

(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
2014年6月19日(19.06.2014)



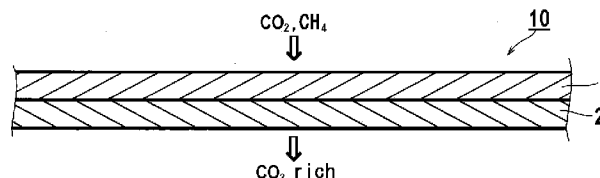
(10) 国際公開番号

WO 2014/091937 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/64 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082034
- (22) 国際出願日: 2013年11月28日(28.11.2013)
- (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 2012-269841 2012年12月10日(10.12.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小玉 啓祐(KODAMA, Keisuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 永田 伊知郎(NAGATA, Ichirou); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 成田 岳史(NARITA, Takeshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐野 聡(SANO, Satoshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: GAS SEPARATION COMPOSITE MEMBRANE, AND METHOD OF MANUFACTURING GAS SEPARATION COMPOSITE MEMBRANE

(54) 発明の名称: ガス分離複合膜、及びガス分離複合膜の製造方法



(57) Abstract: Provided are a gas separation composite membrane having, on the upper side of a gas-permeable support layer, a gas separation layer containing a crosslinked polyimide resin, the crosslinked polyimide resin having a structure in which 2-4 molecules of a polyimide compound are ligated through oxygen atoms or sulfur atoms to a di- to tetra-valent central metal, and which when the crosslinked polyimide resin has a plurality of the central metals, the plurality of central metals are linked through polyimide chains of the polyimide compound; and a gas separation module, a gas separation device, and a gas separation method employing this gas separation membrane. Also provided is a method of manufacturing a gas separation composite membrane having a gas separation layer on the upper side of a gas-permeable support layer, wherein the manufacturing method involves applying a solution containing a metal complex and a polyimide compound having active hydrogen-containing groups to the upper side of a gas-permeable support layer, to bring about ligand exchange between the polyimide compound and the metal complex, and form a gas separation layer containing a metal crosslinked polyimide resin on the support layer.

(57) 要約: 架橋ポリイミド樹脂を含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、前記架橋ポリイミド樹脂は、2~4価の中心金属に対して2~4分子のポリイミド化合物が酸素原子又は硫黄原子を介して配位した構造を有し、前記架橋ポリイミド樹脂が前記中心金属を複数有するとき、該複数の中心金属は前記ポリイミド化合物のポリイミド鎖を介して連結している、ガス分離複合膜、このガス分離膜を用いたガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法、並びに、ガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜の製造方法であって、活性水素含有基を有するポリイミド化合物と金属錯体とを含有する溶液をガス透過性の支持層上側に塗布することで、前記ポリイミド化合物と前記金属錯体との間で配位子交換を行わせ、前記支持層上に金属架橋ポリイミド樹脂を含むガス分離層を形成する、製造方法。

WO 2014/091937 A1

明 細 書

発明の名称： ガス分離複合膜、及びガス分離複合膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガス分離複合膜、それを用いたガス分離モジュール、ガス分離装置、及びガス分離方法、並びにガス分離複合膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子化合物からなる素材には、その素材ごとに特有の気体透過性がある。その性質に基づき、特定の高分子化合物から構成された膜によって、所望の気体成分を選択的に透過させて分離することができる。この気体分離膜の産業上の利用態様として、地球温暖化の問題と関連し、火力発電所やセメントプラント、製鉄所高炉等において、大規模な二酸化炭素発生源からこれを分離回収することが検討されている。そして、この膜分離技術は、比較的小さなエネルギーで達成できる環境問題の解決手段として着目されている。一方、天然ガスやバイオガス（生物の排泄物、有機質肥料、生分解性物質、汚水、ゴミ、エネルギー作物などの発酵、嫌気性消化により発生するガス）は主としてメタンと二酸化炭素を含む混合ガスであり、その二酸化炭素等の不純物を除去する手段として膜分離方法が検討されている（特許文献１）。

天然ガスの膜分離方法による精製では、膜分離方法に用いる膜の素材としてセルロースやポリイミドが検討されてきた。しかし、実際のプラントにおける高圧条件や天然ガス中に存在する不純物の影響等によって膜が可塑化し、これによる分離選択性の低下が問題となっていた（非特許文献１の３１３－３２２頁および非特許文献２、３）。この膜の可塑化を抑制するために、膜を構成する高分子化合物に架橋構造や分岐構造を導入することが有効であることが知られており、ポリイミド樹脂を用いた分離膜においてその研究がなされている（非特許文献１の３－２７頁、非特許文献４、５、特許文献２

、3)。

例えば、非特許文献4には、金属錯体を用いてイオン架橋したポリイミドのガス分離膜が記載されている。非特許文献4では、非架橋形態、共有結合による架橋形態、及びイオン架橋形態の3つの形態のポリイミドを用いて40～60 μ m厚の単膜を作成し、そのガス分離性能を比較している。そして、金属錯体を用いたイオン架橋ポリイミドを用いたガス分離膜においてはガス分離性能の向上はほとんど認められず、共有結合により架橋構造を形成させたポリイミドにおいてガス分離性能が向上したことが報告されている。また、非特許文献5には、非特許文献4に記載の金属錯体を用いたイオン架橋単膜について、金属錯体の凝集物が形成されていることを報告している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-297605号公報

特許文献2：米国特許第724, 7191号明細書

特許文献3：米国特許出願公開第2010/0326273号明細書

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Yuri Yampolskii, Benny Freeman, Membrane Gas Separation, 2010, Johns Wiley & Sons Ltd.

非特許文献2：Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47, 2109

非特許文献3：Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41, 1393

非特許文献4：Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41, 6139-6148

非特許文献5：Polymer, 2003, 44, 1881-1892

発明の概要

[0005] ところで、実用的なガス分離膜とするためには、ガス分離層を薄層にする

ことで、十分なガス透過性と分離性を確保しなければならない。従来は、単一素材を非対称膜とすることで、分離に寄与する部分をスキン層と呼ばれる薄層にして、高いガス透過性と分離選択性、さらには機械強度を満足させることが検討されていた。しかし、これらのすべてを単一素材で実現することは難しい。そのため、分離機能と機械強度を付与するための機能を異なる素材に担わせる複合膜も検討されてきているが、その性能は未だ十分とはいえない。

ガス分離複合膜では、十分なガス透過性を確保するため、分離機能担う膜を上記スキン層と同様に薄膜状に成膜する必要がある。しかし、一般に、機械的強度を満足させるべく合成原料に多官能成分（重合性基を3つ以上有する化合物）を用いて、高分子化合物に多数の多分岐構造を導入すると、ゲル化しやすく、得られる高分子化合物は溶剤に対する溶解性に劣り、塗布成膜性に劣るものとなる。したがって、例えば特許文献3に記載のハイパーブランチポリイミドでは、これを塗布し成膜しても、均一で十分なガス透過性を示す薄膜状に成膜することは困難である。それ故、多数の多分岐構造を有する高分子化合物を用いた分離膜は、ガス透過性能において制約がある。

[0006] 本発明は、ガス透過性と機械的強度に優れ、高圧かつ可塑化不純物存在下においても可塑化しにくく、性能の劣化がより抑えられたガス分離複合膜及びその製造方法を提供することを課題とする。

[0007] 上記の点を考慮し、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、金属錯体と特定のポリイミド化合物を溶媒中に混合した溶液（塗布液）では、金属錯体とポリイミド化合物が特定の濃度以上にならないければ、両者の間で配位子交換が進行しにくく、ポリイミド樹脂の金属架橋形成が抑えられることに着目した。そして、この塗布液は粘性の少ない状態で支持体上に塗布することができるため、支持体上に、より薄膜状に塗布することができ、さらに塗布後は、溶媒の揮発と共に急激に架橋形成が進行することを見出した。この知見をガス分離複合膜に適用した結果、塗布液をガス透過性の多孔質支持体上に塗布すると、架橋形成が迅速に進行することにより、塗布液が多孔質支持体へ

と浸透する時間が制限され、より均一な厚さの薄膜形成が可能となった。そして、この金属架橋ポリイミドからなる薄膜のガス分離層を備えるガス分離複合膜は、ガス透過性、ガス分離選択性、機械的強度のいずれにも優れ、さらに可塑化しにくいことをも見出した。

本発明は、これらの知見に基づき完成させるに至ったものである。

[0008] 上記の課題は以下の手段により達成された。

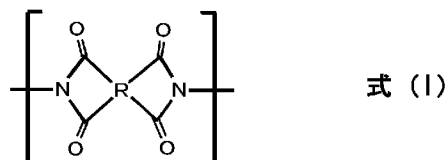
<1>架橋ポリイミド樹脂を含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、

上記架橋ポリイミド樹脂は、2～4価の中心金属に対して2～4分子のポリイミド化合物が酸素原子又は硫黄原子を介して配位した構造を有し、

上記架橋ポリイミド樹脂が上記中心金属を複数有するとき、該複数の中心金属は上記ポリイミド化合物のポリイミド鎖を介して連結している、ガス分離複合膜。

<2>上記ポリイミド化合物が、下記式（I）で表される繰り返し単位と、下記式（II-a）又は（II-b）で表される繰り返し単位と、下記式（III-a）又は（III-b）で表される繰り返し単位とを有する、上記<1>に記載のガス分離複合膜。

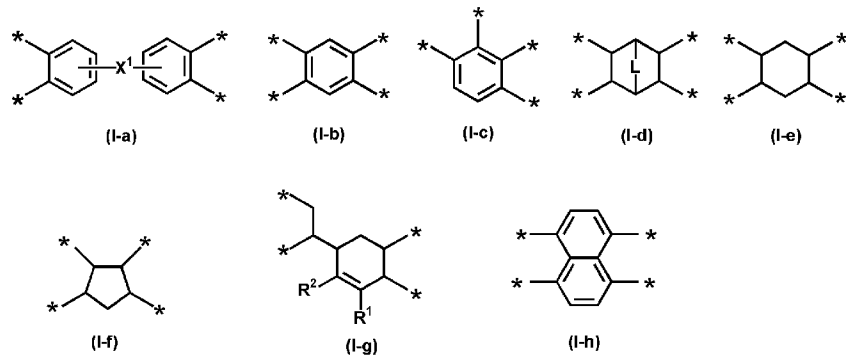
[0009] [化1]



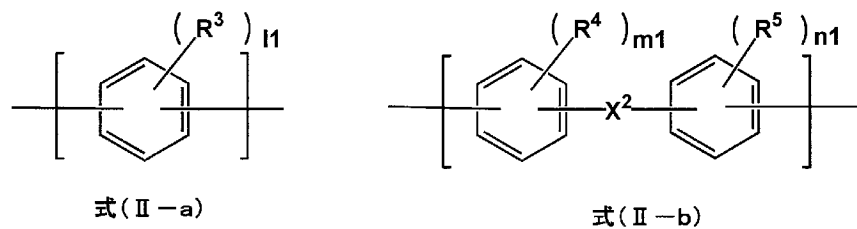
[0010] 式中、Rは下記式（I-a）～（I-h）のいずれかで表される構造の基を示す。ここで、X¹は単結合又は2価の連結基を、Lは－CH＝CH－又は－CH₂－を、R¹及びR²は水素原子又は置換基を示し、＊はカルボニル基との結合部位を示す。

[0011]

[化2]

