

(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
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/024908 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/64 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) C08J 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064506
- (22) 国際出願日: 2010年8月26日(26.08.2010)
- (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 2009-195162 2009年8月26日(26.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP). 国立大学法人京都工芸繊維大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KYOTO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒6068585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 Kyoto (JP).

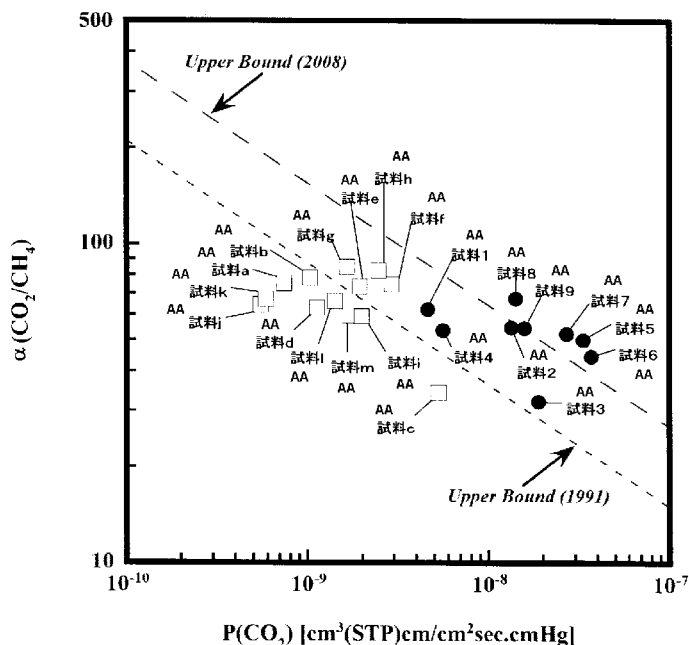
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 智幸 (SUZUKI, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒5030027 岐阜県大垣市笠縫町100-1 イビデン株式会社大垣中央事業場内 Gifu (JP). 山田 保治 (YAMADA, Yasuharu) [JP/JP]; 〒6068585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 中島 三千雄, 外 (NAKASHIMA, Michio et al.); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目16番22号 名古屋ダイヤビルディング1号館 中島国際特許事務所 Aichi (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 気体分離膜

[図3]



AA SAMPLE

(57) Abstract: Disclosed is a gas separation membrane which has excellent gas permeability and excellent gas separation characteristics at the same time, especially a gas separation membrane which has a balance between permeability of carbon dioxide (CO₂) and separation of carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) at a high level that has not been achieved by conventional gas separation membranes. The gas separation membrane is obtained by subjecting a membrane formed from a hyperbranched polyimide material to a heat treatment in a non-oxidizing atmosphere.

(57) 要約: 優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素 (CO₂) の透過性と、二酸化炭素とメタン (CH₄) の分離特性とを、従来は成し得なかった高いレベルで兼ね備えた気体分離膜を提供すること。多分岐ポリイミド系材料からなる膜を、非酸化雰囲気下において加熱処理せしめることにより、気体分離膜を得た。

WO 2011/024908 A1

PL, PT, RO, RS, RU, 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.

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 気体分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、気体分離膜に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、高分子膜を気体分離膜として用いて、混合気体から特定の気体を分離したり、精製することが積極的に検討されている。例えば、空気から酸素を積極的に透過させて、酸素富化空気を製造し、これを医療や燃料システム等の分野で活用する試みが為されている。そして、これらの用途に用いられる気体分離膜に対しては、特定の気体に対する気体透過性及び気体選択性が、何れも大きいことが要求されているのであり、また、使用環境によっては、耐熱性、耐薬品性、強度等に優れていることも要求される。

[0003] そのような状況の下、従来より、様々な気体分離膜が提案されている。例えば、特許文献1（特開平10-99664号公報）においては、所定の構造単位を有するカルド型ポリマーを、所定の分離膜形状に成形して分離膜前駆体を形成し、この分離膜前駆体を嫌気雰囲気下で加熱し炭化させて得られた気体分離用炭化膜が提案されている。

[0004] その一方、高分子膜については、気体透過係数に対する2種の気体の分離係数にはトレードオフの関係があり、上限限界領域の存在が提唱されている（非特許文献1及び2参照）。

[0005] また、本発明者等は、先に、多分岐ポリイミド相と無機酸化物相とを有し、それらが共有結合によって一体化されて、複合構造となっている有機-無機ポリマーハイブリッドからなる気体分離膜を提案している（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-99664号公報

特許文献2：国際公開第06／025327号パンフレット

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Lloyd M. Robeson、「Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes」、Journal of Membrane Science、オランダ、Elsevier Science Publishers B V、第62巻（1991年）、p.165-185

非特許文献2：Lloyd M. Robeson、「The upper bound revisited」、Journal of Membrane Science、オランダ、Elsevier Science Publishers B V、第320巻（2008年）、p.390-400

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素（ CO_2 ）の透過性と、二酸化炭素とメタン（ CH_4 ）の分離特性とを、従来は成し得なかった高いレベルで兼ね備えた気体分離膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] そして、本発明者等は、特許文献2において提案した気体分離膜を基礎として鋭意、研究を進めたところ、多分岐ポリイミド系材料を加熱処理して得られる膜にあっては、上述した課題を有利に解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

[0010] すなわち、本発明は、多分岐ポリイミド系材料からなる膜を、非酸化雰囲気下において加熱処理せしめることによって得られる気体分離膜を、その要旨とするものである。

[0011] なお、そのような本発明に従う気体分離膜の好ましい第一の態様においては、前記多分岐ポリイミド系材料が、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族トリアミンと、末端にアミノ基或いはカルボキシル基を有する、ケイ

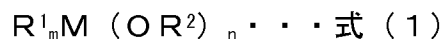
素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム又はチタンのアルコキシ化合物若しくはそれらの誘導体とを反応せしめて得られる、複数の末端のうちの少なくとも一部に水酸基又はアルコキシ基を有する多分岐ポリアミド酸を、イミド化せしめてなる多分岐ポリイミドを含むものである。

[0012] また、本発明の好ましい第二の態様においては、前記多分岐ポリイミド系材料が、前記多分岐ポリイミドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドである。

[0013] さらに、本発明の好ましい第三の態様においては、前記直鎖ヒドロキシポリイミドが、芳香族テトラカルボン酸二無水物と3, 3'-ジヒドロキシベンジジンとを重合して得られるものである。

[0014] 加えて、本発明における好ましい第四の態様においては、前記多分岐ポリイミド系材料が、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族トリアミンとの反応によって生じたイミド構造を有する多分岐ポリイミド相と、無機酸化物相とを有し、それらが共有結合によって一体化されて、複合構造を呈する有機-無機ポリマーハイブリッドを含むものである。

[0015] また、本発明の好ましい第五の態様においては、前記有機-無機ポリマーハイブリッドが、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族トリアミンと、末端にアミノ基或いはカルボキシル基を有する、ケイ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム又はチタンのアルコキシ化合物若しくはそれらの誘導体とを反応せしめて得られる、複数の末端のうちの少なくとも一部に水酸基又はアルコキシ基を有する多分岐ポリアミド酸と、下記式(1)で表わされるアルコキシドの少なくとも一種以上とを、水の存在下、ゾルーゲル反応せしめ、得られた反応物をイミド化せしめてなるものである。



R^1 、 R^2 : 炭化水素基

M : Si、Mg、Al、Zr 又は Ti の何れかの原子

m : 0 又は正の整数

n : 正の整数

$m+n$: 原子Mの原子価

[0016] さらに、本発明の好ましい第六の態様においては、前記多分岐ポリイミド系材料が、前記有機-無機ポリマーハイブリッドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドである。

発明の効果

[0017] このように、本発明に従う気体分離膜にあつては、多分岐ポリイミド系材料からなる膜を、非酸化雰囲気下において加熱処理して得られるものであるところから、多分岐構造に起因して、 CO_2 / CH_4 分離に有効なサイズの自由体積空孔が形成され、以て、 CO_2 透過性及び CO_2 / CH_4 分離特性が優れたものとなるのである。特に、多分岐ポリイミド系材料からなる膜として、上記した特定のもの、具体的には、多分岐ポリイミドからなる膜、多分岐ポリイミドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜、有機-無機ポリマーハイブリッドからなる膜、有機-無機ポリマーハイブリッドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜を用いて、それら各々の膜を非酸化雰囲気下において加熱処理して得られる気体分離膜は、 CO_2 透過性及び CO_2 / CH_4 分離特性がより優れたものとなる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明に係る気体分離膜の前駆体を構成する多分岐ポリイミドについて、その構造を概略的に示す説明図である。

[図2]本発明に係る気体分離膜の前駆体を構成する有機-無機ポリマーハイブリッド（多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド）について、その構造を概略的に示す説明図である。

