

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月31日(31.08.2017)



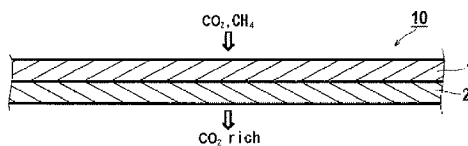
(10) 国際公開番号
WO 2017/145432 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/64 (2006.01) B32B 27/34 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) C07C 211/51 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) C08G 73/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079205
- (22) 国際出願日: 2016年10月3日(03.10.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-036423 2016年2月26日(26.02.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2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). 澤田 真 (SAWADA Makoto); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 和田 健二 (WADA Kenji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANE, GAS SEPARATION MODULE, GAS SEPARATION DEVICE, GAS SEPARATION METHOD, COMPOSITION FOR FORMING GAS SEPARATION LAYER, METHOD FOR PRODUCING GAS SEPARATION MEMBRANE, POLYIMIDE COMPOUND AND DIAMINE MONOMER

(54) 発明の名称: ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法、ガス分離層形成用組成物、ガス分離膜の製造方法、ポリイミド化合物及びジアミンモノマー



(57) Abstract: Provided are: a gas separation membrane which has a high gas permeability and excellent separation selectivity and is highly resistant to plasticization; a gas separation module; a gas separation device; and a gas separation method. Also provided are: a composition for forming a gas separation layer, said composition being suitable for forming a gas separation layer in the gas separation membrane; and a method for producing a gas separation membrane using the composition. Also provided are: a polyimide compound which is suitable as a starting material for the gas separation layer of the gas separation membrane; and a diamine monomer which is suitable for synthesizing the polyimide compound. A gas separation membrane, which is provided with a gas separation layer, comprises a crosslinked polyimide compound. In the gas separation membrane and a gas separation module, a gas separation device and a gas separation method each using the gas separation membrane, the crosslinked polyimide compound has a specific crosslinked structure part. Provided are: a composition for forming a gas separation layer, said composition being suitable for forming a gas separation layer in the gas separation membrane; a method for producing a gas separation membrane using the composition; a polyimide compound which is suitable as a starting material for the gas separation layer of the gas separation membrane; and a diamine monomer which is suitable for synthesizing the polyimide compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/145432 A1



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))

ガス透過性と分離選択性に優れ、可塑化耐性にも優れたガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法を提供する。上記ガス分離膜のガス分離層を形成するのに好適なガス分離層形成用組成物及びこの組成物を用いたガス分離膜の製造方法を提供する。上記ガス分離膜のガス分離層の原料として好適なポリイミド化合物及びこのポリイミド化合物を合成するのに好適なジアミンモノマーを提供する。ガス分離層を有するガス分離膜が、架橋ポリイミド化合物を含有する。ガス分離膜、それを用いたガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法が、上記架橋ポリイミド化合物が特定の架橋構造部を有する。上記ガス分離膜のガス分離層を形成するのに好適なガス分離層形成用組成物及びこの組成物を用いたガス分離膜の製造方法、上記ガス分離膜のガス分離層の原料として好適なポリイミド化合物及びこのポリイミド化合物を合成するのに好適なジアミンモノマーを提供する。

明 細 書

発明の名称：

ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、ガス分離方法、ガス分離層形成用組成物、ガス分離膜の製造方法、ポリイミド化合物及びジアミンモノマー

技術分野

[0001] 本発明は、ガス分離膜、並びにこのガス分離膜を用いたガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法に関する。また本発明は、ガス分離膜のガス分離層を形成するのに好適なガス分離層形成用組成物及びこの組成物を用いたガス分離膜の製造方法に関する。さらに本発明は、上記ガス分離膜のガス分離層の原料として好適なポリイミド化合物に関する。また本発明は、上記ポリイミド化合物の合成に用いるジアミンモノマーに関する。

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。

[0003] 膜分離方法を用いた天然ガスの精製では、より効率的にガスを分離するために、優れたガス透過性とガス分離選択性が求められる。これを実現するために種々の膜素材が検討されており、その一環としてポリイミド化合物を用

いたガス分離膜の検討が行われてきた。例えば、特許文献1には、ジアミン成分中にアリル基を導入したポリイミド化合物を架橋してなる架橋ポリイミドのフィルムを用いて酸素と窒素を分離したことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平3-127616号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 実用的なガス分離膜とするためには、十分なガス透過性を確保した上で、さらに高度なガス分離選択性も実現しなければならない。しかし、ガス透過性とガス分離選択性は互いにいわゆるトレードオフの関係にある。したがって、ガス分離層に用いるポリイミド化合物の共重合成分を調整することにより、ガス分離層のガス透過性あるいはガス分離選択性のいずれかを改善することはできても、両特性を高いレベルで両立するのは困難とされる。

また、実際のプラントにおいては、天然ガス中に存在する不純物成分（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）の影響等によって膜が可塑化し、これによるガス分離選択性の低下が問題となる。したがってガス分離膜には、上記不純物成分の存在下においても所望のガス分離選択性を、持続して発現することができる耐可塑性も求められる。

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

[0006] 本発明は、高圧条件下の使用においても優れたガス透過性と優れたガス分離選択性の両立を十分なレベルで実現して高速、高選択性のガス分離を可能

とするガス分離膜を提供することを課題とする。また、トルエン等の不純物成分と接触してもガス分離性能を良好に維持することができるガス分離膜を提供することを課題とする。さらに本発明は、上記ガス分離膜を用いたガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法を提供することを課題とする。また本発明は、上記ガス分離膜のガス分離層を形成するのに好適なガス分離層形成用組成物及びこの組成物を用いたガス分離膜の製造方法を提供することを課題とする。さらに本発明は、上記ガス分離膜のガス分離層の原料として好適なポリイミド化合物及びこのポリイミド化合物を合成するのに用いるジアミンモノマーを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、スチレン構造を導入したポリイミド化合物と、このスチレン構造中のエチレン性不飽和基に対して反応性の基を有する特定構造の架橋剤とを反応させた場合に、反応効率に優れ、架橋構造をより高密度に導入できることを見出した。さらに上記反応により得られる架橋ポリイミド化合物をガス分離層に用いたガス分離膜が優れたガス透過性を示し、ガス分離選択性にも優れることを見出した。さらにこのガス分離膜はトルエン等の不純物成分の影響を受けにくく耐可塑性にも優れることを見出した。本発明は、これらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成させるに至ったものである。

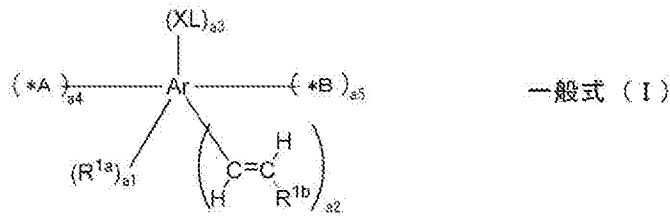
[0008] すなわち、上記課題は下記的手段により解決された。

[1]

架橋ポリイミド化合物を含有してなるガス分離層を有するガス分離膜であって、

上記架橋ポリイミド化合物が下記式(1)で表される構造部を有する、ガス分離膜。

[化1]



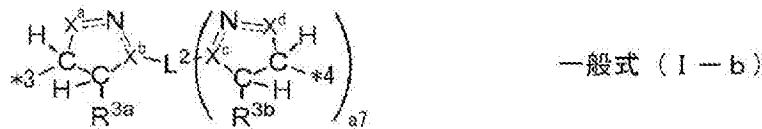
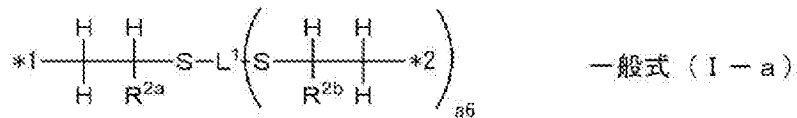
式 (I) 中、Ar は芳香環を示すか、又は 2 つ以上の芳香環が単結合もしくは 2 個の基で連結された構造を示す。

R^{1a} は -CH=CHR^{1b} 以外の置換基を示し、a₁ は 0 ~ 20 の整数である。R^{1b} は水素原子又は置換基を示し、a₂ は 0 ~ 20 の整数である。R^{1a} 及び -CH=CHR^{1b} は Ar 中の芳香環の環構成原子に直接結合している。

*A 及び *B は上記架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖中に組み込まれるための連結部位を示し、a₄ は 0 ~ 2 の整数、a₅ は 1 又は 2 である。

XL は下記一般式 (I-a) 又は (I-b) で表される、ポリイミド鎖同士を連結する架橋構造を示し、a₃ は 1 ~ 20 の整数である。XL は Ar 中の芳香環の環構成原子に直接結合している。

[化2]



一般式 (I-a) 中、R^{2a} 及び R^{2b} は水素原子、置換基又はポリイミド残基を示す。

L¹ は a₆ + 1 個の連結基を示し、a₆ は 1 以上の整数である。*1 及び *2

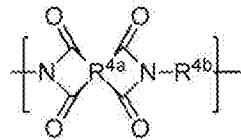
は上記一般式 (I) の A_r 中の芳香環の環構成原子と直接結合する部位を示す。

一般式 (I-b) 中、 R^{3a} 及び R^{3b} は水素原子、置換基又はポリイミド残基を示す。 L^2 は $a_7 + 1$ 価の連結基を示し、 a_7 は 1 以上の整数である。 X^a 及び X^d は O 又は N を示し、 X^b 及び X^c は N 又は C である。 $*3$ 及び $*4$ は上記一般式 (I) の A_r 中の芳香環の環構成原子と直接結合する部位を示す。

[2]

上記架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖が下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を有する、[1] に記載のガス分離膜。

[化3]



一般式 (II)

一般式 (II) 中、 R^{4a} は 4 価の連結基であり、 R^{4b} は 2 価の連結基を示す。但し、 R^{4a} 及び \diagup 又は R^{4b} は上記一般式 (I) で表される構造部を有する。

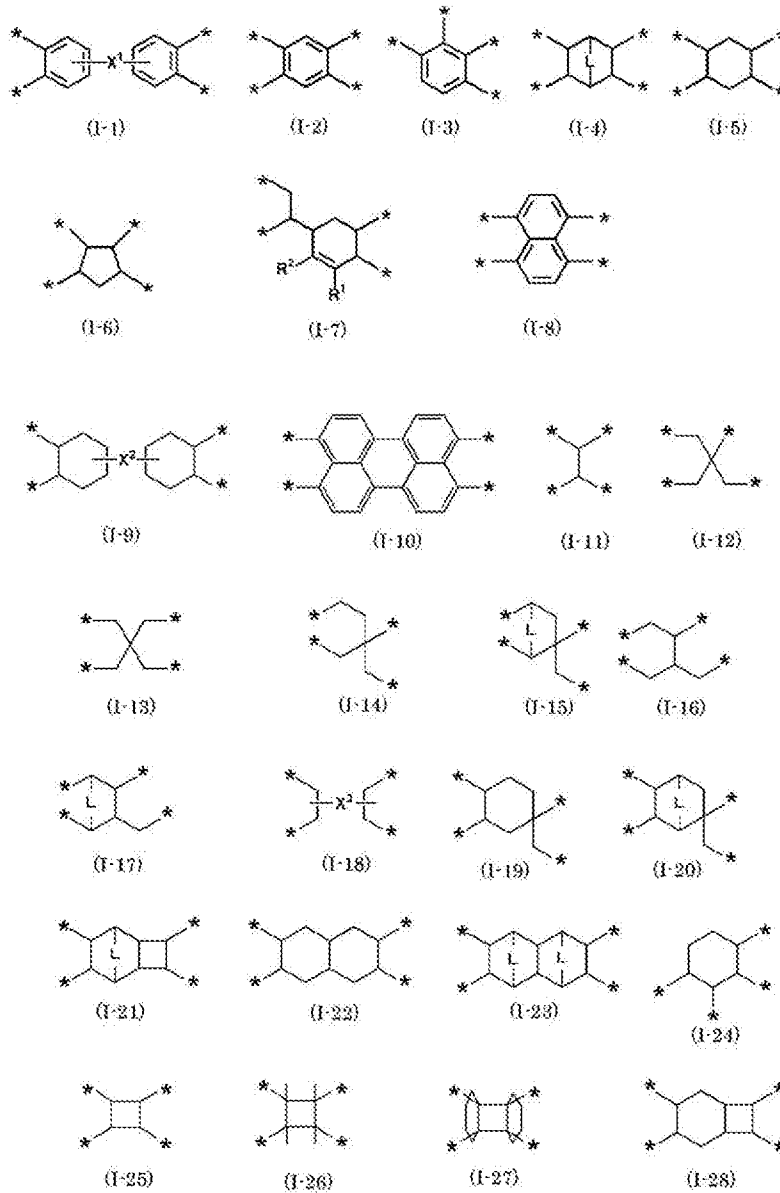
[3]

上記一般式 (I) における a_4 及び a_5 がいずれも 1 であり、且つ、上記一般式 (I) で表される構造部が上記一般式 (II) 中の R^{4b} として存在している、[2] に記載のガス分離膜。

[4]

上記一般式 (II) において、 R^{4a} が下記式 (I-1) ~ (I-28) のいずれかで表される、[2] 又は [3] に記載のガス分離膜。

[化4]



$X^1 \sim X^3$ は単結合又は2価の連結基を、Lは $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を、 R^1 及び R^2 は水素原子であるか、又はエチレン性不飽和結合を有しない置換基を示し、*は式(II)中のカルボニル基との結合部位を示す。

[5]

上記一般式(1)におけるArがベンゼン環であるか、又は2つのベンゼン環が単結合又は2価の基で連結した構造である、[1]～[4]のいずれかに記載のガス分離膜。

[6]

上記架橋ポリイミド化合物中の架橋点密度が 0.5 mmol/g 以上である、[1]～[5]のいずれかに記載のガス分離複合膜。

[7]

上記架橋ポリイミド化合物のトルエン膨潤率が35%以下である、[1]～[6]のいずれかに記載のガス分離膜。

[8]

上記ガス分離膜が、ガス透過性を有する支持層と、支持層上に設けられたガス分離層とを有するガス分離複合膜である、[1]～[7]のいずれかに記載のガス分離膜。

[9]

上記支持層が、多孔質層と、不織布層とからなり、上記ガス分離層と、多孔質層と、不織布層とが、この順に設けられている[8]に記載のガス分離膜。

[10]

二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を透過させる、[1]～[9]のいずれかに記載のガス分離膜。

[11]

[1]～[10]のいずれかに記載のガス分離膜を具備するガス分離モジュール。

[12]

[11]に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

[13]

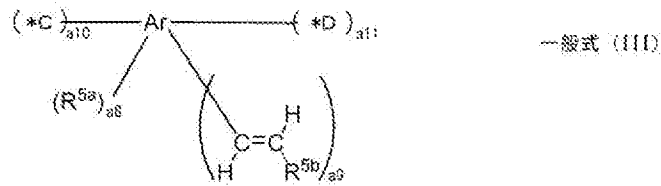
[1]～[10]のいずれかに記載のガス分離膜を用いたガス分離方法。

[0009] [14]

下記(A)及び(B)を含有してなるガス分離層形成用組成物：

(A) 下記一般式(III)で表される構造部を有するポリイミド化合物；

[化5]



一般式 (III) 中、Ar は芳香環を示すか、又は 2 以上の芳香環が単結合もしくは 2 価の基で連結された構造を示す。

R^{5a} は $-CH=CHR^{5b}$ 以外の置換基を示し、 a_8 は 0 ~ 20 の整数である。 R^{5b} は水素原子、置換基、又はポリイミド化合物中に組み込まれるための連結部位を示し、 a_9 は 1 ~ 20 の整数である。 R^{5a} 及び $-CH=CHR^{5b}$ は Ar 中の芳香環の環構成原子に直接結合している。

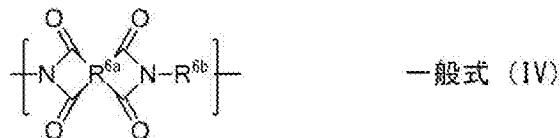
*C 及び *D は上記ポリイミド化合物中に組み込まれるための連結部位を示し、 a_{10} は 0 ~ 2 の整数、 a_{11} は 1 又は 2 である。

(B) メルカプト基、ニトリル N オキシド基及びアジ基から選ばれる基を分子中に 2 つ以上有する架橋剤。

[15]

上記ポリイミド化合物が下記一般式 (IV) で表される繰り返し単位を有する、[14] に記載のガス分離層形成用組成物。

[化6]



一般式 (IV) 中、 R^{6a} は 4 価の連結基であり、 R^{6b} は 2 価の連結基を示す。但し、 R^{6a} 及び / 又は R^{6b} は上記一般式 (III) で表される構造部を有する。

[16]

上記一般式 (III) における a_{10} 及び a_{11} がいずれも 1 であり、 R^{5b} が

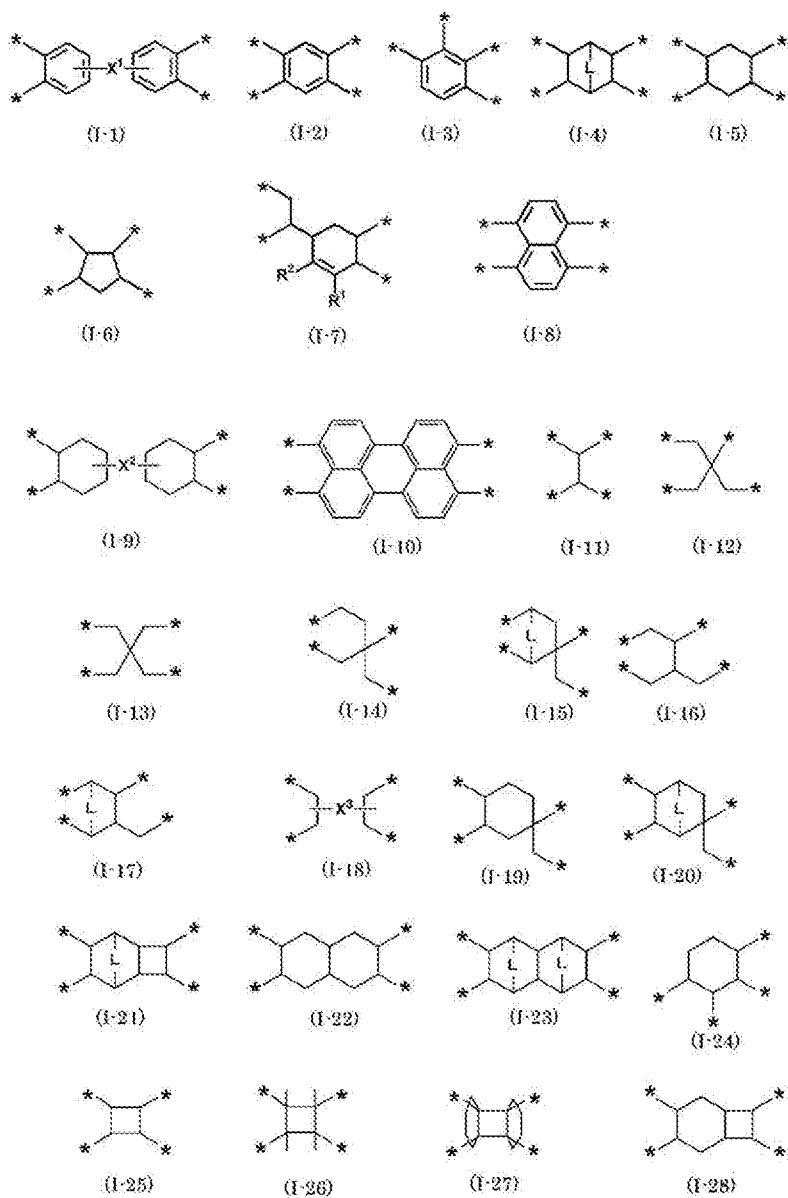
水素原子又は置換基であり、且つ、上記一般式 (III) で表される構造部が上記一般式 (IV) 中の R^{6b} として存在している、〔15〕に記載のガス分離層形成用組成物。