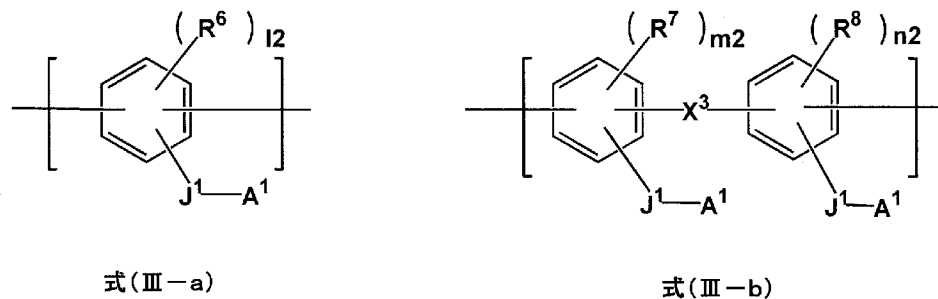


[0012] [化3]



[0013] 式中、 R^3 はアルキル基又はハロゲン原子を示す。 R^4 及び R^5 はアルキル基もしくはハロゲン原子を示すか、又は互いに連結して X^2 と共に環を形成する基を示す。 l_1 、 m_1 及び n_1 は0～4の整数を示す。 X^2 は単結合又は2価の連結基を示す。

[0014] [化4]



[0015] 式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は置換基を示す。 J^1 は単結合又は2価の連結基を示す。 l_2 、 m_2 及び n_2 は0～3の整数を示す。 A^1 は $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、及び $-S(=O)_2OH$ から選ばれる基を示す。 X^3 は単結合又は2価の連結基を示す。

<3>上記中心金属が、Be、Mg、Ca、Sc、Y、Ti、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、Al、Ga又はInである、上記<1>又は<2>に記載のガス分離複合膜。

<4>分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、40℃、40気圧における二酸化炭素の透過速度が20GPU超であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比(R_{CO_2}/R_{CH_4})が15以上である、上記<1>~<3>のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。

<5>上記支持層が、ガス分離層側の多孔質層と、その逆側の不織布層とからなる、上記<1>~<4>のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。

<6>上記多孔質層の分画分子量が100,000以下である、上記<1>~<5>のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。

<7>上記<1>~<6>のいずれか1項に記載のガス分離複合膜を具備するガス分離モジュール。

<8>上記<7>に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

<9>上記<1>~<6>のいずれか1項に記載のガス分離複合膜を用いて、二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるガス分離方法。

<10>ガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜の製造方法であって、

活性水素含有基を有するポリイミド化合物と金属錯体とを含有する溶液をガス透過性の支持層上側に塗布することで、上記ポリイミド化合物と上記金属錯体との間で配位子交換を行わせ、上記支持層上に金属架橋ポリイミド樹脂を含むガス分離層を形成する、製造方法。

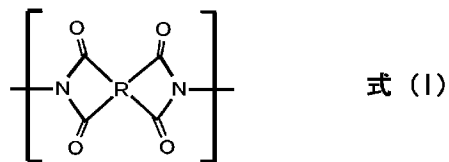
<11>上記金属錯体の中心原子が、Be、Mg、Ca、Sc、Y、Ti、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、Al、Ga又はInである、<10>に記載の製造方法。

<12>上記金属錯体が、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシレート基、サルフェート基、シアノ基、アンモニウム基、ホスフェート基、 β

ージケトン、 β -ケトエステル、及びハロゲン原子から選ばれる配位子を2つ以上有する、＜10＞又は＜11＞に記載の製造方法。

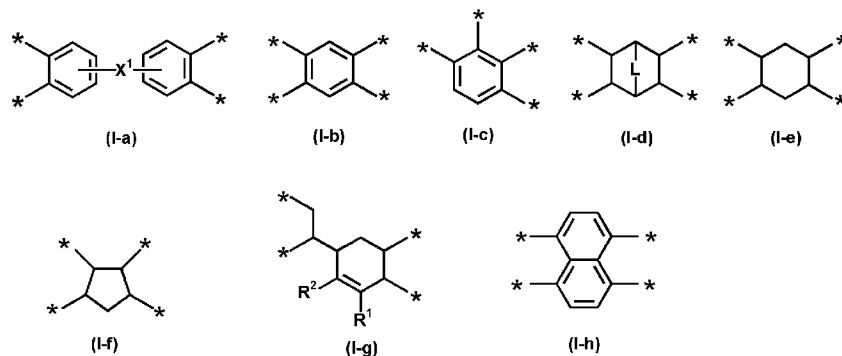
＜13＞上記ポリイミド化合物が、下記式（I）で表される繰り返し単位と、下記式（II-a）又は（II-b）で表される繰り返し単位と、下記式（III-a）又は（III-b）で表される繰り返し単位とを有する、上記＜10＞～＜12＞のいずれか1項に記載の製造方法。

[0016] [化5]

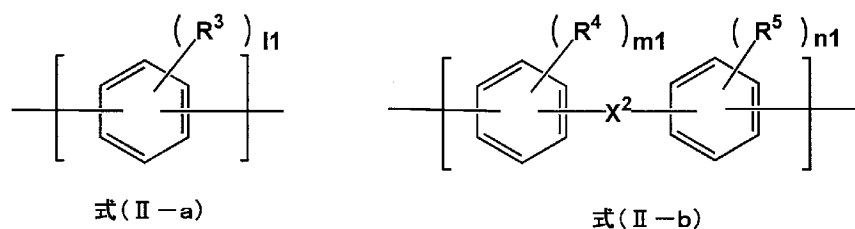


[0017] 式中、Rは下記式（I-a）～（I-h）のいずれかで表される構造の基を示す。ここで、 X^1 は単結合又は2価の連結基を、Lは $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を示し、*はカルボニル基との結合部位を示す。

[0018] [化6]

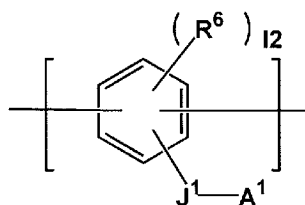


[0019] [化7]

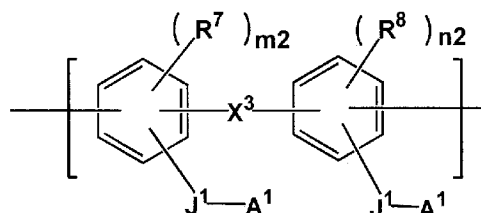


[0020] 式中、 R^3 はアルキル基又はハロゲン原子を示す。 R^4 及び R^5 はアルキル基もしくはハロゲン原子を示すか、又は互いに連結して X^2 と共に環を形成する基を示す。 l_1 、 m_1 及び n_1 は0～4の整数を示す。 X^2 は単結合又は2価の連結基を示す。

[0021] [化8]



式(Ⅲ-a)



式(Ⅲ-b)

[0022] 式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は置換基を示す。 J^1 は単結合又は2価の連結基を示す。 l_2 、 m_2 及び n_2 は0～3の整数を示す。 A^1 は $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、及び $-S(=O)_2OH$ から選ばれる基を示す。 X^3 は単結合又は2価の連結基を示す。

[0023] 本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が近接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

[0024] 本明細書において化合物（樹脂を含む）の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の一部を変化させた構造を含む意味である。

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

本明細書において置換基というときには、特に断らない限り、後記置換基

群Zをその好ましい範囲とする。

[0025] 本発明のガス分離複合膜は、ガス分離層の機械的強度に優れ、かつ高圧かつ可塑化不純物の存在下においても可塑化しにくい。また、ガス分離層をより薄層とすることができ、優れたガス透過性と高いガス分離選択性を実現する。また、本発明のガス分離複合膜の製造方法（以下、本発明の製造方法という。）によれば、当該複合膜のガス分離層をより薄く、且つ、厚みをより均一にすることができ、ガス透過性を向上させたガス分離膜が得られる。さらに、本発明の製造方法により得られるガス分離複合膜は、機械的強度ないし耐久性にも優れる。

[0026] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明のガス分離複合膜の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明のガス分離複合膜の別の実施形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0029] [複合膜]

本発明のガス分離複合膜（以下、単に「本発明の複合膜」ともいう。）は、ガス透過性の支持層の上側に、特定の架橋ポリイミド樹脂を含有してなるガス分離層が形成されている。この複合膜は、多孔質の支持体の少なくとも表面に、上記のガス分離層をなす塗布液（ドープ）を塗布（本明細書において塗布とは浸漬により表面に付着される態様を含む意味である。）することにより形成することが好ましい。

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

[0030] 本明細書において「支持層上側」とは、支持層とガス分離層との間に他の層が介在してもよい意味である。また、上下の表現については、特に断らない限り、分離対象となるガスが供給される方向を「上」とし、分離されたガスが出される方向を「下」とする。

[0031] 本発明のガス分離複合膜は、多孔質性の支持体（支持層）の表面ないし内面にガス分離層を形成・配置するようにしてもよく、少なくとも表面に形成して簡便に複合膜とすることができる。多孔質性の支持体の少なくとも表面にガス分離層を形成することで、高分離選択性と高ガス透過性、更には機械的強度を兼ね備えるという利点を有する複合膜とすることができる。分離層の膜厚としては機械的強度、分離選択性を維持しつつ高ガス透過性を付与する条件において可能な限り薄膜であることが好ましい。

[0032] 支持層に好ましく適用される多孔質支持体（多孔質層）は、機械的強度及び高気体透過性の付与に合致する目的のものであれば、特に限定されるものではなく有機、無機どちらの素材であっても構わないが、好ましくは有機高分子の多孔質膜であり、その厚さは $1 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ である。この多孔質膜の細孔構造は、通常平均細孔直径が $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下であり、空孔率は好ましくは $20 \sim 90\%$ であり、より好ましくは $30 \sim 80\%$ である。また、多孔質層の分画分子量が $100,000$ 以下であることが好ましく、さらに、その気体透過率は、 40°C 、 40 気圧において、二酸化炭素透過速度で $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (30 GPU) 以上であることが好ましい。多孔質膜の素材としては、従来公知の高分子、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等、ポリスチレン、酢酸セルロース、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアラミド等の各種樹脂を挙げることができる。多孔質膜の形状としては、平板状、スパイラ

ル状、管状、中空糸状などいずれの形状をとることもできる。

[0033] 本発明の複合膜においては、ガス分離層を形成する支持層の下部にさらに機械的強度を付与するために支持体が形成されていることが好ましい。このような支持体としては、織布、不織布、ネット等が挙げられるが、製膜性およびコスト面から不織布が好適に用いられる。不織布としてはポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリアミド等からなる繊維を単独あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。不織布は、例えば、水に均一に分散した主体繊維とバインダー繊維を円網や長網等で抄造し、ドライヤーで乾燥することにより製造できる。また、毛羽を除去したり機械的性質を向上させたり等の目的で、不織布を2本のロール挟んで圧熱加工を施すことも好ましい。

[0034] 本発明の複合膜は、ガス分離回収法、ガス分離精製法として好適に用いることができる。例えば、水素、ヘリウム、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、酸素、窒素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、メタン、エタンなどの炭化水素、プロピレンなどの不飽和炭化水素、テトラフルオロエタンなどのパーフルオロ化合物などのガスを含有する気体混合物から特定の気体を効率よく分離し得るガス分離膜とすることができる。特に二酸化炭素／炭化水素（メタン）を含む気体混合物から二酸化炭素を選択分離するガス分離膜とすることが好ましい。

