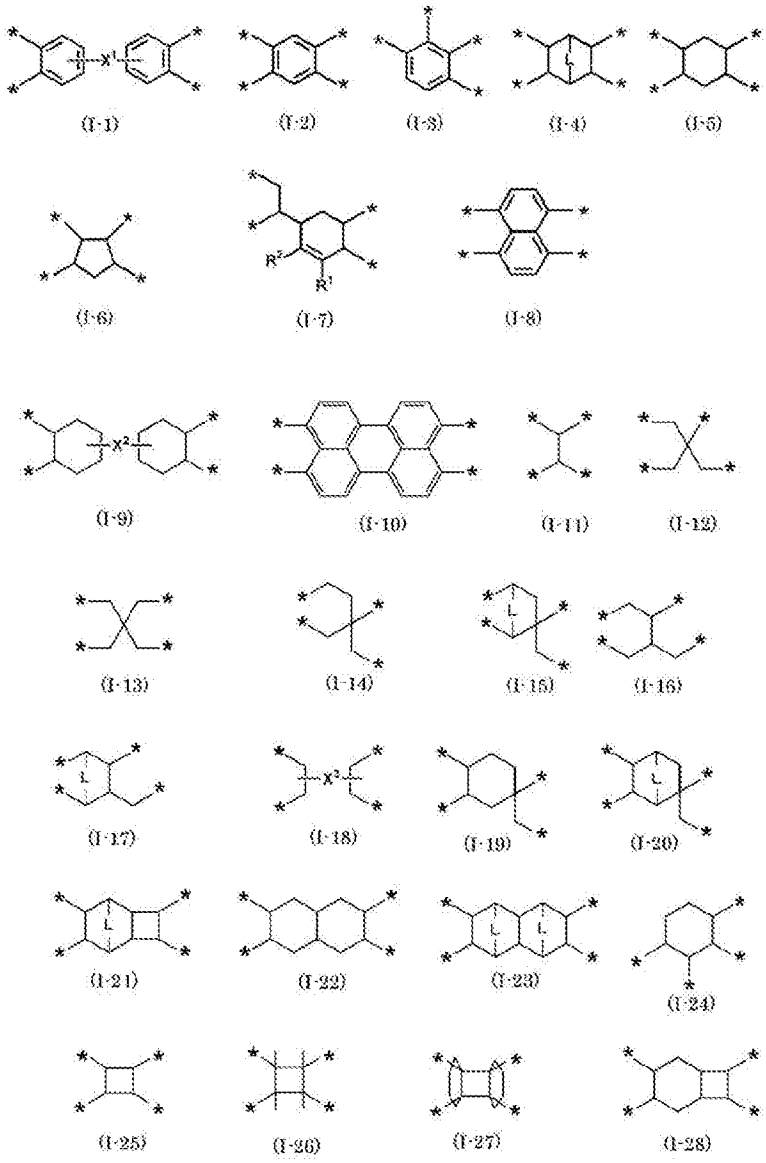


式（１）

式（１）中、R^{a1}は下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）のいずれかで表される４価の基を示す。ここでX^1～X^3は単結合又は２価の連結基を、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－CH_2－を、R^1及びR^2は水素原子又は置換基を示し、＊は式（１）中のカルボニル基との結合部位を示す。

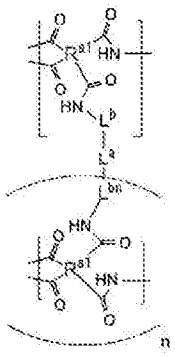
L^{an}は、ｎ＋１価の連結基を示し、ｎは２以上の整数である。

[化2]



[請求項2] 上記式（１）で表される構造単位が下記式（２）で表される構造単位である、請求項１に記載のガス分離膜。

[化3]



式（２）

式（２）中、Ｌ^{a}は、ｎ＋１価の連結基を示し、Ｌ^{b}及びＬ^{bn}は、それぞれ独立に２価の脂肪族基を示す。Ｒ^{a1}、ｎは式（１）中と同義である。

[請求項3] 上記式（２）におけるＬ^{b}及びＬ^{bn}が、それぞれ独立に炭素数が２以上の脂肪族基である、請求項２に記載のガス分離膜。

[請求項4] 式｛ｙ／（ｘ＋ｙ）｝で表されるイミド環のアミンによる開環率が５０％未満である、請求項１～３のいずれか１項に記載のガス分離膜。

式中、ｘは下記式ｘで表されるイミド環構造の数を表し、ｙはイミド環がアミンにより開環した下記ｙで表される構造の数を表す。

[化4]