[図3]実施例で得られた各試料についての、 CO_2 透過係数 $[P(\text{CO}_2)]$ と CO_2 / CH_4 分離係数 $[\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)]$ との関係プロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] ところで、本発明に従う気体分離膜を製造するに際しては、かかる気体分離膜の前駆体として、先ず、多分岐ポリイミド系材料からなる膜が製造され

る。ここで、本明細書及び特許請求の範囲における多分岐ポリイミド系材料とは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族トリアミンとの反応によって生じたイミド構造を有する多分岐ポリイミドは勿論のこと、かかる多分岐ポリイミドと他の樹脂との混合物（ポリマーブレンド）や、多分岐ポリイミド相と無機酸化物相とが共有結合によって一体化されて、複合構造を呈する有機-無機ポリマーハイブリッドをも含むものである。

[0020] 本発明においては、多分岐ポリイミド系材料からなる膜として、特に、（A）多分岐ポリイミドからなる膜（以下、多分岐PI膜ともいう）、（B）多分岐ポリイミドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜（以下、多分岐PI-直鎖PI膜ともいう）、（C）有機-無機ポリマーハイブリッドからなる膜（以下、HBD膜ともいう）、（D）有機-無機ポリマーハイブリッドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜（以下、HBD-直鎖PI膜ともいう）が、有利に用いられる。以下、これら多分岐ポリイミド系材料からなる膜について、詳述する。

[0021] （A）多分岐ポリイミドからなる膜（多分岐PI膜）

本発明における多分岐ポリイミドとは、例えば図1に示される如き構造を呈するものである。多分岐ポリイミドは、少なくとも芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族トリアミンとを用いて、これらを従来より公知の手法に従って反応させて多分岐ポリイミド酸とし、かかる多分岐ポリイミド酸をイミド化せしめることにより、合成することが可能である。かかる構造を呈する多分岐ポリイミドは、例えば、以下の手法に従って製造することが出来る。

[0022] 先ず、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族トリアミンとを反応せしめて、多分岐ポリイミド酸を合成する。

[0023] ここで、本発明において用いられ得る芳香族テトラカルボン酸二無水物及び芳香族トリアミンとしては、従来より公知の各種のものであれば、何れも用いることが可能であり、それら公知のものの中から、目的とする気体分離膜に応じた一種若しくは二種以上のものが、適宜に選択されて、用いられる

こととなる。

[0024] 具体的には、芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、無水ピロメリット酸 (PMDA)、オキシジフタル酸二無水物 (ODPA)、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸二無水物 (6FDA)、2, 2' -ビス [(ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物 (BSAA)、3, 3', 4, 4' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 等の化合物を、例示することが出来る。

[0025] また、芳香族トリアミンとしては、分子内に3個のアミノ基を有する芳香族化合物、例えば、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、トリス (3-アミノフェニル) アミン、トリス (4-アミノフェニル) アミン、トリス (3-アミノフェニル) ベンゼン、トリス (4-アミノフェニル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (4-アミノフェノキシ) トリアジン、3, 3', 5-トリアミノジフェニルエーテル、2, 4, 4' -トリアミノジフェニルエーテル等を挙げる事が出来る。

[0026] なお、本発明においては、上述した芳香族トリアミンと共に、芳香族ジアミン、シロキサンジアミン、或いは、分子内にアミノ基を4個以上有する芳香族化合物を、芳香族トリアミンと共重合せしめた状態にて、或いは、ポリアミド酸合成時に芳香族トリアミン等と同時に添加することにより、使用することも可能である。そのような芳香族ジアミンとしては、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニール、ジアミノベンゾフェノン、2, 2-ビス [(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2-ビス [(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' - [フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、2, 2-ビス (4-アミ

ノフェニル)ヘキサフルオロプロパンや9,9-ビス(アミノフェニル)フルオレン等が挙げられ、また、シロキサンジアミンとしては、(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(アミノフェノキシ)ジメチルシランやビス(3-アミノプロピル)ポリメチルジシロキサン等が挙げられる。更に、分子内にアミノ基を4個以上有する芳香族化合物としては、トリス(3,5-ジアミノフェニル)ベンゼン、トリス(3,5-ジアミノフェノキシ)ベンゼン等が挙げられる。

[0027] また、上述してきた、芳香族テトラカルボン酸二無水物、芳香族トリアミン、芳香族ジアミン、及び分子内にアミノ基を4個以上有する芳香族化合物の各化合物におけるベンゼン環に、炭化水素基(アルキル基、フェニル基、シクロヘキシル基等)、ハロゲン基、アルコキシ基、アセチル基、スルホン酸基等の置換基を有する誘導体であっても、本発明においては、用いることが可能である。

[0028] そのような芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族トリアミン(及び、芳香族ジアミン、シロキサンジアミン、或いは分子内にアミノ基を4個以上有する芳香族化合物。以下、適宜アミン成分という。)との反応は、比較的低温、具体的には100°C以下、好ましくは50°C以下の温度下において実施することが好ましい。また、芳香族テトラカルボン酸二無水物とアミン成分の反応モル比([芳香族テトラカルボン酸二無水物]:[アミン成分])は、1.0:0.3~1.0:1.2、好ましくは、1.0:0.4~1.0:1.1の範囲内となるような量的割合において、反応せしめることが好ましい。

[0029] さらに、多分岐ポリイミドからなる膜(多分岐PI膜)を製造するに際しては、所定の溶媒内にて各成分を反応させることが好ましい。本発明において用いられ得る溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホン、ヘキサメチルスルホン、ヘキサメチルフォスホアミド等の非プロトン性極性溶媒や、m-クレゾール、o-クレゾール、m-クロロフ

エノール、*o*-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム等のエーテル系溶媒等を挙げることが出来、これらは単独で、若しくは二種以上の混合溶媒として、使用することが可能である。

[0030] 次いで、得られた多分岐ポリアミド酸と、末端にアミノ基或いはカルボキシル基を有する、ケイ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム又はチタンのアルコキシ化合物（以下、単にアルコキシ化合物とも言う。）若しくはそれらの誘導体とを、反応せしめる。

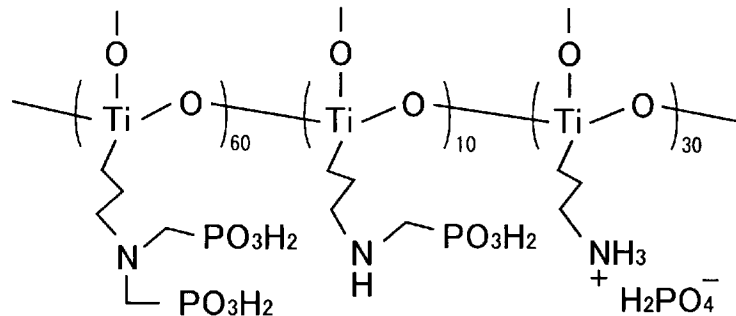
[0031] すなわち、多分岐ポリアミド酸の末端に存在する酸無水物基又はアミノ基の少なくとも一部と、アルコキシ化合物中のアミノ基又はカルボキシル基とが反応することにより、複数の末端のうちの少なくとも一部にアルコキシ基を有する多分岐ポリアミド酸が得られるのである。なお、反応系内に水が存在する場合には、かかる水によって、アルコキシ基の一部が加水分解して水酸基となる。

[0032] ここで、本発明においては、末端にアミノ基或いはカルボキシル基を有する、ケイ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム又はチタンのアルコキシ化合物であれば、従来より公知のものが何れも用いられ得る。また、末端にカルボキシル基を有する、ケイ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム又はチタンのアルコキシ化合物とは、末端に、一般式： $-COOH$ 、或いは、一般式： $-CO-O-CO-$ で表わされる官能基を有するカルボン酸、酸無水物であり、それらの誘導体である酸ハライド（一般式： $-COX$ 。但し、 X は F 、 Cl 、 Br 、 I の何れかの原子。）も、本発明において用いることが可能である。

[0033] 例えば、ケイ素のアルコキシ化合物としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルジメチルメトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシリルカルボン酸、プロピルメ

チルジエトキシシリルカルボン酸、ジメチルメトキシシリル安息香酸等を挙げることが出来、また、酸無水物である3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物も使用可能である。チタンのアルコキシ化合物としては、特開2004-114360号公報中の段落[0085]において示されている如き構造（下記構造式）を呈するもの等を、例示することが出来る。また、それらアルコキシ化合物の誘導体としては、例えば、各種ハロゲン化物等が挙げられる。

[化1]



[0034] なお、上述したアルコキシ化合物と多分岐ポリアミド酸との反応は、先に説明した芳香族テトラカルボン酸二無水物とアミン成分とを反応せしめた際と同様の温度条件にて、実施されることが望ましい。

[0035] そして、そのようにして合成された多分岐ポリアミド酸に対して、製膜処理（熱処理や化学処理等）を施すと、ポリアミド酸分子内にその合成時から存在する反応性残基（アミノ基、酸無水物基）がイミド化（脱水閉環）せしめられ、以て、多分岐ポリイミドの膜が得られるのである。