〔17〕

上記一般式 (IV) において、 R^{6a} が下記式 (1-1) ~ (1-28) のいずれかで表される、〔15〕又は〔16〕に記載のガス分離層形成用組成物

。

[化7]

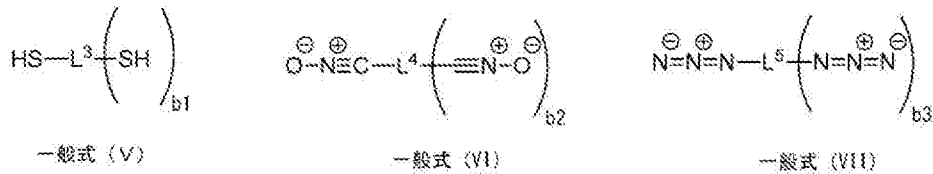


X¹～X³は単結合又は2価の連結基を、Lは-CH=CH-又は-CH₂-を、R¹及びR²は水素原子であるか、又はエチレン性不飽和基を有しない置換基を示し、*は式(IV)中のカルボニル基との結合部位を示す。

[18]

上記架橋剤が下記一般式(V)～(VII)のいずれかで表される化合物の少なくとも1つである、[14]～[17]のいずれかに記載のガス分離層形成用組成物。

[化8]



一般式(V)～(VII)中、L³はb₁+1価の連結基、L⁴はb₂+1価の連結基、L⁵はb₃+1価の連結基を示す。b₁～b₃は1以上の整数である。

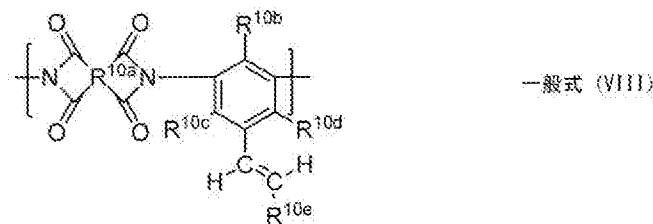
[19]

[14]～[18]のいずれか1項に記載のガス分離層形成用組成物を膜状に塗布し、塗膜に塗布した上記ガス分離形成用組成物を、熱処理、紫外線照射、プラズマ処理、オゾン処理又はコロナ処理により架橋構造を形成するガス分離膜の製造方法。

[20]

下記一般式(VIII)で表される繰り返し単位を有するポリイミド化合物。

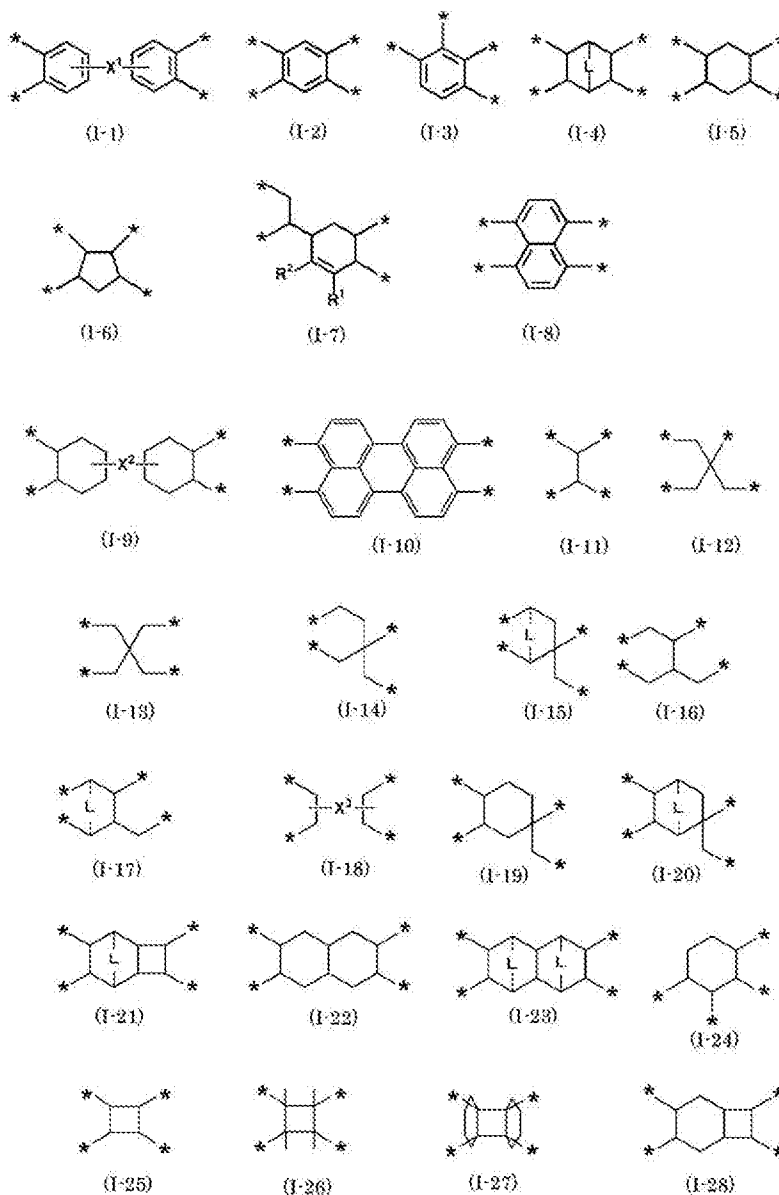
[化9]



一般式 (VIII) 中、 R^{10b} 、 R^{10c} 及び R^{10d} は $-CH=CHR^{10e}$ 以外の置換基を示す。 R^{10e} は水素原子又は置換基を示す。

R^{10a} は下記式 (I-1) ~ (I-28) のいずれかで表される 4 価の基である。

[化10]

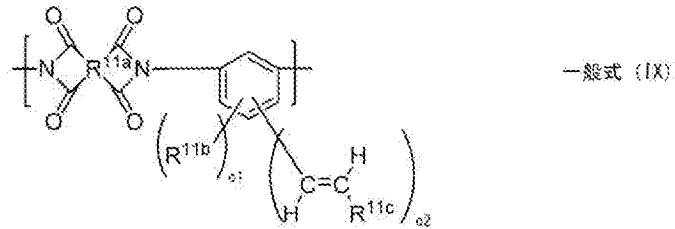


$X^1 \sim X^3$ は単結合又は 2 価の連結基を、 L は $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を、 R^1 及び R^2 は水素原子であるか、又はエチレン性不飽和基を有しない置換基を示し、 $*$ は式 (VIII) 中のカルボニル基との結合部位を示す。

[0010] [21]

下記一般式 (IX) で表される構造単位を有するポリイミド化合物。

[化11]



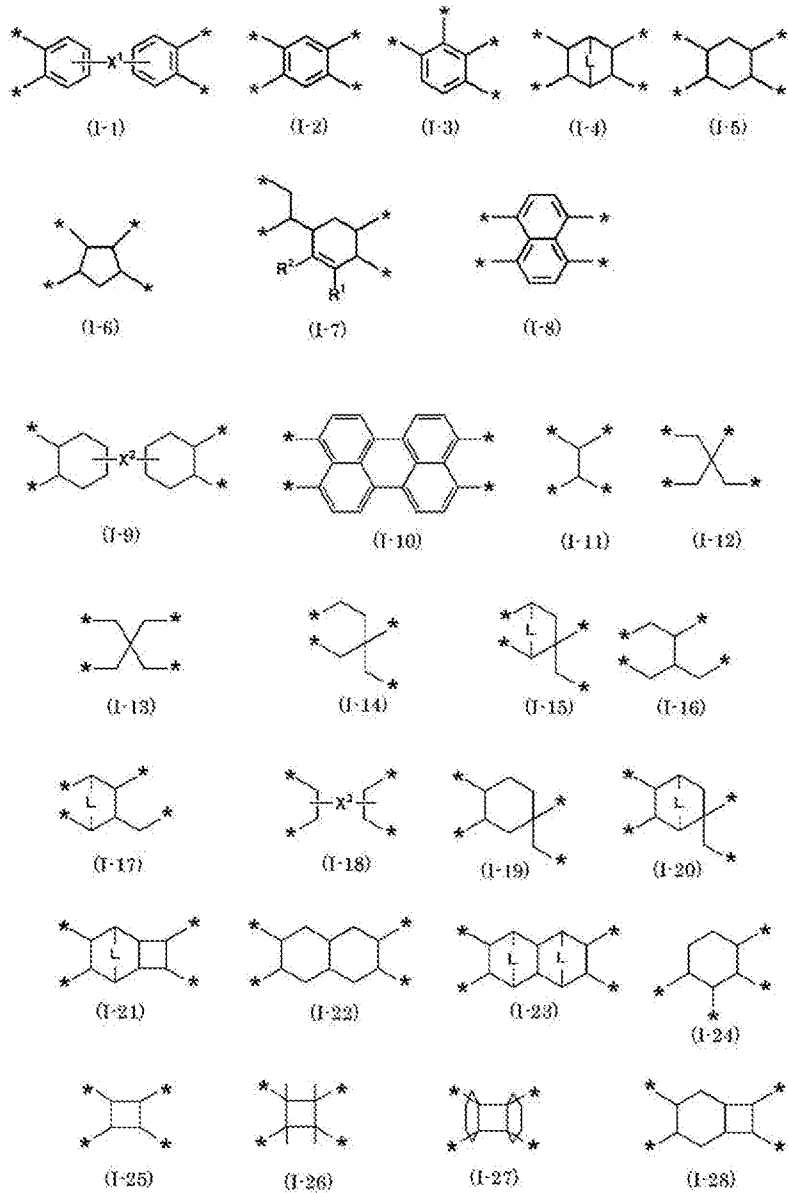
一般式 (IX) 中、 R^{11b} は $-CH=CHR^{11c}$ 以外の置換基を示す。

R^{11c} は水素原子又は置換基を示す。

c_1 は 0 ~ 2 の整数であり、 c_2 は 2 又は 3 である。但し、 c_1 と c_2 の合計は 2 ~ 4 の整数である。

R^{11a} は下記式 (1-1) ~ (1-28) のいずれかで表される 4 価の基である。

[化12]

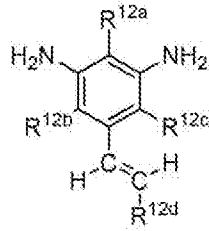


$X^1 \sim X^3$ は単結合又は2価の連結基を、Lは $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を、 R^1 及び R^2 は水素原子であるか、又はエチレン性不飽和基を有しない置換基を示し、*は式 (IX) 中のカルボニル基との結合部位を示す。

[22]

下記一般式 (X) で表される架橋性ジアミンモノマー。

[化13]



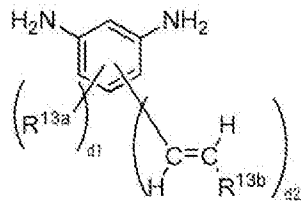
一般式 (X)

一般式 (X) 中、 R^{12a} 、 R^{12b} 及び R^{12c} は $-CH=CHR^{12d}$ 以外の置換基を示す。 R^{12d} は水素原子又は置換基を示す。

〔23〕

下記一般式 (XI) で表される架橋性ジアミンモノマー。

[化14]



一般式 (XI)

一般式 (XI) 中、 R^{13a} は $-CH=CHR^{13b}$ 以外の置換基を示す。 R^{13b} は水素原子又は置換基を示す。 d_1 は0～2の整数であり、 d_2 は2又は3である。但し、 d_1 と d_2 の合計は2～4の整数である。

[0011] 本明細書において「～」で表される数値範囲は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基等（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。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、式中に同一の表示で表された複数の部分構造の繰り返しがある場合は、各部分構造ないし繰り返し単位は同一でも異なってもよい。

[0012] 本明細書において化合物ないし基の表示については、化合物ないし基その

もののほか、それらの塩、それらのイオンを含む意味に用いる。また、目的の効果を奏する範囲で、構造の一部を変化させたものを含む意味である。

本明細書において置換・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。

本明細書において「スチレン構造」の用語は通常よりも広義の意味に用いている。すなわち、本明細書において「スチレン構造」は、ベンゼン環の環構成原子に直接、 $-CH=CHR^{ST}$ （ R^{ST} は水素原子又は置換基を示す）が1つ結合した形態の他、ベンゼン環の環構成原子に直接、 $-CH=CHR^{ST}$ が2つ以上結合した形態、及び、ベンゼン環以外の芳香環の環構成原子に直接、 $-CH=CHR^{ST}$ が1つ又は2つ以上結合した形態を含む意味に用いる。

発明の効果

[0013] 本発明のガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置及びガス分離方法は、高圧条件下の使用においても優れたガス透過性と優れたガス分離選択性の両立を高度なレベルで実現して高速、高選択性のガス分離を可能とし、また、トルエン等の不純物成分と接触してもガス分離性能を良好に維持することができる。

本発明のガス分離層形成用組成物及びこの組成物を用いたガス分離膜の製造方法は、上記本発明のガス分離膜を作製するのに好適である。また本発明のポリイミド化合物は、上記本発明のガス分離膜のガス分離層の原料として好適である。また本発明のジアミンモノマー、上記本発明のポリイミド化合物の合成原料として用いられる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例の合成例におけるジアミン1の 1H NMR（重溶媒：DMSO

－d 6)の結果を示す図面である。

[図2]実施例の合成例におけるポリイミドP-101の¹H NMR (重溶媒: DMSO-d 6)の結果を示す図面である。

[図3]実施例の合成例におけるジアミン2の¹H NMR (重溶媒: DMSO-d 6)の結果を示す図面である。

[図4]実施例の合成例におけるポリイミドP-201の¹H NMR (重溶媒: DMSO-d 6)の結果を示す図面である。

[図5]実施例の合成例におけるジアミン3の¹H NMR (重溶媒: DMSO-d 6)の結果を示す図面である。

[図6]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7]本発明のガス分離複合膜の別の実施形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

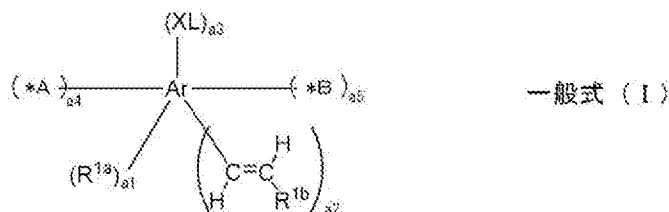
[0015] 以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

本発明のガス分離膜は、そのガス分離層が、ポリイミド化合物を架橋してなる架橋ポリイミド化合物を有し、この架橋ポリイミド化合物は特定の構造部を有する。

[0016] [架橋ポリイミド化合物]

本発明に用いる架橋ポリイミド化合物は、その構造中に下記式(1)で表される構造部を有する。

[0017] [化15]



[0018] 式(1)中、Arは芳香環を示すか、又は2つ以上の芳香環が単結合又は2価の基で連結された構造を示す。

Arが芳香環の場合、この芳香環は芳香族炭化水素環でもよいし芳香族複

素環でもよい。また、この芳香環は単環でもよいし縮合環でもよい。A_rが芳香環の場合、より好ましくは単環（好ましくは5員環又は6員環）である。A_rが芳香環の場合の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、インデン環、インダン環、トリプチセン環、キサントテン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリミジン環等が挙げられ、なかでもベンゼン環、フルオレン環、キサントテン環が好ましく、さらに好ましくはベンゼン環である。

一般式(1)で表される構造部とは、上記一般式(1)で表される化合物から水素原子をy個除いた残基のことをいい、yは好ましくは1~10、より好ましくは1~4である。

[0019] A_rが、2つ以上の芳香環が単結合又は2価の基で連結された構造である場合、かかるA_rを構成する2つ以上の芳香環としては、上述したA_rとして採り得る芳香環を挙げることができ、A_rを構成する2つ以上の芳香環の好ましい形態も上述したA_rとして採り得る芳香環の好ましい形態と同じである。

A_rが、2つ以上の芳香環が単結合又は2価の基で連結された構造である場合において、A_rを構成する2つ以上の芳香環は同一でも異なってもよく、同一であることが好ましい。またA_rが、2つ以上の芳香環が単結合又は2価の基で連結された構造である場合、2つ以上の芳香環の数は2~5個が好ましく、2~4個がより好ましく、2又は3個がさらに好ましく、さらに好ましく2個である。

A_rが、2つ以上の芳香環が単結合又は2価の基で連結された構造である場合、2つのベンゼン環が単結合又は2価の基で連結された構造が特に好ましい。

[0020] A_rが2つ以上の芳香環が単結合又は2価の基で連結された構造である場合における2価の基としては、 $-C(R^x)_2-$ （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）、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ （フェニレン基）、又はこれらの組み合わせが好ましく、 $-\text{C}(\text{R}^\times)_2-$ がより好ましい。R[×]が置換基を示すとき、その具体例としては、後記置換基群Zから選ばれる基が挙げられ、なかでもアルキル基（好ましい範囲は後記置換基群Zに示されたアルキル基と同義である）が好ましく、ハロゲン原子を置換基として有するアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチルが特に好ましい。かかる2価の連結基は、その分子量が10～500が好ましく、10～200がより好ましい。

[0021] R^{1a}は $-\text{CH}=\text{CHR}^{1b}$ 以外の置換基を示す。R^{1a}として採り得る置換基としては、後述する置換基群Zから選ばれる基のうち、エチレン性不飽和結合を有しない基が好ましく、なかでもアルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）、カルボキシ基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基又はアリール基が好ましく、アルキル基、カルボキシ基、スルファモイル基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。

