

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-500891

(P2015-500891A)

(43) 公表日 平成27年1月8日(2015.1.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C08L 77/12</b> (2006.01)	C08L 77/12	4 D006
<b>C08K 5/28</b> (2006.01)	C08K 5/28	4 H006
<b>C08G 69/44</b> (2006.01)	C08G 69/44	4 J001
<b>C08G 69/48</b> (2006.01)	C08G 69/48	4 J002
<b>B01D 71/56</b> (2006.01)	B01D 71/56	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-531946 (P2014-531946)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー
(86) (22) 出願日	平成24年9月20日 (2012.9.20)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 , ミッドランド, ダウ センター 204 O
(85) 翻訳文提出日	平成26年5月12日 (2014.5.12)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2012/056234	(74) 代理人	100099759
(87) 國際公開番号	W02013/043807		弁理士 青木 篤
(87) 國際公開日	平成25年3月28日 (2013.3.28)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	61/537,387		弁理士 石田 敏
(32) 優先日	平成23年9月21日 (2011.9.21)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国(US)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜分離のためのアジド架橋および物理架橋されたポリマー

## (57) 【要約】

本発明は、エステル結合および少なくとも二価の窒素含有部分（例えば尿素、ウレタン、アミドなど）を含む化合物をアジドにより架橋して、CO<sub>2</sub>可塑化に対して耐性があり、非極性気体（炭化水素）と比較して酸性気体について選択的であり、高い酸性気体流動特徴を有する膜を形成できることを評価する。生じた膜は、より高い温度および圧力で安定した構造および安定した分離特性を有する。膜は、極性気体が非極性気体から分離される多くの産業プロセスに適合性がある。実践の例示的な様式において、膜を使用して、天然ガス中の炭化水素ガスまたは排ガス混合物の非酸性気体成分（例えばN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>など）から酸性気体を分離することができる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) 複数のエステル部分および各窒素含有部分が少なくとも二価である複数の窒素含有骨格部分を含む少なくとも 1 つの化合物と；

b) 少なくとも 1 つのアジド架橋剤と  
を、含む硬化可能な組成物。

## 【請求項 2】

前記少なくとも 1 つの化合物が 2 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の範囲中の数平均分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

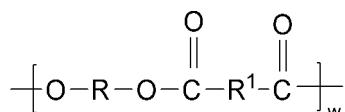
前記少なくとも 1 つの化合物が非芳香族である、請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの化合物が、式 I のエステル反復単位

## 【化 1】

式 I:

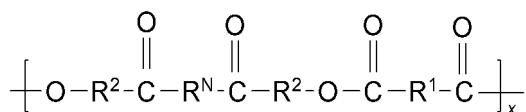


10

ならびに式 II のエステルアミド単位

## 【化 2】

式 II:

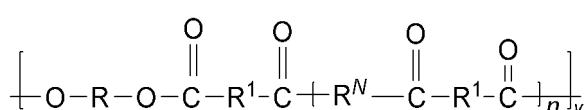


20

式 III のエステルアミド単位

## 【化 3】

式 III:

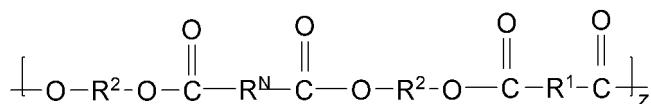


30

および / または式 IV のエステル - ウレタン単位

## 【化 4】

式 IV:



から選択される少なくとも 1 つの第 2 の反復単位

(式中、

各 R は、 C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヒドロカルビレン基、 C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヘテロヒドロカルビレン基、または約 1 0 0 ~ 約 5 0 0 0 / mol の基分子量を有するポリアルキレンオキシド基から独立して選択され；

各 R<sup>1</sup> は、独立して結合または C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヒドロカルビレン基であり；

各 R<sup>2</sup> は、独立して C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヒドロカルビレン基であり；

各 R<sup>N</sup> は、 - N ( R<sup>3</sup> ) - Ra - N ( R<sup>3</sup> ) - ( 式中、各 R<sup>3</sup> は独立して H または C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルである ) であるか、または R<sup>N</sup> は少なくとも 2 つの窒素原子を含有する C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> ヘテロシクロアルキレン基であり；

w + x + y + z = 1 、 0 < w < 1 であり、 x 、 y および z のうちの少なくとも 1 つは 0 を超え；

40

50

R<sub>a</sub> は C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヒドロカルビレン基であり；  
 n は少なくとも 1 であり、2 未満の平均値を有する)  
 を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

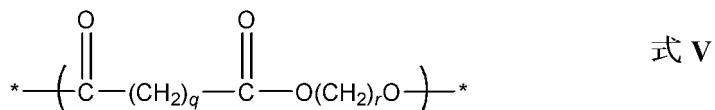
**【請求項 5】**

前記少なくとも 1 つの化合物が、(a) 式 I ならびに (b) 式 II および / または式 III のいずれかの反復単位 (式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>N</sup> および n は上で定義された通りであり、式中、x + y = 1 ならびに 0 < x < 1 および 0 < y < 1 である) を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

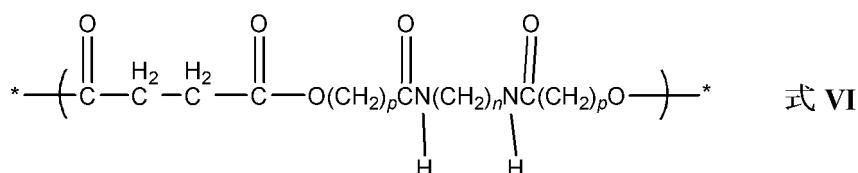
**【請求項 6】**

前記少なくとも 1 つの化合物が、式 V および式 VI

**【化 5】**



10



20

(式中、q および r は 4 であり、n は 2 であり、p は 5 であり、x は 0.18 であり、y は 0.82 である)

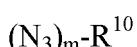
に記載の反復単位を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 7】**

前記アジド架橋剤が、以下の式

30

**【化 6】**



(式中、m は 1 ~ 6 であり、R<sup>10</sup> はアリールまたは非アリール；飽和もしくは非飽和；直鎖状もしくは分岐状もしくは環状；および / または置換または非置換であり得る m 値の部分である)

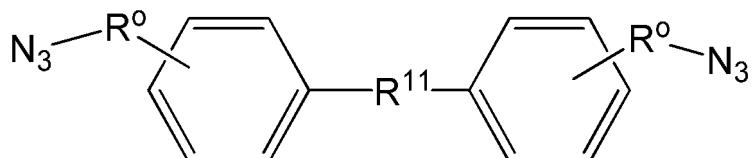
によって表わされる化合物を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 8】**

前記アジド架橋剤が、以下の式

40

**【化 7】**



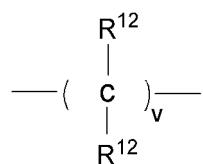
(式中、R° および R<sup>11</sup> の各々は、独立して、ヘテロ原子 (1 つまたは複数の O、S、P または同種のもの等) を含み、直鎖状、分岐状、環状、多環状、縮合環または同種のものであり得る二価の連結基であり；但し、各 R° は独立して単結合であり得る)

によって表わされる化合物を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項 9】**

50

R<sup>1-1</sup> が、式  
【化 8】



(式中、νは1~10であり；各R<sup>1-2</sup>は、独立してH、1~10の炭素原子のアルキル、1~10の炭素原子のアルコキシである)

の直鎖状、分岐状、環状、または多環状のヒドロカルビル部分である、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

R°およびR<sup>1-1</sup>の各々が、独立して、式  
【化9】



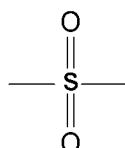
(式中、qは1~10であり；R<sup>1-3</sup>は、直鎖状、分岐状、環状、または多環状であり得る二価のアルキレン部分である)

の直鎖状、分岐状、環状、または多環状のアルコキシレン部分である、請求項8に記載の組成物。

【請求項11】

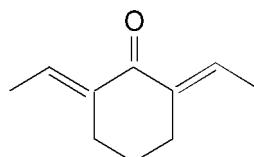
R°およびR<sup>1-1</sup>の各々が、酸素、

【化10】



および

【化11】



から独立して選択される、請求項8に記載の組成物。

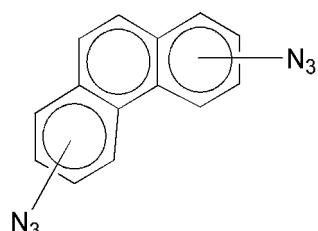
【請求項12】

前記アジド架橋剤が縮合環構造を有する化合物を含む、請求項1~11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

前記アジド架橋剤が式

【化12】



に記載の置換または非置換の材料を含む、請求項1~12のいずれか一項に記載の組成

10

20

30

40

50

物。

【請求項 1 4】

前記アジド架橋剤が式

【化 1 3】



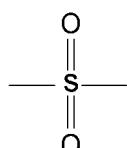
に記載の置換または非置換の材料を含む、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 5】

10

前記アジド架橋剤が、式  $N_3 - (R^{1 \sim 3}O)_q - R^o - N_3$  (式中、 $R^o$  は酸素、

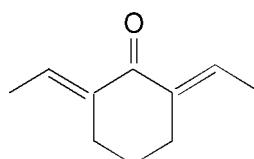
【化 1 4】



および

【化 1 5】

20



から選択され、 $R^{1 \sim 3}$  は、直鎖状、分岐状、環状、または多環状であり得る二価のアルキレン部分であり、 $q$  は 1 ~ 10 である)

に記載の置換または非置換の材料を含む、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の組成物、システムまたは方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、架橋されたオリゴマー（複数可）および / またはポリマー（複数可）を組込む膜を使用する膜分離技術に関する。より具体的には、本発明は、エステル結合および多価の窒素含有部分を含む化合物（例えば少なくとも二価の尿素、ウレタン、アミドなど）をアジドにより架橋して膜を形成できる膜分離技術に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

高分子膜は様々な分離のために提唱されている。異なる分子は選択されたポリマーを介して異なって透過するようにできることが見いだされている。例えば、混合物の 1 つの成分がポリマーを介して迅速に透過することが見出され、第 2 の成分がポリマーを介してより遅く透過するかまたは全く透過しないことが見出されるならば、ポリマーを利用して 2 つの成分を分離することができる。高分子膜は液体分離に加えて気体分離のためにも使用できる可能性がある。