[0036] ここで、製膜方法としては、従来より公知の手法であれば、何れも採用可能である。具体的には、1) 上述した、複数の末端のうちの少なくとも一部にアルコキシ基（又は水酸基）を有する多分岐ポリアミド酸を含有する反応溶液を、ガラス、高分子フィルム等の基板上に流延せしめた後、熱処理（加熱乾燥）する方法、2) 反応溶液をガラス、高分子フィルム等の基板上にキャストした後、水、アルコール、ヘキサン等の受溶媒に浸漬せしめ、フィルム化させた後、熱処理（加熱乾燥）する方法、3) 反応溶液に対して熱処理

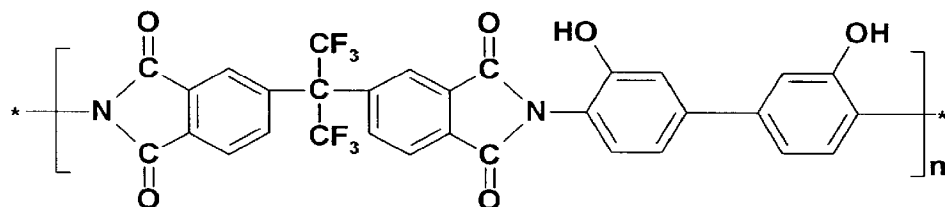
等を施して、そこに含まれる多分岐ポリアミド酸を予めイミド化（脱水閉環）せしめた後、かかる溶液をキャスト法により製膜し、乾燥する方法、4）前記3）における多分岐ポリアミド酸が予めイミド化された溶液を、基板上にキャストした後、前記2）と同様にポリマーの受溶媒に浸漬し、フィルム化させた後、熱処理（加熱乾燥）する方法等を、例示することが出来る。

[0037] なお、上述の如くして得られた多分岐ポリイミド膜にあっては、その多分岐ポリイミドの末端に存在する反応性残基（アミノ基、酸無水物基）を、種々の化合物により化学修飾して、機能性基を付与することにより、多種多様な機能を発揮し得るようにすることが可能である。

[0038] （B）多分岐ポリイミドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜（多分岐PI—直鎖PI膜）

本発明に用いられるポリマーブレンドを構成する直鎖ヒドロキシポリイミドは、例えば、下記構造式で表わされるものである。下記構造式で表わされる直鎖ヒドロキシポリイミドは、4, 4' -（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（6FDA）と3, 3' -ジヒドロキシベンジジン（HAB）とを反応せしめて直鎖ヒドロキシポリアミド酸とし、かかる直鎖ヒドロキシポリアミド酸をイミド化せしめることによって得ることが出来る。

[化2]



但し、nは正の整数である。

[0039] 多分岐PI—直鎖PI膜を製造するに際しては、多分岐ポリアミド酸及び直鎖ヒドロキシポリアミド酸を、それぞれ調製する。ここで、複数の末端のうち少なくとも一部に水酸基又はアルコキシ基を有する多分岐ポリアミド酸については、（A）多分岐ポリイミドからなる膜（多分岐PI膜）の項に

記載した手法によって、調製することが出来る。

[0040] 直鎖ヒドロキシポリアミド酸は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ヒドロキシジアミンとを反応せしめることにより、合成される。本発明において用いられる芳香族テトラカルボン酸二水物及び芳香族ヒドロキシジアミンとしては、従来より公知のものであれば、何れをも用いることが可能であり、それら公知のものの中から、目的とする気体分離膜に応じた一種又は二種以上のものが、適宜に選択されて、用いられることとなる。

[0041] 具体的には、芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、無水ピロメリット酸 (PMDA)、オキシジフタル酸二無水物 (ODPA)、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸二無水物 (6FDA)、又は2, 2' -ビス [(ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物 (BSAA)、3, 3', 4, 4' -ジフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 等の化合物を、例示することが出来る。

[0042] また、芳香族ヒドロキシジアミンとしては、3, 3' -ジヒドロキシベンジジン、3, 4' -ジアミノ-3', 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルオキシド、3, 3' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル) メタン、2, 4'-ジアミノフェノール、3, 3' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、1, 1'-ビス (3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル) エタン、1, 3'-ビス (3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル) プロパン、又は2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン等の化合物を例示することが出来る。本発明においては、特に、3, 3' -ジヒドロキシベンジジンが有利に用いられる。

[0043] 上述した各成分を用いて、直鎖ヒドロキシポリアミド酸が調製されること

となるが、かかる調製は、所定の溶媒内にて行なうことが好ましい。本発明において用いられ得る溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホン、ヘキサメチルスルホン、又はヘキサメチルフォスホアミド等の非プロトン性極性溶媒、m-クレゾール、o-クレゾール、m-クロロフェノール、又はo-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン、又はジグリム等のエーテル系溶媒等を挙げることが出来、これらは単独で、若しくは二種以上の混合溶媒として、使用することが可能である。尚、そのような溶媒を用いて直鎖ヒドロキシポリアミド酸を調製するに際しては、従来より公知の手法の何れをも採用することが可能である。

[0044] 直鎖ヒドロキシポリアミド酸、及び、多分岐ポリアミド酸（又は複数の末端のうちの少なくとも一部に水酸基又はアルコキシ基を有する多分岐ポリアミド酸。以下、本段落においては多分岐ポリアミド酸と総称する）を用いて、本発明に従う気体分離膜の前駆体たる多分岐PI-直鎖PI膜を製造するに際しては、直鎖ヒドロキシポリアミド酸及び多分岐ポリアミド酸を、所定の溶媒内にて混合し、この混合溶液を用いて、従来より公知の製膜方法に従って製膜化する手法を、例示することが出来る。かかる混合溶液は、直鎖ヒドロキシポリアミド酸及び多分岐ポリアミド酸の配合割合が、[直鎖ヒドロキシポリアミド酸] : [多分岐ポリアミド酸] = 5 : 95 ~ 95 : 5（重量比）、好ましくは20 : 80 ~ 80 : 20（重量比）となるように、調製される。なお、製膜方法としては、（A）多分岐ポリイミドからなる膜（多分岐PI膜）の項に記載のものと同様の方法を採用することが出来る。

[0045] （C）有機-無機ポリマーハイブリッドからなる膜（HBD膜）

本発明における有機-無機ポリマーハイブリッドとは、例えば図2に示す如き構造を呈するものである。即ち、図2に示されているように、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族トリアミンとの反応によって生じたイミド構造を有する多分岐ポリイミド相と、SiO₂単位にて構成される無機重合物

からなる無機酸化物相（図2中の点線にて囲まれた部分）とが、共有結合によって一体化されて、複合構造を呈しているのである。かかる構造を呈する有機-無機ポリマーハイブリッドは、例えば、以下の手法に従って製造することが出来る。なお、かかる反応において用いられ得る芳香族テトラカルボン酸二無水物及び芳香族トリアミンとしては、（A）多分岐ポリイミドからなる膜（多分岐PI膜）の項において列記した各化合物を、同時に例示することが出来る。また、製膜方法についても、（A）多分岐ポリイミドからなる膜（多分岐PI膜）の項において示した手法が有利に採用される。

[0046] HBD膜を製造する際には、複数の末端のうちの少なくとも一部に水酸基又はアルコキシ基を有する多分岐ポリアミド酸を調製する。ここで、多分岐ポリアミド酸については、（A）多分岐ポリイミドからなる膜（多分岐PI膜）の項に記載した手法によって、調製することが出来る。

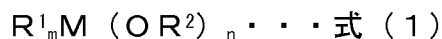
[0047] そして、そのようにして調製された、複数の末端のうちの少なくとも一部にアルコキシ基（又は水酸基）を有する多分岐ポリアミド酸と、所定のアルコキシドの少なくとも一種以上とから、目的とする有機-無機ポリマーハイブリッドが得られるのである。

[0048] すなわち、複数の末端のうちの少なくとも一部にアルコキシ基（又は水酸基）を有する多分岐ポリアミド酸と、所定のアルコキシドの少なくとも一種以上とを、水の存在下において同一系内に存在せしめると、多分岐ポリアミド酸分子中のアルコキシ基とアルコキシドとが、ゾルーゲル反応により重縮合するところから、図2に示されている如き無機酸化物相（図2においては SiO_2 単位にて構成される無機重合体）が形成せしめられることとなる。

[0049] そして、そのようにして無機酸化物相が形成された多分岐ポリアミド酸に対して、製膜処理（熱処理や化学処理等）を施すと、ポリアミド酸分子内にその合成時から存在する反応性残基（アミノ基、酸無水物基）がイミド化（脱水閉環）せしめられ、以て、多分岐ポリイミド相と無機酸化物相とが共有結合によって一体化されて、複合構造となっている有機-無機ポリマーハイブリッドの膜が得られるのである。