[0022] R^{1a}として採り得るアルキル基は、直鎖でも分岐を有しても良い。R^{1a}として採り得るアルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、さらに好ましくはメチル又はエチルである。

[0023] R^{1a}として採り得るカルバモイル基は、その炭素数が1～10であることが好ましく、1～6であることがより好ましく、1～3であることがさらに好ましく、無置換のカルバモイル基であることがさらに好ましい。カルバモイル基が置換基を有する形態である場合、かかる置換基はアルキル基が好ましい。

[0024] R^{1a}として採り得るアシルオキシ基は、その炭素数が2～10が好ましく、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましく、2又は3であることが特に好ましい。また、このアシルオキシ基はアルキルカルボニルオキシ基であることが好ましい。

[0025] R^{1a} として採り得るスルファモイル基は、その炭素数が0～10であることが好ましく、0～6であることがより好ましく、0～3であることがさらに好ましく、無置換のスルファモイル基であることがさらに好ましい。スルファモイル基が置換基を有する形態である場合、かかる置換基はアルキル基が好ましい。

[0026] R^{1a} として採り得るアルキルスルホニルオキシ基を構成するアルキル基は、直鎖でも分岐を有していてもよい。このアルキルスルホニルオキシ基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3であることが特に好ましい。

[0027] R^{1a} として採り得るアリール基は、その炭素数が6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～12がさらに好ましく、フェニル基であることがさらに好ましい。

[0028] R^{1a} はAr中の芳香環の環構成原子に直接結合している。

[0029] R^{1a} の数を示すa1は0～20の整数であり、0～10の整数が好ましく、0～5の整数がより好ましく、0～4の整数がさらに好ましく、0～3の整数であってもよく、0～2の整数であってもよい。

[0030] R^{1b} は水素原子又は置換基を示す。

R^{1b} として採り得る置換基としては後述する置換基群Zから選ばれる基が挙げられ、なかでもアルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）、カルボキシ基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基又はアリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

R^{1b} として採り得るアルキル基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基及びアリール基の好ましい形態は、それぞれ、上記 R^{1a} として採り得るアルキル基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基及びアリール基の好ましい形態と同じである。

[0031] R^{1b} は水素原子であることが特に好ましい。

[0032] a 2は0～20の整数であり、0～10の整数が好ましく、0～5の整数がより好ましく、0～3の整数がさらに好ましく、0～2の整数であってもよい。

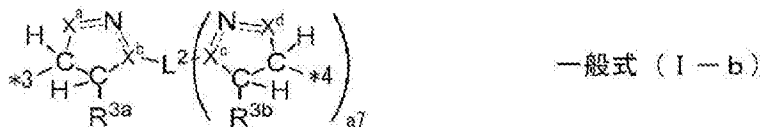
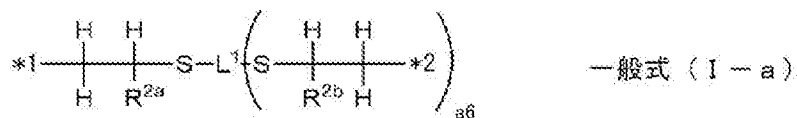
[0033] *A及び*Bは、上記架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖中に組み込まれるための連結部位を示す。

本明細書において架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖とは、架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド単位を意味する。つまりポリイミド鎖同士が架橋されて連結した形態が、架橋ポリイミド化合物である。また「ポリイミド鎖中に組み込まれる」とは、ポリイミド鎖の主鎖構造を構成するように組み込まれる形態と、ポリイミド鎖が有する側鎖中に組み込まれる形態の両形態を含む意味である。

a 4は0～2の整数であり、a 5は1又は2である。a 4及びa 5が共に1であるか、又は共に2であることが好ましい。

[0034] XLは下記一般式(1-a)又は(1-b)で表される、ポリイミド鎖同士を連結して架橋構造を形成するための連結基を示す。a 3は1～20の整数であり、1～10の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1～3の整数がさらに好ましく、1又は2が特に好ましい。

[0035] [化16]



[0036] 一般式(1-a)中、R^{2a}及びR^{2b}は水素原子、置換基又はポリイミド残基を示す。R^{2a}及びR^{2b}として採り得る置換基は、上記R^{1b}として採り得る置換基と同義であり、好ましい形態も同じである。

L¹は(a 6 + 1) 価の連結基を示す。a 6は1以上の整数であり、1～20の整数が好ましく、1～10の整数がより好ましく、1～4の整数がさらに好ましい。

L¹は分子量が10～2000が好ましく、10～500がより好ましく、10～200がさらに好ましい。

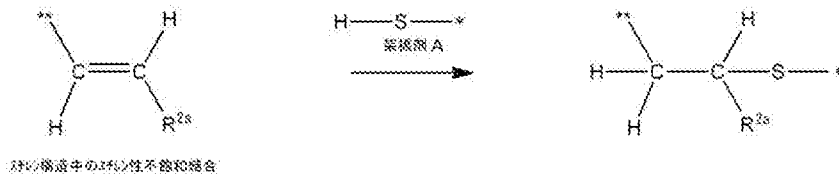
L¹は炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及び水素原子から選ばれる原子を組合せてなる基又はその塩であることが好ましい。

L¹の好ましい形態は、後述する一般式(V)におけるL³の好ましい形態と同じである。

* 1及び* 2は、上記一般式(1)におけるA_r中の芳香環の環構成原子と直接結合する部位を示す。ここで* 1及び* 2が上記一般式(1)におけるA_r中の芳香環の環構成原子と直接結合する部位であるとは、架橋ポリイミド化合物中において、* 2が、* 1が連結する一般式(1)で表される構造部とは異なる一般式(1)で表される構造部における、A_r中の芳香環の環構成原子と連結する部位であることを意味する。

[0037] 一般式(1-a)で表される連結基は、1分子中にメルカプト基を2つ以上有する化合物(架橋剤A)と、ポリイミド化合物が有するスチレン構造中のエチレン性不飽和基とが反応して形成されるものである。かかる架橋剤A中のメルカプト基1つに着目し、その架橋反応の反応式を以下に示す。

[0038] [化17]



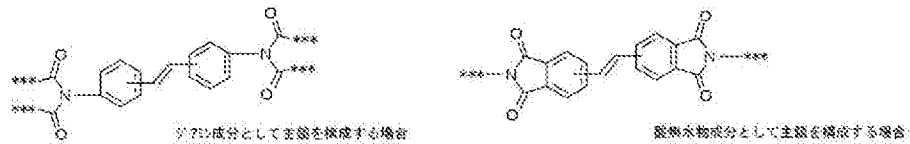
[0039] 上記反応式中、**はポリイミド化合物中のスチレン構造を構成するベンゼン環との連結部位を示す。

R^{2a}は水素原子、置換基又はポリイミド残基を示す。

*は連結部位を示す。

ここで、 R^{2a} がポリイミド残基である形態は、スチレン構造中のエチレン性不飽和基が、ポリイミド化合物の主鎖構造として存在する形態である場合に生じる。例えば、上記反応式中に示された「スチレン構造中のエチレン性不飽和結合」が、ポリイミド化合物のジアミン成分又は酸無水物成分の構造中において下記のように存在している場合、 R^{2a} はポリイミド残基となる。

[0040] [化18]



[0041] 上記式中、***はポリイミド主鎖に組み込まれるための連結部位を示す。

。

[0042] 一般式(1-b)中、同一の環構造中に示された破線と実線の組み合わせで示された、窒素原子を挟んで隣接する2つの連結構造は、いずれか一方が2重結合で、他方が単結合となることを意味する。

R^{3a} 及び R^{3b} は水素原子、置換基又はポリイミド残基を示す。 R^{3a} 及び R^{3b} として採り得る置換基は、上記 R^{1b} として採り得る置換基と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0043] L^2 は $(a7+1)$ 価の連結基を示す。 $a7$ は1以上の整数であり、1~20の整数が好ましく、1~10の整数がより好ましく、1~4の整数がさらに好ましい。

L^2 は分子量が10~2000が好ましく、10~500がより好ましく、10~200がさらに好ましい。

L^2 は炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及び水素原子から選ばれる原子を組合せてなる基又はその塩であることが好ましい。

L^2 の好ましい形態は、後述する一般式(VI)における L^4 の好ましい形態と同じである。

[0044] X^a 及び X^d はO又はNを示し、 X^b 及び X^c はN又はCである。 X^a がOの場合、 X^b はCであり、 X^a がNの場合、 X^b はNであることが好ましい。同様に

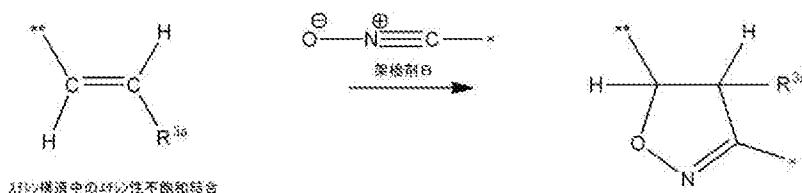
X^d がOの場合、 X^c はCであり、 X^d がNの場合、 X^b はNであることが好ましい。より好ましくは、 X^a 及び X^d がOであり、 X^b 及び X^c がCの形態である。

[0045] *3及び*4は上記一般式(1)における A_r 中の芳香環の環構成原子と直接結合する部位を示す。ここで*3及び*4が上記一般式(1)における A_r 中の芳香環の環構成原子と直接結合する部位であるとは、架橋ポリイミド化合物中において、*4が、*3が連結する一般式(1)で表される構造部とは異なる一般式(1)で表される構造部における、 A_r 中の芳香環の環構成原子と連結する部位であることを意味する。

[0046] 一般式(1-b)で表される連結基は、1分子中にニトリルNオキシド基を2つ以上有する化合物(架橋剤B)と、ポリイミド化合物が有するスチレン構造中のエチレン性不飽和基とが反応して形成されるものであるか、又は、1分子中にアジ基($-N_3$)を2つ以上有する化合物(架橋剤C)と、ポリイミド化合物が有するスチレン構造中のエチレン性不飽和基とが反応して形成されるものである。ここで、ニトリルNオキシド基とは、ニトリルNオキシド化合物から水素原子を1個除してなる基が好ましい。

上記架橋剤B中のニトリルNオキシド基1つに着目し、その架橋反応の反応式を以下に示す。

[0047] [化19]



[0048] 上記反応式中、**はポリイミド化合物中のスチレン構造を構成するベンゼン環との連結部位を示す。

R^{3a} は水素原子、置換基又はポリイミド残基を示す。

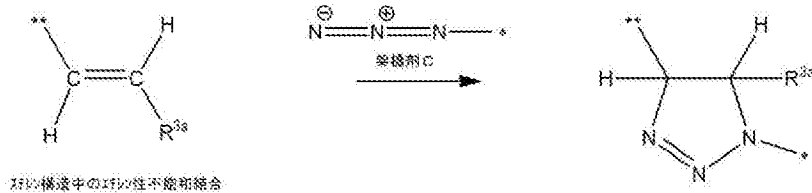
*は連結部位を示す。

ここで、 R^{3a} がポリイミド残基である形態は、上記架橋剤Aを用いた反応

で説明した通り、スチレン構造中のエチレン性不飽和基が、ポリイミド化合物の主鎖構造として存在する形態である場合に生じる。

[0049] 上記架橋剤C中のアジ基1つに着目し、その架橋反応の反応式を以下に示す。

[0050] [化20]



[0051] 上記反応式中、**はポリイミド化合物中のスチレン構造を構成するベンゼン環との連結部位を示す。

R^{3a}は水素原子、置換基又はポリイミド残基を示す。

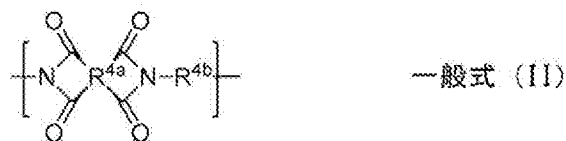
*は連結部位を示す。

ここで、R^{3a}がポリイミド残基である形態は、上記架橋剤Aを用いた反応で説明した通り、スチレン構造中のエチレン性不飽和基が、ポリイミド化合物の主鎖構造として存在する形態である場合に生じる。

[0052] 上記一般式(1)において、a1~a5の合計の上限値はArの構造によって異なり、Arが採り得る置換基の数の合計の値となる。(例えばArがベンゼン環の場合、a1~a5の合計の上限値は6となる)。

[0053] 上記架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖は、下記一般式(II)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0054] [化21]



[0055] 一般式(II)中、R^{4a}は4価の連結基を示し、R^{4b}は2価の連結基を示す。但し、R^{4a}及び/又はR^{4b}は上記一般式(1)で表される構造部を有する

。

R^{4a} が上記一般式(1)で表される構造部を有する場合、上記一般式(1)で表される構造部は R^{4a} 中において置換基のような形態で存在していてもよく(すなわち*A及び*Bの総数のうち1つだけが、上記架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖中に組み込まれるための連結部位となって R^{4a} 中に組み込まれた形態であってもよく)、好ましくは R^{4a} が上記一般式(1)で表される構造部である。

R^{4a} が上記一般式(1)で表される構造部である場合、*Aと*Bがいずれもポリイミド鎖中に組み込まれるための連結部位であり、且つa4とa5がいずれも2となる。

[0056] また、 R^{4b} が上記一般式(1)で表される構造部を有する場合、上記一般式(1)で表される構造部は R^{4b} 中において置換基のような形態で存在していてもよく(すなわち*A及び*Bの総数のうち1つだけが、上記架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖中に組み込まれるための連結部位となって R^{4b} 中に組み込まれた形態であってもよく)、好ましくは R^{4b} が上記一般式(1)で表される構造部である。

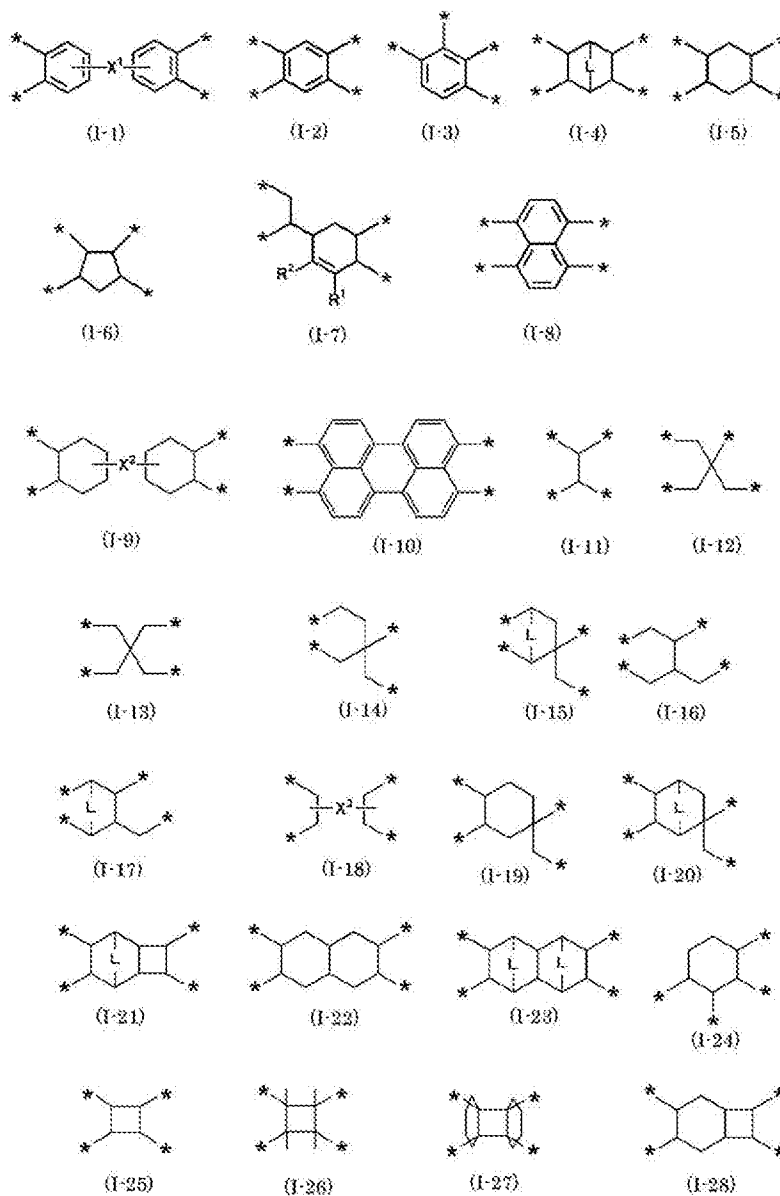
R^{4b} が上記一般式(1)で表される構造部である場合、*Aと*Bがいずれもポリイミド鎖中に組み込まれるための連結部位であり、且つa4とa5がいずれも1となる。

[0057] なかでも上記一般式(II)で表される繰り返し単位は、 R^{4b} が上記一般式(1)で表される構造部であることが好ましい。

[0058] 上記一般式(II)で表される繰り返し単位において、 R^{4a} が上記一般式(1)で表される構造部を有しない場合、 R^{4a} は下記式(1-1)~(1-28)のいずれかで表される4価の基であることが好ましい。

[0059]

[化22]



[0060] R^{4a} は式 (I-1)、(I-2) 又は (I-4) で表される基であることが好ましく、(I-1) 又は (I-4) で表される基であることがより好ましく、(I-1) で表される基であることが特に好ましい。

[0061] 上記式 (I-1)、(I-9) 及び (I-18) 中、 $X^1 \sim X^3$ は、単結合又は2価の連結基を示す。この2価の連結基としては、 $-C(R^x)_2-$ (R^x は水素原子又は置換基を示す。 R^x が置換基の場合、互いに連結して環を形成してもよい)、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^y-$ (

R^Yは水素原子、アルキル基（好ましくはメチル基又はエチル基）又はアリール基（好ましくはフェニル基）、 $-C_6H_4-$ （フェニレン基）、又はこれらの組み合わせが好ましく、単結合又は $-C(R^x)_2-$ がより好ましい。R^xが置換基を示すとき、その具体例としては、後記置換基群Zから選ばれる基が挙げられ、なかでもアルキル基（好ましい範囲は後記置換基群Zに示されたアルキル基と同義である）が好ましく、ハロゲン原子を置換基として有するアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチルが特に好ましい。なお、式（1-18）は、X³が、その左側に記載された2つの炭素原子のいずれか一方、及び、その右側に記載された2つの炭素原子のうちいずれか一方と連結していることを意味する。

X¹~X³が2価の連結基の場合、その分子量が10~500が好ましく、10~200がより好ましい。

[0062] 上記式（1-4）、（1-15）、（1-17）、（1-20）、（1-21）及び（1-23）中、Lは $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を示す。