【0 0 0 3】

多数の研究論文および特許は、特に酸素 / 窒素分離における使用のための、所望される気体分離特性を備えたポリマー性膜材料（例えばポリイミド、ポリスルフホン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアリレートおよびポリピロロンなど）を記載する（例えば、Koros et al., J. Membrane Sci., 83, 1 - 80 (1993)；および以後 Du 論文と称される Du et al., Macromol. Rapid Commun., 32, 631 - 636 (2011) を参照されたい

40

50

)。

**【0004】**

ポリマー性膜材料は供給気体混合物が膜の上流側に接触するプロセスにおいて典型的には使用される。これは、成分の1つがもとの供給気体混合物の組成物よりも多いモル分率を持つ膜の下流側の透過物の混合物をもたらす。圧力差は上流側と下流側との間で維持され、透過のための駆動力を提供する。下流側は真空として、または上流の圧力未満の任意の圧力で維持することができる。

**【0005】**

膜性能は膜を横切る気体成分の流動によって特徴づけることができる。この流動は、透過性( $P$ )と呼ばれる量として表現され、それは圧力および厚みで正規化された与えられた成分の流動である。気体混合物の分離は、別の成分の透過率を超える1つの成分についてのより速い透過率(すなわちより高い透過性)を可能にする膜材料によって達成される。透過物流中の別の成分を上回って成分を濃縮する膜の効率は、選択性と呼ばれる量として表現することができる。選択性は、膜を横切る気体成分の透過性の比(すなわち $A$ および $B$ が2つの成分である場合、 $P_A / P_B$ )として定義することができる。膜の透過性および選択性は膜材料それ自体の材料特性であり、したがって、これらの特性は理想的には供給圧力、フロー率および他のプロセス条件が一定である。しかしながら、透過性および選択性は両者とも温度依存性である。所望される成分について高い透過性(生産性)を維持しながら、所望される成分について高い選択性(効率)を備えた膜材料を開発することが所望される。

10

**【0006】**

膜が所望される分離を達成する相対的能力は、与えられた混合物についての分離係数または選択性と称される。しかしながら、特定のポリマーを使用して任意の種類の大規模条件または商業的条件下で特定の分離を達成するには他の複数の障害がある。かかる1つの障害は透過率である。分離されるべき成分のうちの1つは好ましい条件で十分に高い透過率を有してなくてはならず、さもなくば材料の多量の分離を可能にするには非常に大きな膜表面エリアが要求される。起こり得る別の問題は、透過性が十分な条件で(上昇させた温度または圧力等で)、所望される分離についての選択性が失われるかまたは減少され得るということである。多くの場合起こる別の問題は、経時的に透過率および/または選択性が許容できないレベルまで低下されるということである。

20

**【0007】**

起こり得るさらなる問題は、混合物の1つまたは複数の成分がポリマー膜の形態を経時に改変し得るということである。これは膜の透過性および/または選択性の特徴を悪化させ得る。これが起こり得る特異的な1つの行程は、混合物の1つまたは複数の成分がポリマー膜の可塑化をもたらすかどうかということである。混合物の成分のうちの1つ以上がポリマーに膨潤を引き起こす場合、可塑化が起こる。膨潤は、供給混合物の全部ではないが大部分の成分についての透過性的有意な増加をもたらす傾向がある。これは膜特性の悪化を引き起こす。特に、選択性が損なわれる。

30

**【0008】**

$\text{CO}_2$ が多くのポリマーにおいて可塑化を誘導することができ、ポリマーから作製された膜の性能を低下させ得ることが見出された。これは、 $\text{CO}_2$ が天然ガスまたは排ガスの混合物から分離されなくてはならない分離において特に問題があるだろう。例えば、 $\text{CO}_2$ が排ガスまたは天然ガスから分離されなくてはならない適用において、膜を介する $\text{CO}_2$ 輸送を支援する膜を使用する場合、膜を介する高い $\text{CO}_2$ 流動および高い $\text{CO}_2$ /非極性気体選択性の両方が所望される。しかしながら、 $\text{CO}_2$ についての選択性は可塑化に起因して失われ得る。

40

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0009】**

したがって、酸性気体(他の気体からの $\text{CO}_2$ )を分離することができ、安定的で長期

50

の耐久力があり、しかもなお  $\text{CO}_2$  誘導性可塑化に対して非常に耐性がある膜特性を備えた分離膜についての強い必要性がある。加えて、幅広い温度範囲にわたって気体混合物の分離についての高い選択性を示し、それによって異なるプロセス条件および産業用の気体分離プロセスに共通の温度で高い選択性を維持するようなポリマー性膜についての強い必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、エステル結合および少なくとも二価の窒素含有部分（例えば尿素、ウレタン、アミドなど）を含む化合物をアジドにより架橋して、 $\text{CO}_2$  可塑化に対して耐性があり、非極性気体（炭化水素）と比較して酸性気体について選択的であり、高い酸性気体流動特徴を有する膜を形成できることを評価する。本発明の代表的な実施形態は、非化学的に架橋されたポリマーよりも可塑化に対して良好な耐性および他の官能基を介して（シラン官能基を介して等）化学的に架橋されたポリマーよりもさらに良好な性能を有する、架橋された膜である。生じた膜は、より高い温度および圧力（産業上の気体分離設備に関連したもの等）を含む広範囲の温度にわたって安定した構造および予想外に安定した分離特性を有する。もう一つの利点は、好都合な反応押出単位操作において可変的なレベルのアジド架橋材料（複数可）を使用して、多様な熱可塑性ポリマーまたは縮合ポリマーに技術を適用することができるということである。膜は、極性気体が非極性気体から分離される多くの産業プロセスに適合性がある。実践の例示的な様式において、膜を使用して、天然ガス中の炭化水素ガスまたは排ガス混合物の非酸性気体成分（例えば  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  など）から酸性気体を分離することができる。

10

20

20

【0011】

一態様において、本発明は、

- a ) 複数のエステル部分および各窒素含有部分が少なくとも二価である複数の窒素含有骨格部分を含む少なくとも1つの化合物と；
- b ) 少なくとも1つのアジド架橋剤と  
を含む、硬化可能な組成物に関する。

【0012】

別の態様において、本発明は、

- a ) 複数のエステル部分および各窒素含有部分が少なくとも二価である複数の窒素含有骨格部分を含む少なくとも1つの化合物と；
- b ) 少なくとも1つのアジド架橋剤と  
を含む成分に由来する、硬化組成物に関する。

30

【0013】

別の態様において、本発明は、

- a ) パラグラフ [0011]において説明された成分（a）および（b）を含む組成物を含む成分に由来する分離膜を提供する工程と；
- b ) 供給混合物のうちのある成分に関して濃縮された第1の分離産物およびその成分に関して枯渇された第2の分離産物を提供するために供給混合物の成分を分離するのに使用される膜をもたらす工程と  
を含む、分離システムを作製する方法に関する。

40

【0014】

別の態様において、本発明は、

- a ) 少なくとも1つの酸性気体および少なくとも1つの非極性気体を含む供給混合物と；
- b ) 注入面および排出面を有する膜であって、
  - i ) 複数のエステル部分および各窒素含有部分が少なくとも二価である複数の窒素含有骨格部分を含む少なくとも1つの化合物と；
  - ii ) 少なくとも1つのアジド架橋剤と  
を含む成分に由来する膜と；

50

c) 供給混合物が膜に接触させられる場合に、供給混合物と比較して酸性気体に関して濃縮された第1の分離産物および供給混合物と比較して酸性気体に関して枯渇された第2の分離産物を提供するのに効果的な注入面および排出面との間の圧力差と

を含む、精製システムに関する。

**【発明を実施するための形態】**

**【0015】**

以下に記載される本発明の実施形態は例示的であり、網羅的であるとか、または以下の詳細な記載中で開示した正確な形態に本発明を限定するとは意図されない。むしろ、他の当業者が本発明の原理および実行を認識および理解できるように、実施形態は選択され記載される。

10

**【0016】**

本発明の硬化可能な組成物は、少なくとも1つ以上のアジド架橋剤ならびに複数のエステル骨格部分および少なくとも二価の複数の窒素含有部分を含む1つまたは複数の化合物（以後「膜化合物」と称する）を含む成分を組み込む。これらの窒素含有部分の例には、アミド部分、尿素部分および/またはウレタン部分が含まれる。これらの部分は骨格部分であるかまたはペンダント基中に存在することができるが、好ましくは骨格部分である。

**【0017】**

膜化合物は付加物、オリゴマーおよび/またはポリマーであり得る。本明細書において使用される時、付加物とは、2つ以上の反応物分子の付加物であり、すべての反応物分子の残基を含有する単一の反応産物をもたらす化合物を指す。反応物分子は同じかまたは異なり得る。オリゴマーは、本明細書において使用される時、反応物分子のうちの少なくとも1つがモノマーである、2~10の反応物分子から得られた付加物である。ポリマーは、反応物分子のうちの少なくとも1つがモノマーである、10を超える反応物分子から得られた付加物である。付加物は、前反応物の一部を反応させて1つまたは複数の前駆体を形成することによって得ることができ、次いでそれを集合させて最終的な分子を形成する。

20

**【0018】**

膜化合物の例示的なオリゴマーおよびポリマーの実施形態には、1つまたは複数のポリ（エステル-アミド）、ポリ（エーテル-アミド）、ポリ（エーテルエステル-アミド）、ポリ（エステル-ウレタン）、ポリ（エーテル-ウレタン）、ポリ（エーテルエステル-ウレタン）、ポリ（エステル-尿素）、ポリ（エーテル-尿素）、ポリ（エーテルエステル-尿素）、これらの組み合わせ、および同種のものが含まれる。本発明において有用な膜化合物中で好ましい自己集合単位は、ビス-アミド単位、ビス-ウレタン単位およびビス-尿素単位またはそれらのより高次のオリゴマーである。オリゴマーまたはポリマーは本明細書において単にポリマーと称することができ、それにはインターポリマーまたはインターオリゴマー（コポリマー、ターポリマーなど等）に加えてホモポリマーまたはホモオリゴマーが含まれる。