[0050] なお、本発明において、有機-無機ポリマーハイブリッドからなる膜（H B D膜）を製造するに際しては、多分岐ポリアミド酸とアルコキシドとの間におけるゾルーゲル反応による重縮合を行なう前に、多分岐ポリアミド酸の脱水閉環を行なうことも、勿論、可能である。また、多分岐ポリアミド酸とアルコキシドとの重縮合（ゾルーゲル反応）と、多分岐ポリアミド酸の脱水閉環とを、連続的に実施すること、具体的には、多分岐ポリアミド酸の溶液中にアルコキシドを添加し、所定時間、比較的低い温度を保った状態において、攪拌せしめて、多分岐ポリアミド酸とアルコキシドとを重縮合せしめた後、かかる溶液を加熱することにより、溶液内の多分岐ポリアミド酸（アルコキシドとの間で重縮合したもの）を脱水閉環せしめることも、可能である。なお、多分岐ポリアミド酸とアルコキシドとの間のゾルーゲル反応を進行せしめる際には、100℃以下、有利には50℃以下の温度において、実施することが好ましい。

[0051] ここで、多分岐ポリアミド酸と反応せしめられるアルコキシドとしては、水の存在下において分子間で重縮合が可能なものであって、下記式（1）にて表わされるものが用いられる。具体的には、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、及びこれら化合物のアルキル置換体等の化合物が挙げられる。このような化合物の一種又は二種以上が適宜に選択されて、用いられることとなる。



R^1 、 R^2 ：炭化水素基

M ：Si、Mg、Al、Zr又はTiの何れかの原子

m ：0又は正の整数

n ：正の整数

$m+n$: 原子Mの原子価

[0052] また、そのようなアルコキシドの添加量の増減によって、有機-無機ポリマーハイブリッド膜（本発明に係る気体分離膜の前駆体）中の無機酸化物量も増減する。一般に、かかるハイブリッド材料中の無機酸化物量は、0.05～95重量%、好ましくは0.1～50重量%の範囲内にあることが望ましい。多分岐ポリイミド系ハイブリッド材料は、含有する無機酸化物量が多くなるに従って、耐熱性、弾性率や硬度等は向上するものの、その反面、材料自体が脆くなり、クラックの生成や耐衝撃性の低下を招く恐れがある。従って、無機酸化物量が適当な範囲内となるようにアルコキシドの添加量が決定されることとなる。

[0053] なお、上述の如くして得られた有機-無機ポリマーハイブリッド膜にあつては、その多分岐ポリイミドの末端に存在する反応性残基（アミノ基、酸無水物基）を、種々の化合物により化学修飾して、機能性基を付与することにより、多種多様な機能を発揮し得るようにすることが可能である。

[0054] (D) 有機-無機ポリマーハイブリッドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜（HBD-直鎖PI膜）

本発明に用いられるポリマーブレンドを構成する、複数の末端のうち少なくとも一部に水酸基又はアルコキシ基を有する多分岐ポリアミド酸、及び直鎖ヒドロキシポリアミド酸については、(B) 多分岐ポリイミドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜（多分岐PI-直鎖PI膜）の項に記載した手法によって調製することが出来る。また、多分岐ポリアミド酸と直鎖ヒドロキシアミド酸の混合溶液の調製についても、(B) 多分岐ポリイミドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜（多分岐PI-直鎖PI膜）の項に記載した手法によって調製することが出来る。尚、製膜方法としては、(A) 多分岐ポリイミドからなる膜（多分岐PI膜）の項に記載のものと同様の方法を採用することが出来る。

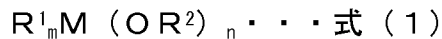
[0055] HBD-直鎖PI膜を製造する場合には、複数の末端のうち少なくとも一部にアルコキシ基（又は水酸基）を有する多分岐ポリアミド酸を用いると

共に、少なくとも製膜処理が施されるまでに、かかる多分岐ポリアミド酸と以下に述べる所定のアルコキシドとの反応が実施される。即ち、複数の末端のうちの少なくとも一部にアルコキシ基（又は水酸基）を有する多分岐ポリアミド酸と、所定のアルコキシドの少なくとも一種以上とを、水の存在下において同一系内に存在せしめると、多分岐ポリアミド酸分子中のアルコキシ基とアルコキシドとがゾルーゲル反応により重縮合し、酸化ケイ素等の単位にて構成される無機重合体からなる無機酸化物相が有利に形成せしめられ、以て、最終的に得られる気体分離膜の気体透過性及び気体選択透過性がより優れたものとなる。

[0056] 本発明においては、複数の末端のうちの少なくとも一部にアルコキシ基（又は水酸基）を有する多分岐ポリアミド酸とアルコキシドとの間におけるゾルーゲル反応による重縮合を行なう前に、多分岐ポリアミド酸のイミド化を行なうことも、勿論、可能である。また、上記多分岐ポリアミド酸とアルコキシドとの重縮合（ゾルーゲル反応）と、多分岐ポリアミド酸のイミド化とを、連続的に実施すること、具体的には、多分岐ポリアミド酸の溶液中にアルコキシドを添加し、所定時間、比較的低い温度を保った状態において、攪拌せしめて、多分岐ポリアミド酸とアルコキシドとを重縮合せしめた後、かかる溶液を加熱することにより、溶液内の多分岐ポリアミド酸（アルコキシドとの間で重縮合したもの）をイミド化（脱水閉環）せしめることも、可能である。なお、多分岐ポリアミド酸とアルコキシドとの間のゾルーゲル反応を進行せしめる際には、100℃以下、有利には50℃以下の温度において、実施することが好ましい。

[0057] ここで、複数の末端のうちの少なくとも一部にアルコキシ基（又は水酸基）を有する多分岐ポリアミド酸と反応せしめられるアルコキシドとしては、水の存在下において分子間で重縮合が可能なものであって、下記式（1）にて表わされるものが用いられる。具体的には、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラメトキシシラン、メチルト

リメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、及びこれら化合物のアルキル置換体等の化合物が挙げられる。このような化合物の一種又は二種以上が適宜に選択されて、用いられることとなる。



R^1 、 R^2 ：炭化水素基

M ：Si、Mg、Al、Zr又はTiの何れかの原子

m ：0又は正の整数

n ：正の整数

$m+n$ ：原子Mの原子価

[0058] また、そのようなアルコキシドの添加量の増減によって、最終的に得られる気体分離膜中の無機酸化物量も増減する。一般に、かかる気体分離膜中の無機酸化物量は、0.05～95重量%、好ましくは0.1～50重量%の範囲内にあることが望ましい。含有する無機酸化物量が多くなるに従って、耐熱性、弾性率や硬度等は向上するものの、その反面、材料自体が脆くなり、クラックの生成や耐衝撃性の低下を招く恐れがある。従って、無機酸化物量が適当な範囲内となるようにアルコキシドの添加量が決定されることとなる。

[0059] そして、以上の如くして準備された多分岐ポリイミド系材料からなる膜（多分岐PI膜、多分岐PI-直鎖PI膜、HBD膜又はHBD-直鎖PI膜）を、非酸化雰囲気下において加熱処理せしめることによって、本発明に従う気体分離膜が得られるのである。

[0060] かかる加熱処理を実施する際の様々な条件、例えば加熱温度や加熱時間等は、前駆体である膜を構成する多分岐ポリイミド系材料の種類や、目的とする気体分離膜の特性等に応じて、適宜に決定されることとなるが、多分岐ポリイミド系材料からなる膜が完全に炭化しない程度の条件、即ち、部分的に炭化（部分炭化）するような条件が、有利に採用される。具体的に、加熱温

度としては、熱イミド化せしめる際の温度を超えるが、大半が炭化してしまう温度より低い温度が設定され、好ましくは300～500℃の温度とされる。また、加熱時間としては、加熱温度に応じて、30分～2時間とされる。

[0061] また、本発明において、多分岐ポリイミド系材料からなる膜の加熱処理は、非酸化雰囲気で行われるのであり、例えば窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、或いは減圧真空下において、加熱処理は実施される。

[0062] そして、そのようにして得られた気体分離膜にあつては、優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素（CO₂）の透過と、二酸化炭素とメタン（CH₄）の分離特性とを、従来は成し得なかった高いレベルで兼ね備えたものとなるのである。

実施例

[0063] 以下に、本発明の実施例を幾つか示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には、上述の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

[0064] ー実施例1ー

攪拌機、窒素導入管及び塩化カルシウム管を備えた100mLの三口フラスコに、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸二無水物 (6FDA) を1.33g (3mmol) 仕込み、40mLのジメチルアセトアミド (DMAc) を加えて溶解した。この溶液を攪拌しながら、20mLのDMAcに溶解した1, 3, 5-トリス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (TAPOB) : 0.64g (1.6mmol) を徐々に加えた後、25℃で3時間、攪拌し、酸無水物末端多分岐ポリアミド酸を合成した。