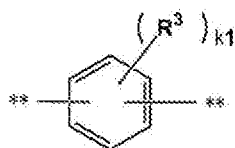
[0063] 上記式（1-7）中、R¹及びR²は水素原子であるか、又はエチレン性不飽和結合を有しない置換基を示す。かかる置換基としては、後述する置換基群Zから選ばれる基のうちエチレン性不飽和結合を有しない基が挙げられる。R¹及びR²は互いに結合して環を形成していてもよい。

R¹及び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。

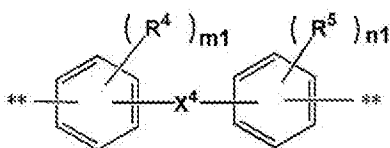
[0064] 式（1-1）~（1-28）中に示された炭素原子はさらに置換基を有していてもよい。この置換基の具体例としては、後記置換基群Zから選ばれる基のうちエチレン性不飽和結合を有しない基が挙げられ、なかでもアルキル基又はアリール基が好ましい。

[0065] 上記一般式（II）で表される繰り返し単位において、R^{4b}が上記一般式（I）で表される構造部を有しない場合には、R^{4b}は下記一般式（II-a）又は（II-b）で表されることが好ましい。

[0066] [化23]



一般式 (II-a)



一般式 (II-b)

[0067] 一般式 (II-a) において、 R^3 はエチレン性不飽和結合を有しない置換基を示し、かかる置換基としては例えば、後述する置換基群 Z から選ばれる基のうちエチレン性不飽和結合を有しない基が挙げられる。なかでもアルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）、カルボキシ基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基又はアリール基が好ましく、アルキル基、カルボキシ基、スルファモイル基がより好ましい。

R^3 として採り得るアルキル基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基及びアリール基の好ましい形態は、それぞれ、上記 R^{1a} として採り得るアルキル基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基及びアリール基の好ましい形態と同じである。

[0068] R^3 の数を示す k_1 は 0～4 の整数である。

R^3 がアルキル基の場合、 k_1 は 1～4 であることが好ましく、2～4 であることがより好ましく、より好ましくは 3 又は 4 である。

R^3 がカルボキシ基の場合、 k_1 は 1～2 であることが好ましく、より好ましくは 1 である。

R^3 がアルキル基である場合、このアルキル基はさらに好ましくはメチル、エチル又はトリフルオロメチルである。

[0069] 一般式 (II-a) において、ジアミン成分（すなわち R^3 を有しうるフェニレン基）のポライミド化合物に組み込まれるための 2 つの連結部位は、互いにメタ位又はパラ位に位置することが好ましい。

[0070] 一般式 (II-b) において、 R^4 及び R^5 はエチレン性不飽和結合を有しな

い置換基を示し、かかる置換基としては例えば、後述する置換基群Zから選ばれる基のうちエチレン性不飽和結合を有しない基が挙げられる。R⁴及びR⁵はアルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）、カルボキシ基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基又はアリアル基を示すか、又は互いに連結してX⁴と共に環を形成する基を示すことが好ましい。また、2つのR⁴が連結して環を形成している形態や、2つのR⁵が連結して環を形成している形態も好ましい。R⁴とR⁵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。

[0071] R⁴及びR⁵の数を示すm₁及びn₁は0～4の整数であり、1～4であることが好ましく、2～4であることがより好ましく、より好ましくは3又は4である。

R⁴及びR⁵がアルキル基である場合、このアルキル基はさらに好ましくはメチル、エチル又はトリフルオロメチルである。

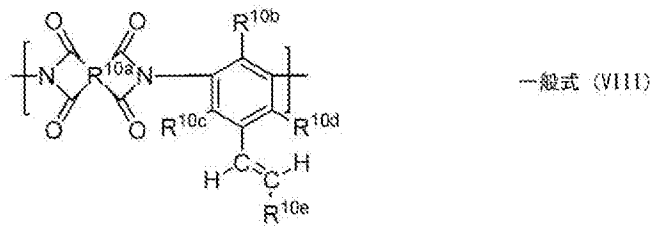
一般式(II-b)において、ジアミン成分中の2つのフェニレン基（すなわちR⁴とR⁵を有する2つのフェニレン基）のポリイミド化合物に組み込まれるための2つの連結部位は、X⁴の連結部位に対しメタ位又はパラ位に位置することが好ましい。

[0072] X⁴は上記式(1-1)におけるX¹と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0073] 上記ポリイミド鎖中の上記一般式(II)で表される繰り返し単位の一部又は全部は、下記一般式(VIII)又は下記一般式(IX)で表される繰り返し単位であることがさらに好ましい。

[0074]

[化24]



[0075] 一般式 (VIII) 中、 R^{10b} 、 R^{10c} 及び R^{10d} は $-CH=CHR^{10e}$ 以外の置換基を示す。 R^{10e} は水素原子又は置換基を示す。

R^{10b} 、 R^{10c} 及び R^{10d} として採り得る上記置換基は、後述する置換基群 Z から選ばれる基のうちエチレン性不飽和基を有しない置換基が好ましく、アルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）、カルボキシ基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基又はアリール基が好ましく、アルキル基が特に好ましい。

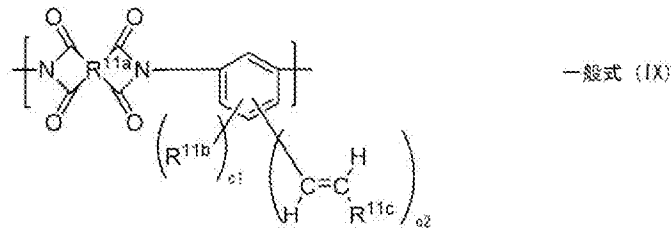
R^{10b} 、 R^{10c} 及び R^{10d} として採り得るアルキル基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基及びアリール基の好ましい形態は、それぞれ、上記 R^{1a} として採り得るアルキル基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基及びアリール基の好ましい形態と同じである。

[0076] R^{10e} として採り得る置換基は、一般式 (I) における R^{1b} が採り得る置換基と同義であり、好ましい形態も同じである。 R^{10e} はより好ましくは水素原子である。

[0077] R^{10a} は上記式 (I-1) ~ (I-28) のいずれかで表される 4 価の基であり、その好ましい形態も、上述した上記式 (I-1) ~ (I-28) において説明した好ましい形態と同じである。

[0078]

[化25]



[0079] 上記一般式 (IX) 中、 R^{11b} は $-CH=CHR^{11c}$ 以外の置換基を示す。 R^{11c} は水素原子又は置換基を示す。

R^{11b} として採り得る上記置換基としては、例えば後述する置換基群 Z から選ばれる基のうちエチレン性不飽和基を有しない置換基が挙げられ、アルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）、カルボキシ基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基又はアリール基が好ましく、アルキル基が特に好ましい。

R^{11b} として採り得るアルキル基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基及びアリール基の好ましい形態は、それぞれ、上記 R^{1a} として採り得るアルキル基、カルバモイル基、アシルオキシ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルオキシ基及びアリール基の好ましい形態と同じである。

R^{11c} は上記一般式 (I) における R^{1b} と同義であり、好ましい形態も同じである。

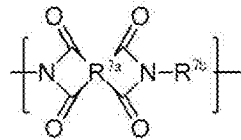
[0080] c_1 は 0～2 の整数であり、 c_2 は 2 又は 3 である。但し、 c_1 と c_2 の合計は 2～4 の整数である。

[0081] R^{11a} は上記式 (I-1)～(I-28) のいずれかで表される 4 価の基であり、その好ましい形態も、上述した上記式 (I-1)～(I-28) において説明した好ましい形態と同じである。

[0082] 本発明に用いる架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖は、上記一般式 (II) で表される繰返し単位に加えて、上記一般式 (I) で表される

構造部を有しない下記一般式 (II-c) で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0083] [化26]



一般式 (II-c)

[0084] 一般式 (II-c) 中、 R^{7a} は上記式 (1-1) ~ (1-28) のいずれかで表される4価の基を示し、その好ましい形態も、上述した上記式 (1-1) ~ (1-28) において説明した好ましい形態と同じである。

R^{7b} は上記一般式 (II-a) 又は (II-b) で表される構造を示し、その好ましい形態も、上記一般式 (II-a) 又は (II-b) において説明した好ましい形態と同じである。

[0085] 本発明に用いる架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖は、その構造中、上記一般式 (II) で表される繰り返し単位と、上記一般式 (II-c) で表される繰り返し単位の総モル量中に占める、上記一般式 (II) で表される繰り返し単位のモル量の割合が30~100モル%であることが好ましく、40~100モル%がより好ましく、50~100モル%がさらに好ましく、60~100モル%がさらに好ましく、70~100モル%がさらに好ましく、80~100モル%がさらに好ましく、90~100モル%が特に好ましい。なお、上記一般式 (II) で表される繰り返し単位と、上記一般式 (II-c) で表される繰り返し単位の総モル量中に占める、一般式 (II) で表される繰り返し単位のモル量の割合が100モル%であるとは、ポリイミド化合物が、上記一般式 (II-c) で表される繰り返し単位を有しないことを意味する。

本発明に用いる架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖は、上記一般式 (II) で表される繰り返し単位からなる構造であるか、又は、上記一般式 (II) で表される繰り返し単位と上記一般式 (II-c) で表される繰り返し単位とからなる構造であることがより好ましい。

[0086] 上記架橋ポリイミド化合物中の架橋点密度は、耐可塑性の観点から0.50 mmol/g以上であることが好ましく、0.70 mmol/g以上がより好ましく、1.00 mmol/g以上がさらに好ましい。

また、上記架橋ポリイミド中の架橋点密度の上限に特に制限はなく、20 mmol/g以下とするのが实际的であり、通常は5 mmol/g以下である。

上記架橋ポリイミド化合物中の架橋点密度とは、上記架橋ポリイミド化合物1 g中に存在する、下記構造(a)～(d)の合計モル量を意味し、後述する実施例に記載の方法により測定される。

[0087] 構造(a) :

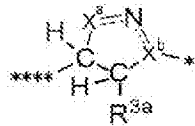
****-CH₂-CHR^{2a}-S-*で表される構造

[0088] 構造(b) :

*-S-CHR^{2b}-CH₂-****で表される構造

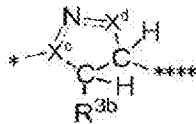
[0089] 構造(c) :

[化27]



[0090] 構造(d) :

[化28]



[0091] 上記構造(a)～(d)において、****は芳香環の環構成原子と直接連結する部位を示し、*は連結部位を示す。R^{2a}及びR^{2b}は、それぞれ上記一般式(1-a)におけるR^{2a}及びR^{2b}と同義であり、X^a～X^d、R^{3a}及びR^{3b}は、それぞれ上記式(1-b)中のX^a～X^d、R^{3a}及びR^{3b}と同義である。

[0092] 本発明に用いる架橋ポリイミド化合物は、上記構造 (a) ~ (d) の構造を、****が芳香環の環構成原子に直接結合していない形態では含まないことが好ましい。

[0093] 上記架橋ポリイミド化合物は、トルエン膨潤率が35%以下であることが好ましい。ここでトルエン膨潤率とは、ポリイミド化合物からなるポリイミド単膜を飽和トルエン蒸気に暴露したときの、暴露前のポリイミド単膜質量に対する暴露後のポリイミド単膜質量の増加率であり、後述する実施例に記載の方法により測定される。

耐可塑性の観点から、トルエン膨潤率は20%未満であることがより好ましく、10%未満であることがさらに好ましい。また、かかるトルエン膨潤率は低いほどよいのであるが、トルエン膨潤率を0%とするのは通常困難であり、通常は2%以上である。

架橋ポリイミド化合物のトルエン膨潤率は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0094] 置換基群Z：

アルキル基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル）、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。)、

[0095] アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12のアシル基であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より

好ましくは炭素数 2～20、特に好ましくは炭素数 2～10のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)

、

[0096] 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。）、

[0097] アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～20、特に好ましくは炭素数 1～12のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12のアリールチオ基であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～20、特に好ましくは炭素数 1～12のヘテロ環チオ基であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）、

[0098] 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)、

[0099] シアノ基、カルボキシ基、オキソ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは3～7員環のヘテロ環基で、芳香族ヘテロ環でも芳香族でないヘテロ環であってもよく、ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、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。

[0100] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

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

[0101] 本発明に用いる架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖の分子量（架橋構造を形成する前のポリイミド化合物の分子量）は、重量平均分子量として10,000～1000,000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。

[0102] 本明細書において分子量及び分散度は特に断らない限りGPC（ゲルろ過クロマトグラフィー）法を用いて測定した値とし、分子量はポリスチレン換算の重量平均分子量とする。GPC法に用いるカラムに充填されているゲルは芳香族化合物を繰り返し単位に持つゲルが好ましく、例えばスチレン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0.1～2 mL/minの範囲で行うことが好ましく、0.5～1.5 mL/minの範囲で行うことが最も好ましい。この範囲内で測定を行うことで、装置に負荷がかからず、さらに効率的に測定ができる。測定温度は10～50℃で行うことが好ましく、20～40℃で行うことが最も好ましい。なお、使用するカラム及びキャリアは測定対称となる高分子

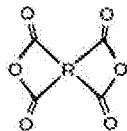
化合物の物性に応じて適宜選定することができる。

[0103] [ポリイミド化合物の合成]

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

[0104] 本発明に用いるポリイミド化合物の合成において、一方の原料であるテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1つは、下記式 (XII) 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 (XII) で表されることが好ましい。

[0105] [化29]



式 (XII)

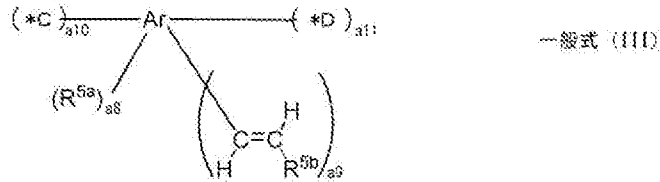
[0106] 式 (XII) 中、Rは4価の基を示す。Rは下記一般式 (III) で表される構造部を有してもよい。一般式 (III) で表される構造部とは、一般式 (III) から水素原子をg個除してなる残基のことをいい、gは好ましくは1～10、より好ましくは1～4である。下記一般式 (III) で表される構造部は、後述する架橋剤と反応させることにより、上記一般式 (I) で表される構造部を導く構造である。

Rが下記一般式 (III) で表される構造部を有する場合には、このテトラカルボン酸二無水物と反応させる後述のジアミンモノマー（ジアミン化合物ともいう。）は下記一般式 (III) で表される構造部を有しても良いし、有しなくてもよい。一方、Rが上記一般式

(III) で表される構造部を有しない場合には、このテトラカルボン酸二無水

物と反応させる後述のジアミンモノマーは下記一般式 (III) で表される構造部を有する。

[0107] [化30]



[0108] 一般式 (III) 中、Ar、R^{5a}、R^{5b}、*C及び*Dは、それぞれ上記一般式 (I) におけるAr、R^{1a}、R^{1b}、*A及び*Bと同義であり、好ましい形態も同じである。

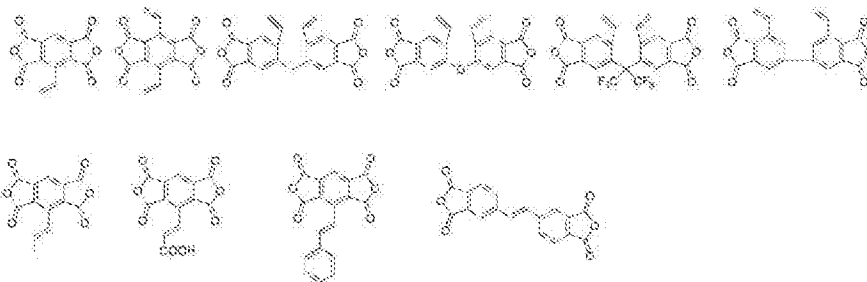
a₈は0～20の整数であり、0～10の整数が好ましく、0～5の整数がより好ましく、0～3の整数がさらに好ましい。

a₉は1～20の整数であり、1～10の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1～3の整数がさらに好ましい。

a₁₀は0～2の整数であり、a₁₁は1又は2である。a₁₀及びa₁₁が共に1であるか、又は共に2であることが好ましい。

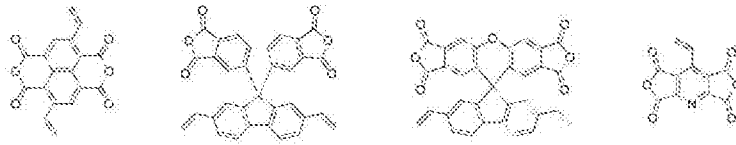
[0109] Rが上記一般式 (III) で表される構造部を有する場合の、上記式 (XII) で表されるテトラカルボン酸二無水物の好ましい例として下記構造を挙げる事ができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0110] [化31]



[0111]

[化32]

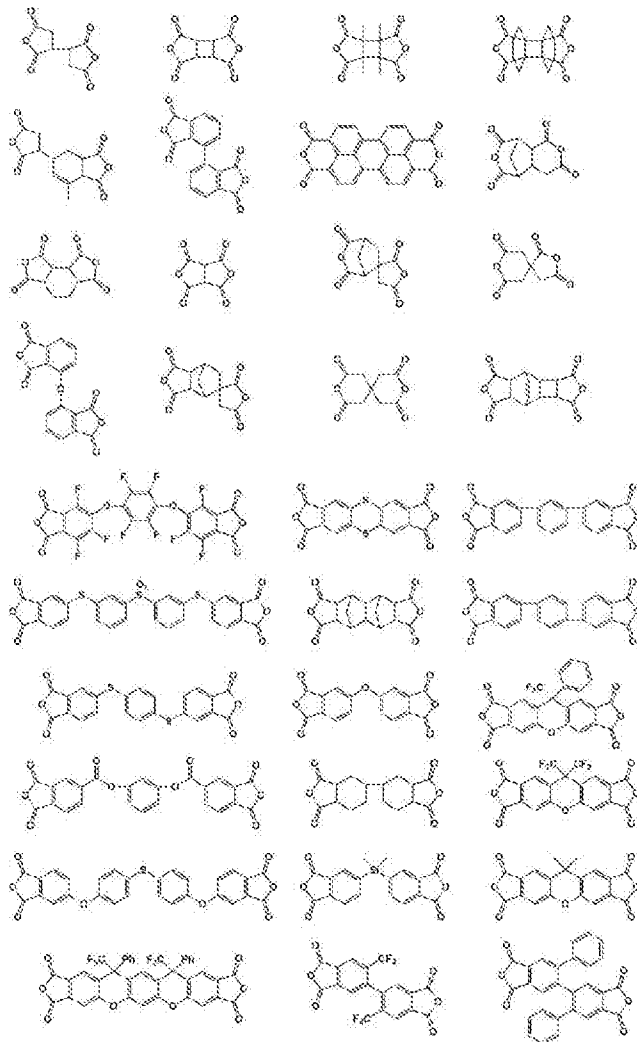


[0112] また、Rが上記一般式（III）で表される構造部を有しない場合、Rは上記式（I-1）～（I-28）のいずれかで表される4価の基を示し、その好ましい形態も、上述した上記式（I-1）～（I-28）において説明した好ましい形態と同じである。