30

**【0019】**

これらの種類のオリゴマーおよびポリマーならびにそれらの調製の例示的な実施形態は、米国特許第6,172,167号；米国特許公開番号2010-0126341号；米国特許公開番号2008-0214743号；PCT公開番号WO2007/099397号；PCT公開番号WO2007/030791号；PCT公開番号WO2008/101051号；およびPCT公開番号WO2008/112833号；ならびにMatteucci et al.の名義で2010年12月20日に出願されたシリアル番号61/424735号を有し、特許弁護士協議事項表番号70294（現在PCT公開番号WO2012/088077号）を有するCROSSLINKED SILANE-MODIFIED MOLECULARLY SELF-ASSEMBLING MATERIALというタイトルの出願人の同時係属出願中で記載される。

40

**【0020】**

膜化合物のエステルおよび窒素の含有物により膜分離における膜化合物の使用を好適に

50

する。窒素含有部分は極性の塩基性特徴を有する。結果的に、これらの部分は酸性混入物（CO<sub>2</sub>、COS、H<sub>2</sub>Sおよび同種のもの）に対する親和性を有する傾向がある。エステル部分は一般的にCO<sub>2</sub>に対する強い親和性を有する。結果的に、1つまたは複数のこれらの化合物から作製された膜は、非極性気体（N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、メタンまたは他の炭化水素等）から酸性気体（特にCO<sub>2</sub>）を分離することについての選択性を有する。排ガスまたは天然ガスから酸性気体混入物を除去することが所望される場合、このことは、これらのポリマーを排ガスまたは天然ガスの膜精製のために非常に好適にする。

#### 【0021】

理論により束縛されることは意図しないが、オリゴマーおよび／またはポリマーの形態における膜化合物の好ましい実施形態は、物理的に自己架橋する能力を有すると考えられる。この能力は、当該技術分野において自己集合する能力とも称される。非共有結合の結合相互作用には、静電的相互作用（イオン-イオン、イオン-双極子または双極子-双極子）、配位金属リガンド結合、水素結合、-構造スタッキング相互作用、ドナー-アクセプター、および／またはファンデルワールス力が含まれ、分子内および分子間で生じて構造秩序を与えることができる。自己集合の好ましい1つのモードは水素結合であり、この非共有結合相互作用は、数学的な「会合定数」（複数の水素結合を有する化学的な複合体または複合体のグループの相対的エネルギー相互作用強度を記載するK（assoc）定数）によって定義される。かかる複合体は膜化合物の塊中で高次の秩序構造を生ずる。

10

#### 【0022】

自己集合する多重水素結合アレイのさらなる記載は、「Supramolecular Polymers」、Alberto Ciferrini編、第2版、157～158ページ（pp）中で見出すことができる。「水素結合アレイ」とは、好ましくは個々の化学的部分が同じかまたは異なる分子上で他のドナーおよびアクセプターと自己集合ドナー-アクセプターペアを形成するように、構造または単位の反復上に共有結合されて自己集合分子を調製する、化学的部分（例えばカルボニル、アミン、アミド、ヒドロキシルなど）の意図的に合成されたセット（またはグループ）である。「水素結合した複合体」とは水素結合アレイ間で形成された化学的複合体である。水素結合アレイは、10<sup>2</sup>～10<sup>9</sup>M<sup>-1</sup>（逆数モル濃度）の間、一般的に10<sup>3</sup>M<sup>-1</sup>を超える会合定数K（assoc）を有することができる。好ましい実施形態において、アレイは化学的に同じかまたは異なり、複合体を形成する。

20

#### 【0023】

かかる膜化合物が物理的に自己架橋する能力は、これらの材料の優れた膜特性に寄与する1つの因子であるとさらに考えられる。物理的な架橋に際して、オリゴマーおよび／またはポリマーは、分子内および分子間の物理的な結合を介してより大きな会合または集合したオリゴマーおよび／またはポリマーを効果的に形成する。理論により束縛されることは意図しないが、かかる物理的会合は自己集合材料の分子量（重量平均分子量M<sub>w</sub>または数平均分子量M<sub>n</sub>）または鎖長を増加させなくともよいと考えられる。さらに会合は大部分は物理的であり、その結果共有結合形態はたとえあるとしてもほとんどないと考えられる。好適な誘発イベント（乾燥または冷却）に際して連合または集合が自然に起こる。他の誘発イベントの例には、剪断誘導性結晶化、成核剤への接触、および／または同種のものが含まれ得る。

30

#### 【0024】

これらの物理的な架橋の特徴の結果として、膜オリゴマーおよび／またはポリマーの好ましい実施形態は、いくつかのより高い分子量の物理的な架橋の合成ポリマーに類似する機械的特性をある程度示すことができるが、それでも材料が液体混和物（融解物、溶液、分散物または同種のもの）の中へ組込まれる場合、非常に低い分子量の化合物と同等の粘度を示すことができる。したがって材料はキャストすることが容易であるかまたはそうでなければ液体前駆体から膜媒体へと形成することが容易である。

40

#### 【0025】

50

さらに、単に物理的に架橋した膜化合物は、CO<sub>2</sub>誘導性可塑化に対して低い耐性を示す。本発明はこれを認識し、アジド架橋剤により材料をさらに化学的に架橋する。これらの材料は物理的に架橋することができ、アジド架橋剤の使用を介してさらに化学的に架橋されるので、本発明の硬化組成物が物理的および化学的の両方で架橋されることを評価することができる。意外にも、たとえオリゴマー膜およびポリマー膜の材料の多くの実施形態がそれ自体は柔軟で可動性（それは可塑化に対する感受性を示す特徴である）があつても、剛性のアジドベース架橋の構造の物理的な架橋との組み合わせは、予想外の安定性および可塑化に対する高い耐性を備えた膜産物をもたらす。アジド残基それ自体が剛性で安定的であるだけでなく、アジド残基は物理的に架橋された構造も同様に安定化するようである。

10

## 【0026】

膜化合物のエステルおよび窒素含有部分含有物は、極性の特徴を備えた膜化合物を提供する。物理的架橋および／または化学的架橋の前に、材料は、前掲のDu論文中で使用される非常に剛性のポリマー材料とは対照的にかなり柔軟である。

## 【0027】

オリゴマー膜化合物および／またはポリマー膜化合物の例示的な実施形態は、1モルあたり2000グラム以上、より好ましくは少なくとも約3000g/mol、およびさらにより好ましくは少なくとも約5000g/molの数平均分子量、M<sub>Wn</sub>（互換的にM<sub>n</sub>と称される）を有する。オリゴマー膜化合物および／またはポリマー膜化合物のM<sub>Wn</sub>は、好ましくは50,000g/mol以下、より好ましくは約20,000g/mol以下、なにより好ましくは約15,000g/mol以下、およびさらにより好ましくは約12,000g/mol以下である。数平均分子量は好ましくはNMR分光法によって決定される。

20

## 【0028】

膜化合物は分子的に自己集合する反復単位（より好ましくは（多重）水素結合アレイを含む）を好ましくは含み、アレイは、好ましくは10<sup>2</sup>～10<sup>9</sup>の逆数モル濃度（M<sup>-1</sup>）およびいっそうより好ましくは10<sup>3</sup>M<sup>-1</sup>を超える会合定数K（assoc）を有し；ドナー-アクセプター水素結合部分を含む多重水素結合のアレイの会合は、自己集合の好ましいモードである。多重水素結合アレイは、好ましくは分子的に自己集合する単位あたり平均2～8、より好ましくは4～6、およびいっそうより好ましくは少なくとも4のドナー-アクセプターの水素結合部分を含む。好ましい膜化合物中で分子的に自己集合する単位には、ビス-アミド基およびビス-ウレタン基反復単位ならびにそれらのより高次のオリゴマーが含まれる。

30

## 【0029】

いくつかの実施形態において、膜化合物は、1つまたは複数の「非芳香族」ヒドロカルビル基、ヒドロカルビレン基、ヘテロヒドロカルビレン基および／またはヘテロヒドロカルビル基を含むことができる。「非芳香族の」という用語は、いかなる骨格またはペンドントの芳香族構造〔芳香環（例えば置換または非置換のフェニルまたはフェニレン等のアリーレンまたはアリアル（aryal）、縮合芳香環構造および同種のもの等〕を有していないかまたは含まない基を指す。非芳香族のヘテロヒドロカルビレン基およびヘテロカルビル基は、一般的にポリマー鎖またはオリゴマー鎖の骨格中に少なくとも1つの非炭素原子（例えばN、O、S、Pまたは他のヘテロ原子）を含む。これらの基は、直鎖状、分歧状、環状、多環状、縮合環状、およびこれらの組み合わせであり得る。任意で、非芳香族のヒドロカルビル基、ヒドロカルビレン基、および／または非芳香族基は、様々な置換基または官能基（1つまたは複数のハロゲン化物、アルコキシ基、ヒドロキシ基、チオール基、エステル基、ケトン基、カルボン酸基またはその塩、サルフェート、スルホネート、ホスフェート、ホスホナート、NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、アンモニウム、アミン、アミド、これらの組み合わせ、および同種のものが含まれるがこれらに限定されない）により置換することができる。好ましくは、膜化合物は、化合物の全重量に基づいて5重量パーセント未満、より好ましくは1重量パーセント未満、およびより好ましくは0重量パーセントの芳

40

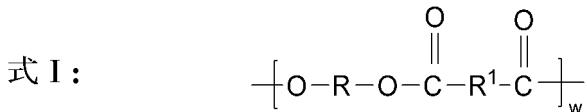
50

香族部分を含む。

【0030】

1セットの好ましい実施形態において、オリゴマー膜化合物および／またはポリマー膜化合物は、式Iのエステル反復単位

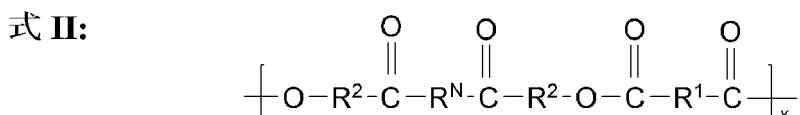
【化1】



ならびに式IIのエステルアミド単位

10

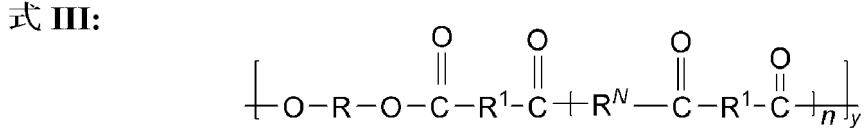
【化2】



式IIIのエステルアミド単位

20

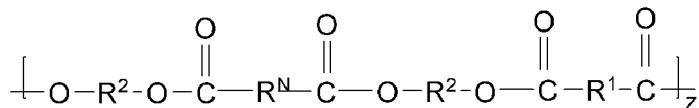
【化3】



および／または式IVのエステル-ウレタン単位

【化4】

式IV:



から選択される少なくとも1つの第2の反復単位を含み、

式中、

Rは、各事例で独立して、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>非芳香族ヒドロカルビレン基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>非芳香族ヘテロヒドロカルビレン基、または約100～約5000/molの基分子量を有するポリアルキレンオキシド基である。好ましい実施形態において、各事例でのC<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>非芳香族ヒドロカルビレンは、独立して、アルキレン-、-シクロアルキレン-、-アルキレン-シクロアルキレン-、-アルキレン-シクロアルキレン-アルキレン-（ジメチレンシクロヘキシリ基を含む）の特異的な基である。好ましくは、これらの前述の特異的な基は、2～12の炭素原子、より好ましくは3～7の炭素原子である。C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>非芳香族ヘテロヒドロカルビレン基は、各事例で独立して、特異的な基であり、非限定的例は、ヘテロアルキレン、ヘテロアルキレン-シクロアルキレン、シクロアルキレン-ヘテロアルキレンまたはヘテロアルキレン-シクロアルキレン-ヘテロアルキレンを含み、各前述の基は、好ましくは2～12の炭素原子、より好ましくは3～7の炭素原子を含む。好ましいヘテロアルキレン基には、オキシジアルキレン、例えばジエチレングリコール（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-）が含まれる。Rがポリアルキレンオキシド基である場合、それは、好ましくはポリテトラメチレンエーテル、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド、またはランダムもしくはブロックの立体配置でのそれらの組み合わせであり、分子量（Mn平均分子量、または慣習的な分子量）は、好ましくは約250g/mol～5000g/mol、より好ましくは280g/molを超える、いっそうより好ましくは500g/molを超える、好ましくは3000g/mol未満であり；いくつかの実施形態において、混合された長さのアルキレンオキシドが含まれる。他の好ましい実施形態には、Rが各事例で同じC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルキレン基である種、および最も好ましくは-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-である種が含まれる。

30

40

50

## 【0031】

$R^1$  は、各事例で、独立して結合または  $C_1 - C_{20}$  非芳香族ヒドロカルビレン基である。いくつかの好ましい実施形態において、 $R^1$  は、各事例で同じ  $C_1 - C_6$  アルキレン基であり、最も好ましくは  $- (CH_2)_4 -$  である。

## 【0032】

$R^2$  は、各事例で、独立して  $C_1 - C_{20}$  非芳香族ヒドロカルビレン基である。別の実施形態によれば、 $R^2$  は、各事例で同じ、好ましくは  $C_1 - C_6$  アルキレンであり、さらにより好ましくは  $R^2$  は  $- (CH_2)_2 -$  、  $- (CH_2)_3 -$  、  $- (CH_2)_4 -$  、または  $- (CH_2)_5 -$  である。

## 【0033】

$R^N$  は各事例で  $- N(R^3) - Ra - N(R^3) -$  (式中、 $R^3$  は独立して H または  $C_1 - C_6$  アルキル、好ましくは  $C_1 - C_4$  アルキルである) であるか、または  $R^N$  は 2 つの窒素原子を含有する  $C_2 - C_{20}$  ヘテロシクロアルキレン基であり; w はエステルのモル分率を表わし、x、y および z はアミドまたはウレタンのモル分率を表わし、 $w + x + y + z = 1$  、  $0 < w < 1$  であり、x、y および z のうちの少なくとも 1 つは 0 を超える。 $Ra$  は、 $C_2 - C_{20}$  非芳香族ヒドロカルビレン基、より好ましくは  $C_2 - C_{12}$  アルキレンであり：最も好ましい  $Ra$  基は、エチレン、ブチレンおよびヘキシレン  $- (CH_2)_6 -$  である。いくつかの実施形態において、 $R^N$  はピペラジン  $- 1, 4 -$  ジイルである。別の実施形態によれば、両方の  $R^3$  基は水素である。

10

## 【0034】

n は少なくとも 1 であり、2 未満の平均値を有する。

20

## 【0035】

他の代替の実施形態において、オリゴマーおよび/またはポリマー膜化合物は、(a) 式 I ならびに (b) 式 II および/または式 III いずれかの反復単位を含み、式中、R、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^N$  および n は上で定義された通りであり、x および y はモル分率であり、式中、 $x + y = 1$  ならびに  $0 < x < 1$  および  $0 < y < 1$  である。

## 【0036】

式 I および II の単位、または式 I、II および III の単位を含む特定のポリエステルアミドの実施形態において、特に好ましい材料は、R が  $- (C_2 - C_6) -$  アルキレン、特に  $- (CH_2)_4 -$  であるものである。さらに好ましいものは、各事例で  $R^1$  が同じであり、 $C_1 - C_6$  アルキレン、特に  $- (CH_2)_4 -$  である材料である。よりさらに好ましいものは、各事例で  $R^2$  が同じであり、 $- (C_1 - C_6) -$  アルキレン、特に  $- (CH_2)_5 -$  アルキレンである材料である。かかる実施形態に従う例示的なポリエステルアミドは、好ましくは少なくとも約 4000 および約 20,000 以下の数平均分子量 ( $M_n$ ) を有する。より好ましくは、分子量は約 12,000 以下である。

30

## 【0037】

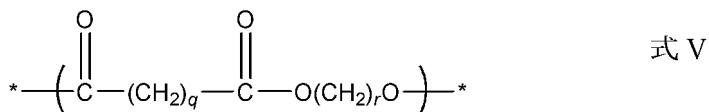
便宜上、様々な実施形態についての化学的反復単位は独立して示される。本発明は、コポリマー中の w、x、y および z の単位のすべての可能な分布 (ランダムに分布する w、x、y および z の単位、交互に分布する w、x、y および z の単位に加えて、部分的に、およびブロックまたはセグメントのコポリマーを含む) を包含し、これらの種類のコポリマーの定義は当該技術分野において公知であるような慣習的な様式で使用されるものである。加えて、もしコポリマーが少なくとも 1 つの w ならびに少なくとも 1 つの x、y、および/または z の単位を含有すれば、様々な単位の分率に関して本発明における特定の限定はない。いくつかの実施形態において、w 対 ( $x + y + z$ ) 単位のモル分率は約 0.1 : 0.9 および約 0.9 : 0.1 の間である。いくつかの好ましい実施形態において、コポリマーは、少なくとも 15 モルパーセントの w 単位、少なくとも 25 モルパーセントの w 単位、または少なくとも 50 モルパーセントの w 単位を含む。

40

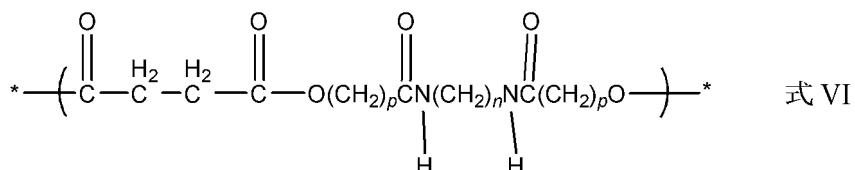
## 【0038】

好適な膜化合物の特異的な例は、式 V および式 VI に記載の単位

## 【化5】



10



(式中、qおよびrは4であり、nは2であり、pは5であり、xは0.18であり、yは0.82である)を含む。別の特異的な例に従えば、好適な膜化合物は式VおよびVIに記載の単位(式中、qおよびrは4であり、nは2であり、pは5であり、xは0.5であり、yは0.5である)を含む。

## 【0039】

20

好ましくは、本発明において有用な実質的に直鎖状の膜化合物の多分散性は、4以下、より好ましくは3以下、いっそうより好ましくは2.5以下、いっそうより好ましくは2.2以下である。

## 【0040】

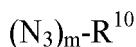
本発明の硬化可能な組成物は、1つまたは複数の膜化合物および1つまたは複数のアジド架橋剤の組み合わせを含む。アジド架橋剤とは2つ以上のアジド部分を含む化合物を指す。アジド部分は式-N<sub>3</sub>-を備えた陰イオンである。アジド架橋剤の例示的な実施形態は、2~6のアジド部分、好ましくは2つのアジド部分を含む。有利なことには、アジド架橋剤は、上記の物理的に架橋する膜と組み合わせて使用した場合に、生じた膜が永続的に安定した分離特性を有するように、可塑化に耐える剛性の安定した膜構造を形成することを支援する。

30

## 【0041】

例示的なアジド架橋剤は、以下の式

## 【化6】



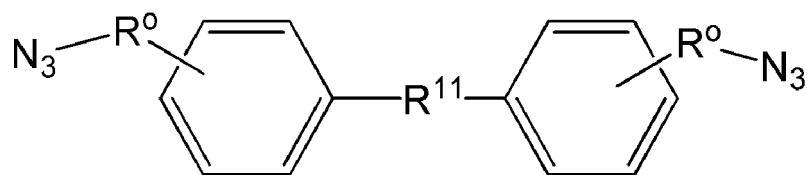
(式中、mは1~6、好ましくは2であり、R<sup>10</sup>はアリールまたは非アリール：飽和もしくは非飽和；直鎖状もしくは分岐状もしくは環状；および/または置換もしくは非置換であり得るm価の部分である)によって表わすことができる。いくつかの実施形態において、R<sup>10</sup>はアリールであり、少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つの芳香環部分を含む。芳香環部分のいくつかまたはすべては縮合することおよび/または好適な連結基によって連結することができる。