式x 式y

上記式ｘ及び式ｙ中、Ｒ^{a1}は上記式（１）と同義であり、＊は、ポリイミド化合物の残基との結合部位を示す。

[請求項5] 上記ガス分離膜が、上記ガス分離層をガス透過性の支持層の上側に有するガス分離複合膜である、請求項１～４のいずれか１項に記載のガス分離膜。

[請求項6] 分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合に

おいて、４０℃、５ＭＰａにおける二酸化炭素の透過速度が２０ＧＰＵ超であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比（R_{CO2}／R_{CH4}）が１５以上である、請求項１～５のいずれか１項に記載のガス分離膜。

[請求項7] 上記支持層が多孔質層と不織布層とからなり、不織布層、多孔質層、ガス分離層がこの順に設けられている、請求項１～６のいずれか１項に記載のガス分離膜。

[請求項8] 二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させる、請求項１～７のいずれか１項に記載のガス分離膜。

[請求項9] 請求項１～７のいずれか１項に記載のガス分離膜を具備するガス分離モジュール。

[請求項10] 請求項９に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

[請求項11] 請求項１～８のいずれか１項に記載のガス分離膜を用いて、二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるガス分離方法。

[請求項12] 下記式（３）で表される構造単位を含むポリイミド化合物、及び下記式（４）で表される多官能アミンを含む、ガス分離膜用組成物。

[化5]



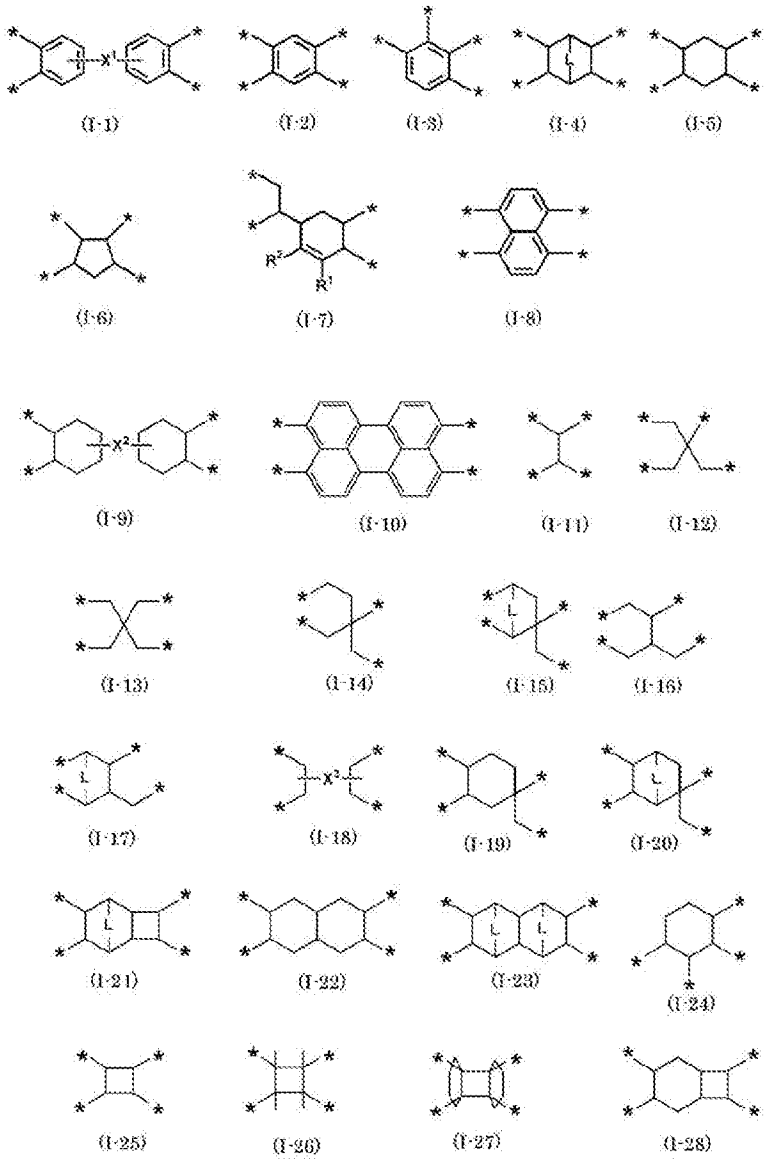
式（３）



式（４）

上記式（３）中、R^{a1}は下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）のいずれかで表される４価の基を示す。ここでX^1～X^3は単結合又は２価の連結基を、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－CH_2－を、R^1及びR^2は水素原子又は置換基を示し、＊は式（３）中のカルボニル基との結合部位を示す。

[化6]