Rが上記一般式（III）で表される構造部を有しない4価の基である場合の、上記式（XII）で表されるテトラカルボン酸二無水物の好ましい例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

[0113]

[化34]

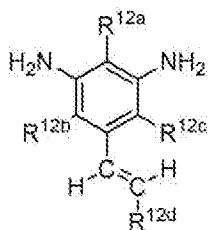


[0115] 本発明に用いるポリイミド化合物の合成において、他方の原料であるジアミン化合物がその構造中に上記一般式 (III) で表される構造部を有する場合、このジアミン化合物は好ましくは下記一般式 (X) 又は (XI) で表される

。

[0116]

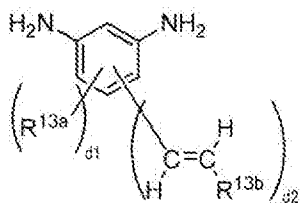
[化35]



一般式 (X)

[0117] 一般式 (X) 中、 R^{12a} 、 R^{12b} 、 R^{12c} 及び R^{12d} は、それぞれ一般式 (V III) における R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{10d} 及び R^{10e} と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0118] [化36]



一般式 (XI)

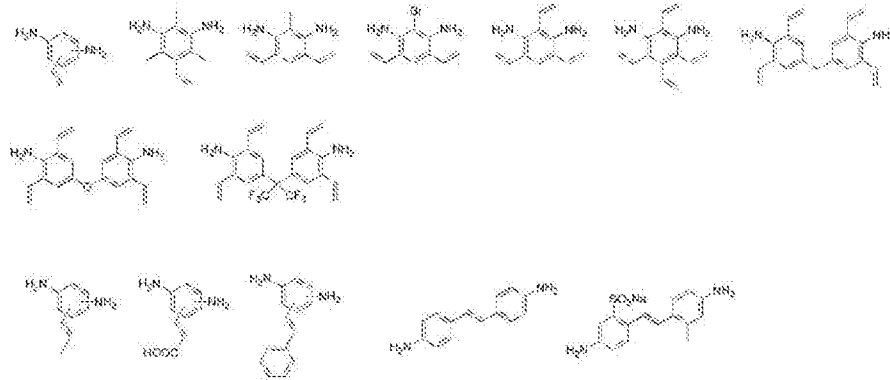
[0119] 一般式 (XI) 中、 R^{13a} 、 R^{13b} 、 $d1$ 及び $d2$ は、それぞれ上記一般式 (IX) における R^{11b} 、 R^{11c} 、 $c1$ 及び $c2$ と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0120] ジアミン化合物がその構造中に上記一般式 (III) で表される構造部を有する場合の例

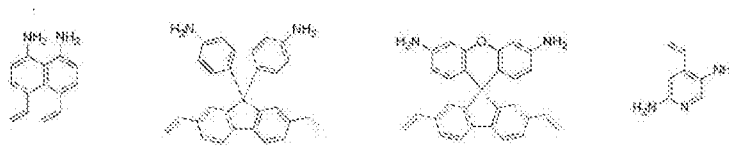
を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0121]

[化37]



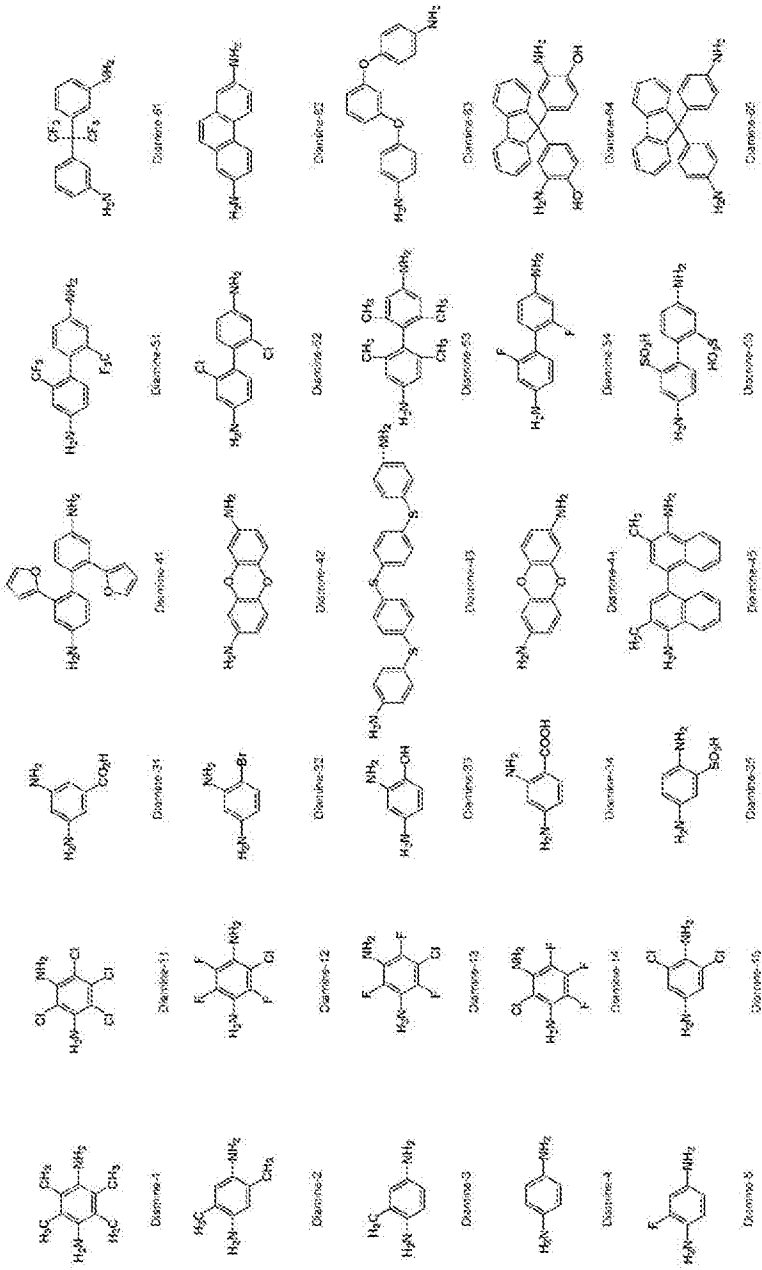
[0122] [化38]



[0123] また、本発明に用いるポリイミド化合物の合成に用いるジアミン化合物が上記一般式 (III) で表される構造部を有しない場合の例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

[0124]

[化39]



[0125]

上記溶媒としては、特に限定されるものではないが、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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、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、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄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（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（好ましくは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（好ましくはN-メチルピロリドン）、含硫黄有機溶剤（好ましくはジメチルスルホキシド、スルホラン）が好ましい。また、これらは、1種又は2種以上を組み合わせることができる。

[0128] 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-40~250℃であることが好ましく、より好ましくは-30~180℃である。

[0129] 上記の重合反応により生成したポリアミック酸を分子内で脱水閉環反応させることによりイミド化することで、ポリイミド化合物が得られる。脱水閉環させる方法としては、一般的な成書（例えば、今井淑夫、横田力男編著、「最新ポリイミド～基礎と応用～」、株式会社エヌ・ティー・エス、2010年8月25日、p. 3~49、など）に記載の方法を参考とすることができる。例えば、120℃~200℃に加熱して、副生する水を系外に除去し

ながら反応させる熱イミド化法や、ピリジンやトリエチルアミン、DBUのような塩基性触媒共存下で、無水酢酸やジシクロヘキシルカルボジイミド、亜リン酸トリフェニルのような脱水縮合剤を用いるいわゆる化学イミド化等の手法が好適に用いられる。

[0130] 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。

[0131] [ガス分離膜]

[ガス分離複合膜]

本発明のガス分離膜の好ましい態様であるガス分離複合膜は、ガス透過性の支持層と、支持層上に設けられたガス分離層とを有することが好ましい。即ち、ガス分離複合膜は、支持層の上側に、本発明のポリイミド化合物を含有してなるガス分離層が形成されていることが好ましい。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6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7は、本発明の別の好ましい実施形態であるガス分離複合膜20を模式的に示す断面図である。この実施形態では、ガス分離層1及び多孔質層2に加え、支持層として不織布層3が追加されている。

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

[0132] 本明細書において「支持層上側」とは、支持層とガス分離層との間に他の層が介在してもよい意味である。また、上下の表現については、特に断らない限り、分離対象となるガスが供給される側を「上」とし、分離されたガスが出される側を「下」とする。

[0133] 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。

[0134] 本発明のガス分離複合膜において、ガス分離層の厚さは特に限定されない。ガス分離層の厚さは0.01～5.0 μmであることが好ましく、0.05～2.0 μmであることがより好ましい。

[0135] 支持層に好ましく適用される多孔質支持体（多孔質層）は、機械的強度及び高気体透過性の付与に合致する目的のものであれば、特に限定されるものではなく有機、無機どちらの素材であっても構わない。好ましくは有機高分子の多孔質膜であり、その厚さは1～3000 μm、好ましくは5～500 μmであり、より好ましくは5～150 μm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 μm以下、好ましくは0.5 μm以下、より好ましくは0.2 μm以下である。空孔率は好ましくは20～90%であり、より好ましくは30～80%である。

ここで、支持層が「ガス透過性」を有するとは、支持層（支持層のみからなる膜）に対して、40℃の温度下、ガス供給側の全圧力を4 MPaにして二酸化炭素を供給した際に、二酸化炭素の透過速度が $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (10 GPU) 以上であることを意味する。さらに、支持層のガス透過性は、40℃の温度下、ガス供給側の全圧力を4 MPaにして二酸化炭素を供給した際に、二酸化炭素透過速度が $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ (STP) / cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ (30 GPU) 以上であることが好ましく、100 GPU以上であることがより好ましく、200 GPU以上であることがさらに好ましい。多孔質膜の素材としては、従来公知の高分子、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等、ポ

リテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等、ポリスチレン、酢酸セルロース、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアラミド等の各種樹脂を挙げることができる。多孔質膜の形状としては、平板状、スパイラル状、管状、中空糸状などいずれの形状をとることもできる。

[0136] 本発明のガス分離複合膜においては、ガス分離層を形成する支持層の下部にさらに機械的強度を付与するために支持体が形成されていることが好ましい。このような支持体としては、織布、不織布、ネット等が挙げられるが、製膜性及びコスト面から不織布が好適に用いられる。不織布としてはポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリアミド等からなる繊維を単独あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。不織布は、例えば、水に均一に分散した主体繊維とバインダー繊維を円網や長網等で抄造し、ドライヤーで乾燥することにより製造できる。また、毛羽を除去したり機械的性質を向上させたり等の目的で、不織布を2本のロール挟んで圧熱加工を施すことも好ましい。本発明のガス分離複合膜は、支持層が、多孔質層と、不織布からなり、前述のガス分離層と、前述の多孔質層と、前述の不織布層とが、この順に設けられていることが好ましい。尚、支持層が、多孔質層と、不織布層とからなる場合の厚みは、1～3000 μm 、好ましくは5～500 μm であり、より好ましくは5～200 μm である。

[0137] <ガス分離複合膜の製造方法>

本発明の複合膜の製造方法は、好ましくは、上記ポリイミド化合物と、特定構造の架橋剤とを含む組成物を支持体上に塗布し、両者を反応させて架橋構造を形成させることを含む。

すなわち本発明の複合膜の製造方法は、下記(A)及び(B)を含有してなるガス分離層形成用組成物を支持体上に膜状に塗布し、塗膜に塗布した前記ガス分離形成用組成物を、熱処理、紫外線照射、プラズマ処理、オゾン処理又はコロナ処理により下記(A)と(B)とを反応させて架橋構造を形成

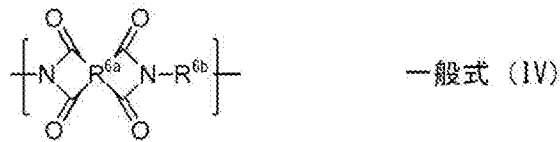
させることを含む。

(A) 上記一般式 (III) で表される構造部を有するポリイミド化合物。

(B) メルカプト基、ニトリルNオキシド基及びアジ基 (−N₃) から選ばれる基を分子中に2つ以上有する架橋剤。

[0138] 上記 (A) に含まれるポリイミド化合物は下記一般式 (IV) で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0139] [化41]



[0140] 一般式 (IV) 中、R^{6a}は4価の連結基であり、R^{6b}は2価の連結基を示す。但し、R^{6a}及び／又はR^{6b}は上記一般式 (III) で表される構造部を有する。

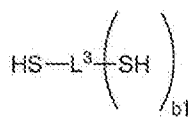
なかでも上記一般式 (IV) で表される化合物は、R^{6b}が上記一般式 (III) で表される構造部であることが好ましい。この場合、上記一般式 (III) における a 1 0 及び a 1

1 がいずれも 1 であり、R^{5b}が水素原子又は置換基であることが好ましい。

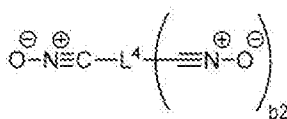
[0141] 上記一般式 (IV) において、R^{6a}は上記式 (1-1) ~ (1-28) のいずれかで表される4価の基が好ましく、その好ましい形態も、上述した上記式 (1-1) ~ (1-28) において説明した好ましい形態と同じである。

[0142] 上記 (B) の架橋剤は、下記一般式 (V) ~ (VII) のいずれかで表される化合物が好ましい。

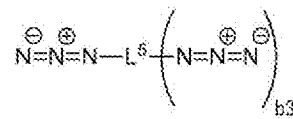
[0143] [化42]



一般式 (V)



一般式 (VI)



一般式 (VII)

がより好ましく、1～4の整数がさらに好ましい。

L^6 は $(e^2 + 1)$ 価の連結基を示す。 L^6 はその分子量が10～1500が好ましく、10～300がより好ましい。 L^6 は炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及び水素原子から選ばれる原子を組合せてなる基又はその塩の形態であることが好ましい。

[0148] 上記一般式(LC)中、「Alky」はアルキレン基を示す。このアルキレン基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましい。

e^3 は1以上の整数であり、1～20の整数が好ましく、1～10の整数がより好ましく、1～4の整数がさらに好ましい。

L^7 は $(e^3 + 1)$ 価の連結基を示す。 L^7 はその分子量が10～1800が好ましく、10～400がより好ましい。 L^7 は炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子及び水素原子から選ばれる原子を組合せてなる基又はその塩の形態であることが好ましい。

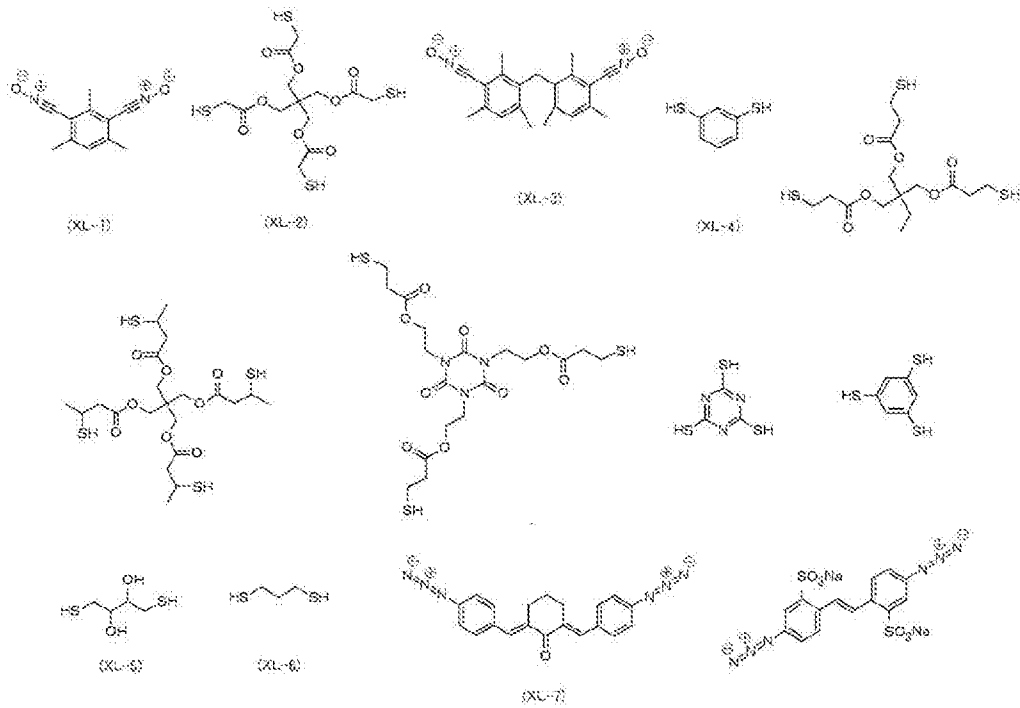
上記各式中、***は連結部位を示す。

[0149] 上記(B)の架橋剤は、メルカプト基又はニトリルNオキシド基を分子中に2つ以上有する架橋剤であることがより好ましい。

[0150] 上記(B)の架橋剤の好ましい例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0151]

[化44]



[0152] 上記 (A) 及び (B) を含有してなるガス分離層形成用組成物は、通常は溶媒を含有する。この溶媒は上記 (A) のポリイミドと上記 (B) の架橋剤の両方を溶解できるものであることが好ましい。かかる溶媒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、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、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*-ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコー

ルモノメチル又はモノエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルシクロペンチルエーテル、ジオキサン等のエーテル、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（好ましくは酢酸ブチル）、アルコール（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（好ましくは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、アルコール、エーテルである。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。

[0153] 上記ガス分離層形成用組成物中、成分（A）のポリイミド化合物の含有量は特に限定されないが、0.1～30質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましい。ポリイミド化合物の含有量が低すぎると、多孔質支持体上に製膜した際に、容易に下層に浸透してしまうために分離に寄与する表層に欠陥が生じる可能性が高くなる。また、ポリイミド化合物の含有量が高すぎると、多孔質支持体上に製膜した際に孔内に高濃度に充填されてしまい、透過性が低くなる可能性がある。本発明のガス分離膜は、分離層のポリマーの分子量、構造、組成さらには溶液粘度を調整することで適切に製造することができる。

また、上記ガス分離層形成用組成物中、成分（A）と成分（B）の含有量の比は、質量比で（A）ポリイミド化合物／（B）架橋剤＝1.5～20.0が好ましく、2.5～5.0がより好ましい。