40

## 【0042】

アジド架橋剤の例示的なアリール実施形態は、以下の式

【化7】



(式中、R°およびR<sup>1-1</sup>の各々は、独立して、ヘテロ原子（1つまたは複数のO、S、Pまたは同種のもの等）を含み、直鎖状、分岐状、環状、多環状、縮合環または同種のものであり得る二価の連結基であり；但し、各R°は独立して単結合であり得る）によって表わすことができる。R°およびR<sup>1-1</sup>の各々は飽和または非飽和であり得る。R°およびR<sup>1-1</sup>の各々は独立して置換または非置換であり得る。存在するならば、例示的な置換基には、1つまたは複数のハロゲン化物、アルコキシ基、ヒドロキシ基、チオール基、エステル基、ケトン基、カルボン酸基またはその塩、サルフェート、スルホネート、ホスフェート、ホスホナート、NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、アンモニウム、アミン、ウレタン、尿素、アミド、これらの組み合わせ、および同種のものが含まれ得る。任意のR°またはR<sup>1-1</sup>が1つ以上の炭素原子を含む骨格またはペンドント部分を有するならば、骨格またはかかる部分は独立して1つまたは複数のヘテロ原子を含むことができる。任意で、芳香環構造は、置換基（本明細書において記載される例示的な置換基等）によるさらなる置換または非置換であり得る。例示の目的のために、ペンドント-R°-N<sub>3</sub>部分およびR<sup>1-1</sup>連結基以外の芳香環構造は非置換である。

10

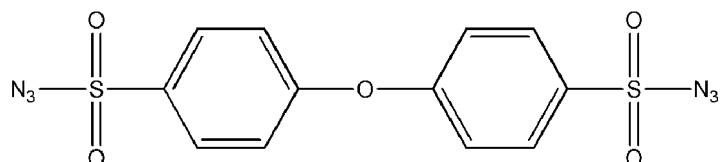
20

30

【0043】

この式に記載の好ましいアジド架橋剤は、構造（以後、ビスマジドAと称する）

【化8】

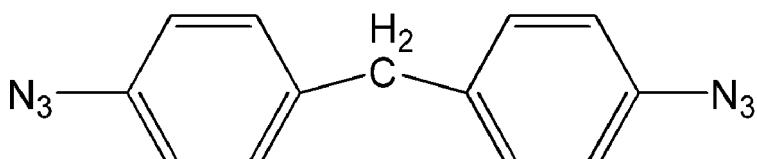


を有する。

【0044】

この式に記載の別のアジド架橋剤は、以下の構造

【化9】



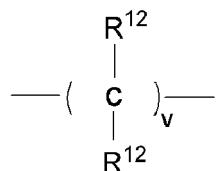
40

を有する。

【0045】

実践のいくつかの様式において、R<sup>1-1</sup>は、式

## 【化10】



(式中、vは1~10、好ましくは1~6、より好ましくは1~4であり；各R<sup>1~2</sup>は、独立してH、1~10の炭素原子のアルキル、1~10の炭素原子のアルコキシである)の直鎖状、分岐状、環状、または多環状のヒドロカルビル部分である。任意で、各R<sup>1~2</sup>は、独立して1つまたは複数の置換基(上でリストした例示的な置換基等)により置換することができる。R<sup>1~1</sup>の特異的なヒドロカルビル実施形態には、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-；-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-；-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-；これらの組み合わせ、および同種のものが含まれる。

10

## 【0046】

実践の他の様式において、R°およびR<sup>1~1</sup>の各々は、独立して式

## 【化11】

20



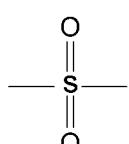
(式中、qは1~10、好ましくは1~6、より好ましくは1~4であり；R<sup>1~3</sup>は、直鎖状、分岐状、環状、または多環状であり得る二価のアルキレン部分である)の直鎖状、分岐状、環状、または多環状のアルコキシレン部分である。任意で、各R<sup>1~3</sup>は、独立して1つまたは複数の置換基(上でリストした例示的な置換基等)により置換することができる。R<sup>1~1</sup>の特異的なアルコキシレン実施形態には、-OCH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-；-OCH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-；-OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-；これらの組み合わせ、および同種のものが含まれる。

## 【0047】

30

二価の部分R°およびR<sup>1~1</sup>の他の例には、酸素に加えて、

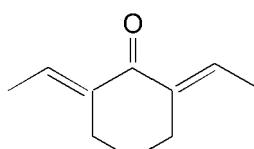
## 【化12】



および

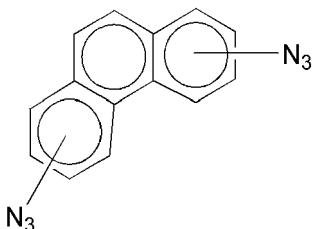
## 【化13】

40



が含まれる。R<sup>1~0</sup>の他のアリール実施形態は、

【化14】



および

【化15】



等の縮合環構造を有することができる。

【0048】

縮合環構造はアジド基以外は非置換として例示の目的のために示される。任意で、他のペンダント置換基（本明細書においてリストされた1つまたは複数の例示的な置換基等）が存在することができる。

【0049】

アジド架橋剤の非アリール実施形態には、多様な化合物 ( $N_3 - (R^{1-3}O)_q - R^0 - N_3$  (式中、 $R^{1-3}$ 、 $q$  および  $R^0$  は独立して上で定義された通りである) 等の化合物を含む) が含まれる。

【0050】

束縛されることは意図しないが、アジド基は  $N_2$  の放出によって最初に架橋を引き起こし、極めて反応性のナイトレン部分を残すと考えられる。次いでこの部分はポリマー骨格中の C - H 結合からの H を置き換えることができる。次いでナイトレンは炭素原子と共有結合を形成する。任意の C - H 結合はこの架橋について実行可能な部位であり得ると考えられる。カルボニル部分に近位の 1 位における炭素原子が比較的安定したラジカルを形成し、架橋についての好ましい部位であり得ることは可能性がある。

【0051】

膜化合物を架橋し、それによって寸法安定性があり可塑化耐性のある膜構造を形成するのに使用されるアジド架橋剤（複数可）の合計量は、幅広い範囲にわたって変動し得る。一般的に、あまりにも少量の架橋材料が使用されるならば、硬化材料は所望されるような可塑化に対する耐性がないだろう。一方、あまりに多く使用されるならば、次いで鎖の切断またはフィルムクラッキングが起こり得る。これらの懸念のバランスをとって、アジド架橋は、膜化合物（複数可）の合計量に基づいて、少なくとも 0.25 重量パーセント、望ましくは少なくとも 0.5 重量パーセント、より望ましくは少なくとも 1.0 重量パーセントのアジド架橋剤（複数可）の合計量の使用によって、多くの実施形態において望ましくは遂行される。さらに、アジド架橋は、膜化合物（複数可）の合計量に基づいて、2.5 重量パーセント以下、望ましくは 20 重量パーセント以下、より望ましくは重量パーセント以下のアジド架橋剤（複数可）の合計量によって多くの実施形態において望ましくは遂行される。

【0052】

膜化合物（複数可）およびアジド架橋剤（複数可）に加えて、本発明の硬化可能な組成物は、任意で1つまたは複数の他の成分を含むことができる。いくつかの実施形態において、オプションの他の成分は、他のポリマー、樹脂、粘着性付与剤、フィラー、油、難燃剤、抗酸化剤、殺カビ剤、殺菌剤、帯電防止剤、UV 保護剤、色素、着色剤、強化材、これらの組み合わせ、および同種のものを、それらに限定されずに含む。

【0053】

10

20

30

40

50

例えば、本発明の組成物の中へ組み込まれ得る追加の樹脂材料には、1つまたは複数のポリスルフホン；ポリ(スチレン)(アクリロニトリルスチレンコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマーおよびスチレン-ビニルベンジルハライドコポリマー等のスチレン含有コポリマーを含む)；ポリカーボネート；セルロース系ポリマー(酢酸セルロース、三酢酸セルロース、酢酸-酪酸セルロース、プロピオニルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロースなど等)；ポリイミド、ポリエーテルイミドおよびポリアミド(アリールポリアミド、Matrimid(登録商標)5218等のアリールポリイミドおよびUltim(登録商標)1000等のアリールポリエーテルイミドを含む)；ポリエーテル；ポリ(アリーレンオキシド)(ポリ(フェニレンオキシド)およびポリ(キシレンオキシド)等)；ポリ(エステルアミド-ジイソシアネート)；ポリウレタン；ポリエステル(ポリアリレートを含む)(ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(アルキルメタクリレート)、ポリ(アクリレート)、ポリ(フェニレンテレフタレート)など等)；多硫化物；上記以外のオレフィン不飽和を有するモノマーからのポリマー[ポリ(エチレン)、ポリ(プロピレン)、ポリ(ブテン-1)、ポリ(4-メチルベンテン-1)、ポリビニル例えば、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(フッ化ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルエステル)(ポリ(酢酸ビニル)およびポリ(プロピオン酸ビニル)等)、ポリ(ビニルピリジン)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(ビニルエーテル)、ポリ(ビニルケトン)、ポリ(ビニルアルデヒド)(ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール)等)、ポリ(ビニルアミド)、ポリ(ビニルアミン)、ポリ(ビニルウレタン)、ポリ(ビニル尿素)、ポリ(リン酸ビニル)、およびポリ(硫酸ビニル)等]；ポリアリル；ポリ(ベンゾベンズイミダゾール)；ポリヒドラジド；ポリオキサジアゾール；ポリトリアゾール；ポリ(ベンゾイミダゾール)；ポリカルボジイミド；ポリホスファジン；など、ならびにインターポリマー(上記のものからの反復単位を含有するブロックインターポリマーを含む、パラ-スルホフェニルメタリルエーテルのアクリロニトリル-ビニルブロミド-ナトリウム塩のターポリマー等)；および前述のもののいずれかを含有するグラフトおよびブレンドが含まれる。置換ポリマーを提供する典型的な置換基は本明細書においてリストされるような例示的な置換基を含む。

#### 【0054】

本発明の硬化可能な組成物は広範囲の用途を有する。特に、組成物を使用して、液相または気相中の特定の種の精製、分離または吸着において特別に有用な分離膜を製作することができる。気体の分離に加えて、これらの膜は、タンパク質または他の医薬材料およびバイオテクノロジー材料の分離のために使用することができる。膜を発酵槽およびバイオリアクターにおいて使用して、気体を反応容器の中へ輸送し、細胞培養培地を容器の外側に移すこともできる。加えて、膜は、気流または水流からの微生物の除去、水精製、連続発酵／膜バーベーパレーションシステムにおけるエタノール生産、および気流水流中の微量化合物または金属塩の検出または除去に使用することができる。

#### 【0055】

膜は、混合ガス流から酸性気体を除去するために、化学産業、石油化学産業、製薬産業および関連産業における気体／蒸気分離プロセスにおいて特に有用である。実践の好ましい様式において、膜が高い酸性気体透過性、低い非極性気体透過性および可塑化に対する耐性を有するという点で、膜を使用して、天然ガス流または排ガス流中の炭化水素から酸性気体(例えはCO<sub>2</sub>、CO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>Sおよび同種のもの)を除去することができる。さらに、膜の特徴は経時的に安定し一樣である。