[0065] 得られた酸無水物末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液に、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APT rMOS) : 0.072g (0.4m

mol) を加え、更に2時間半、攪拌することにより、複数の末端のうちの少なくとも一部がAPT r M O Sにて修飾された酸無水物末端多分岐ポリアミド酸（以下、シラン修飾－酸無水物末端多分岐ポリアミド酸という）を合成した。このシラン修飾－酸無水物末端多分岐ポリアミド酸のDMA c 溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85℃で2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて100℃で1時間、200℃で1時間、300℃で1時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において450℃で1時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料1）。

[0066] 得られた気体分離膜（試料1）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、昇温速度：10℃/分にて、熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は509℃であった。更に、試料1の気体透過測定を、1気圧、25℃の条件の下、定容法（JIS規格試験法：JIS-Z-1707）に従って行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0067] ー実施例2ー

実施例1と同様の手法に従って得られた、シラン修飾－酸無水物末端多分岐ポリアミド酸のDMA c 溶液：6.0gに、テトラメトキシシラン（TMOS）：0.063gと、水（H₂O）：0.045gとを加え、室温にて24時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85℃で2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100℃で1時間、200℃で1時間、300℃で1時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において450℃で1時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料2）。なお、かかる気体分離膜（試料2）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算）は10重量%であった。

[0068] 得られた気体分離膜（試料2）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったとこ

ろ、熱分解温度（5%重量減少温度： $T_d^{5\%}$ ）は511°Cであった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料2の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0069] ー実施例3ー

実施例1と同様の手法に従って得られた、シラン修飾一酸無水物末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液：6.0gに、メチルトリメトキシシラン（MTMS）：0.127gと、水（H₂O）：0.076gとを加え、室温にて24時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85°Cで2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100°Cで1時間、200°Cで1時間、300°Cで1時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において450°Cで1時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料3）。なお、かかる気体分離膜（試料3）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算）は20重量%であった。

[0070] 得られた気体分離膜（試料3）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： $T_d^{5\%}$ ）は514°Cであった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料3の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0071] ー実施例4ー

実施例1と同様の手法に従って得られた、シラン修飾一酸無水物末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液：6.0gに、3,5-ビス（トリフルオロメチル）アニリン（6FMA）：0.183g（0.8mmol）を加え、室温にて2時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85°Cで2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100°Cで1時間、200°Cで1時間、300°Cで1時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において450°Cで1時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜

とした（試料4）。

[0072] 得られた気体分離膜（試料4）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は510°Cであった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料4の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0073] ー実施例5ー

攪拌機、窒素導入管及び塩化カルシウム管を備えた300mLの三口フラスコに、TAPOB：7.2g（18mmol）を仕込み、DMAc：30mLを加えて溶解した。この溶液を攪拌しながら、54mLのDMAcに溶解した6FDA：6.4g（14.4mmol）を徐々に加えた後、25°Cで3時間、攪拌し、アミン末端多分岐ポリアミド酸を合成した。

[0074] 得られたアミン末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液に、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物（TEOSPSA）：0.86g（2.8mmol）を加え、更に2時間、攪拌することにより、複数の末端のうちの少なくとも一部がTEOSPSAにて修飾されたアミン末端多分岐ポリアミド酸（以下、シラン修飾ーアミン末端多分岐ポリアミド酸）を合成した。

[0075] 一方、攪拌機、窒素導入管及び塩化カルシウム管を備えた別の300mLの三口フラスコに6FDA：32.0g（72mmol）を仕込み、DMAc：156mLを加えて溶解した。この溶液を攪拌しながら、3,3'-ジヒドロキシベンジジン（HAB）：15.3g（71.28mmol）を徐々に加え、25°Cで3時間、攪拌し、直鎖ヒドロキシポリアミド酸（6FDA-HAB）を合成した。

[0076] 以上の如くして得られた、シラン修飾ーアミン末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液、及び直鎖ヒドロキシポリアミド酸のDMAc溶液を、シラン修飾ーアミン末端多分岐ポリアミド酸：直鎖ヒドロキシポリアミド酸=40：60（ポリマー重量比）の割合において混合した。得られた混合溶液をポリエステルシート上にキャストし、85°Cで2時間、乾燥し、更に、窒素雰

雰囲気下にて100℃で1時間、200℃で1時間、300℃で1時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において450℃で1時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料5）。

[0077] 得られた気体分離膜（試料5）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は488℃であった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料5の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0078] ー実施例6ー

実施例5と同様の手法に従って得られた、シラン修飾ーアミン末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液と直鎖ヒドロキシポリアミド酸のDMAc溶液との混合溶液：4.0gに、TMOS：0.261g、及びH₂O：0.124gを加え、室温にて24時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85℃で2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100℃で1時間、200℃で1時間、300℃で1時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において450℃で1時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料6）。なお、かかる気体分離膜（試料6）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算）は10重量%であった。

[0079] 得られた気体分離膜（試料6）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は495℃であった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料6の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0080] ー実施例7ー

実施例5と同様の手法に従って得られた、シラン修飾ーアミン末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液及び直鎖ヒドロキシポリアミド酸のDMAc溶

液を、シラン修飾－アミン末端多分岐ポリアミド酸：直鎖ヒドロキシポリアミド酸＝２０：８０（ポリマー重量比）の割合において混合した。得られた混合溶液をポリエステルフィルム上にキャストし、８５℃で２時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて１００℃で１時間、２００℃で１時間、３００℃で１時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において４５０℃で１時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料７）。

[0081] 得られた気体分離膜（試料７）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例１と同様の条件に従って熱重量測定（ＴＧＡ測定）を行なったところ、熱分解温度（５％重量減少温度： T_d^5 ）は４９２℃であった。更に、実施例１と同様の条件に従って、試料７の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表１に示す。

[0082] ー実施例８ー

実施例７と同様の手法に従って得られた、シラン修飾－アミン末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液と直鎖ヒドロキシポリアミド酸のDMAc溶液との混合溶液：４．０gに、TMOS：０．３００g、及びH₂O：０．２１３gを加え、室温にて２４時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、８５℃で２時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、１００℃で１時間、２００℃で１時間、３００℃で１時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において４５０℃で１時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料８）。なお、かかる気体分離膜（試料８）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算）は１０重量％であった。

[0083] 得られた気体分離膜（試料８）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例１と同様の条件に従って熱重量測定（ＴＧＡ測定）を行なったところ、熱分解温度（５％重量減少温度： T_d^5 ）は４９４℃であった。更に、実施例１と同様の条件に従って、試料８の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表１に示す。

[0084] -実施例 9 -

実施例 5 と同様の手法に従って得られたシラン修飾-アミン末端多分岐ポリアミド酸の DMA c 溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85°C で 2 時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100°C で 1 時間、200°C で 1 時間、300°C で 1 時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において 450°C で 1 時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料 9）。

[0085] 得られた気体分離膜（試料 9）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例 1 と同様の条件に従って熱重量測定（TGA 測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は 496°C であった。更に、実施例 1 と同様の条件に従って、試料 9 の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表 1 に示す。

[0086] -比較例 1 -

実施例 1 と同様の手法に従って得られたシラン修飾-酸無水物末端多分岐ポリアミド酸の DMA c 溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85°C で 2 時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100°C で 1 時間、200°C で 1 時間、300°C で 1 時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料 a）。

[0087] 得られた気体分離膜（試料 a）は透明であり、淡黄色を呈していた。また、実施例 1 と同様の条件に従って熱重量測定（TGA 測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は 457°C であった。更に、実施例 1 と同様の条件に従って、試料 a の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表 1 に示す。

[0088] -比較例 2 -

実施例 1 と同様の手法に従って得られたシラン修飾-酸無水物末端多分岐ポリアミド酸の DMA c 溶液：6.0 g に、TMOS：0.063 g と、H₂O：0.045 g とを加え、室温にて 24 時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85°C で 2 時間、乾燥し

、更に、窒素雰囲気下にて、 100°C で1時間、 200°C で1時間、 300°C で1時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料b）。なお、かかる気体分離膜（試料b）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算）は10重量%であった。

[0089] 得られた気体分離膜（試料b）は透明であり、淡黄色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は 490°C であった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料bの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0090] ー比較例3ー

実施例1と同様の手法に従って得られたシラン修飾一酸無水物末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液：6.0gに、MTMS：0.127gと、 H_2O ：0.076gとを加え、室温にて24時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、 85°C で2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、 100°C で1時間、 200°C で1時間、 300°C で1時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料c）。なお、かかる気体分離膜（試料c）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算）は20重量%であった。

[0091] 得られた気体分離膜（試料c）は透明であり、淡黄色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は 480°C であった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料cの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0092] ー比較例4ー

実施例1と同様の手法に従って得られたシラン修飾一酸無水物末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液：0.072gに、6FMA：0.183g（0.8mmol）を加え、室温にて2時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、 85°C で2時間、乾燥し、更

に、窒素雰囲気下にて、 100°C で1時間、 200°C で1時間、 300°C で1時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料d）。