[0154] （支持層とガス分離層の間の他の層）

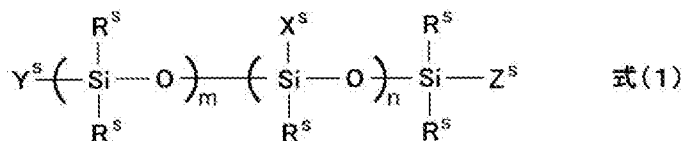
本発明のガス分離複合膜において、支持層とガス分離層との間には他の層が存在していてもよい。他の層の好ましい例として、シロキサン化合物層が

挙げられる。シロキサン化合物層を設けることで、支持体最表面の凹凸を平滑化することができ、分離層の薄層化が容易になる。シロキサン化合物層を形成するシロキサン化合物としては、主鎖がポリシロキサンからなるものと、主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物とが挙げられる。

[0155] ー主鎖がポリシロキサンからなるシロキサン化合物ー

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

[0156] [化45]



[0157] 式(1)中、 R^S は非反応性基であって、アルキル基(好ましくは炭素数1~18、より好ましくは炭素数1~12のアルキル基)又はアール基(好ましくは炭素数6~15、より好ましくは炭素数6~12のアール基、さらに好ましくはフェニル)であることが好ましい。

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

Y^S 及び Z^S は上記 R^S 又は X^S である。

m は1以上の数であり、好ましくは1~100,000である。

る。

上記カルボキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であることが好ましく、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ が挙げられる。

上記クロロアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であることが好ましく、好ましい例としては $-\text{CH}_2\text{Cl}$ が挙げられる。

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

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

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

上記メタクリロキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は1～10の整数であり、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ が挙げられる。

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

m及びnは、化合物の分子量が5,000～1000,000になる数であることが好ましい。

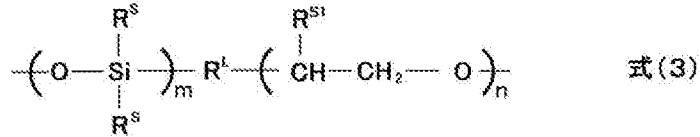
[0162] 上記式(1)及び(2)において、反応性基含有シロキサン単位(式中、その数がnで表される構成単位)と反応性基を有さないシロキサン単位(式中、その数がmで表される構成単位)の分布に特に制限はない。すなわち、式(1)及び(2)中、 $(\text{Si}(\text{R}^s)(\text{R}^s)-\text{O})$ 単位と $(\text{Si}(\text{R}^s)(\text{X}^s)-\text{O})$ 単位はランダムに分布していてもよい。

[0163] 主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物—

シロキサン化合物層に用いる、主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構

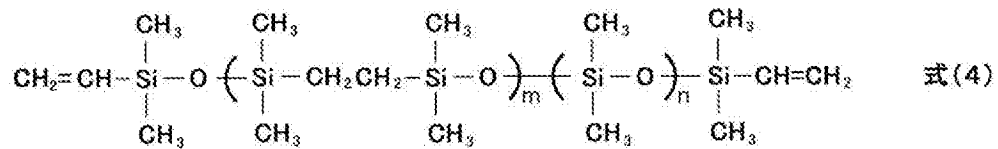
造を有する化合物としては、例えば、下記式（3）～式（7）で表される化合物が挙げられる。

[0164] [化47]



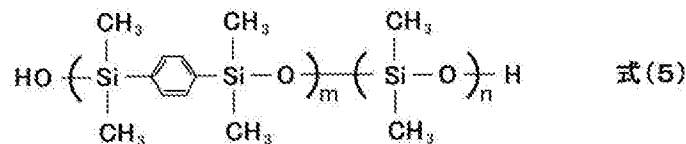
[0165] 式（3）中、 R^{S} 、 m 及び n は、それぞれ式（1）の R^{S} 、 m 及び n と同義である。 R^{L} は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ であり、 $\text{R}^{\text{S}1}$ は水素原子又はメチルである。式（3）の両末端はアミノ基、水酸基、カルボキシ基、トリメチルシリル基、エポキシ基、ビニル基、水素原子、置換アルキル基であることが好ましい。

[0166] [化48]



[0167] 式（4）中、 m 及び n は、それぞれ式（1）における m 及び n と同義である。

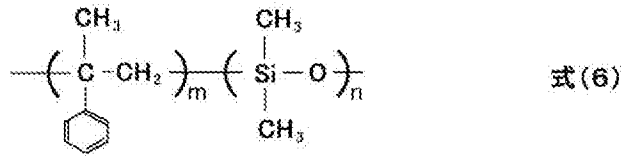
[0168] [化49]



[0169] 式（5）中、 m 及び n は、それぞれ式（1）における m 及び n と同義である。

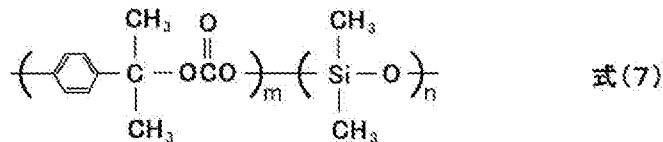
[0170]

[化50]



[0171] 式(6)中、m及びnは、それぞれ式(1)におけるm及びnと同義である。式(6)の両末端はアミノ基、水酸基、カルボキシ基、トリメチルシリル基、エポキシ基、ビニル基、水素原子、又は置換アルキル基が結合していることが好ましい。

[0172] [化51]



[0173] 式(7)中、m及びnは、それぞれ式(1)におけるm及びnと同義である。式(7)の両末端はアミノ基、水酸基、カルボキシ基、トリメチルシリル基、エポキシ、ビニル基、水素原子、又は置換アルキル基が結合していることが好ましい。

[0174] 上記式(3)～式(7)において、シロキサン構造単位と非シロキサン構造単位とは、ランダムに分布していてもよい。

[0175] 主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物は、全繰り返し構造単位の合計モル数に対して、シロキサン構造単位を50モル%以上含有することが好ましく、70モル%以上含有することがさらに好ましい。

[0176] シロキサン化合物層に用いるシロキサン化合物の重量平均分子量は、薄膜化と耐久性の両立の観点から、5,000～10,000,000であることが好ましい。重量平均分子量の測定方法は上述したとおりである。

[0177] さらに、シロキサン化合物層を構成するシロキサン化合物の好ましい例を

以下に列挙する。

オルガノポリシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリスルホン／ポリヒドロキシステレン／ポリジメチルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／ジフェニルシロキサン／メチルビニルシロキサン共重合体、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシロキサン／メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／メチルフェニルシロキサン／メチルビニルシロキサン共重合体、ジフェニルシロキサン／ジメチルシロキサン共重合体末端ビニル、ポリジメチルシロキサン末端ビニル、ポリジメチルシロキサン末端H、及びジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサン共重合体から選ばれる1種又は2種以上が好ましい。なお、これらは架橋反応物を形成している形態も含まれる。

[0178] 本発明の複合膜において、シロキサン化合物層の厚さは、平滑性及びガス透過性の観点から、0.01～5 μmであることが好ましく、0.05～1 μmであることがより好ましい。

また、シロキサン化合物層の40℃、4 MPaにおける気体透過率は二酸化炭素透過速度で100 GPU以上であることが好ましく、300 GPU以上であることがより好ましく、1000 GPU以上であることがさらに好ましい。

[0179] [ガス分離非対称膜]

本発明のガス分離膜は、非対称膜であってもよい。この非対称膜は、上記ガス分離層形成用組成物を用いて相転換法によって形成することができ、非対称膜を形成後、熱処理、紫外線照射、プラズマ処理、オゾン処理、コロナ処理等により上記成分(A)と(B)とを反応させて架橋構造を形成させることで非対称膜の形態の、本発明のガス分離膜を得ることができる。

相転換法は、ポリマー溶液を凝固液と接触させて相転換させながら膜を形成する公知の方法であり、本発明ではいわゆる乾湿式法が好適に用いられる。乾湿式法は、膜形状にしたポリマー溶液の表面の溶液を蒸発させて薄い緻

密層を形成し、ついで凝固液（ポリマー溶液の溶媒とは相溶し、ポリマーは不溶な溶剤）に浸漬し、その際生じる相分離現象を利用して微細孔を形成して多孔質層を形成させる方法であり、ロブ・スリラージャンらの提案（例えば、米国特許第3, 133, 132号明細書）したものである。

[0180] 本発明のガス分離非対称膜において、緻密層あるいはスキン層と呼ばれるガス分離に寄与する表層の厚さは特に限定されない。表層の厚さは、実用的なガス透過性を付与する観点から、 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。一方、緻密層より下部の多孔質層はガス透過性の抵抗を下げると同時に機械強度の付与の役割を担うものであり、その厚さは非対称膜としての自立性が付与される限りにおいては特に限定されるものではない。この厚さは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0181] 本発明のガス分離非対称膜は、平膜であってもあるいは中空糸膜であってもよい。非対称中空糸膜は乾湿式紡糸法により製造することができる。乾湿式紡糸法は、乾湿式法を紡糸ノズルから吐出して中空糸状の目的形状としたポリマー溶液に適用して非対称中空糸膜を製造する方法である。より詳しくは、ポリマー溶液をノズルから中空糸状の目的形状に吐出させ、吐出直後に空気又は窒素ガス雰囲気中を通した後、ポリマーを実質的には溶解せず且つポリマー溶液の溶媒とは相溶性を有する凝固液に浸漬して非対称構造を形成し、その後乾燥し、さらに必要に応じて加熱処理して分離膜を製造する方法である。

[0182] ノズルから吐出させる上記ガス分離層形成用組成物の溶液粘度は、吐出温度（例えば 10°C ）で $2 \sim 17000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $10 \sim 1500 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、特に $20 \sim 1000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ であることが、中空糸状などの吐出後の形状を安定に得ることができるので好ましい。凝固液への浸漬は、一次凝固液に浸漬して中空糸状等の膜の形状が保持出来る程度に凝固させた後、案内ロールに巻き取り、ついで二次凝固液に浸漬して膜全体を十分に凝固さ

せることが好ましい。凝固した膜の乾燥は、凝固液を炭化水素などの溶媒に置換してから行うのが効率的である。乾燥のための加熱処理は、用いたポリイミド化合物の軟化点又は二次転移点よりも低い温度で実施することが好ましい。

[0183] 〔ガス分離膜の用途と特性〕

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

[0184] とりわけ、分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンとの混合ガスである場合においては、40℃、5MPaにおける二酸化炭素の透過速度が20GPU以上であることが好ましく、30GPU以上であることがより好ましく、35～500GPUであることがより好ましい。二酸化炭素とメタンとの透過速度比（ R_{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い。 R_{CO_2} は二酸化炭素の透過速度、 R_{CH_4} はメタンの透過速度を示す。

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。

[0185] 〔その他の成分等〕

本発明のガス分離膜のガス分離層には、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することもできる。高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴ

ム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらは2種以上併用してもかまわない。

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

[0186] 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 ofs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 ofs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、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。

[0187] また、高分子分散剤を含んでいてもよく、この高分子分散剤として、具体的にはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド等が挙げられ、中でもポリビニルピロリドンを用いることが好ましい。

[0188] 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。

[0189] 本発明においては、膜の形成時に空気や酸素などの気体を共存させてもよいが、不活性ガス雰囲気下であることが望ましい。

本発明のガス分離膜において、ガス分離層中のポリイミド化合物の含有量は、所望のガス分離性能が得られれば特に制限はない。ガス分離性能をより

向上させる観点から、ガス分離層中のポリイミド化合物の含有量は、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。また、ガス分離層中のポリイミド化合物の含有量は、100質量%であってもよいが、通常は99質量%以下である。

[0190] [ガス混合物の分離方法]

本発明のガス分離方法は、本発明のガス分離膜を用いて2成分以上の混合ガスから特定のガスを分離する方法である。本発明のガス分離方法では、二酸化炭素及びメタンを含む混合ガスから二酸化炭素を選択的に透過させることを含む方法である。ガス分離の際の圧力は0.5～10MPaであることが好ましく、1～10MPaであることがより好ましく、2～7MPaであることがさらに好ましい。また、ガス分離温度は、-30～90℃であることが好ましく、15～70℃であることがさらに好ましい。二酸化炭素とメタンガスとを含む混合ガスにおいて、二酸化炭素とメタンガスの混合比に特に制限はないが、二酸化炭素：メタンガス=1：99～99：1（体積比）であることが好ましく、二酸化炭素：メタンガス=5：95～90：10であることがより好ましい。

[0191] [ガス分離モジュール及びガス分離装置]

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

また、本発明のガス分離複合膜又はガス分離膜モジュールを用いて、ガスを分離回収又は分離精製させるための手段を有するガス分離装置を得ることができる。本発明のガス分離複合膜は、例えば、特開2007-297605号公報に記載のような吸収液と併用した膜／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

[0192] 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。

[0193] [合成例]

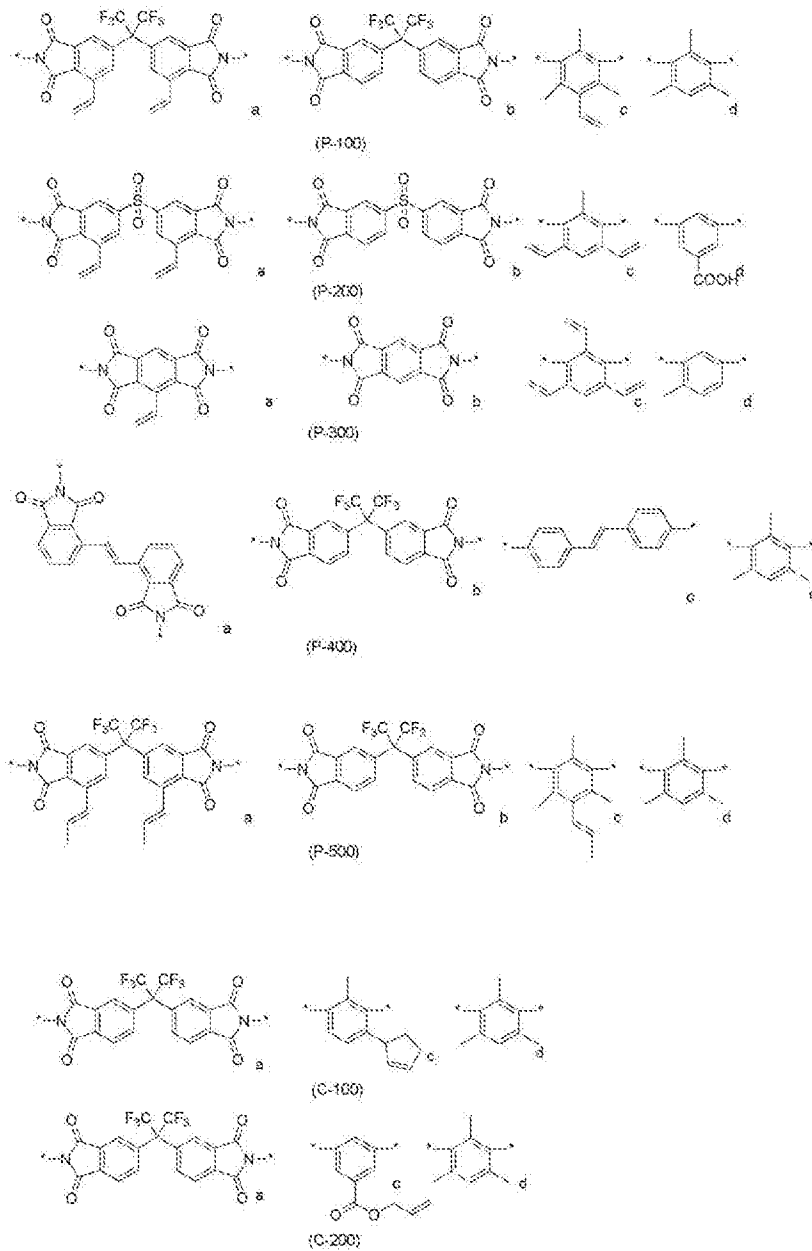
下記合成例で合成したポリイミド化合物の全構成単位を以下に示す。各ポリイミド化合物において、a～dは下記に示された各構成単位のモル比を示す。＊は連結部位を示す。

下記合成例において、P-101～P-105は、下記P-100において各構成単位のモル比を下記表1に示す通りの比としたポリイミドである。

また、P-201、P-301、P-401、P-501、C-101及びC-201は、それぞれ下記P-200、P-300、P-400、P-500、C-100及びC-200において各構成単位のモル比を下記表1に示す通りの比としたポリイミドである。

[0194]

[化52]

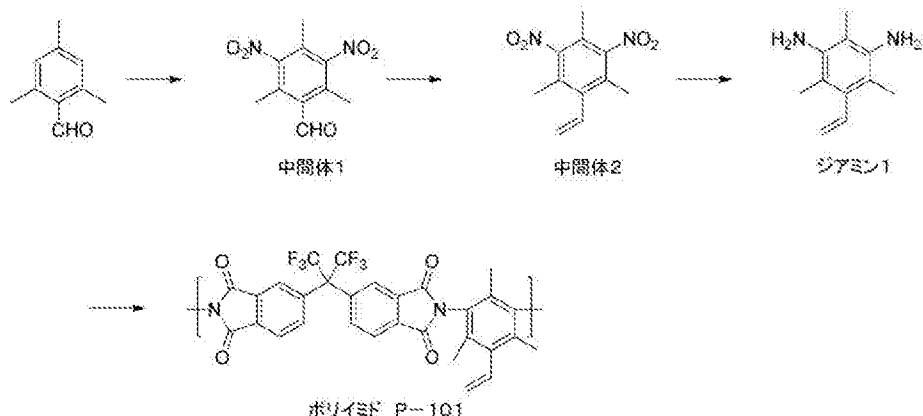


[0195] [ポリイミドP-101の合成]

下記スキームの通りジアミン1を合成し、次いで下記繰り返し単位からなるポリイミドP-101を合成した。

[0196]

[化53]



[0197] <中間体1の合成>

硫酸（和光純薬製）（100 ml）を1 Lフラスコに入れたのち、硝酸（1.42、和光純薬製）（100 ml）、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド（東京化成製）（22.5 g）を氷冷下で慎重に滴下し、室温で6時間反応させた。反応液を氷水にあげ、精製し中間体1（35 g）を得た。

[0198] <中間体2の合成>

トルエン（和光純薬製）（250 mL）、中間体1（30 g）を100 mLフラスコに入れた。テッベ試薬（約0.5 mol/Lトルエン溶液、東京化成製）（250 ml）を氷冷下で慎重に滴下した後、1時間反応させた。反応液を濃縮、精製し中間体2（30 g）を得た。