#### 【0056】

例えば、膜は、天然ガス中に存在し得る非極性気体(メタン、エタン、プロパンもしくはブタン、または窒素、酸素または同種のもの等の他の気体等)よりも速い速度で二酸化炭素が膜を介して拡散することを可能にするだろう。二酸化炭素は、より高い可溶性、より高い拡散係数または両者があるので、メタンよりも高い透過率を有する。したがって、二酸化炭素は膜の透過側に濃縮され、メタンは膜の供給側に濃縮される。

10

20

30

40

50

## 【0057】

排ガスの例は、石炭、石油、天然ガス、木材、水素ガス、またはその組み合わせの燃焼によって生産される燃焼ガスである。天然ガスは、天然に存在する（すなわち、天然に見出される）および／または製造することができる。製造されたメタンガス含有気体混合物の例は、原油分解操作およびバイオガスからの副産物として生産されたメタンであり、それはごみおよび生物学的廃棄物の微生物による異化作用から埋め立て地または汚水処理施設において生産され得る。いくつかの実施形態において、単位操作は、排ガスから酸性気体を分離するために炉もしくは他の燃焼装置から下流、または天然ガスから酸性気体を分離するために油井もしくは天然ガス井の坑口装置から下流に用いられる。

## 【0058】

例示的な分離方法において、注入表面および排出表面を有する本発明の膜が提供される。加えて、少なくとも1つの酸性気体および少なくとも1つの非極性気体を含む供給気体混合物が提供される。供給気体混合物を、酸性気体の少なくとも一部が少なくとも1つの非極性気体よりも速い速度で膜を通して透過するような条件下で、膜の注入表面に接触するようにさせる。例示的な条件は、好適な圧力差が膜の注入面と排出面との間に存在している間に接触を生じさせることを含む。分離は、供給気体混合物と比較して、膜の排出面に対して近位に酸性気体に関して濃縮された第1の分離産物をもたらすという結果である。その間に、供給気体混合物と比較して枯渇された酸性気体含有物の第2の分離産物は、膜の注入面に対して近位に生産される。

## 【0059】

膜は、当該技術分野において公知の任意の形態（例えば中空糸、チューブ形状、平らなシート、螺旋状に巻き付けられた形状、ひだのある形状、および他の膜形状）をとることができる。化合物は、非極性気体と比較して酸性気体についての高い選択性を有する薄いフィルム膜の作製のために特に有用である。薄いフィルム選択膜は、約10ミクロン以下、好ましくは2ミクロン以下、より好ましくは1ミクロン以下のオーダーの厚みを有する選択膜を指す。多くの実施形態において、かかる薄いフィルム膜の厚みは、少なくとも約20nm、好ましくは少なくとも約50nm、より好ましくは少なくとも約100nmである。2つ以上の選択的副層のスタックから膜が形成される実施形態において、これらの厚み外観はすべての層の全厚みを指す。本明細書において教示された厚みは、非選択的支持層または他の非膜成分が寄与する厚みを含まない。

## 【0060】

本発明の膜は広範囲の温度および圧力差にわたって機能的である。例えば、膜を使用して、-50～300、好ましくは-30～100、より好ましくは-10～90、およびさらにより好ましくは20～70の範囲中の1つまたは複数の温度で提供された供給材料を処理することができる。さらに、膜の上流側と下流側との間の圧力差は、90kPa～10,000kPa、好ましくは200kPa～1000kPaの範囲中であり得る。有利なことには、この膜は高温および／または圧力で安定した選択性および透過特徴を提示するが、従来の膜実施形態はかかるより高い温度および圧力で可塑化または他の悪化に対してより感受性があるだろう。

## 【0061】

硬化可能な組成物は多様な方法において膜構造へと形成することができる。1つのアプローチによれば、硬化可能な組成物の成分を組み込む液体混合物が提供される。これは融解物、溶液、分散物または同種のものでありえる。次いで液体組成物は、キャスト、押出、カレンダー加工、噴霧、コーティング、もしくは成型されるか、またはそうでなければ所望される膜構造を形成するのに使用される。次いで好適な硬化エネルギー（熱エネルギー等）を使用して、アジド架橋を開始することができる。加熱はアジド架橋を遂行するために一様で十分な継続であることが所望される。しかしながら、継続および温度はクラッキングを回避するよう限定すべきであり、さもなければ成分または生じた産物を悪化させる。

## 【0062】

10

20

30

40

50

薄いフィルム膜の形成のための実践の例示的な様式において、融解物の形態での本発明の硬化可能な組成物は、加熱金属板と接触させてポリマー支持体上にキャストされる。板はフィルムの均一な加熱を確実にするように支援する。キャストは周囲雰囲気下で起こり得るか、または保護された不活性雰囲気中で（例えばアルゴン、窒素または同種のもののプランケット下で）実行することができる。一旦全部ではないが大部分の溶媒がフィルムから除去されたならば、加熱金属板を硬化温度まで加熱し、それは多くの実施形態において 20 ~ 約 160 、好ましくは 100 ~ 約 140 の範囲中の硬化温度であり得る。キャストは周囲雰囲気下で起こり得るか、または保護された不活性雰囲気中で（例えばアルゴン、窒素または同種のもののプランケット下で）実行することができる。キャストされた材料は、20 秒 ~ 約 72 時間、好ましくは 1 分間 ~ 約 10 分間の範囲中の期間について金属板上で望ましくは加熱される。加熱後に、フィルムは冷却される。生じたシート膜は物理的架橋および化学的架橋を組み込むと考えられる。

10

## 【0063】

本発明はここで以下の例示的な実施例に関してさらに記載されるだろう。

## 【0064】

## 実施例 1 :

本発明の実践における C<sub>2</sub>C<sub>5</sub>0 % ポリマーの膜化合物としての有用化

工程 (a) ジアミドジオール、エチレン - N, N' - ジヒドロキシヘキサンアミド (C<sub>2</sub>C) モノマーの調製 :

ジアミドジオールモノマー (C<sub>2</sub>C ジアミドジオールモノマーまたは C<sub>2</sub>C モノマーと称される) は、攪拌器および冷却水ジャケットを装備したステンレス鋼反応器中の窒素プランケット下で、4.56 キログラム (kg) の - カプロラクトンと 1.2 kg のエチレンジアミン (EDA) を反応させることによって調製される。 - カプロラクトンと EDA との間で発熱性の縮合反応が起こり、それは摂氏 80 度 ( ) まで温度を徐々に上昇させる。白色析出物が形成され、反応器内容物は凝固し、それで攪拌は停止される。次いで反応器含有物は 20 まで冷却され、次いで 15 時間休止させる。次いで反応器含有物は 140 まで加熱され、その温度で凝固した反応器含有物は融解する。次いで液体産物は回収トレーの中へ反応器から放出される。生じた産物の核磁気共鳴研究から産物中の C<sub>2</sub>C ジアミドジオールの体積モル濃度が 80 パーセントを超えることが示される。C<sub>2</sub>C ジアミドジオールモノマー産物の融解温度は 140 である。

20

30

## 【0065】

工程 (b) : C<sub>2</sub>C モノマーのアジピン酸ジメチル (DMA) との接触 :

蒸留塔および真空ポンプシステムを装備した 100 リットルの単一シャフト Kneader - Devilatizer 反応器を窒素バージして、80 (サーモスタットに基づく) まで窒素雰囲気下で加熱する。アジピン酸ジメチル (DMA; 38.324 kg) および C<sub>2</sub>C ジアミドジオールモノマー (31.724 kg) をニーダーの中へ供給する。スラリーを 50 每分回転数 (rpm) で攪拌する。

40

## 【0066】

工程 (c) : C<sub>2</sub>C / DMA の 1, 4 - ブタンジオールとの接触、メタノールの蒸留およびエステル交換反応 :

1, 4 - ブタンジオール (18.436 kg) を約 60 の温度で工程 (b) のスラリーに添加する。反応器温度を 145 までさらに増加させて均質の溶液を得る。さらに窒素雰囲気下で、1.380 kg の 1, 4 - ブタンジオール中のチタン (IV) プトキシド (153 g) の溶液が 145 の温度で反応器の中へ注入され、メタノール発生が開始する。反応器中の温度を 1.75 時間にわたって 180 まで緩慢に増加させ、メタノールの完全な蒸留まで追加の 45 分間周囲圧力で保持する。12.664 キログラムのメタノールが回収される。

## 【0067】

工程 (d) : 1, 4 - ブタンジオールの蒸留および重縮合による C<sub>2</sub>C<sub>5</sub>0 % ポリマー産物の付与

50

反応器ドーム温度を130まで増加し、真空システムを7 mbar(0.7キロパスカル(kPa))の反応器圧力まで1時間で段階的に活性化する。ニーダー／デボラタイザー(devolatizer)反応器中の温度を180で維持する。次いで温度を190まで増加させながら真空を0.7mbar(0.07kPa)まで7時間増加させる。反応器を191および0.87～0.75mbarにわたる真空により追加の3時間維持する。この時点で、反応器含有物のサンプルを採取し(調製2A)；融解粘度は180で6575メガパスカル(mPas)および190で5300mPasであった。最終的な融解粘度が180で8400mPasおよび190で6575mPasとして記録されるまで、反応をさらに1.5時間継続する(調製2B)。次いで液体ニーダー／デボラタイザー反応器の含有物を回収トレーの中へ約190の高温で放出し、生じたC2C50%ポリマーを室温まで冷却し、破碎する。C2C50%ポリマーは50mol1パーセントのC2Cモノマーを含有するポリエステルアミド(PEA)ポリマーである。

10

#### 【0068】

##### 実施例2

アジド架橋剤およびC2C50%ポリマーを使用する膜の作製

5gのC2C50%ポリマーおよび0.6gのビスアジドAを20mLのクロロホルム中で溶解した。一旦溶解したならば、溶液を100mmのテフロンペトリ皿上にキャストし、溶媒の蒸発を可能にするようにカバーした。キャストおよび乾燥後に、サンプルを130のオーブン中に置き、72時間硬化させた。次いでサンプルを取り出し、室温まで冷却させた。