[0035] とりわけ、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスである場合においては、40℃、40気圧における二酸化炭素の透過速度が20GPU超であることが好ましく、20～300GPUであることがより好ましい。二酸化炭素とメタンとの透過速度比（ R_{CO_2}/R_{CH_4} ）は15以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、20～50であることが特に好ましい。

なお、1GPUは $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ である。

[0036] 上記選択的なガス透過には膜への溶解・拡散機構が関与すると考えられる

。このような観点を活かし、ポリエチレンオキシ（PEO）組成を含む分離膜が検討されている（Journal of Membrane Science, 1999, 160, 87-99参照）。これは二酸化炭素がポリエチレンオキシ組成との相互作用が強いことに起因する。このポリエチレンオキシ膜はガラス転移温度の低い柔軟なゴム状のポリマー膜であるため、ガス種による拡散係数の差は小さく、分離選択性は溶解度の差の効果によるものが主である。これに対し、本発明の複合膜では、そこに適用されるポリイミド樹脂のガラス転移温度が高く、上記溶解・拡散作用を発揮させながら、膜の熱的な耐久性という観点でも大幅に改善することができる。

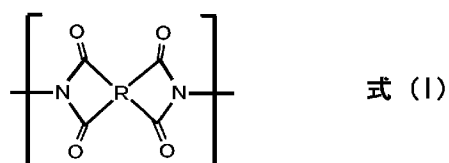
[0037] ＜ポリイミド化合物＞

本発明に用いるポリイミド化合物について以下に詳しく説明する。

本発明において、架橋ポリイミド樹脂を構成するポリイミド化合物は、より具体的に説明すれば、下記式（I）で表される繰返し単位の少なくとも1種と、下記式（II-a）又は（II-b）で表される繰返し単位の少なくとも1種と、下記式（III-a）又は（III-b）で表される繰返し単位の少なくとも1種とを含むことが好ましい。

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

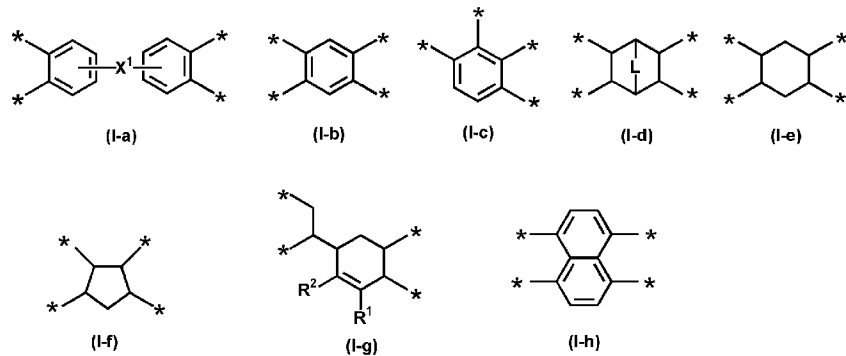
[0038] [化9]



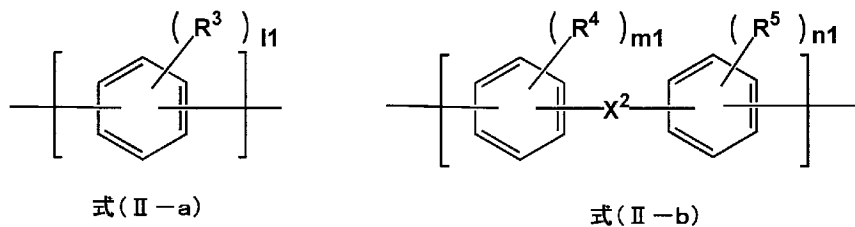
[0039] 式（I）において、Rは、下記式（1-a）～（1-h）のいずれかで表される構造の基を示す。下記式（1-a）～（1-h）において、*は式（I）のカルボニル基との結合部位を示す。式（I）におけるRを母核と呼ぶ

ことがあるが、この母核Rは式(1-a)、(1-b)または(1-d)で表される基であることが好ましく、(1-a)または(1-d)で表される基であることがより好ましく、(1-a)で表される基であることが特に好ましい。

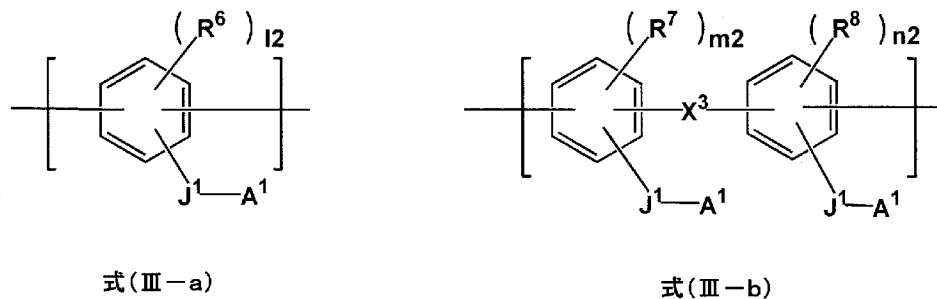
[0040] [化10]



[0041] [化11]



[0042] [化12]



[0043] $\cdot X^1$ 、 X^2 、 X^3

X^1 、 X^2 、 X^3 は、単結合又は2価の連結基を示す。当該2価の連結基としては、 $-C(R^x)_2-$ (R^x は水素原子又は置換基を示す。 R^x が置換基の場合、互いに連結して環を形成してもよい)、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O-$

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

[0044] ・ L

Lは-CH=CH-又は-CH₂-を示し、好ましくは-CH=CH-である。

[0045] ・ R¹、R²

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

[0046] R¹、R²は水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0047] ・ R³

R³はアルキル基又はハロゲン原子を示す。当該アルキル基及びハロゲン原子の好ましいものは、後記置換基群Zで規定したアルキル基及びハロゲン原子の好ましい範囲と同義である。R³の数を示す1は0~4の整数であるが、1~4が好ましく、3~4がより好ましい。R³はアルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。

[0048] ・ R⁴、R⁵

R⁴、R⁵はアルキル基もしくはハロゲン原子を示すか、又は互いに連結し

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

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

[0049] ・ R^6 、 R^7 、 R^8

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

[0050] ・ J^1

J^1 は単結合又は2価の連結基を表す。連結基としては $*-COO-N^+R^b$ 、 R^cR^d-* ($R^b \sim R^d$ は水素原子、アルキル基、アリール基を示し、その好ましい範囲は後記置換基群Zで説明するものと同義である。)、 $*-SO_3-N^+R^e$ 、 R^fR^g-* ($R^e \sim R^g$ は水素原子、アルキル基、アリール基を示し、その好ましい範囲は後記置換基群Zで説明するものと同義である。)、アルキレン基、又はアリーレン基を表す。 $*$ はフェニレン基側の結合部位、 $**$ はその逆の結合部位を表す。 J^1 は、単結合、メチレン基、フェニレン基であることが好ましく、単結合が特に好ましい。

[0051] ・ A^1

A^1 は $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、及び $-S(=O)_2OH$ から選ばれる基を示す。当該アルキル基の好ましい範囲は、後記置換基群Zで説明するアルキル基の好ましい範囲と同義である。 A^1 は好ましくは $-COOH$ 又は $-OH$ である。

[0052] 置換基群Z：

アルキル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、例えばメチル、エチ

ル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~30、より好ましくは炭素数3~20、特に好ましくは炭素数3~10のシクロアルキル基であり、例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10のアルケニル基であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10のアルキニル基であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12のアリール基であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。)、アミノ基(アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10のアミノ基であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12のアリールオキシ基であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12のヘテロ環オキシ基であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。)、

[0053] アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、

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

[0054] アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ～ 30、より好ましくは炭素数 2 ～ 20、特に好ましくは炭素数 2 ～ 12 のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7 ～ 30、より好ましくは炭素数 7 ～ 20、特に好ましくは炭素数 7 ～ 12 のアリーロキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ～ 30、より好ましくは炭素数 0 ～ 20、特に好ましくは炭素数 0 ～ 12 のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、

[0055] カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～

20、特に好ましくは炭素数1～12のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリーールチオ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリーールチオ基であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のヘテロ環チオ基であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）、

[0056] スルホニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のスルホニル基であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のスルフィニル基であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のウレイド基であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のリン酸アミド基であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、より好ましくはフッ素原子が挙げられる）、

[0057] シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、オキソ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは3～7員環のヘテロ環基で、芳香族ヘテロ環でも芳香族でないヘテロ環であってもよく、ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子

、硫黄原子が挙げられる。炭素数は0～30が好ましく、より好ましくは炭素数1～12のヘテロ環基であり、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル、アゼピニルなどが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24のシリル基であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24のシリルオキシ基であり、例えばトリメチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は、更に上記置換基群Zより選択されるいずれか1つ以上の置換基により置換されてもよい。

なお、本発明において、1つの構造部位に複数の置換基があるときには、それらの置換基は互いに連結して環を形成していたり、上記構造部位の一部又は全部と縮環して芳香族環もしくは不飽和複素環を形成していたりしてもよい。

[0058] 本発明に用いるポリイミド化合物において、上記式（I）、（II-a）、（II-b）、（III-a）、（III-b）で表される各繰り返し単位の比率は、特に制限されるものではなく、ガス分離の目的（回収率、純度など）に応じガス透過性と分離選択性を考慮して適宜に調整される。

[0059] 本発明に用いるポリイミド化合物中、式（II-a）及び（II-b）の各繰り返し単位の総モル数（ E_{II} ）に対する式（III-a）及び（III-b）の各繰り返し単位の総モル数（ E_{III} ）の比（ E_{II}/E_{III} ）は、5/95～95/5であることが好ましく、10/90～80/20であることがより好ましく、20/80～60/40であることがさらに好ましい。

[0060] 本発明に用いるポリイミド化合物の分子量は、好ましくは重量平均分子量として10000～1000,000であることが好ましく、より好ましくは15,000～500,000であり、さらに好ましくは20,000～

200,000である。

[0061] 分子量及び分散度は特に断らない限りGPC（ゲルろ過クロマトグラフィー）法を用いて測定した値とし、分子量はポリスチレン換算の重量平均分子量とする。GPC法に用いるカラムに充填されているゲルは芳香族化合物を繰り返し単位に持つゲルが好ましく、例えばスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるゲルが挙げられる。カラムは2～6本連結させて用いることが好ましい。用いる溶媒は、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、N-メチルピロリジノン等のアミド系溶媒が挙げられる。測定は、溶媒の流速が0.1～2mL/minの範囲で行うことが好ましく、0.5～1.5mL/minの範囲で行うことが最も好ましい。この範囲内で測定を行うことで、装置に負荷がかからず、さらに効率的に測定ができる。測定温度は10～50℃で行うことが好ましく、20～40℃で行うことが最も好ましい。なお、使用するカラム及びキャリアは測定対象となる高分子化合物の物性に依りて適宜選定することができる。

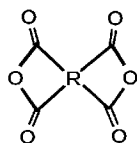
[0062] <ポリイミド化合物の合成>

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

[0063] 本発明に用いるポリイミド化合物の合成において、原料とするテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1種は、下記式（VI）で表される。原料とするテトラカルボン酸二無水物のすべてが下記式（VI）で表されることが好ましい。