上記式（４）中、Ｌ^{an}は、ｎ＋１価の連結基を示し、ｎは２以上の整数である。

[請求項13] 上記式（４）で表されるポリイミド化合物のＣＬｏｇＰ値が０．５以下である、請求項１２に記載のガス分離膜用組成物。

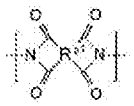
[請求項14] 請求項１３に記載のガス分離膜用組成物を塗布する工程と、塗布した前記ガス分離膜用組成物を乾燥する工程とを有する、ガス分離膜の製造方法。

[請求項15] 上記ガス分離膜用組成物を多孔質膜上に塗布する、請求項１２又は

１３に記載のガス分離膜の製造方法。

[請求項16] 下記式（３）で表される構造単位を含むポリイミド化合物を含んでなる膜を、下記式（４）で表される多官能アミンを含む溶液に浸漬させる、ガス分離膜の製造方法。

[化7]



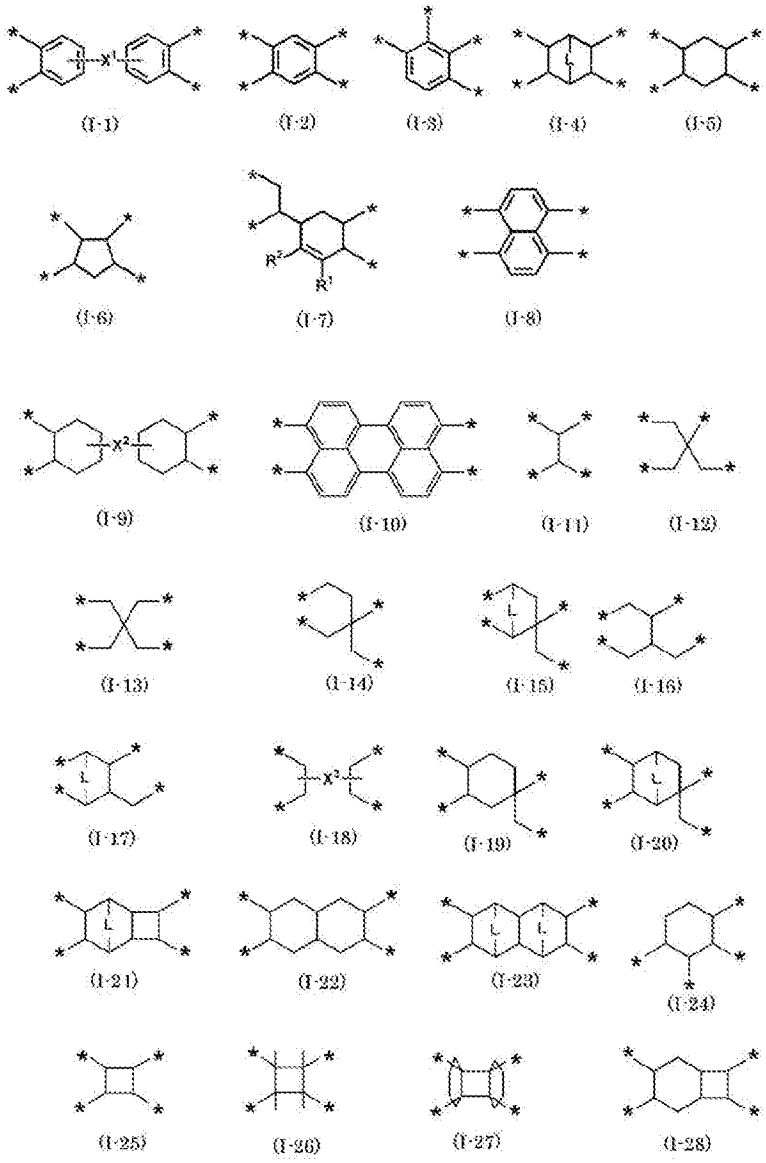
式（３）



式（４）

上記式（３）中、R^{a1}は下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）のいずれかで表される４価の基を示す。ここでX^1～X^3は単結合又は２価の連結基を、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－CH_2－を、R^1及びR^2は水素原子又は置換基を示し、＊は式（３）中のカルボニル基との結合部位を示す。

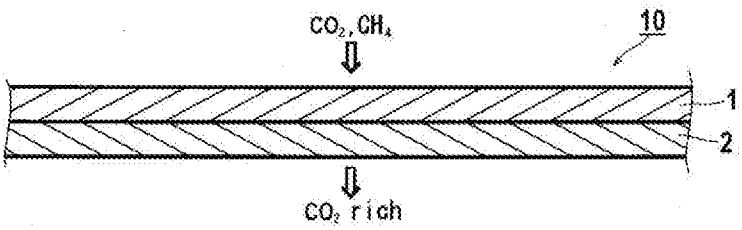
[化8]