20

#### 【0069】

##### 実施例3：

18モルパーセントのC2Cモノマーを含有するPEAポリマーの調製(本明細書においてC2C18%ポリマーと称されるポリマー)

一首の500mL丸底フラスコの中へ、チタン(IV)ブトキシド(0.31g、0.91mmol)、N,N'-1,2-エタンジイル-ビス[6-ヒドロキシヘキサンアミド](C2Cモノマー、30.80g、0.1068mol)、アジピン酸ジメチル(103.37g、0.5934mol)、および1,4-ブタンジオール(97.33g、1.080mol)をロードする。攪拌シャフトおよびブレードを、Vigreuxカラムおよび蒸留ヘッドを備えた修飾Clausenアダプターと共にフラスコの中へ挿入する。機器は、攪拌ベアリング、攪拌モーター、温度計、テイクオフアダプター、レシーバー、熱トレーシングおよび絶縁体、真空ポンプ、真空調節器、窒素供給ならびに温度制御槽により完成される。機器を脱気し、正の窒素下で保持する。フラスコを160の槽の中へ浸漬し、温度を合計2時間175まで上昇させる。レシーバーを変更し、以下のスケジュールに従って真空を適用する。5分間、450Torr(60キロパスカル(kPa))；5分間、100Torr；5分間、50Torr；5分間、40Torr；10分間、30Torr；10分間、20Torr；1.5時間、10Torr。機器を窒素下に置き、レシーバーを変更し、以下のスケジュールにより約0.36～約0.46Torrにわたって真空下に置く。2時間、175；190へ/で2時間210へ/で3時間。生じたPEAポリマー産物は18モルパーセントのC2Cモノマーを含有する。

30

#### 【0070】

##### 実施例4

アジド架橋剤およびC2C18%ポリマーを使用する膜の作製

2gのPEA-C2C18%ポリマーおよび0.3gのビスアジドAを10mLのクロロホルム中で溶解した。サンプルは、RD Specialtiesからのワイヤー#5キャスティングロッドと共にGuardcoからのAutomatic Drawdown Machine IIを使用して、多孔性ポリスルフホン/ポリエチレンテレフタレート支持体上にキャストされた。選択的層厚はSEMによれば5～10ミクロンの間であった。キャストされたフィルムおよび支持体のセクションを金属シート上にマウントし、次

40

50

いでオープン中で 90 ℃まで 6 分間曝露した。本発明の硬化した膜サンプルをオープンから取り出し、室温まで冷却させる。

#### 【0071】

##### 実施例 5 :

比較 : C2C18%ポリマーを使用するアジド架橋なしの膜の作製

2 g の P E A - C 2 C 1 8 % ポリマーを 2 0 m L のクロロホルム中で溶解した。一旦溶解されたならば、サンプルは実施例 4 について教示されたキャスト法を使用するが、アジド架橋剤の使用なしで、キャストおよび乾燥される。

#### 【0072】

##### 実施例 6

10

比較 : C2C18%ポリマーを使用する代替のシラン架橋スキームによる膜の作製

窒素ガスパッドを備えたシリル化した三つ首の 2 5 0 m L 丸底フラスコの中へ、磁気攪拌子、無水クロロホルム（アミレン安定化、120 m L）および調製 1 からの乾燥 P E A - C 2 C 1 8 % ( 1 7 . 1 1 グラム) をロードする。フラスコは、シリル化剤 ( H C 1 掃去剤としてのピリジンとトルエン中のクロロトリメチルシラン等) によりフラスコを満たし、使用前に周囲条件下で一晩浸漬させることによって、シリル化する。溶解に際して、フラスコの中へジブチル錫ジラウレート ( 0 . 0 3 2 m L ) を注入する。フラスコに D e a n - S t a r k タイプトラップおよびコンデンサーを取り付ける。約 2 0 m L のクロロホルムを加熱し、トラップの中へ蒸留し、トラップから蒸留液を排出し、廃棄する。周囲温度までの冷却に際して、フラスコの中へ 3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン ( 2 . 2 4 m L 、 9 . 0 m m o l ( C H 3 C H 2 O ) 3 S i C H 2 C H 2 C H 2 N C O ) を注入する。フーリエ変換赤外分光 ( F T - I R ) 分光法によって反応進行を 6 8 時間追跡して、クロロホルム中に溶解した、反応性シラン修飾 P E A - C 2 C 1 8 % ポリマーの溶液を得た。溶液のアリコートを取り出し、反応性シラン修飾 P E A - C 2 C 1 8 % 材料（以後シリコン - C 2 C 1 8 % ポリマー）のいくつかを単離するようにクロロホルムを蒸発させる。

20

#### 【0073】

##### 実施例 8 :

30

比較 : シリコン - C 2 C 1 8 % ポリマーを使用する非シラン架橋膜およびシラン架橋膜の作製

反応性シラン修飾 P E A - C 2 C 1 8 % のクロロホルム溶液の複数のアリコートを取り出し、シラン修飾されるがシラン架橋が僅少または無い P E A - C 2 C 1 8 % の膜を与えるように、取り出したクロロホルム溶液を無水条件（窒素ガスプランケット）下でフィルムとして個別にキャストする。

40

#### 【0074】

##### 実施例 9 :

比較 : シリコン - C 2 C 1 8 % ポリマーを使用する非シラン架橋膜およびシラン架橋膜の作製

シラン硬化膜は水と共にシリコン - C 2 C 1 8 % 材料を使用して以下のように作製される。3 . 5 m L の脱イオン水を含む密封したプラスチックバッグ中にフィルム型の反応性シラン修飾 P E A - C 2 C 1 8 % ポリマーを置き、50 ℃で約 6 0 時間バッグおよび含有物を加熱して、シラン硬化膜を得た。

#### 【0075】

##### 実施例 10 :

##### 性能テスト

##### 混合ガス選択機器 :

M a t t e u c c i e t a l . の名義で 2 0 1 0 年 1 2 月 2 0 日に出願されたシリアル番号 6 1 / 4 2 4 7 3 5 号を有し、特許弁護士協議事項表番号 7 0 2 9 4 ( 現在 P C T 公開番号 WO 2 0 1 2 / 0 8 8 0 7 7 号 ) を有する C R O S S L I N K E D S I L A N E - M O D I F I E D M O L E C U L A R L Y S E L F - A S S E M B L I N G

50

MATERIALというタイトルの米国特許公開番号の出願人の同時係属出願の図1中に示されるように、および本特許出願の対応する明細書中でさらに記載されるように、デザインされた混合ガス透過システムを使用する。以下のテキスト中に含まれる参照符号はかかる図1およびその対応する記載からのものである。

【0076】

混合ガス選択手順：

20 での図1の機器10ならびにCH<sub>4</sub>気体およびCO<sub>2</sub>気体からなる供給気体を使用して（気体クロマトグラフ70を使用して、供給気体組成物を決定することができる）、気体透過セル40中の試験ブラーク（膜）50（本明細書において記載されるような溶液キャスト方法によって調製された）を配置し、オープン30の内部の試験ブラーク50を含有するもたらされた気体透過セルを配置する。混合ガス流が体積41の中へフローし、試験ブラーク（膜）50の入口面51と接触するようにする。透過耐性のある気体を透過耐性気体ループ61へ取り出す。毎秒5ミリリットル（mL/s）でフローするHe気体流を使用して、透過気体（複数可）（すなわち試験ブラーク50を通して透過した気体）を試験ブラーク（膜）50の出口面53から離れて、およびセル40の体積43から外へと押し流す。He気体の押し流しは、あたかもその出口面53が真空に曝露されるかのように、効果的に操作することを試験ブラーク（膜）50に可能にする。透過耐性のある気体のいくらかを体積41から個別に送り、体積43からModel No. 5890（Hewlett Packard）気体クロマトグラフ70へ透過気体を押し流してその組成物を決定する。異なる混合ガスによるテストの間に、真空ポンプを20で少なくとも16時間使用して、セル中の上流および下流の体積を排出する。以下のように混合ガス選択性を計算する。混合ガス選択性、

10

20

30

【数1】

$$\alpha_{A/B},$$

は、以下の方程式(EQ-a)

【数2】

$$\frac{\alpha}{A/B} = \frac{x_A/y_A}{x_B/y_B} \quad (\text{EQ-a})$$

（式中、それぞれ、xAおよびxBは透過気体中の成分AおよびBの体積モル濃度であり；yAおよびyBは混合ガス流（供給）中の成分AおよびBの体積モル濃度である）に従って決定することができる。例えば、成分AはCO<sub>2</sub>ガスであり得、成分BはCH<sub>4</sub>ガスまたはN<sub>2</sub>ガスであり得る。

40

【0077】

産業上の気体分離は、一般的に高いCO<sub>2</sub>圧力で実行され、それは大部分のポリマーにおいて可塑化を引き起こす。この可塑化は選択性における損失を引き起こし、それは多くの場合ポリマー性膜を分離を不適当にする。さらに、多くの産業プロセスは分離が高温(50)で行なわれることを要求する。ビス-アジドで架橋された膜は、非化学的に架橋されたポリマーよりも可塑化に対して改善された耐性、および他の官能基を介して（シラン官能基を介して等）化学的に架橋されたポリマーよりもさらに良好な性能を示す。

【0078】

以下の材料からそれぞれ作製された膜についての混合ガスCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性を表1中に示す。PEA-C2C18%ポリマー、硬化したシリル化PEA-C2C18%ポリマー、ビスアジドで硬化したPEA-C2C18%ポリマー、およびビスアジドで硬化したPEA-C2C50%ポリマー。選択性は50および80psiのCO<sub>2</sub>圧力差で決定された。

## 【表1】

表1

膜の製造に使用するポリマー（複数可）	実施例番号	混合ガス CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 選択性
PEA-C2C18%,	実施例 5	3.3
硬化ビスアジド PEA-C2C18%	実施例 2	7.8
硬化ビスアジド PEA-C2C50%	実施例 4	7.6
シラン PEA-C2C18% (非化学的硬化)	実施例 7	4.5
硬化シラン PEA-C2C18%,	実施例 8	5.2