[0064]

[化13]

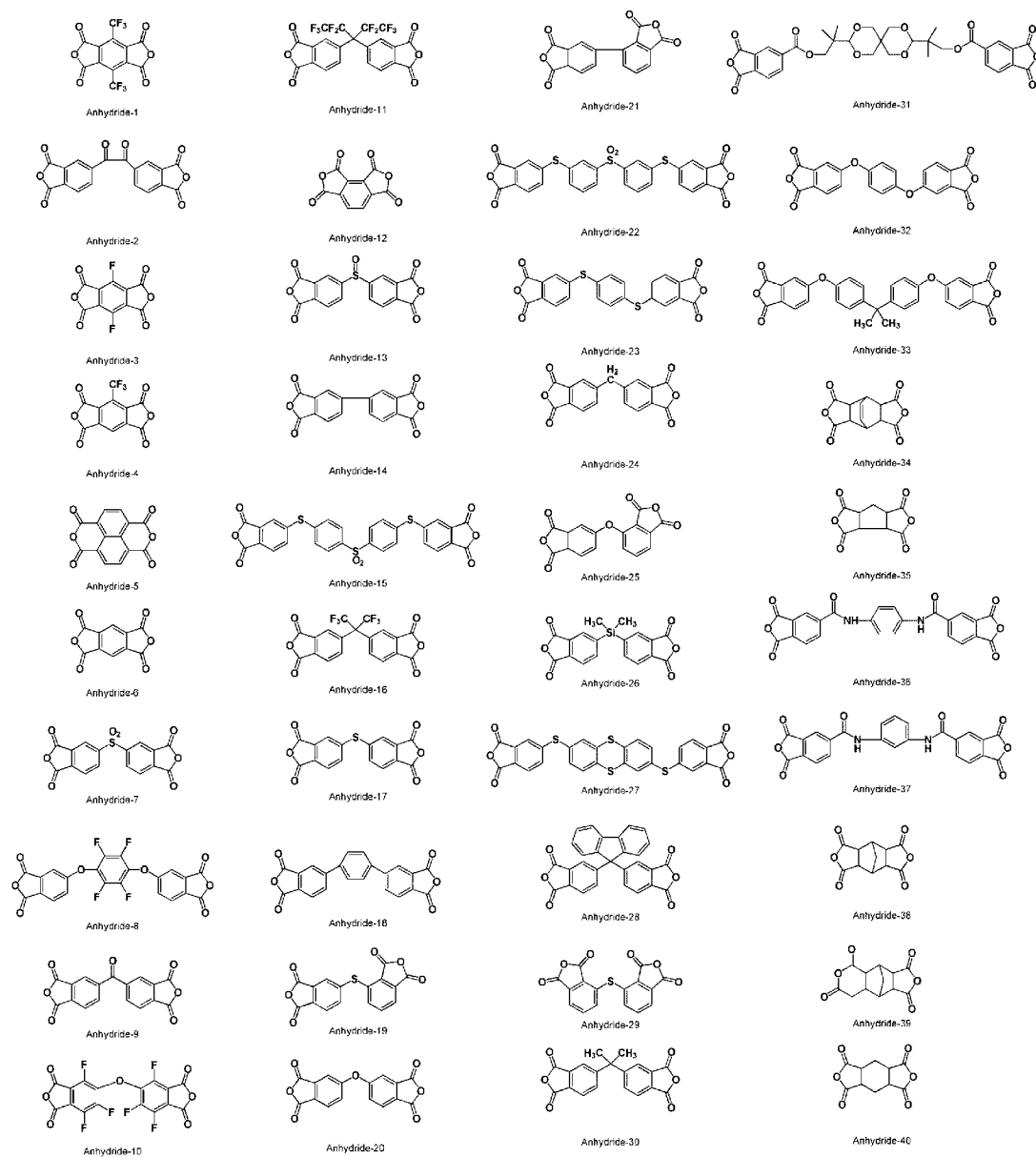


式(VI)

[0065] 式(VI)中、Rは上記式(Ⅰ)におけるRと同義である。

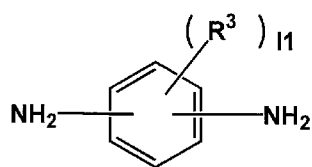
[0066] 本発明に用いるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

[0067] [化14]

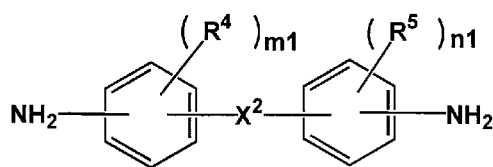


[0068] 本発明に用いるポリイミド化合物の合成において、原料とするジアミン化合物の少なくとも1種は、下記式(VII-a)又は(VII-b)で表され、少なくとも1種は、下記式(VIII-a)又は(VIII-b)で表される。原料とするジアミン化合物のすべてが下記式(VII-a)、(VII-b)、(VIII-a)及び(VIII-b)のいずれかで表されることが好ましい。

[0069] [化15]

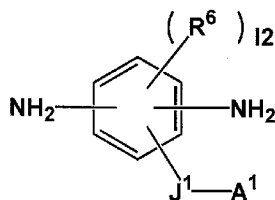


式(VII-a)

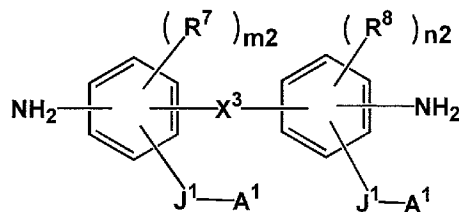


式(VII-b)

[0070] [化16]



式(VIII-a)



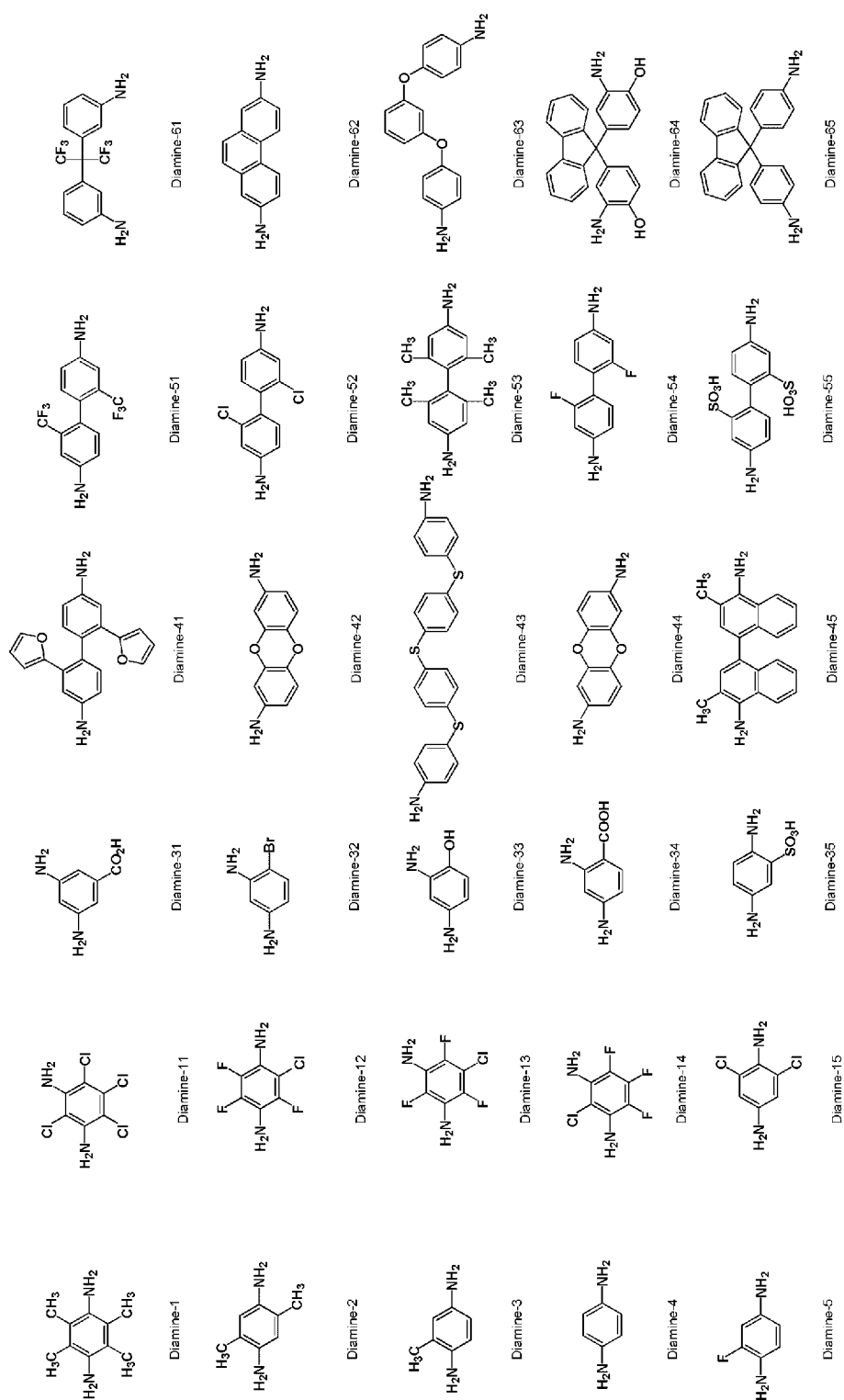
式(VIII-b)

[0071] 式(VII-a)及び(VII-b)における各符号は、それぞれ上記式(II-a)及び(II-b)における同符号と同義である。また、式(VIII-a)及び(VIII-b)における各符号は、それぞれ上記式(III-a)及び(III-b)における同符号と同義である。