[0093] 得られた気体分離膜（試料d）は透明であり、淡黄色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は 474°C であった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料dの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0094] ー比較例5ー

実施例5と同様の手法に従って得られた、シラン修飾ーアミン末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液と直鎖ヒドロキシポリアミド酸のDMAc溶液との混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、 85°C で2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、 100°C で1時間、 200°C で1時間、 300°C で1時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料e）。

[0095] 得られた気体分離膜（試料e）は透明であり、茶褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は 478°C であった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料eの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0096] ー比較例6ー

実施例5と同様の手法に従って得られた、シラン修飾ーアミン末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液と直鎖ヒドロキシポリアミド酸のDMAc溶液との混合溶液：4.0gに、TMOS：0.261g、及び H_2O ：0.124gを加え、室温にて24時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、 85°C で2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、 100°C で1時間、 200°C で1時間、 300°C で1時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料f）。

なお、かかる気体分離膜（試料 f）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算）は 10 重量%であった。

[0097] 得られた気体分離膜（試料 f）は透明であり、茶褐色を呈していた。また、実施例 1 と同様の条件に従って熱重量測定（TGA 測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は 487°C であった。更に、実施例 1 と同様の条件に従って、試料 f の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表 1 に示す。

[0098] ー比較例 7 ー

実施例 7 と同様の手法に従って得られた、シラン修飾ーアミン末端多分岐ポリアミド酸の DMA c 溶液と直鎖ヒドロキシポリアミド酸の DMA c 溶液との混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85°C で 2 時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100°C で 1 時間、200°C で 1 時間、300°C で 1 時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料 g）。

[0099] 得られた気体分離膜（試料 g）は透明であり、茶褐色を呈していた。また、実施例 1 と同様の条件に従って熱重量測定（TGA 測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は 479°C であった。更に、実施例 1 と同様の条件に従って、試料 g の気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表 1 に示す。

[0100] ー比較例 8 ー

実施例 7 と同様の手法に従って得られた、シラン修飾ーアミン末端多分岐ポリアミド酸の DMA c 溶液と直鎖ヒドロキシポリアミド酸の DMA c 溶液との混合溶液：4.0 g に、TMOS：0.300 g、及び H₂O：0.213 g を加え、室温にて 24 時間、攪拌した。その後、この混合溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85°C で 2 時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100°C で 1 時間、200°C で 1 時間、300°C で 1 時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料 h）。なお、かかる気体分離膜（試料 h）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算

)は10重量%であった。

[0101] 得られた気体分離膜(試料h)は透明であり、茶褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定(TGA測定)を行なったところ、熱分解温度(5%重量減少温度: T_d^5)は493°Cであった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料hの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0102] -比較例9-

実施例5と同様の手法に従って得られたシラン修飾-アミン末端多分岐ポリアミド酸のDMAc溶液を、ポリエステルフィルム上にキャストし、85°Cで2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100°Cで1時間、200°Cで1時間、300°Cで1時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした(試料i)。

[0103] 得られた気体分離膜(試料i)は透明であり、茶褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定(TGA測定)を行なったところ、熱分解温度(5%重量減少温度: T_d^5)は491°Cであった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料iの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0104] -比較例10-

攪拌機、窒素導入管及び塩化カルシウム管を備えた100mLの三口フラスコに、6FDAを1.33g(0.33mmol)仕込み、15mLのDMAcを加えて溶解した。この溶液を攪拌しながら、0.804g(2.75mmol)の1,3-ビス(4-アミノフェキシ)ベンゼン(TPER)を徐々に加え、25°Cで3時間、攪拌し、直鎖ポリアミド酸を合成した。

[0105] 得られた直鎖ポリアミド酸のDMAc溶液に、APT r MOS: 0.089g(0.5mmol)を加え、更に2時間、攪拌し、シラン修飾-酸無水物末端多分岐ポリアミド酸に類似した構造を有するシラン修飾-酸無水物末端直鎖ポリアミド酸を得た。このシラン修飾-酸無水物末端直鎖ポリアミド

酸のDMAc溶液をポリエステルフィルム上にキャストし、85°Cで2時間、乾燥し、更に、窒素雰囲気下にて、100°Cで1時間、200°Cで1時間、300°Cで1時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料j）。

[0106] 得られた気体分離膜（試料j）は透明であり、淡黄色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は490°Cであった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料jの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0107] ー比較例11ー

比較例10で得られたシラン修飾一酸無水物末端直鎖ポリアミド酸のDMAc溶液：1.5gに、TMOS：0.061gとH₂O：0.043gを加え、室温で24時間、攪拌した。その後、この混合溶液をポリエステルフィルム上にキャストし、85°Cで2時間、乾燥し、更に窒素雰囲気下において、100°Cで1時間、200°Cで1時間、300°Cで1時間、加熱処理を施して製膜化せしめることにより、気体分離膜とした（試料k）。なお、かかる気体分離膜（試料k）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算）は10重量%であった。

[0108] 得られた気体分離膜（試料k）は透明であり、淡黄色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は505°Cであった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料kの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0109] ー比較例12ー

比較例10で得られたシラン修飾一酸無水物末端直鎖ポリアミド酸のDMAc溶液をポリエステルフィルム上にキャストし、85°Cで2時間、乾燥し、更に窒素雰囲気下において、100°Cで1時間、200°Cで1時間、300°Cで1時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かか

る膜状試料について、窒素雰囲気下において450°Cで1時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料l）。

[0110] 得られた気体分離膜（試料l）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は513°Cであった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料lの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0111] ー比較例13ー

比較例10で得られたシラン修飾一酸無水物末端直鎖ポリアミド酸のDMAc溶液：1.5gに、TMOS：0.061gとH₂O：0.043gとを加え、室温で24時間、攪拌した。その後、この混合溶液をポリエステルフィルム上にキャストし、85°Cで2時間、乾燥し、更に窒素雰囲気下において、100°Cで1時間、200°Cで1時間、300°Cで1時間、加熱処理を施すことにより、膜状試料を得た。そして、かかる膜状試料について、窒素雰囲気下において450°Cで1時間、更に加熱処理を施すことにより、気体分離膜とした（試料m）。なお、かかる気体分離膜（試料m）において、シリカ量（二酸化ケイ素換算）は10重量%であった。

[0112] 得られた気体分離膜（試料m）は透明であり、濃褐色を呈していた。また、実施例1と同様の条件に従って熱重量測定（TGA測定）を行なったところ、熱分解温度（5%重量減少温度： T_d^5 ）は519°Cであった。更に、実施例1と同様の条件に従って、試料hの気体透過測定を行なった。その測定結果を、下記表1に示す。

[0113] 上述した実施例1～9及び比較例1～13において測定した、各試料におけるCO₂透過係数 $[P(CO_2)]$ とCO₂/CH₄分離係数 $[\alpha(CO_2/CH_4)]$ との関係を、図1に示す。尚、図1において、点線は、1991年及び2008年にRobesonにより提唱された、高分子膜におけるCO₂透過係数に対するCO₂/CH₄分離係数の上限限界（Upper Bound）を示している。

[0114] [表1]

	試料	気体透過係数 ($P \times 10^{10} [\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$)				分離係数 (α)	
		CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
実施例1	1	46.2	8.2	1.4	0.74	5.7	62
実施例2	2	134	21.6	4.2	2.4	5.2	55
実施例3	3	188	37.1	8.2	5.9	4.5	32
実施例4	4	56.2	10.1	1.9	1.0	5.4	53
実施例5	5	333	53	11	6.7	4.7	50
実施例6	6	369	59	13	8.3	4.4	44
実施例7	7	270	44	9.3	5.1	4.8	52
実施例8	8	141	23	4.6	2.1	5.0	68
実施例9	9	158	25	4.9	2.8	55	5.2
比較例1	a	7.4	1.5	0.23	0.098	6.8	75
比較例2	b	10	2.0	0.31	0.13	6.6	79
比較例3	c	53	9.5	1.9	1.5	4.9	34
比較例4	d	11	2.3	0.36	0.18	6.2	63
比較例5	e	19	3.5	0.56	0.26	6.3	73
比較例6	f	29	5.0	0.76	0.39	6.5	75
比較例7	g	16	3.1	0.43	0.19	7.2	85
比較例8	h	25	4.4	0.66	0.30	6.7	83
比較例9	i	19	3.5	0.54	0.33	59	6.4
比較例10	j	5.5	1.1	0.16	0.085	6.9	65
比較例11	k	5.9	1.1	0.17	0.088	6.3	67
比較例12	l	14.2	2.7	0.43	0.21	6.3	66
比較例13	m	17.1	3.1	0.51	0.29	6.2	60