10

20

## 【0079】

本明細書において引用される特許、特許文書、技術論文、および他の出版物の完全な開示は、各々が個別に援用されるのと同程度に、それらの全体が参照として援用される。本発明に対する様々な修飾および改変は本発明の範囲および趣旨から逸脱せずに当業者に明らかになるだろう。本発明が本明細書において記載される例示的な実施形態および実施例によって不当に限定されることを意図しないこと、ならびにかかる実施例および実施形態は、以下の本明細書において記載される請求項によってのみ限定されることを意図する本発明の範囲による単なる例として提供されることを理解するべきである。

## 【手続補正書】

【提出日】平成26年5月19日(2014.5.19)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

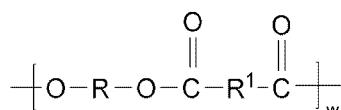
## 【請求項1】

注入面および排出面を含み、

a) 複数のエステル部分および各窒素含有部分が少なくとも二価である複数の窒素含有骨格部分を含む少なくとも1つの膜化合物であって、式Iのエステル反復単位

## 【化1】

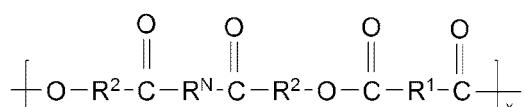
式I:



ならびに式IIのエステルアミド単位

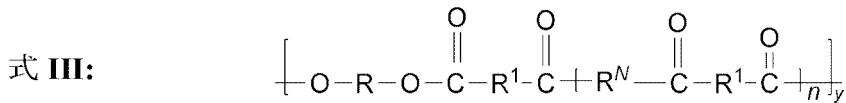
## 【化2】

式II:

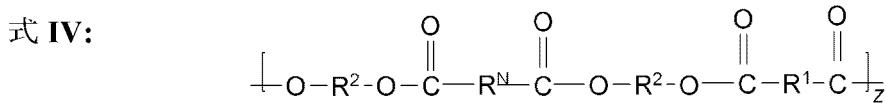


および/または式IIIのエステルアミド単位

## 【化3】



および任意で式 I V のエステルウレタン単位の少なくとも 1 つの反復単位  
【化4】



から選択される少なくとも 1 つの第 2 の反復単位

(式中、

各 R は、 C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヒドロカルビレン基、 C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヘテロヒドロカルビレン基、または約 100 ~ 約 5000 g / mol の基分子量を有するポリアルキレンオキシド基から独立して選択され；

各 R<sup>1</sup> は、独立して結合または C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヒドロカルビレン基であり；

各 R<sup>2</sup> は、独立して C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヒドロカルビレン基であり；

各 R<sup>N</sup> は、独立して - N(R<sup>3</sup>) - Ra - N(R<sup>3</sup>) - (式中、各 R<sup>3</sup> は独立して H または C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルである) であるか、または R<sup>N</sup> は少なくとも 2 つの窒素原子を有する C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> ヘテロシクロアルキレン基であり；

w + x + y + z = 1、 0 < w < 1 であり、 x および y のうちの少なくとも 1 つは 0 を超え；

Ra は C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> 非芳香族ヒドロカルビレン基であり；

n は少なくとも 1 であり、 2 未満の平均値を有する)

を含む少なくとも 1 つの化合物と；

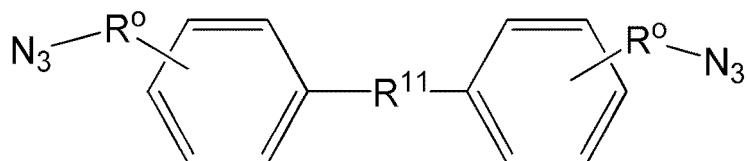
b) 少なくとも 1 つの膜化合物を化学的に架橋する少なくとも 1 つのアジド架橋剤 (式中、 q および r は 4 であり、 n は 2 であり、 p は 5 であり、 x は 0 . 18 であり、 y は 0 . 82 である) と

を含む成分を組み込む、物理的および化学的に硬化させた膜組成物。

## 【請求項 2】

前記アジド架橋剤が、以下の式

## 【化5】



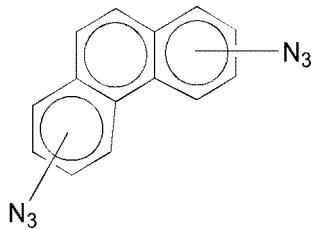
(式中、 R<sup>0</sup> および R<sup>11</sup> の各々は、独立して、ヘテロ原子 (1 つまたは複数の O、 S、 P または同種のもの等) を含み、直鎖状、分岐状、環状、多環状、縮合環または同種のものであり得る二価の連結基であり；但し、各 R<sup>0</sup> は独立して単結合であり得る)

によって表わされる化合物を含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記アジド架橋剤が式

## 【化6】

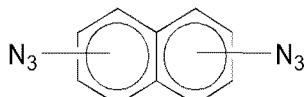


に記載の置換または非置換の材料を含む、請求項1または2に記載の組成物。

## 【請求項4】

前記アジド架橋剤が式

## 【化7】



に記載の置換または非置換の材料を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項5】

(a) 少なくとも1つの酸性気体および少なくとも1つの非極性気体を含む供給混合物と；

(b) 注入面および排出面を有する膜であって、複数のエステル部分および複数の窒素含有二価骨格部分を含む少なくとも1つの化合物ならびに請求項1～4のいずれか一項に記載の少なくとも1つのアジド架橋剤を含む成分に由来する膜と；

(c) 供給混合物が膜に接触させられる場合に、供給混合物と比較して酸性気体に関して濃縮された第1の分離産物および供給混合物と比較して酸性気体に関して枯渇された第2の分離産物を提供するのに効果的な注入面と排出面との間の圧力差と  
を含む精製システム。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2012/056234									
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08L77/12 C08L79/08 C08K5/28 C08K5/43 ADD.											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L C08K											
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  EPO-Internal, WPI Data											
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">GB 816 680 A (ICI LTD) 15 July 1959 (1959-07-15) page 1, line 9 - line 29 page 1, line 37 - line 62 example 5 claims 1,2,4 ----- US 4 197 133 A (KVITA VRATISLAV [CH] ET AL) 8 April 1980 (1980-04-08) column 1, line 6 - line 9 column 1, line 29 - line 65 column 3, line 23 - line 52 column 8, line 34 - line 53 claims 1,6 ----- -/-</td> <td style="padding: 2px;">1-4,7</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">1-3,7,12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	GB 816 680 A (ICI LTD) 15 July 1959 (1959-07-15) page 1, line 9 - line 29 page 1, line 37 - line 62 example 5 claims 1,2,4 ----- US 4 197 133 A (KVITA VRATISLAV [CH] ET AL) 8 April 1980 (1980-04-08) column 1, line 6 - line 9 column 1, line 29 - line 65 column 3, line 23 - line 52 column 8, line 34 - line 53 claims 1,6 ----- -/-	1-4,7	X		1-3,7,12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	GB 816 680 A (ICI LTD) 15 July 1959 (1959-07-15) page 1, line 9 - line 29 page 1, line 37 - line 62 example 5 claims 1,2,4 ----- US 4 197 133 A (KVITA VRATISLAV [CH] ET AL) 8 April 1980 (1980-04-08) column 1, line 6 - line 9 column 1, line 29 - line 65 column 3, line 23 - line 52 column 8, line 34 - line 53 claims 1,6 ----- -/-	1-4,7									
X		1-3,7,12									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.									
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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											
Date of the actual completion of the international search  11 January 2013		Date of mailing of the international search report  22/01/2013									
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Binder, Rudolf									

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/056234
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 714 194 A (ULRICH H) 30 January 1973 (1973-01-30) column 1, line 5 - line 30 column 2, line 32 - line 46 column 3, line 6 - line 18 claims 1,2 ----- US 3 357 855 A (HEINRICH BISSCHOPS JOHAN ET AL) 12 December 1967 (1967-12-12) column 1, line 29 - line 30 column 1, line 61 - column 2, line 3 column 2, line 54 - column 3, line 29 claims 1-5 ----- NAIYING DU ET AL: "Azide-based Cross-Linking of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) for Condensable Gas Separation", MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS, vol. 32, no. 8, 11 March 2011 (2011-03-11), pages 631-636, XP055048672, ISSN: 1022-1336, DOI: 10.1002/marc.201000775 cited in the application abstract page 632, right-hand column, paragraph 2 - page 633, left-hand column, paragraph 2 page 635, left-hand column, paragraph 3 - right-hand column, paragraph 1 figures 1,3 -----	1-3,7,12  1-3,7  1-15
2		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2012/056234

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
GB 816680	A 15-07-1959	NONE			
US 4197133	A 08-04-1980	CA	1123543 A1	11-05-1982	
		DE	2861208 D1	24-12-1981	
		EP	0001597 A1	02-05-1979	
		ES	474176 A1	16-10-1979	
		JP	54064543 A	24-05-1979	
		US	4197133 A	08-04-1980	
US 3714194	A 30-01-1973	NONE			
US 3357855	A 12-12-1967	BE	650663 A	18-01-1965	
		GB	1006140 A	29-09-1965	
		US	3357855 A	12-12-1967	

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 01 D 71/54</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 01 D 71/54</b>
<b>C 07 C 247/16</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 07 C 247/16</b>

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

(特許序注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74)代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(74)代理人	100128495 弁理士 出野 知
(74)代理人	100093665 弁理士 蛭谷 厚志
(72)発明者	スコット・ティー・マッテウッチ アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド ロングフェロー・レーン 2600
(72)発明者	クラーク・エイチ・カミンス アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド スティルウォーター 5811
(72)発明者	ウィリアム・ジェイ・クルパー アメリカ合衆国 ミシガン州 48657 サンフォード ウエスト・バーデン・ロード 230
(72)発明者	ハリー・クレッグ・シリビス アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド キャンドルスタイルス・レーン 1908

F ターム(参考) 4D006 GA25 GA41 LA06 MA01 MA02 MA03 MA09 MC16 MC18 MC22  
 MC23 MC24 MC27 MC28 MC29 MC33 MC37 MC40 MC45 MC48  
 MC49 MC53 MC54X MC58 MC59 MC62 NA03 NA10 NA44 PA01  
 PA02 PB18 PB19 PB62 PB63 PB64 PB65 PB68 PB70 PC12  
 PC41  
 4H006 AA01 AA03 AB48  
 4J001 DA03 DB04 DB09 EB08 EC05 ED07 ED67 EE25D EE38F EE42B  
 EE82B FA01 FB03 FC03 GE11  
 4J002 CL081 EQ036 FD146 GD05