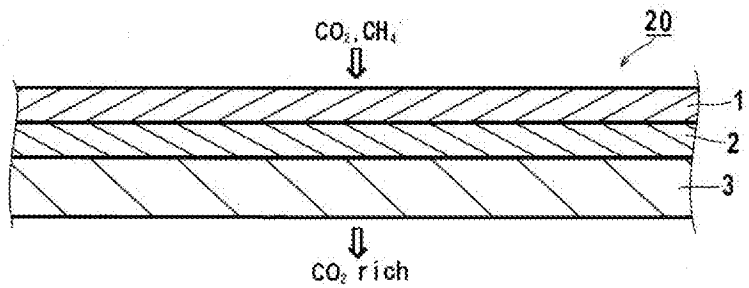
上記式（４）中、Ｌ^{an}は、ｎ＋１価の連結基を示し、ｎは２以上の整数である。

[請求項17] 上記式（４）で表されるポリイミド化合物のＣＬｏｇＰ値が０．５以下である、請求項１６に記載のガス分離膜用組成物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D71/64(2006.01)i, *B01D53/22*(2006.01)i, *B01D69/10*(2006.01)i, *B01D69/12*(2006.01)i, *C08G73/10*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, C08G73/00-C08G73/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-536240 A (UOP L.L.C.), 21 December 2015 (21.12.2015), paragraphs [0011] to [0061]; fig. 1a to 3 & US 2014/0137734 A1 & WO 2014/081550 A1 paragraphs [0011] to [0029]; fig. 1a to 3 & EP 2922619 A1 & CN 104797327 A & KR 10-2015-0080620 A	1-17
X	JP 2004-277743 A (National University of Singapore), 07 October 2004 (07.10.2004), paragraphs [0008] to [0062]; fig. 1 to 3 & US 2004/0177753 A1 paragraphs [0009] to [0052] & EP 1457253 A1	1-17

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02 June 2017 (02.06.17)	13 June 2017 (13.06.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011917

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-21336 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 30 January 1991 (30.01.1991), claims; page 2, lower left column, line 5 to page 5, upper right column, line 16; page 5, lower right column, line 7 to page 6, upper left column, line 1 & US 4981497 A columns 1 to 5, 7 & EP 401005 A1	1-17
A	JP 2003-82584 A (Institute of Materials Research & Engineering), 19 March 2003 (19.03.2003), paragraphs [0004] to [0042] & US 2003/0070545 A1 paragraphs [0006] to [0068]	1-17
A	JP 2013-46902 A (Fujifilm Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), & US 2014/0130668 A1 & WO 2013/015338 A1	1-17
A	JP 2011-509819 A (Chevron USA Inc.), 31 March 2011 (31.03.2011), & US 2009/0178561 A1 & WO 2009/088978 A1 & EP 2237856 A1	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１１９１７

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D71/64(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, C08G73/00-C08G73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

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
X	JP 2015-536240 A (ユーオーピー　エルエルシー) 2015.12.21, [0011]-[0061], 第1a-3図 & US 2014/0137734 A1 & WO 2014/081550 A1, [0011]-[0029], Fig.1a-3 & EP 2922619 A1 & CN 104797327 A & KR 10-2015-0080620 A	1-17
X	JP 2004-277743 A (ナショナル　ユニバーシティー　オブ　シンガポール) 2004.10.07, [0008]-[0062], 第1-3図 & US 2004/0177753 A1, [0009]-[0052], & EP 1457253 A1	1-17

☑ 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	国際調査報告の発送日
０２．０６．２０１７	１３．０６．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｑ　５５７６
中村　俊之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 3-21336 A（イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー）1991.01.30，特許請求の範囲，第2頁左下欄第5行-第5頁右上欄第16行，第5頁右下欄第7行-第6頁左上欄第1行 & US 4981497 A，col. 1-5，7 & EP 401005 A1	1-17
A	JP 2003-82584 A（インスティテュート　オブ　マテリアルズ　リサーチ　アンド　エンジニアリング）2003.03.19，[0004]-[0042] & US 2003/0070545 A1，[0006]-[0068]	1-17
A	JP 2013-46902 A（富士フイルム株式会社）2013.03.07，& US 2014/0130668 A1 & WO 2013/015338 A1	1-17
A	JP 2011-509819 A（シェブロン　ユー．エス．エー．　インコーポレイテッド）2011.03.31，& US 2009/0178561 A1 & WO 2009/088978 A1 & EP 2237856 A1	1-17