[0199] <ジアミン1の合成>

還元鉄（和光純薬製）（40 g）、塩化アンモニウム（和光純薬製）（4 g）、イソプロパノール（和光純薬製）（200 mL）、水（50 mL）を1 Lフラスコに入れ、10分間加熱還流した。酢酸（和光純薬製）（4 mL）、中間体2（30 g）を加え、30分間加熱還流した。濃縮、精製しジアミン1（9 g）を得た。ジアミン1の¹H NMR（重溶媒：DMSO-d₆）の結果を図1に示す。

[0200] <ポリイミドP-101の合成>

N-メチルピロリドン（和光純薬製）（70 g）、ジアミン1（5.28

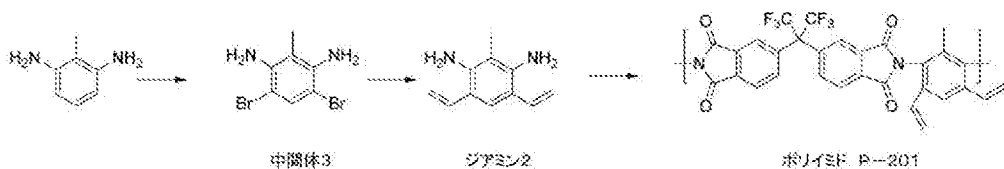
9 g)、6FDA (4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物) (東京化成工業社製) (13.33 g) を300 mL フラスコに入れ、40°C で6時間反応させた。続いて、ピリジン (和光純薬製) (0.71 g)、無水酢酸 (和光純薬製) (10 g) を加え、80°C で3時間反応させた。冷却後、アセトン (和光純薬製) で希釈した後、メタノール (和光純薬製) を加えてポリマーを固体として得た。同様の再沈殿を2回繰り返した後、80°C で乾燥し、ポリイミドP-101 (16 g) を得た。

ポリイミドP-101の¹H NMR (重溶媒: DMSO-d₆) の結果を図2に示す。

[0201] [ポリイミドP-201の合成]

下記スキームの通りジアミン2を合成し、次いで下記繰り返し単位からなるポリイミドP-201を合成した。

[0202] [化54]



[0203] <中間体3の合成>

1, 3-ジアミノトルエン (和光純薬製) (30 g)、酢酸 (和光純薬製) (240 mL)、塩酸 (和光純薬製) (36 mL) を1 L フラスコに入れたのち、臭素 (東京化成製) (86 g) を氷冷下で慎重に滴下した後、1時間反応させた。反応液を水にあげ、精製して、中間体3 (60 g) を得た。

[0204] <ジアミン2の合成>

中間体3 (20 g)、ジメチルホルミアミド (和光純薬製) (120 mL)、塩化リチウム (和光純薬製) (4 g)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (東京化成製) (0.7 g)、2-ジシクロヘキシルホスフィノー2', 6'-ジメトキシビフェニル (Sigma-Aldrich製) (1 g)、トリブチルビニルすず (東京化成製) (50 mL) を

500 mL フラスコに入れ、80°Cで2時間反応させた。反応液を濃縮、精製しジアミン2 (4 g) を得た。ジアミン2の¹H NMR (重溶媒: DMSO-d₆)の結果を図3に示す。

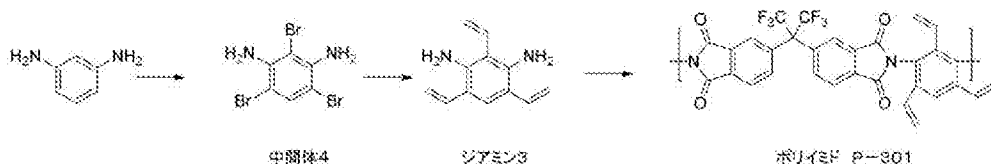
[0205] <ポリイミドP-201の合成>

ポリイミドP-101の合成と同様にして、ポリイミドP-201を得た。ポリイミドP-201の¹H NMR (重溶媒: DMSO-d₆)の結果を図4に示す。

[0206] [ポリイミドP-301の合成]

下記スキームの通り、下記繰り返し単位からなるポリイミドP-301を合成した。

[0207] [化55]



[0208] <中間体4の合成>

m-フェニレンジアミン (和光純薬製) (30 g)、酢酸 (和光純薬製) (400 mL)、塩酸 (和光純薬製) (60 mL) を1 L フラスコに入れたのち、臭素 (東京化成製) (150 g) を氷冷下で慎重に滴下した後、1時間反応させた。反応液を水にあげ、精製し中間体4 (42 g) を得た。

[0209] <ジアミン3の合成>

中間体4 (14 g)、ジメチルホルミアミド (和光純薬製) (120 mL)、塩化リチウム (和光純薬製) (4 g)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (東京化成製) (0.7 g)、2-ジシクロヘキシルホスフィノー2', 6'-ジメトキシビフェニル (Sigma-Aldrich製) (1 g)、トリブチルビニルすず (東京化成製) (50 mL) を500 mL フラスコに入れ、80°Cで2時間反応させた。反応液を濃縮、精製しジアミン3 (2 g) を得た。ジアミン3の¹H NMR (重溶媒: DM

S O - d 6) の結果を図 5 に示す。

[0210] <ポリイミド P - 3 0 1 の合成>

ポリイミド P - 1 0 1 の合成と同様にしてポリイミド P - 3 0 1 を得た。

[0211] [ポリイミド P - 1 0 2 ~ P - 1 0 5、P - 2 0 2、P - 4 0 1、P - 5 0 1 及び C - 2 0 1 の合成]

使用するモノマーを下記表 1 に示す通りに変更し、上記ポリイミド P - 1 0 1、P - 2 0 1 及び P - 3 0 1 の合成と同様にして、ポリイミド P - 1 0 2 ~ P - 1 0 5、P - 2 0 2、P - 4 0 1、P - 5 0 1 及び C - 2 0 1 を合成した。

[0212] [ポリイミド C - 1 0 1 の合成]

特開平 3 - 1 2 7 6 1 6 号公報の実施例 5 と同様にしてポリアミド溶液を合成した後、1 8 0 ° C で 3 時間反応させた。冷却後、それぞれアセトン (和光純薬製) で希釈し、メタノール (和光純薬製) を加えてポリマーを固体として得た。それぞれ同様の再沈殿を 2 回繰り返した後、8 0 ° C で乾燥し、C - 1 0 1 を得た。

[0213] [実施例 1] 複合膜の作製

<平滑層付 P A N 多孔質膜の作製>

(ジアルキルシロキサン基を有する放射線硬化性ポリマーの調製)

1 5 0 m L の 3 口フラスコに UV 9 3 0 0 (Momentive 社製) 3 9 g、X - 2 2 - 1 6 2 C (信越化学工業社製) 1 0 g、DBU (1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ - 7 - エン) 0. 0 0 7 g を加え、n - ヘプタン 5 0 g に溶解させた。これを 9 5 ° C で 1 6 8 時間維持させて、ポリ (シロキサン) 基を有する放射線硬化性ポリマー溶液 (2 5 ° C で粘度 2 2. 8 m P a · s) を得た。

[0214] (重合性の放射線硬化性組成物の調製)

上記放射線硬化性ポリマー溶液 5 g を 2 0 ° C まで冷却し、n - ヘプタン 9 5 g で希釈した。得られた溶液に対し、光重合開始剤である UV 9 3 8 0 C (Momentive 社製) 0. 5 g 及びオルガチック STA - 1 0 (マツ

モトファインケミカル社製) 0.1 g を添加し、重合性の放射線硬化性組成物を調製した。

[0215] (重合性の放射線硬化性組成物の多孔質支持体への塗布、平滑層の形成)

PAN (ポリアクリロニトリル) 多孔質膜 (不織布上にポリアクリロニトリル多孔質膜が存在、不織布を含め、膜厚は約180 μm) を支持体として上記の重合性の放射線硬化性組成物をスピンコートした後、UV強度24 kW/m、処理時間10秒のUV処理条件でUV処理 (Fusion UV System社製、Light Hammer 10、D-バルブ) を行った後、乾燥させた。このようにして、多孔質支持体上にジアルキルシロキサン基を有する厚み1 μmの平滑層を形成した。

[0216] <複合膜の作製>

図7に示すガス分離複合膜を作製した (図7において平滑層は図示していない)。

30 ml 褐色バイアル瓶に、ポリイミドP-101を0.08 g、架橋剤としてXL-1 (Aldrich社製) を0.024 g、テトラヒドロフラン7.92 gを混合して30分攪拌し、ガス分離層形成用組成物を調製した。上記平滑層を付与したPAN多孔質膜上に、ガス分離層形成用組成物をスピンコートした。形成されたポリイミドP-101層の厚さは約100 nm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180 μmであった。

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

[0217] (熱架橋処理)

90℃の送風乾燥機に複合膜を入れ、7日間エージングさせて架橋反応を進行させ、ガス分離層が架橋ポリイミド化合物で形成されたガス分離複合膜を得た。

[0218] [実施例2]

実施例 1 において、ガス分離層形成用組成物中に用いる架橋剤を下記表 1 の通りとし、また、架橋処理を下記表 1 の通りとし、実施例 1 と同様にして複合膜を作製した。

実施例 2 において架橋反応は下記プラズマ処理により実施した。

[0219] –プラズマ架橋処理–

ガス分離層形成用組成物で形成した膜を支持体ごとデスクトップ真空プラズマ装置（ユーテック社製）に入れ、キャリアガス条件を酸素流量 20 cm^3 (STP) / min、アルゴン流量 100 cm^3 (STP) / min とし、真空度 30 Pa 、投入電力を 100 W とし、処理時間 20 秒でプラズマ処理を行い、架橋反応を進行させた。

[0220] [実施例 3～15、比較例 1～4]

ガス分離層形成用組成物中に用いるポリイミドを下記表 1 に示す通りとし、架橋剤、架橋処理を下表に示す通りとして、実施例 1 と同様にして複合膜を作成した。

なお、比較例 2 において、UV 架橋処理は、特開平 3-127616 号公報に記載の方法で 5 分間 UV 照射を行ったものである。

[0221] [比較例 5 及び 6]

比較例 5 は、架橋構造を形成させていないポリイミド化合物 P-101 をガス分離層とした例である。

比較例 6 は、ガス分離層を構成するポリイミド化合物 P-101 を、架橋剤を用いずに、ラジカル重合によって架橋構造を形成させた例である。CXL-1 はラジカル重合開始剤である。なお、下記表 1 に示された比較例 6 における架橋点密度は、ラジカル重合したビニル基の密度である。

[0222] 上記各実施例及び比較例において、ガス分離層を構成する架橋ポリイミド化合物ないしポリイミド化合物の構造を下記表 1 にまとめて示す。表 1 中、架橋ポリイミドの架橋点密度は下記の通り決定した。

メシチレン（東京化成製）を内部標準として、架橋前のポリイミド化合物の $300\text{ MHz } ^1\text{H NMR}$ （重溶媒：DMSO-d₆）を測定し、架橋

前のポリイミド化合物中のビニル基密度 d_{VINYL} [mmol/g] を算出した。
。

続いて、RT-IR測定 (Thermo Fischer社製FT-IR Nicolet 670、ATR-IR) により、架橋前のポリイミド化合物と架橋後のポリイミド化合物のビニル基ピーク積分値 (通常 1322 cm^{-1} の $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 変角振動バンドを使用するが、置換基によりピーク位置が変動する可能性がある) をそれぞれ算出し、下式を用いてビニル基の反応率 R_{VINYL} [%] を算出した。

$$R_{\text{VINYL}} [\%] = \{ (\text{架橋前のビニル基ピーク積分値}) - (\text{架橋後のビニル基ピーク積分値}) \} / (\text{架橋前のビニル基ピーク積分値}) \times 100$$

続いて、下式を用いて架橋ポリイミドの架橋点密度を算出した。

$$\text{架橋点密度 [mmol/g]} = d_{\text{VINYL}} [\text{mmol/g}] \times R_{\text{VINYL}} [\%] \times 100$$

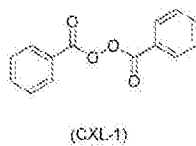
なお、架橋ポリイミド化合物中の架橋点密度は、ラマン分光法またはXPS (X線光電子分光分析法) により、架橋ポリイミド化合物中の $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 結合、 $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ 結合、 $\text{N}=\text{N}-\text{N}$ 結合の密度を測定することにより決定することもできる。

[0223]

[表1]

表 1	化合物	構成単位のモル比 (%)				分子量平均分子量	繊維	乾燥後		乾燥後、 重量減少率 (%)
		繊維						繊維	条件	
		a	b	c	d					
実施例 1	p-101	0	100	100	0	XL-1	乾燥	90°C, 1day	1.2	
実施例 2	p-101	0	100	100	0	XL-1	繊維 3 層	100% 乾燥, 20sec	0.8	
実施例 3	p-101	0	100	100	0	XL-2	乾燥	90°C, 4day	0.7	
実施例 4	p-102	100	0	0	100	XL-3	乾燥	90°C, 1day	1.4	
実施例 5	p-103	100	0	0	0	XL-4	乾燥	90°C, 1day	0.9	
実施例 6	p-104	0	100	60	40	XL-1	乾燥	90°C, 1day	1.0	
実施例 7	p-105	0	100	20	80	XL-1	乾燥	90°C, 1day	0.3	
実施例 8	p-101	0	100	100	0	XL-6	乾燥	90°C, 1day	0.6	
実施例 9	p-101	0	100	100	0	XL-6	乾燥	90°C, 1day	0.6	
実施例 10	p-101	0	100	100	0	XL-7	乾燥	90°C, 1day	0.4	
実施例 11	p-201	0	100	100	0	XL-1	乾燥	90°C, 1day	2.2	
実施例 12	p-202	50	50	50	50	XL-1	乾燥	90°C, 5day	2.3	
実施例 13	p-301	50	50	50	50	XL-1	乾燥	90°C, 5day	0.9	
実施例 14	p-401	50	50	50	50	XL-1	乾燥	90°C, 5day	0.3	
実施例 15	p-501	50	50	50	50	XL-1	乾燥	90°C, 5day	0.9	
比較例 1	c-101	100	0	0	0		乾燥	90°C, 5day	0.8	
比較例 2	c-101	100	0	0	0		UV	5min	0.8	
比較例 3	c-101	100	0	0	0	XL-1	乾燥	90°C, 1day	0.1	
比較例 4	c-201	100	0	0	0	XL-2	乾燥	90°C, 1day	0.1	
比較例 5	p-101	0	100	100	0		乾燥	90°C, 1day	0.9	
比較例 6	p-101	0	100	100	0	GM-1	乾燥	90°C, 1day	0.2	

[0224] [化56]



[0225] [試験例 1] トルエン膨潤率の測定 (トルエン飽和雰囲気中 1 2 時間暴露後の重量変化率)

上記合成例で合成した各ポリイミド（0.2 g）とテトラヒドロフラン（19.8 g）を混合した後、清浄なシャーレ（10 cmφ）の上にキャストした。25℃にて12時間乾燥した後、90℃にて7日間アニールすることにより、ポリイミド単膜（10 cmφ、厚さ20 μm）を作製し、ポリイミド膜をシャーレから取り出した。得られたポリイミド単膜の重量を測定した後、飽和トルエン蒸気に曝した後の重量を測定した。より詳細には、トルエン溶媒を張った、蓋のできる金属製容器内に、100 mL ビーカーを入れ、蓋をして12時間静置した。続いて上記ポリイミド単膜をビーカーの中に入れて蓋をし、25℃の温度下で12時間静置したのち、容器から取り出し、重量を測定した。

トルエン膨潤率を以下の式で算出した。

$$\text{トルエン膨潤率 (\%)} = 100 \times \{ [\text{トルエン暴露後の重量 (g)}] - [\text{トルエン暴露前の重量 (g)}] \} / [\text{トルエン暴露前の重量 (g)}]$$

[0226] [試験例2] ガス分離性能の評価

上記各実施例及び比較例で調製したガス分離複合膜のガス分離性能は、下記の通りガス透過性とガス分離選択性を評価し、両方の結果に基づいて評価した。

ガス分離複合膜を多孔質支持体（支持層）も含めて直径3 cmに切り取り、透過試験サンプルとした。この透過試験サンプルを高圧耐性のあるSUS 316製ステンレスセル（DENISEN社製）中に設置し、セルの温度が30℃となるよう調整した。続いて、二酸化炭素（CO₂）及びメタン（CH₄）の体積比が10：90の混合ガスを、ガス供給側の全圧力が5 MPa（CO₂の分圧：0.5 MPa）、流量：130 mL/minとなるように調整し、セル内に供給した。CO₂、CH₄のそれぞれのガス透過性をTCD（正式名称Thermal Conductivity Detector）検知式ガスクロマトグラフィーにより測定した。各実施例及び比較例で調製したガス分離複合膜のガス透過性は、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

一) 単位 $[1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ である。ガス分離選択性は、この膜の CH_4 の透過速度 R_{CH_4} に対する CO_2 の透過速度 R_{CO_2} の比率 ($R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$) として計算した。

ガス分離性能の評価基準を以下に示す。

[0227] [ガス分離性能評価基準]

AA : ガス透過性 (R_{CO_2}) が 100 GPU 以上かつガス分離選択性 ($R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$) が 20 以上。

A : ガス透過性 (R_{CO_2}) が 80 GPU 以上 100 GPU 未満かつガス分離選択性 ($R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$) が 20 以上。

B : ガス透過性 (R_{CO_2}) が 50 GPU 以上 80 GPU 未満かつガス分離選択性 ($R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$) が 20 以上であるか、又は、ガス透過性 (R_{CO_2}) が 50 GPU 以上かつガス分離選択性 ($R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$) が 15 以上 20 未満。

C : ガス透過性 (R_{CO_2}) が 50 GPU 未満かつガス分離選択性 ($R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$) が 15 以上であるか、又は、ガス分離選択性 ($R_{\text{CO}_2} / R_{\text{CH}_4}$) が 10 以上 15 未満。

D : ガス分離選択性が 10 未満であるか、又は、圧力がかからず試験が行えない。

[0228] [試験例3] トルエン暴露後のガス分離性能の評価

トルエン溶媒を張った蓋のできる金属製容器内に、 100 ml ビーカーを入れ、蓋をして 12 時間静置した。続いて上記試験例2と同様にして作製したガス分離複合膜の透過試験サンプルをビーカーの中に入れて蓋をし、 25°C 条件下で 10 分間静置してトルエンに暴露した。次いで、上記試験例2と同様にしてガス分離性能を評価した。

トルエン暴露によって、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不純物に対するガス分離膜の耐可塑性を評価できる。

結果を下表に示す。

[0229]

[表2]