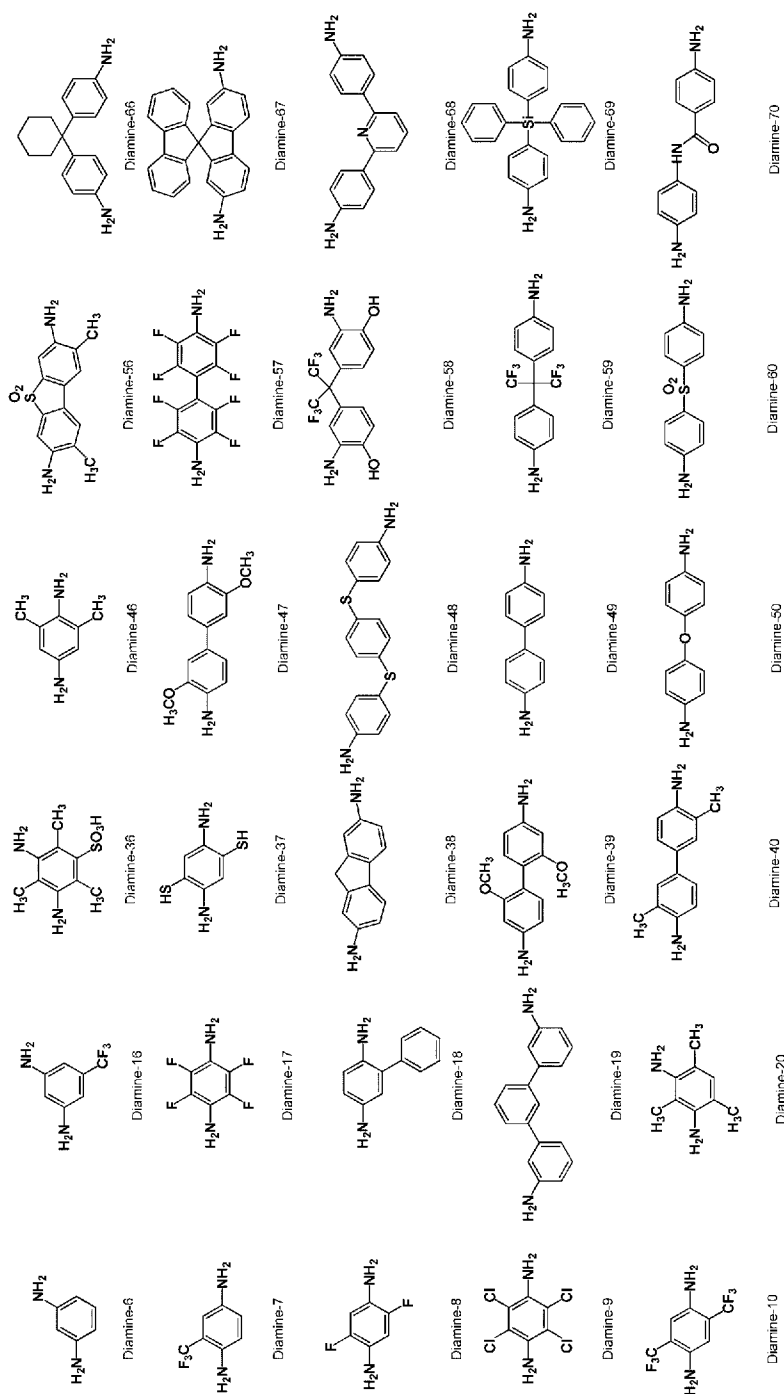
[0072] 本発明に用いるジアミン化合物の具体例としては以下のようなものが挙げられる。

[0073]

[化17]



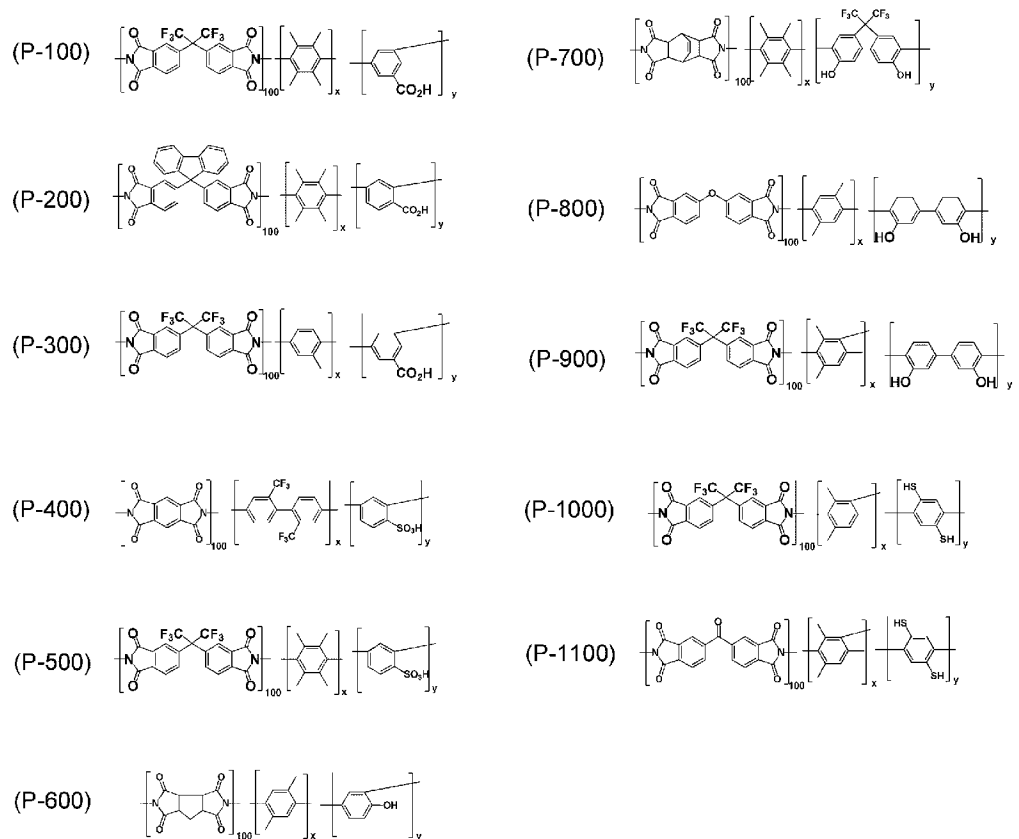
[0074] [化18]



[0075] 本発明に用いるポリイミド化合物として好ましい具体例を以下に挙げる

が、本発明はこれらに限るものではない。なお、下記式中「100」、「x」、「y」はポリイミド化合物中における各繰返し単位の存在比率（モル比）、すなわち、共重合比（モル比）を示す数であり、各繰返し単位が連続して連なった数を示すものではない。「x」、「y」及び重量平均分子量の例を下記表1に示す。なお、本発明に用いるポリイミド化合物では、yが0となることない。

[0076] [化19]



[0077]

[表1]

表1

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

[0078] 上記式 (VI)、(VII-a)、(VII-b)、(VIII-a)、(VIII-b) で表されるモノマーとしては、オリゴマー、プレポリマーとしたものを用いてもよい。高分子化合物を得る上での重合体については、ブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体などのいずれの形態を有する共重合体でも良いが、特にブロック共重合体やグラフト共重合体を用いる場合には、粘度、相溶性の観点で好ましい。

[0079] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上記各原料を溶媒中に混合して、通常の方法で縮合重合させて得ることができる。

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

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

[0080] 重合反応温度に特に制限はなくポリイミド化合物の合成において通常採用されうる温度を採用することができる。具体的には $-40\sim 60^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

[0081] 上記の重合反応により生成したポリアミック酸を分子内で脱水閉環反応させることによりイミド化することで、ポリイミド化合物が得られる。脱水閉環させる方法としては、一般的な書籍（例えば、株式会社エヌ・ティー・エス発行、今井淑夫、横田力男編著、最新ポリイミド～基礎と応用～、3～49頁など）に記載の方法を参考とすることができる。例えば、 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ に加熱して、副生する水を系外に除去しながら反応させる熱イミド化法や、ピリジンやトリエチルアミン、DBUのような塩基性触媒共存下で、無水酢酸やジシクロヘキシルカルボジイミド、亜リン酸トリフェニルのような脱水縮合剤を用いるいわゆる化学イミド化等の手法が好適に用いられる。

[0082] <濃度>

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

[0083] <架橋ポリイミド樹脂>

本発明のガス分離複合膜において、ガス分離層を構成する架橋ポリイミド

樹脂は、2～4価の金属原子を中心金属とし、この中心金属に対して2～4分子の上記ポリイミド化合物が配位した（結合した）構造を有する。当該ポリイミド化合物は、酸素原子又は硫黄原子を介して中心金属に配位する。より好ましくは、当該ポリイミド化合物が有する活性水素含有基、例えば、 COOH 、 OH 、 SH 及び $\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ において、水素原子が脱離した酸素原子又は硫黄原子を介して中心金属に配位している。ポリイミド化合物の中心金属への配位数（ N_p ）が、当該中心金属に配位可能な数（ N_q ）よりも少ないときは、当該中心金属は（ $N_q - N_p$ ）個の、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシレート基、サルフェート基、シアノ基、アンモニウム基、ホスフェート基、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、及びハロゲン原子から選ばれる配位子を有する。当該配位子は、後述の金属錯体が有する配位子である。

中心金属に配位するポリイミド化合物は同一であっても異なってもよい。

[0084] 本発明において架橋ポリイミド樹脂は複数の中心金属を有する構造であってもよい。その場合、当該複数の中心金属の連結はポリイミド化合物のポリイミド鎖を介する。つまり、本発明における架橋ポリイミド樹脂が複数の中心金属を有する場合には、一部又は全部のポリイミド化合物が橋かけ配位子として存在することになる。本発明における架橋ポリイミド樹脂の中心金属の数に特に制限はなく、1～300個であることが好ましく、調液時の析出抑制の観点から1～200個であることがより好ましく、1～150個であることがさらに好ましい。複数の中心金属は同一でも異なってもよい。

[0085] 上記中心金属は2～4価の金属原子であり、好ましくは3又は4価、さらに好ましくは3価の金属原子である。当該中心金属として、例えば、Be、Mg、Ca、Sc、Y、Ti、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、Al、Ga及びInが挙げられる。中でも、Al、Ga又はInが好ましい。通常、金属原子の価数の数だけポリイミド樹脂が配位することができる。したがって、本発明における架橋ポリイミド樹脂が

有する構造において、中心金属に配位しているポリイミド化合物の数は、通常は「2～（中心金属の価数）」であるが、本発明はこの形態に限られるものではない。

[0086] 本発明において、ポリイミド樹脂の金属架橋は、ガス分離層の形成と共に行うことが好ましい。詳細は下記の「ガス分離複合膜の製造方法」で説明する。

[0087] 「ガス分離複合膜の製造方法」

本発明において、架橋ポリイミドを含有するガス分離膜の調製は、少なくとも上記特定のポリイミド化合物の1種又は2種以上と、1種又は2種以上の金属錯体とを溶媒中に混合して塗布液を調製し、この塗布液をガス分離複合膜用の支持層上に薄状塗布することで、架橋形成とガス分離層の形成とを同時進行で行うことが好ましい。その際、ポリイミド化合物と金属錯体とを含有する塗布液中では、配位子交換反応が進行せず、又はその進行速度が塗布前にゲル化が生じない程度に十分に抑えられていることが好ましい。塗布液中のポリイミド化合物と金属錯体の濃度を一定濃度よりも低く抑えることで、塗布液中での配位子交換反応の進行を所定のレベルに抑えることができ、薄層塗布が可能な低粘性の状態を保つことができる。具体的には、塗布時における塗布液中のポリイミド化合物の濃度は0.1～20.0質量%とすることが好ましく、0.2～10.0質量%とすることがより好ましく、0.5～5.0質量%とすることがさらに好ましい。また、塗布時における塗布液中の金属錯体の濃度は、ポリイミド化合物の濃度100質量%に対して0.2～30質量%とすることが好ましく、0.5～20質量%とすることがより好ましく、1～10質量%とすることがさらに好ましい。

[0088] 上記金属錯体の中心金属は、2～4価の金属原子であり、当該金属原子としては、例えば、Be、Mg、Ca、Sc、Y、Ti、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、Al、Ga及びInが挙げられ、中でも、Al、Ga又はInが好ましい。

[0089] 上記金属錯体は、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシレート基

、サルフェート基、シアノ基、アンモニウム基、ホスフェート基、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、及びハロゲン原子から選ばれる配位子を2つ以上有することが好ましく、 β -ジケトン及び β -ケトエステルから選ばれる配位子を2つ以上有することがより好ましい。当該配位子の数は、通常には、中心金属の価数に対応して2～4個である。

β -ジケトン、 β -ケトエステルの具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2,4-ヘキサノンジオン、2,4-ヘプタノンジオン、3,5-ヘプタノンジオン、2,4-オクタノンジオン、2,4-ノナンジオン、5-メチル-ヘキサノンジオンなどを挙げることができる。これらのうち、特にアセチルアセトンが好ましい。