[0115] かかる表1及び図1からも明らかなように、本発明に従う気体分離膜（試料1～9）にあつては、従来より提唱されている高分子膜の上限限界（Upper

Bound) を超える高い $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 分離係数を示すことが、確認された。特に、多分岐ポリイミドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜状の前駆体、及び、有機-無機ポリマーハイブリッドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜状の前駆体を、各々、加熱処理して部分的に炭化することにより得られた気体分離膜（試料5～8）にあつては、2008年にRobesonにより提唱された高分子膜の上限限界（Upper Bound）をも超える非常に高い $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 分離係数を示すことが、確認された。

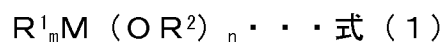
[0116] これに対して、（1）多分岐ポリイミド又は有機-無機ポリマーハイブリッドからなり、部分的に炭化させるための加熱処理が施されていない気体分離膜（試料a～d、i）や、（2）直鎖ポリイミドからなり、部分的に炭化させるための加熱処理が施されていない気体分離膜（試料j、k）、更には（3）直鎖ポリイミド又は直鎖ポリイミド-シリカハイブリッドからなる膜状の前駆体を、加熱処理して部分的に炭化することにより得られた気体分離膜（試料l、m）については、 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 分離係数は、1991年にRobesonにより提唱された高分子膜の上限限界（Upper Bound）すら超えるものではなかった。なお、多分岐ポリイミドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる気体分離膜（試料e、g）、及び、有機-無機ポリマーハイブリッドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる気体分離膜（試料f、h）における $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 分離係数は、1991年にRobesonにより提唱された高分子膜の上限限界（Upper Bound）を超えるものの、2008年にRobesonにより提唱された高分子膜の上限限界（Upper Bound）を超えるものではなかった。

[0117] 以上の結果より、本発明に係る気体分離膜は、その多分岐構造に起因して、部分炭化によって $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 分離に有効なサイズの自由体積空孔が形成され易いことがわかる。特に、多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドからなる膜や、多分岐ポリイミド又は多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドからなる膜を、加熱処理に

よって部分炭化してなる気体分離膜にあつては、 CO_2 の透過性と、 CO_2 と CH_4 の分離特性とを、非常に高いレベルで兼ね備えていることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 多分岐ポリイミド系材料からなる膜を、非酸化雰囲気下において加熱処理せしめることによって得られる気体分離膜。
- [請求項2] 前記多分岐ポリイミド系材料が、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族トリアミンと、末端にアミノ基或いはカルボキシル基を有する、ケイ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム又はチタンのアルコキシ化合物若しくはそれらの誘導体とを反応せしめて得られる、複数の末端のうちの少なくとも一部に水酸基又はアルコキシ基を有する多分岐ポリアミド酸を、イミド化せしめてなる多分岐ポリイミドを含む請求項1に記載の気体分離膜。
- [請求項3] 前記多分岐ポリイミド系材料が、前記多分岐ポリイミドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドである請求項2に記載の気体分離膜。
- [請求項4] 前記多分岐ポリイミド系材料が、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族トリアミンとの反応によって生じたイミド構造を有する多分岐ポリイミド相と、無機酸化物相とを有し、それらが共有結合によって一体化されて、複合構造を呈する有機-無機ポリマーハイブリッドを含む請求項1～請求項3の何れか1項に記載の気体分離膜。
- [請求項5] 前記有機-無機ポリマーハイブリッドが、芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族トリアミンと、末端にアミノ基或いはカルボキシル基を有する、ケイ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム又はチタンのアルコキシ化合物若しくはそれらの誘導体とを反応せしめて得られる、複数の末端のうちの少なくとも一部に水酸基又はアルコキシ基を有する多分岐ポリアミド酸と、下記式(1)で表わされるアルコキシドの少なくとも一種以上とを、水の存在下、ゾルーゲル反応せしめ、得られた反応物をイミド化せしめてなるものである請求項4に記載の気体分離膜。



R^1 、 R^2 : 炭化水素基

M : Si、Mg、Al、Zr 又は Ti の何れかの原子

m : 0 又は正の整数

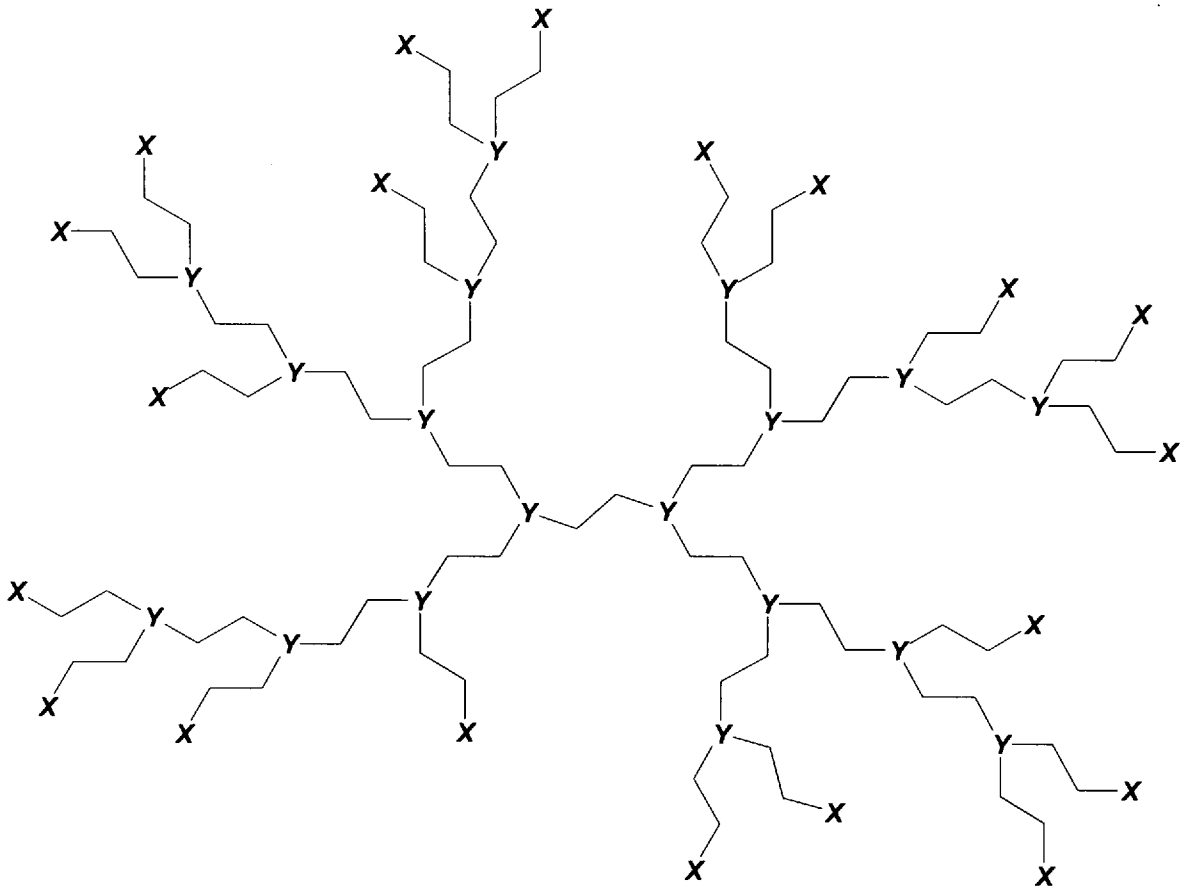
n : 正の整数

$m+n$: 原子Mの原子価

[請求項6] 前記多分岐ポリイミド系材料が、前記有機-無機ポリマーハイブリッドと直鎖ヒドロキシポリイミドとのポリマーブレンドである請求項4又は請求項5に記載の気体分離膜。

[請求項7] 前記直鎖ヒドロキシポリイミドが、芳香族テトラカルボン酸二無水物と3, 3'-ジヒドロキシベンジジンとを重合して得られるものである請求項3又は請求項6に記載の気体分離膜。