後述するように、少なくとも2個の配位子は、活性水素基を含有するポリイミド化合物との共存下において、配位子交換によって当該ポリイミド化合物に置き換わる。これにより、ポリイミド化合物の金属架橋構造が形成される。

[0090] 上記金属錯体の具体例として、例えば、アルミニウムアセチルアセトナト、ガリウムアセチルアセトナト、インジウムアセチルアセトナト、ジルコニウムアセチルアセトナト、コバルトアセチルアセトナト、カルシウムアセチルアセトナト、ニッケルアセチルアセトナト、亜鉛アセチルアセトナト、マグネシウムアセチルアセトナト、塩化第二鉄、酢酸銅(II)、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシドが挙げられる。

[0091] 上記特定のポリイミド化合物と金属錯体とを含有する塗布液は、ガス透過性支持体状に薄層状に塗布すると、急激な溶媒の蒸発に伴い配位子交換反応が素早く進行し、金属架橋構造を形成する。これにより、支持体上に、金属架橋構造を有するポリイミド樹脂から構成されるガス分離層を形成することができる。

ガス透過性を高める観点から本発明の複合膜のガス分離層は薄層であるこ

とが好ましい。ガス分離層の厚さは通常には $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。上記好ましい厚さのガス分離膜とするために、塗布液も薄層状に塗布することになるが、上記のように塗布液は薄層塗布が可能な性状に調製されるので、薄層塗布を容易に行うことができる。なお、上記ガス分離層の厚さは通常には $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であり、実用上の観点から $0.03\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0092] 塗布液を薄層状に塗布すると比界面積が増大して溶媒の蒸発速度が著しく高まる。この急激な溶媒の蒸発に伴い、ポリイミド樹脂と金属錯体の濃度が一気に高まり、その結果、配位子交換が素早く進行して金属架橋ポリイミド構造が迅速に形成される。塗布液の塗布後、金属架橋ポリイミドの形成は急激に進行するため、塗布液の多孔質の支持体への浸透は生じにくい（浸透する前にゲル化する）。その結果、より均一でより欠陥の少ないガス分離層を形成することができる。

[0093] 得られたガス分離複合膜において、ガス分離層の厚さの変動係数は 1 以下であることが好ましく、0.5 以下であることがより好ましく、0.3 以下であることがさらに好ましい。当該変動係数は、ガス分離膜を構成するガス分離層において、互いに $1\ \text{cm}$ 以上離れた膜厚測定部位を無作為に 10 箇所選抜し、当該部位において膜厚測定を行い算出した値である。

[0094] <有機溶剤>

塗布液の媒体とする有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン等の炭化水素系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、イソブタノール、 $tert$ -ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール

、トリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジブチルブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルシクロペンチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系有機溶剤、N-メチルピロリドン、2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの有機溶剤は支持体を浸蝕するなどの悪影響を及ぼさない範囲で適切に選択されるものであるが、好ましくは、エステル系（好ましくは酢酸ブチル）、アルコール系（好ましくはメタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール）、脂肪族ケトン（好ましくは、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン）、エーテル系（エチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル）が好ましく、さらに好ましくは脂肪族ケトン系、アルコール系、エーテル系である。またこれらは、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0095] <その他の成分等>

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

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

[0096] 界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級アルキルスルホンアミドのアルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩などのアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、また、この他にもアルキルベタインやアミドベタインなどの両性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などを含めて、従来公知である界面活性剤及びその誘導体から適宜選ぶことができる。

[0097] 高分子分散剤として、具体的にはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド等が挙げられ、中でもポリビニルピロリドンを用いることも好ましい。

[0098] 本発明のガス分離膜を形成する条件に特に制限はないが、温度は $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0099] 本発明においては、膜を形成時に空気や酸素などの気体を共存させてもよいが、不活性ガス雰囲気下であることが望ましい。

[0100] [ガス混合物の分離方法]

本発明のガス分離方法では、二酸化炭素及びメタンを含む混合ガスから二酸化炭素を選択的に透過させることを含む方法である。ガス分離の際の圧力は $10 \sim 100$ 気圧であることが好ましく、 $20 \sim 70$ 気圧であることがより好ましい。また、ガス分離温度は、 $-30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく

、15～70℃であることがさらに好ましい。

[0101] [ガス分離モジュール・ガス分離装置]

本発明のガス分離膜は多孔質支持体と組み合わせた複合膜であり、更にはこれを用いてガス分離膜モジュールを調製することができる。モジュールの例としては、スパイラル型、中空糸型、プリーツ型、管状型、プレート&フレーム型などが挙げられる。

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

実施例

[0102] 以下に実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、文中「部」及び「%」とあるのは特に示さない限り質量基準とする。

[0103] [合成例]

ポリマー（P-101）の合成：

1 Lの三口フラスコにN-メチルピロリドン123 mL、6FDA（東京化成株式会社製、製品番号：）54.97 g（0.124 mol）を加えて40℃で溶解させ、窒素気流下で攪拌しているところに、2,3,5,6-テトラメチルフェニレンジアミン（東京化成株式会社製、製品番号：T1457）4.098 g（0.0248 mol）、3,5-ジアミノ安息香酸15.138 g（0.0992 mol）のN-メチルピロリドン84.0 mL溶液を30分かけて系内を40℃に保ちつつ滴下した。反応液を40℃で2.5時間攪拌した後、ピリジン（和光純薬株式会社製、製品番号：）2.94 g（0.037 mol）、無水酢酸（和光純薬株式会社製、製品番号：）31.58 g（0.31 mol）をそれぞれ加えて、さらに80℃で3時間攪拌した。その後、反応液にアセトン676.6 mLを加え、希釈した。5

ステンレス容器にメタノール1.15 L、アセトン230 mLを加えて攪拌しているところに、反応液のアセトン希釈液を滴下した。得られたポリマー結晶を吸引ろ過し、60℃で送風乾燥させて50.5 gのポリマー（P-101）を得た。なお、このP-101は、前掲の例示ポリイミド化合物P-100において $x : y = 20 : 80$ としたものである。また、P-101の重量平均分子量は132,000であった。

[0104] 上記合成例に準じて、表2に記載の各ポリマーを合成した。なお、表2中、P-201～801の基本骨格は、それぞれ前掲の例示ポリイミド化合物P-100～800に示す構造を有し、 $x : y$ の比率を表2に示す比率としたものである。また同様に、P-202及びP-302の基本骨格は、それぞれ前掲の例示ポリイミド化合物P-200及び300に示す構造を有し、 $x : y$ の比率を表2に示す比率としたものである。

[0105] [実施例1] 複合膜の作製

複合膜101の作成：

50 mL褐色バイアル瓶に、ポリマー（P-101）を0.6 g、テトラヒドロフラン8.6 gを混合して30分攪拌した後、アルミニウムアセチルアセトナト：0.0180 gのテトラヒドロフラン溶液38 mLを加えて、更に30分攪拌した。10 cm四方の清浄なガラス板上に、ポリアクリロニトリル多孔質膜（GMT社製）を静置し、上記ポリマー液をアプリケーションを用いて多孔質支持膜表面に薄くキャストさせ、ポリプロピレン製の蓋をして一晩静置したのち、送風乾燥機にて70℃で2時間乾燥させた（複合膜101）。ポリマー（P-101）層の厚さは約0.1 μm であり、ポリアクリロニトリル多孔質膜の厚さは不織布を含めて約170 μm であった。

[0106] [実施例2～24] 複合膜の作製

上記複合膜101において、ポリイミド化合物及び金属錯体を表2に記載のとおりに変更することで、表2に示す実施例2～24の複合膜を作製した。なお、表2の金属錯体において、「acac」はアセチルアセトナトを、「OiPr」はイソプロポキシドを示す。

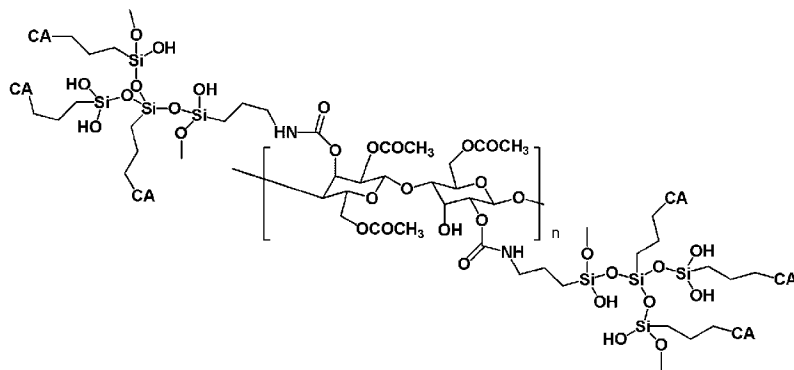
[0107] [比較例 1 ～ 5] 複合膜の作製

上記複合膜 101 において、ポリイミド化合物及び金属錯体を表 2 に記載のとおりに変更することで、表 2 に示す比較例 1 ～ 5 の複合膜を作製した。

[0108] [比較例 6] 複合膜の作製

米国特許出願公開第 2010/0326273A1 号明細書に記載の方法と同様の方法で、下記構造のポリマーを合成し、これを用いてセルロース系架橋有機－無機ハイブリッド膜 c11 を作製した。c11 のガス分離層は膜欠陥が生じない最薄の厚さとした。

[0109] [化20]

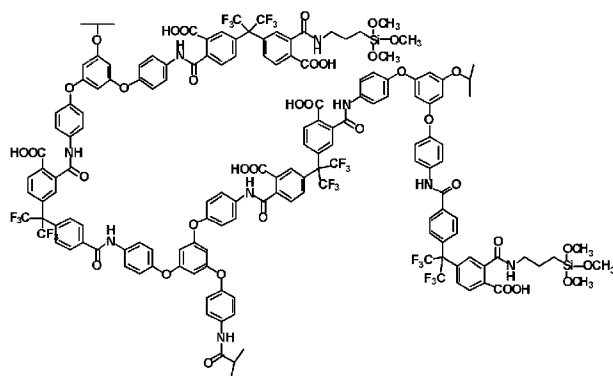


[0110] [比較例 7] 複合膜の作製

Polymer Bulletin, 2005, 53, 139-146 に記載の方法と同様の手法を用いて、下記構造のポリマーを合成し、これを用いてハイパーブランチポリイミド架橋有機－無機ハイブリッド膜 c12 を作製した。c12 のガス分離層は膜欠陥が生じない最薄の厚さとした。

[0111]

[化21]



[0112] [比較例 8] 単膜の作製

50 ml 褐色バイアル瓶に、ポリマー（P-103）を0.6 g、テトラヒドロフラン 8.6 g を混合して30分攪拌した後、アルミニウムアセチルアセトナト：0.0450 g のテトラヒドロフラン溶液 38 ml を加えて、更に30分攪拌した。直径約9 cm のガラスシャーレに上記ポリマー液を移し、100℃で8時間送風乾燥した後、130℃で24時間真空乾燥した。得られた単膜 c 13 の膜厚は約50 μmであった。

[0113] [比較例 9～11] 単膜の作成

比較例 8 の手法に従い、単膜 c 14～16 を作成した。

[0114] [試験例 1] 膜厚の評価

ガス分離膜の分離層を薄層に成膜して形成することができれば、高いガス透過性能が得られる。分離層の薄層化の度合を調べるため、ガス分離膜を構成する分離層において、互いに1 cm以上離れた膜厚測定部位を無作為に10箇所選抜し、当該部位においてガス分離層の膜厚測定を行い、膜厚分布を評価した。

（評価基準）

A：10箇所の膜厚がいずれも0 μm超1 μm以下である。

B：上記A評価には該当しないが、10箇所の膜厚がいずれも0 μm超

2 μ m 以下である。

C : 上記 A 及び B に該当しない。

[0115] [試験例 2] 膜厚均一性の評価

上記で測定したガス分離層 10 箇所の膜厚の変動係数を算出し、下記基準で評価した。

(評価基準)

A : 変動係数が 0.3 未満である。

B : 変動係数が 0.3 以上 0.5 未満である。

C : 変動係数が 0.5 以上 1.0 未満である。

D : 変動係数が 1.0 以上 2.0 未満である。

[0116] [試験例 3] サンプルエラー率

上記実施例、比較例に記載のガス分離膜を各々 50 サンプル作製し、その折の水素の透過率を測定し、水素ガス透過率値が 1,000,000 GPU ($1 \times 10^6 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) を越えたサンプルをピンホール有りの膜 (サンプルエラー) として判断し、下記式によりサンプルエラー率 [サンプルエラー率 = (ピンホール有りの膜数 / 50) $\times$ 100] を求めた。

(評価基準)

A : エラー率 5 % 以下

B : エラー率 5 ~ 10 % 未満

C : エラー率 10 % 以上

[0117] [試験例 4] 性能評価

<ガス透過性の評価>

得られた複合膜において、高圧耐性のある SUS 316 製ステンレスセル (DENISEN 社製) を用いて、二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4) の体積比が 1 : 1 となるようにマスフローコントローラーを用いて、40 $^{\circ}\text{C}$ 、ガス供給側の全圧力を 40 気圧 (CO_2 、 CH_4 の分圧 : 20 気圧) として CO_2 、 CH_4 のそれぞれのガスの透過性を TCD 検知式ガスクロマトグラ

フィーにより測定した。膜のガス透過性は、ガス透過率（Permeance）としてガス透過速度を算出することにより比較した。ガス透過率（ガス透過速度）の単位はGPU（ジーピーユー）単位〔 $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 〕で表した。

[0118] <ガス分離性能の評価>

－湿熱経時試験－

実施例および比較例において作製したガス分離複合膜を80℃、90%湿度条件下（いすゞ製作所低温恒温恒湿器、水晶）で24時間保存した後、上記と同様にガス透過性を調べ（単位：GPU）、得られたGPU値の比（ CO_2 と CH_4 とのガス透過速度比（ $R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$ ））を評価した。

[0119] <トルエン暴露試験>

トルエン溶媒を張った蓋のできるガラス製容器内に、100mlビーカーを静置し、さらに実施例および比較例において作製したガス分離複合膜をビーカーの中に入れ、ガラス製の蓋を施し、密閉系とした。その後、40℃条件下で24時間保存した後、上記と同様にガス分離性能を評価した。

[0120] [試験例5] 折り曲げ試験

本発明のガス分離膜はモジュール又はエレメントと呼ばれる膜が充填されたパッケージとして使用することが望ましい。ガス分離膜をモジュールとして使用する場合は膜表面積を大きくするために高密度に充填される。平膜ではスパイラル状に折り曲げて充填するため、十分な折曲げ強度が付与されていなければならない。本性能を確認するために得られた複合膜を180度折り曲げては戻す操作を50回実施した後、再度ガス透過率を測定した。

（評価基準）

A：折り曲げ前後においてメタンガスの透過率がほとんど変化しなかった

B：折り曲げ後にメタンガスの透過率が明らかに上昇した。

[0121] 上記の各試験例の結果を下記表2に示す。

[0122]

[表2]

表2

膜形態	膜	ポリマー	共重合比		重量平均 分子量	金属錯体 (塗布時濃度 [対ポリマー質量] [wt%])		膜厚 均一性	膜厚	サンプル エラー率	折り曲げ 試験	CO ₂ 透過率 [GPU]	R _{CO2} /R _{CH4} (ガス透過速度比)		
			x	y		種類	塗布時濃度 [wt%]						未処理	湿熱試験後	トルエン 暴露試験後
実施例1	複合膜	101	P-101	20	80	132000	Al(acac) ₃	A	A	A	A	85	45	44	42
実施例2	複合膜	102	P-101	20	80	132000	Al(acac) ₃	A	A	A	A	84	35	33	32
実施例3	複合膜	103	P-101	20	80	132000	Al(acac) ₃	A	B	A	B	84	32	30	28
実施例4	複合膜	104	P-101	20	80	132000	Al(OPr) ₃	A	A	A	A	86	43	40	39
実施例5	複合膜	105	P-101	20	80	132000	FeCl ₃	A	A	A	A	84	45	43	40
実施例6	複合膜	106	P-101	20	80	132000	Gal(acac) ₃	A	A	A	A	90	44	43	42
実施例7	複合膜	107	P-101	20	80	132000	In(acac) ₃	A	A	A	A	91	44	44	42
実施例8	複合膜	201	P-201	60	40	142000	Ti(OPr) ₄	B	B	B	B	62	37	31	28
実施例9	複合膜	202	P-201	60	40	142000	Ti(OPr) ₄	B	B	B	B	84	30	25	21
実施例10	複合膜	203	P-202	40	60	113000	Zr(acac) ₄	A	B	A	B	85	32	32	31
実施例11	複合膜	301	P-301	85	15	157000	Cu(OAc) ₂	A	B	A	A	74	40	38	37
実施例12	複合膜	302	P-302	40	60	89000	Co(acac) ₃	A	B	A	B	86	31	27	25
実施例13	複合膜	401	P-401	20	80	127000	Al(acac) ₃	A	A	A	A	84	44	43	42
実施例14	複合膜	402	P-401	20	80	127000	Al(OPr) ₃	A	A	A	A	86	35	34	34
実施例15	複合膜	403	P-401	20	80	127000	Ni(acac) ₂	B	B	B	B	87	29	26	22
実施例16	複合膜	501	P-501	20	80	155000	FeCl ₃	A	B	A	B	86	31	28	25
実施例17	複合膜	502	P-501	20	80	155000	Gal(acac) ₃	A	A	A	A	85	44	42	42
実施例18	複合膜	601	P-601	10	90	133000	Mn(acac) ₂	A	B	A	A	88	35	30	28
実施例19	複合膜	602	P-601	10	90	133000	Ni(acac) ₂	A	A	A	A	83	44	43	43
実施例20	複合膜	701	P-701	20	80	118000	Zr(acac) ₄	A	A	A	A	84	45	45	43
実施例21	複合膜	702	P-701	20	80	118000	Gal(acac) ₃	B	B	B	B	65	39	26	22
実施例22	複合膜	801	P-801	40	60	154000	Co(acac) ₂	A	B	A	B	88	34	28	25
実施例23	複合膜	802	P-801	40	60	154000	Zn(acac) ₂	A	B	A	A	70	36	32	29
実施例24	複合膜	803	P-801	40	60	154000	Mg(acac) ₂	B	B	B	B	89	28	25	21
比較例1	複合膜	c101	P-101	20	80	132000	—	C	B	C	B	55	20	15	11
比較例2	複合膜	c101	P-102	100	0	135000	Al(acac) ₃	C	B	C	B	53	21	14	12
比較例3	複合膜	c301	P-301	85	15	157000	—	C	B	C	B	52	18	15	10
比較例4	複合膜	c301	P-301	100	0	133000	Gal(acac) ₃	C	B	C	B	50	19	16	12
比較例5	複合膜	c601	P-601	10	90	133000	—	C	B	C	B	51	18	16	12
比較例6	複合膜	c11	—	—	—	—	—	D	C	C	B	膜破壊	—	—	—
比較例7	複合膜	c12	—	—	—	—	—	D	C	C	B	11	26	17	9
比較例8	単膜	c13	P-103	67	33	135000	Al(acac) ₃	A	C	C	B	0.72	16	11	8
比較例9	単膜	c14	P-104	33	67	128000	Al(acac) ₃	A	C	C	B	0.45	20	15	11
比較例10	単膜	c15	P-103	67	33	135000	—	A	C	C	B	0.74	15	11	9
比較例11	単膜	c16	P-104	33	67	128000	—	A	C	C	B	0.44	21	16	11

[0123] 比較例1、3、5は金属錯体を添加していない例であり、この場合ポリイミド化合物が架橋されていないために、塗布液が支持体多孔質に浸透しやすく、膜欠陥の多くサンプルエラー率が高かった。また、比較例2、4はポリイミド化合物が活性水素を有していない例であり、この場合金属錯体を添加

しても架橋構造が形成されず、同様にサンプルエラー率が高かった。

比較例 6 及び 7 は、金属架橋ポリイミドを形成してから支持体上に塗布するので、ガス分離層の薄膜化は困難であった。また、比較例 1～7 のガス分離膜はいずれも CO_2 透過性、 CO_2 と CH_4 のガス透過速度比 ($R_{\text{CO}_2}/R_{\text{CH}_4}$) に劣る結果となった。

比較例 8～11 はいずれも単膜であり、比較例 8 及び 9 では金属錯体を添加した例、比較例 10 及び 11 では金属錯体を添加していない例である。比較例 8 と 10、比較例 9 と 11 を比較した場合、性能にほとんど差異は見られなかった。これは非特許文献 4 の記載と一致しており、このことから、金属錯体を用いた架橋形成による性能の向上は、複合膜においてのみ発現していることが分かる。

[0124] これに対し、金属架橋ポリイミド樹脂でガス分離層を形成した本発明のガス分離複合膜（実施例 1～24）では、ガス分離層をより均一な薄膜状にすることができた。そして、本発明のガス分離複合膜は薄膜化しても膜欠陥が生じにくく（サンプルエラー率参照）、折り曲げに対する耐久性にも優れていた。また、 CO_2 透過率に優れ、ガス透過速度比 ($R_{\text{CO}_2}/R_{\text{CH}_4}$) も高められていた。さらに湿熱処理やトルエン処理による影響も受けにくく、これらの処理を行っても良好なガス透過速度比を示した。

[0125] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考ええる。

[0126] 本願は、2012年12月10日に日本国で特許出願された特願2012-269841に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0127] 1 ガス分離層
2 多孔質層

3 不織布層

10、20 ガス分離複合膜

請求の範囲

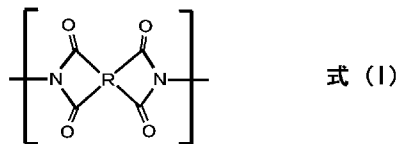
[請求項1] 架橋ポリイミド樹脂を含有してなるガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜であって、

前記架橋ポリイミド樹脂は、2～4価の中心金属に対して2～4分子のポリイミド化合物が酸素原子又は硫黄原子を介して配位した構造を有し、

前記架橋ポリイミド樹脂が前記中心金属を複数有するとき、該複数の中心金属は前記ポリイミド化合物のポリイミド鎖を介して連結している、ガス分離複合膜。

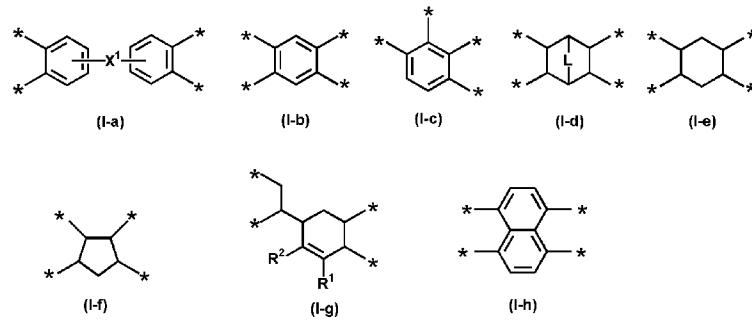
[請求項2] 前記ポリイミド化合物が、下記式（I）で表される繰り返し単位と、下記式（II-a）又は（II-b）で表される繰り返し単位と、下記式（III-a）又は（III-b）で表される繰り返し単位とを有する、請求項1に記載のガス分離複合膜。

[化1]

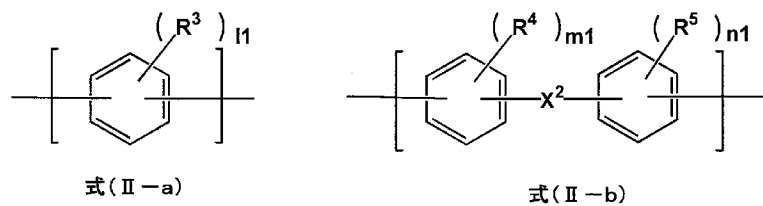


式中、Rは下記式（I-a）～（I-h）のいずれかで表される構造の基を示す。ここで、X¹は単結合又は2価の連結基を、Lは－CH＝CH－又は－CH₂－を、R¹及びR²は水素原子又は置換基を示し、＊はカルボニル基との結合部位を示す。

[化2]

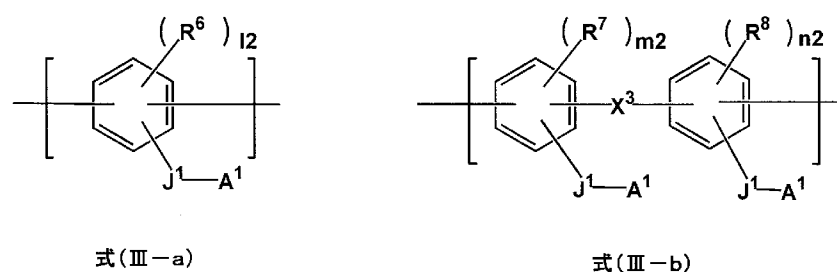


[化3]



式中、 R^3 はアルキル基又はハロゲン原子を示す。 R^4 及び R^5 はアルキル基もしくはハロゲン原子を示すか、又は互いに連結して X^2 と共に環を形成する基を示す。 l_1 、 m_1 及び n_1 は0～4の整数を示す。 X^2 は単結合又は2価の連結基を示す。

[化4]



式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は置換基を示す。 J^1 は単結合又は2価の連結基を示す。 l_2 、 m_2 及び n_2 は0～3の整数を示す。 A^1 は $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、及び $-S(=O)_2OH$ から選ばれる基を示す。 X^3 は単結合又は2価の連結基を示す。

[請求項3]

前記中心金属が、Be、Mg、Ca、Sc、Y、Ti、Zr、V、

Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、Al、Ga
又はInである、請求項1又は2に記載のガス分離複合膜。

[請求項4] 分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、40℃、40気圧における二酸化炭素の透過速度が20GPU超であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比(R_{CO_2}/R_{CH_4})が15以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。

[請求項5] 前記支持層が、ガス分離層側の多孔質層と、その逆側の不織布層とからなる、請求項1～4のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。

[請求項6] 前記多孔質層の分画分子量が100,000以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のガス分離複合膜を具備するガス分離モジュール。

[請求項8] 請求項7に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

[請求項9] 請求項1～6のいずれか1項に記載のガス分離複合膜を用いて、二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるガス分離方法。

[請求項10] ガス分離層をガス透過性の支持層上側に有するガス分離複合膜の製造方法であって、

活性水素含有基を有するポリイミド化合物と金属錯体とを含有する溶液をガス透過性の支持層上側に塗布することで、前記ポリイミド化合物と前記金属錯体との間で配位子交換を行わせ、前記支持層上に金属架橋ポリイミド樹脂を含むガス分離層を形成する、製造方法。

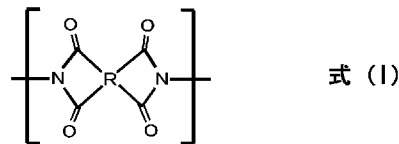
[請求項11] 前記金属錯体の中心原子が、Be、Mg、Ca、Sc、Y、Ti、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、Al、Ga又はInである、請求項10に記載の製造方法。

[請求項12] 前記金属錯体が、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシレート基、サルフェート基、シアノ基、アンモニウム基、ホスフェート

基、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、及びハロゲン原子から選ばれる配位子を2つ以上有する、請求項10又は11に記載の製造方法。

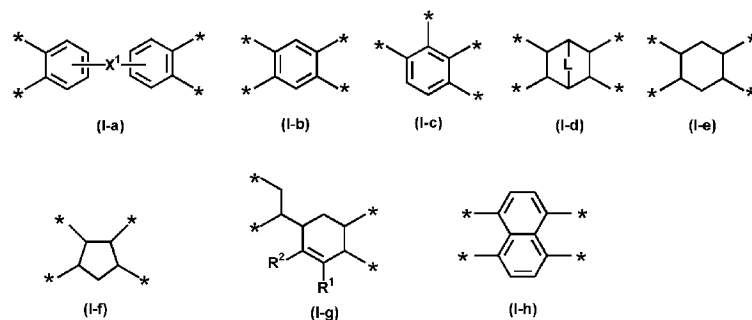
[請求項13] 前記ポリイミド化合物が、下記式(I)で表される繰り返し単位と、下記式(II-a)又は(II-b)で表される繰り返し単位と、下記式(III-a)又は(III-b)で表される繰り返し単位とを有する、請求項10～12のいずれか1項に記載の製造方法。

[化5]

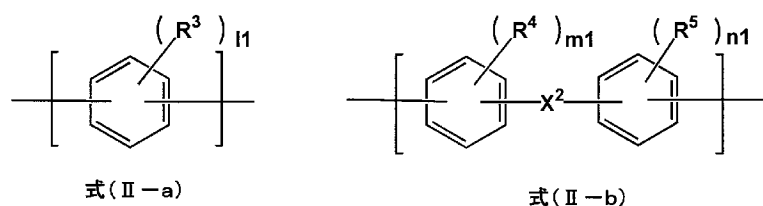


式中、Rは下記式(I-a)～(I-h)のいずれかで表される構造の基を示す。ここで、 X^1 は単結合又は2価の連結基を、Lは $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を示し、*はカルボニル基との結合部位を示す。

[化6]



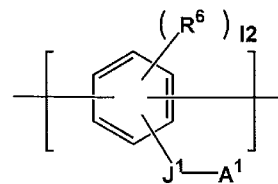
[化7]



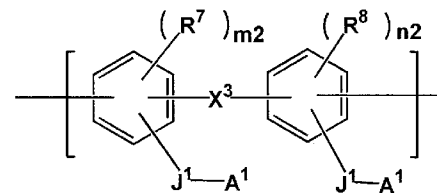
式中、 R^3 はアルキル基又はハロゲン原子を示す。 R^4 及び R^5 はア

ルキル基もしくはハロゲン原子を示すか、又は互いに連結して X^2 と共に環を形成する基を示す。 l_1 、 m_1 及び n_1 は0～4の整数を示す。 X^2 は単結合又は2価の連結基を示す。

[化8]



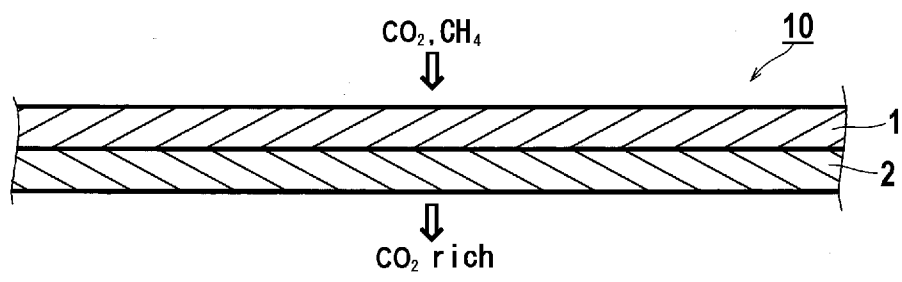
式(Ⅲ-a)



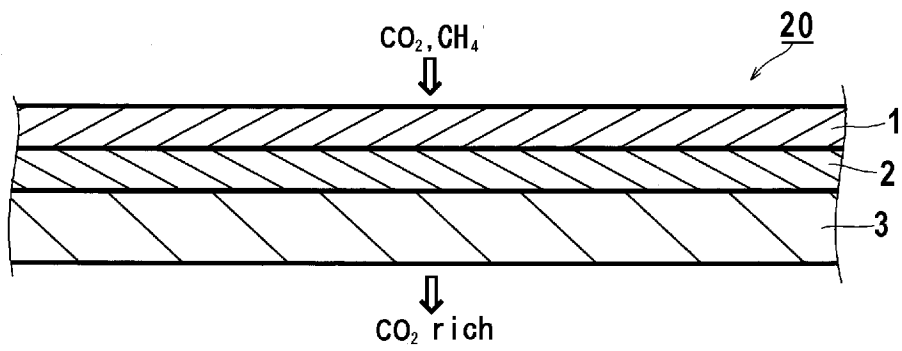
式(Ⅲ-b)

式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は置換基を示す。 J^1 は単結合又は2価の連結基を示す。 l_2 、 m_2 及び n_2 は0～3の整数を示す。 A^1 は $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、及び $-S(=O)_2OH$ から選ばれる基を示す。 X^3 は単結合又は2価の連結基を示す。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D71/64, B01D53/22, B01D69/10, B01D69/12, C08G73/10

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

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-6205 A (Ube Industries, Ltd.), 13 January 1983 (13.01.1983), claims; page 2, lower right column, line 16 to page 3, upper left column, line 5; page 4, upper left column, line 16 to upper right column, line 3; examples 1 to 9 (Family: none)	1-13
A	Journal of the University of Petroleum, China, 1999.10.20, Vol.23, No.5, P.77-79	1-13
A	Polymer, 2003.07.23 (received date), Vol.44, No.16, P.4533-4540	1-13
A	Journal of Membrane Science, 2006.04.20, Vol.275, No.1-2, P.52-60	1-13

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 February, 2014 (14.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D71/64, B01D53/22, B01D69/10, B01D69/12, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 58-6205 A（宇部興産株式会社）1983.01.13, 特許請求の範囲、第2頁右下欄第16行～第3頁左上欄第5行、第4頁左上欄第16行～右上欄第3行、実施例1～9（ファミリーなし）	1-13
A	Journal of the University of Petroleum, China, 1999.10.20, Vol.23, No.5, P.77-79	1-13
A	Polymer, 2003.07.23（受入日）, Vol.44, No.16, P.4533-4540	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号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）

吉岡 沙織

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4 D

3 6 4 6

C（続き）． 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Journal of Membrane Science, 2006.04.20, Vol.275, No.1-2, P.52-60	1-13