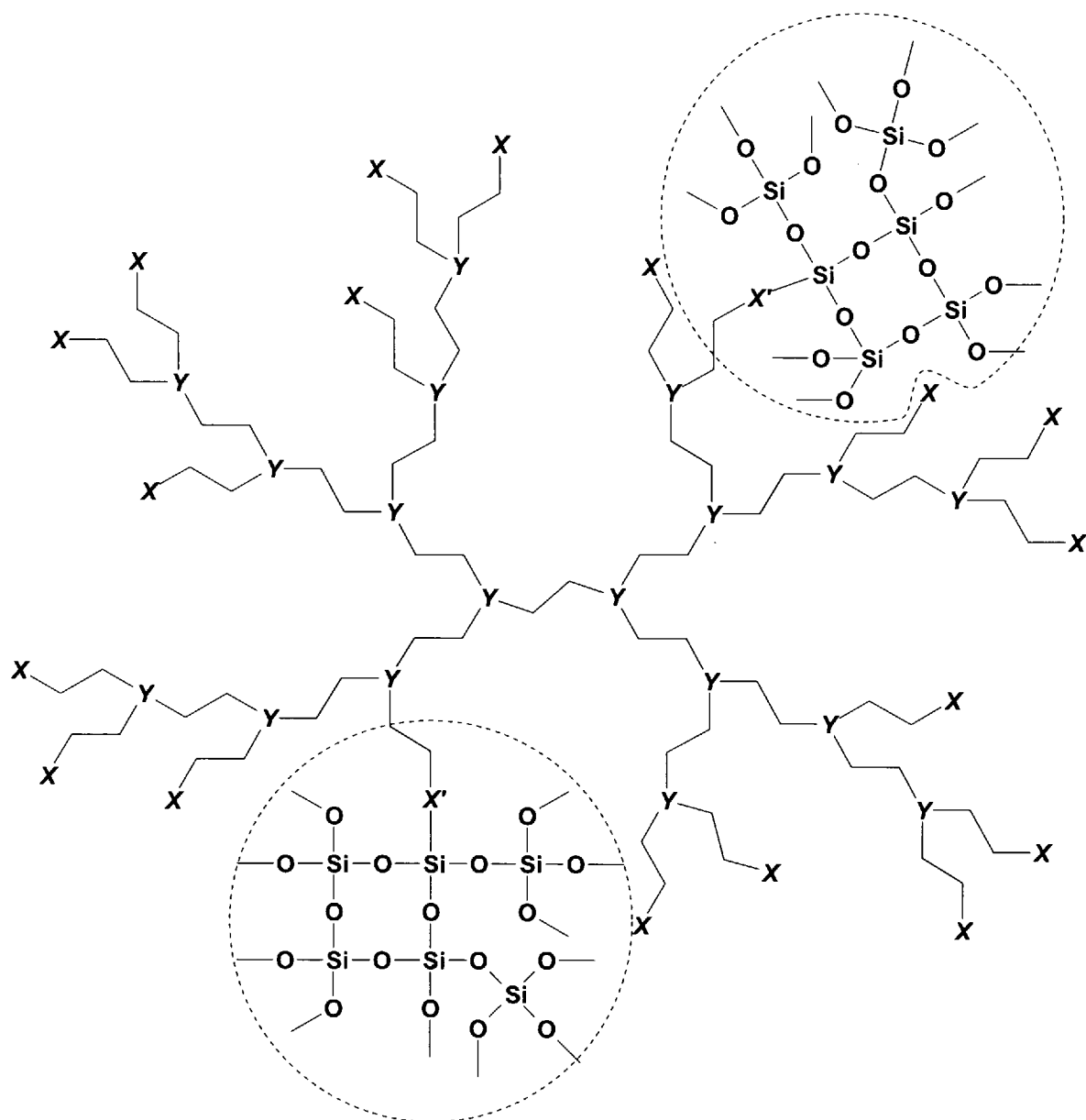
[図1]



X: 反応性残基(アミノ基又は酸無水物基)

Y: トリアミン残基(分岐点となるイミド結合)

[図2]

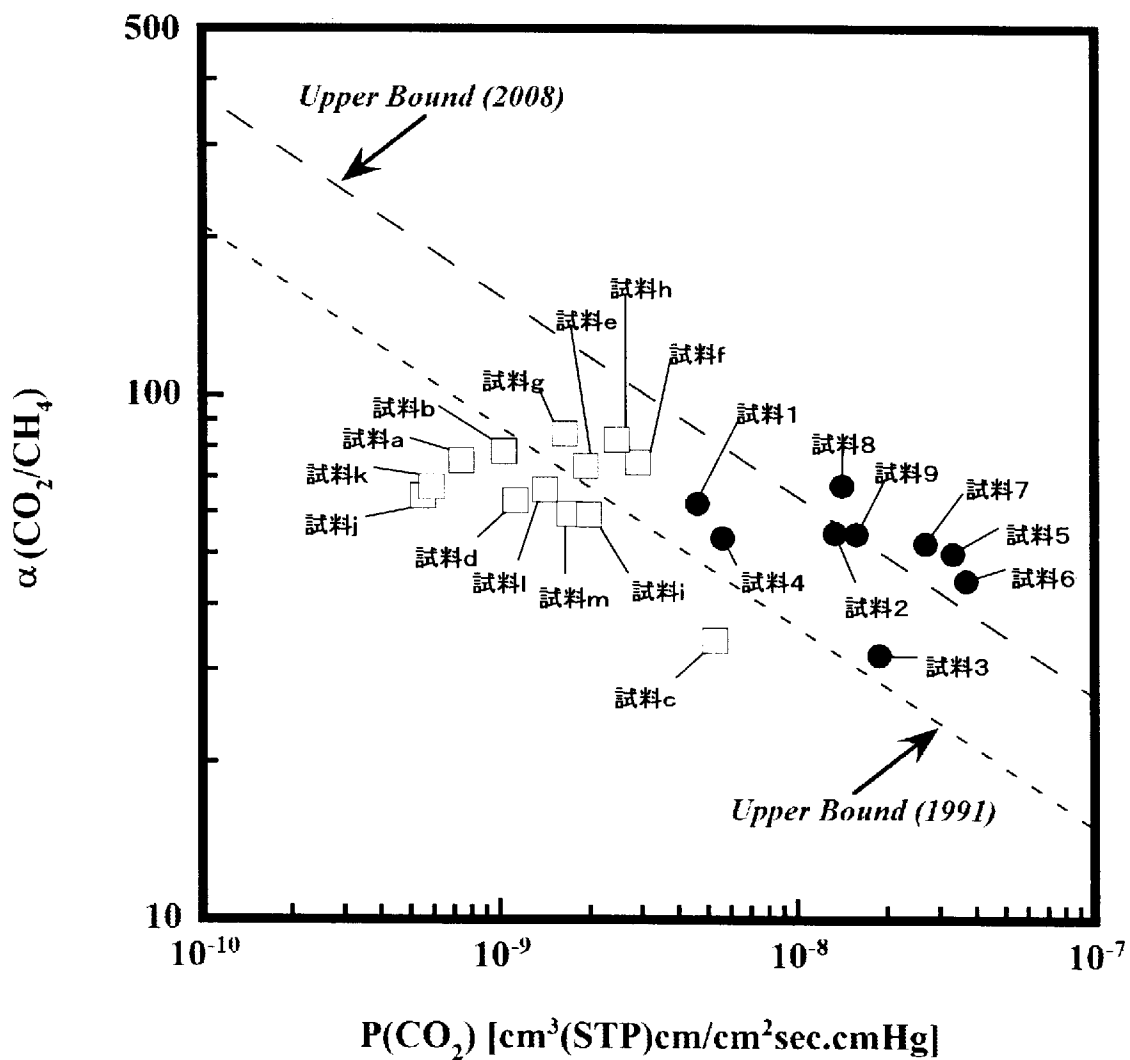


X: 反応性残基(アミノ基又は酸無水物基)

X': Siのアルコキシ化合物残基
(無機酸化物との架橋点)

Y: トリアミン残基(分岐点となるイミド結合)

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01D71/64(2006.01) i, B01D71/02(2006.01) i, C08G73/10(2006.01) i, C08J7/00(2006.01) i</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) <i>B01D71/64, B01D71/02, C08G73/10, C08J7/00</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2010</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2010</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2010</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010									
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.										
Y A	WO 2006/025327 A1 (Nagoya Institute of Technology), 09 March 2006 (09.03.2006), claims; examples & US 2007/0149759 A1 & EP 1792928 A1	1, 2, 4, 5 3, 6, 7										
Y A	JP 2007-246772 A (Nagoya Industrial Science Research Institute), 27 September 2007 (27.09.2007), claims (Family: none)	1, 2 3-7										
Y A	JP 2006-131706 A (Nagoya Institute of Technology), 25 May 2006 (25.05.2006), claims 2 to 4 (Family: none)	1 2-7										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 15 November, 2010 (15.11.10)		Date of mailing of the international search report 22 November, 2010 (22.11.10)										
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer										
Facsimile No.		Telephone No.										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064506

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-326555 A (Honda Motor Co., Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), paragraph [0006] (Family: none)	1, 2, 4, 5 3, 6, 7

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, B01D71/02(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08J7/00(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. B01D71/64, B01D71/02, C08G73/10, C08J7/00		
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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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
Y A	WO 2006/025327 A1 (国立大学法人 名古屋工業大学) 2006.03.09, 請求の範囲、実施例 & US 2007/0149759 A1 & EP 1792928 A1	1, 2, 4, 5 3, 6, 7
Y A	JP 2007-246772 A (財団法人名古屋産業科学研究所) 2007.09.27, 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2 3-7
Y A	JP 2006-131706 A (国立大学法人 名古屋工業大学) 2006.05.25, 請 求項2-4 (ファミリーなし)	1 2-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 15. 11. 2010	国際調査報告の発送日 22. 11. 2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 川合 理恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 4046

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
Y A	JP 2006-326555 A (本田技研工業株式会社) 2006.12.07, 【0006】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3, 6, 7