表 2

	架橋前 ポリイミド種	XLの構造 (一般式)	架橋点密度 (mmol/g)	トルエン膨潤率 (%)	ガス分離性能 (トルエン曝露前)	ガス分離性能 (トルエン曝露後)
実施例 1	P-101	(I-b)	1.3	7	AA	AA
実施例 2	P-101	(I-b)	0.9	12	A	A
実施例 3	P-101	(I-a)	0.7	22	A	B
実施例 4	P-102	(I-b)	1.4	27	A	A
実施例 5	P-103	(I-a)	3.0	7	A	A
実施例 6	P-104	(I-b)	1.0	22	A	B
実施例 7	P-105	(I-b)	0.3	36	A	C
実施例 8	P-101	(I-a)	0.6	27	A	B
実施例 9	P-101	(I-a)	0.6	25	A	B
実施例 10	P-101	(I-b)	0.4	37	A	C
実施例 11	P-201	(I-b)	2.3	8	AA	AA
実施例 12	P-202	(I-b)	2.3	21	AA	A
実施例 13	P-301	(I-b)	0.9	16	A	A
実施例 14	P-401	(I-b)	0.3	26	A	B
実施例 15	P-501	(I-b)	0.3	27	A	B
比較例 1	C-101		0.0	40	C	D
比較例 2	C-101		0.0	38	C	D
比較例 3	C-101	(I-b)	0.1	28	C	D
比較例 4	C-201	(I-a)	0.1	29	C	D
比較例 5	P-101		0.0	35	B	D
比較例 6	P-101		0.2	37	C	D

[0230] 上記表 2 に示されるように、架橋構造が形成されていないポリイミド化合物により形成されたガス分離層を有するガス分離膜は、ガス分離性能に劣る結果となり、またトルエン曝露により膨潤しやすく、トルエン曝露後のガス分性能の低下も顕著であった（比較例 1、2、5）。

また、エチレン性不飽和結合を有するポリイミド化合物であっても、かかるエチレン性不飽和結合がスチレン構造を構成するものでない場合、架橋反応率が低く、ガス分離性能の劣り、またトルエン曝露により膨潤しやすく、トルエン曝露後のガス分性能の低下も顕著であった（比較例 3、4）。

[0231] これに対し本発明で規定する一般式 (I) の構造部を有する架橋ポリイミドで形成されたガス分離層を有するガス分離膜は、いずれもガス透過性とガス分離選択性を良孔に両立し、さらにトルエンに暴露しても膨潤しにくく、トルエン曝露によってもガス分性能が低下しにくいものとなった（実施例 1～15）。

また、上記表2の結果から、架橋ポリイミド化合物の架橋点密度が高いほど、ガス分離性能に優れ、さらにトルエンに曝されても膨潤しにくく可塑化耐性に優れることもわかった。

さらに、架橋ポリイミド化合物の橋かけ構造が一般式(1-b)の構造である場合に、ガス分離性能と可塑化耐性においてより優れた結果が得られる傾向にあることもわかった。

[0232] 以上の結果から、本発明のガス分離膜を用いると、優れた気体分離方法、ガス分離モジュール、このガス分離モジュールを備えたガス分離装置を提供できることが分かる。

符号の説明

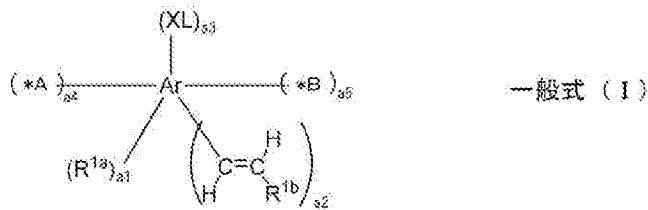
- [0233] 1 ガス分離層
2 多孔質層
3 不織布層
10、20 ガス分離複合膜

請求の範囲

[請求項1] 架橋ポリイミド化合物を含有してなるガス分離層を有するガス分離膜であって、

上記架橋ポリイミド化合物が下記式(1)で表される構造部を有する、ガス分離膜。

[化1]



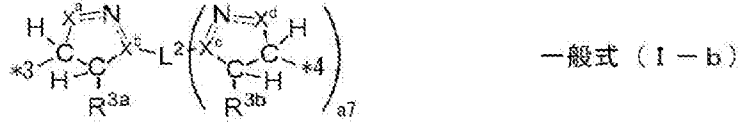
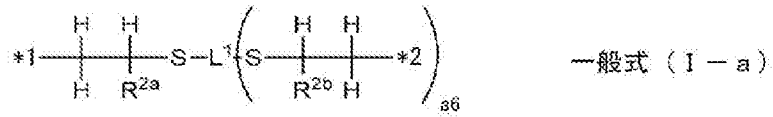
式(1)中、Arは芳香環を示すか、又は2つ以上の芳香環が単結合もしくは2価の基で連結された構造を示す。

R^{1a}は-CH=CHR^{1b}以外の置換基を示し、a₁は0~20の整数である。R^{1b}は水素原子又は置換基を示し、a₂は0~20の整数である。R^{1a}及び-CH=CHR^{1b}はAr中の芳香環の環構成原子に直接結合している。

*A及び*Bは上記架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖中に組み込まれるための連結部位を示し、a₄は0~2の整数、a₅は1又は2である。

XLは下記一般式(1-a)又は(1-b)で表される、ポリイミド鎖同士を連結する架橋構造を示し、a₃は1~20の整数である。XLはAr中の芳香環の環構成原子に直接結合している。

[化2]



一般式 (I-a) 中、 R^{2a} 及び R^{2b} は水素原子、置換基又はポリイミド残基を示す。

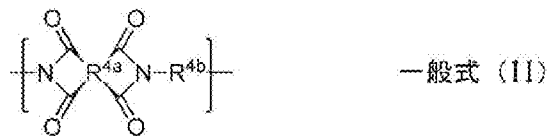
L^1 は $a_6 + 1$ 価の連結基を示し、 a_6 は 1 以上の整数である。 $*1$ 及び $*2$ は上記一般式 (I) の A_r 中の芳香環の環構成原子と直接結合する部位を示す。

一般式 (I-b) 中、 R^{3a} 及び R^{3b} は水素原子、置換基又はポリイミド残基を示す。 L^2 は $a_7 + 1$ 価の連結基を示し、 a_7 は 1 以上の整数である。 X^a 及び X^d は O 又は N を示し、 X^b 及び X^c は N 又は C である。 $*3$ 及び $*4$ は上記一般式 (I) の A_r 中の芳香環の環構成原子と直接結合する部位を示す。

[請求項2]

上記架橋ポリイミド化合物を構成するポリイミド鎖が下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を有する、請求項 1 に記載のガス分離膜。

[化3]

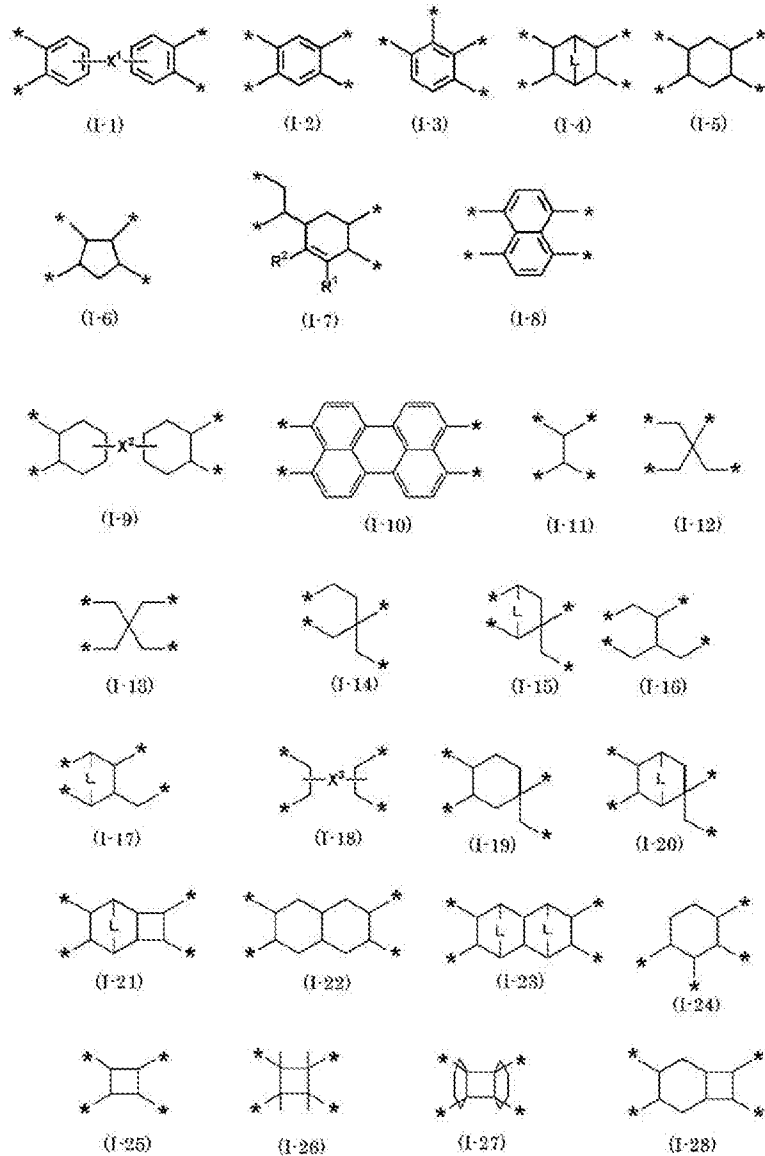


一般式 (II) 中、 R^{4a} は 4 価の連結基であり、 R^{4b} は 2 価の連結基を示す。但し、 R^{4a} 及び $/$ 又は R^{4b} は上記一般式 (I) で表される構造部を有する。

[請求項3] 上記一般式 (I) における a 4 及び a 5 がいずれも 1 であり、且つ、上記一般式 (I) で表される構造部が上記一般式 (II) 中の R^{4b} として存在している、請求項 2 に記載のガス分離膜。

[請求項4] 上記一般式 (II) において、R^{4a}が下記式 (I-1) ~ (I-28) のいずれかで表される、請求項 2 又は 3 に記載のガス分離膜。

[化4]

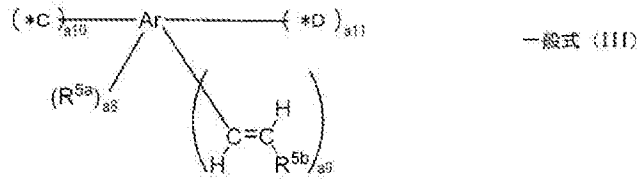


X¹ ~ X³は単結合又は2価の連結基を、Lは-CH=CH-又は-CH₂-を、R¹及びR²は水素原子であるか、又はエチレン性不飽和結合を有しない置換基を示し、*は式 (II) 中のカルボニル基との

結合部位を示す。

- [請求項5] 上記一般式 (I) における A_r がベンゼン環であるか、又は2つのベンゼン環が単結合又は2価の基で連結した構造である、請求項1～4のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項6] 上記架橋ポリイミド化合物中の架橋点密度が 0.5 mmol/g 以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載のガス分離複合膜。
- [請求項7] 上記架橋ポリイミド化合物のトルエン膨潤率が35%以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項8] 上記ガス分離膜が、ガス透過性を有する支持層と、上記支持層上に設けられた上記ガス分離層とを有するガス分離複合膜である、請求項1～7のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項9] 上記支持層が、多孔質層と、不織布層とからなり、上記ガス分離層と、上記多孔質層と、上記不織布層とが、この順に設けられている請求項8に記載のガス分離膜。
- [請求項10] 二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を透過させる、請求項1～9のいずれか1項に記載のガス分離膜。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のガス分離膜を具備するガス分離モジュール。
- [請求項12] 請求項11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13] 請求項1～10のいずれか1項に記載のガス分離膜を用いたガス分離方法。
- [請求項14] 下記 (A) 及び (B) を含有してなるガス分離層形成用組成物：
(A) 下記一般式 (III) で表される構造部を有するポリイミド化合物、

[化5]



一般式 (III) 中、A rは芳香環を示すか、又は2以上の芳香環が単結合もしくは2価の基で連結された構造を示す。

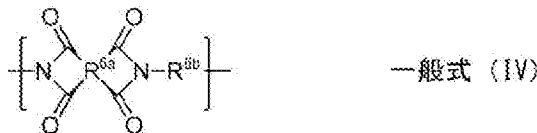
R^{5a}は-CH=CHR^{5b}以外の置換基を示し、a₈は0~20の整数である。R^{5b}は水素原子、置換基、又はポリイミド化合物中に組み込まれるための連結部位を示し、a₉は1~20の整数である。R^{5a}及び-CH=CHR^{5b}はA r中の芳香環の環構成原子に直接結合している。

*C及び*Dはポリイミド化合物中に組み込まれるための連結部位を示し、a₁₀は0~2の整数、a₁₁は1又は2である。

(B)メルカプト基、ニトリルNオキシド基及びアジ基から選ばれる基を分子中に2つ以上有する架橋剤。

[請求項15] 上記ポリイミド化合物が下記一般式 (IV) で表される繰り返し単位を有する、請求項14に記載のガス分離層形成用組成物。

[化6]



一般式 (IV) 中、R^{6a}は4価の連結基であり、R^{6b}は2価の連結基を示す。但し、R^{6a}及び/又はR^{6b}は上記一般式 (III) で表される構造部を有する。

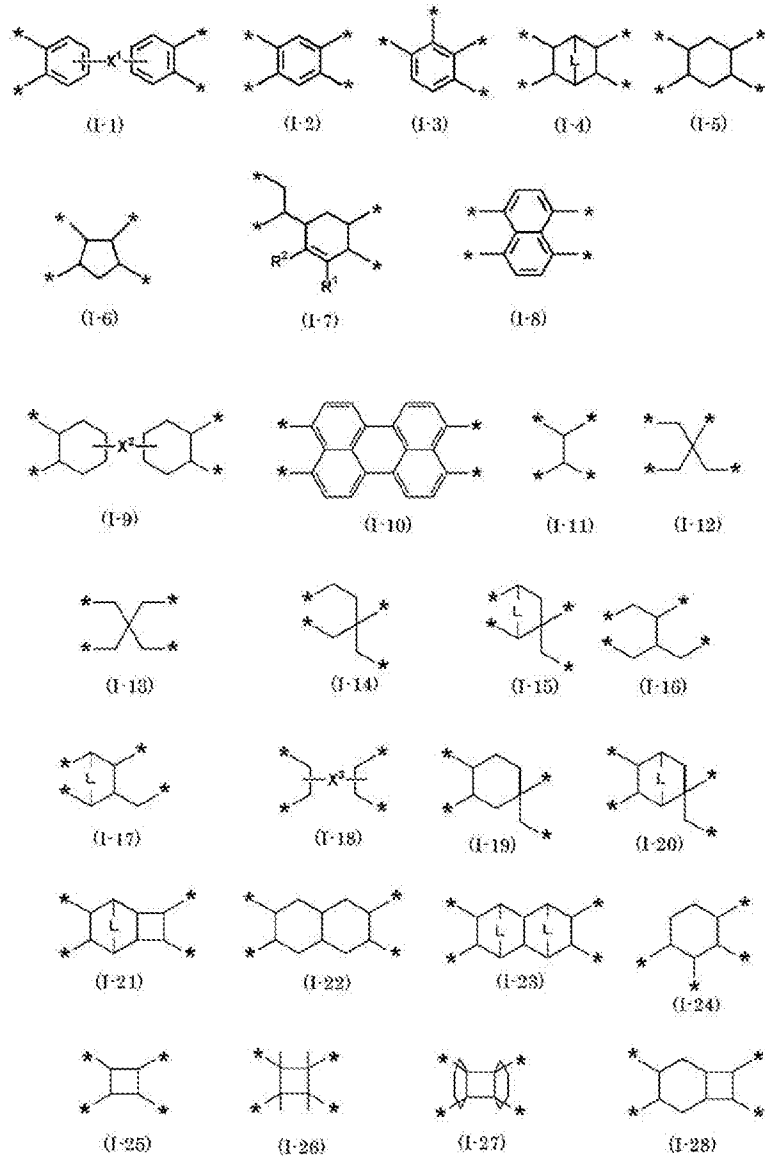
[請求項16] 上記一般式 (III) におけるa₁₀及びa₁₁がいずれも1であり、R^{5b}が水素原子又は置換基であり、且つ、上記一般式 (III) で表

される構造部が上記一般式 (IV) 中の R^{6b}として存在している、請求項 15 に記載のガス分離層形成用組成物。

[請求項17]

上記一般式 (IV) において、R^{6a}が下記式 (1-1) ~ (1-28) のいずれかで表される、請求項 15 又は 16 に記載のガス分離層形成用組成物。

[化7]

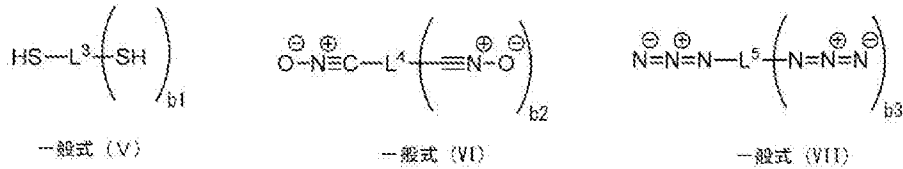


X¹ ~ X³は単結合又は2価の連結基を、Lは-CH=CH-又は-CH₂-を、R¹及びR²は水素原子であるか、又はエチレン性不飽和基を有しない置換基を示し、*は式 (IV) 中のカルボニル基との結

合部位を示す。

[請求項18] 上記架橋剤が下記一般式 (V) ~ (VII) のいずれかで表される化合物の少なくとも1つである、請求項14~17のいずれか1項に記載のガス分離層形成用組成物。

[化8]

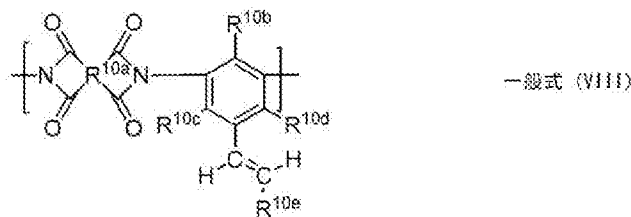


一般式 (V) ~ (VII) 中、L³はb1 + 1 価の連結基、L⁴はb2 + 1 価の連結基、L⁵はb3 + 1 価の連結基を示す。b1 ~ b3は1以上の整数である。

[請求項19] 請求項14~18のいずれか1項に記載のガス分離層形成用組成物を膜状に塗布し、塗膜に塗布した上記ガス分離形成用組成物を、熱処理、紫外線照射、プラズマ処理、オゾン処理又はコロナ処理により、架橋構造を形成するガス分離膜の製造方法。

[請求項20] 下記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位を有するポリイミド化合物。

[化9]

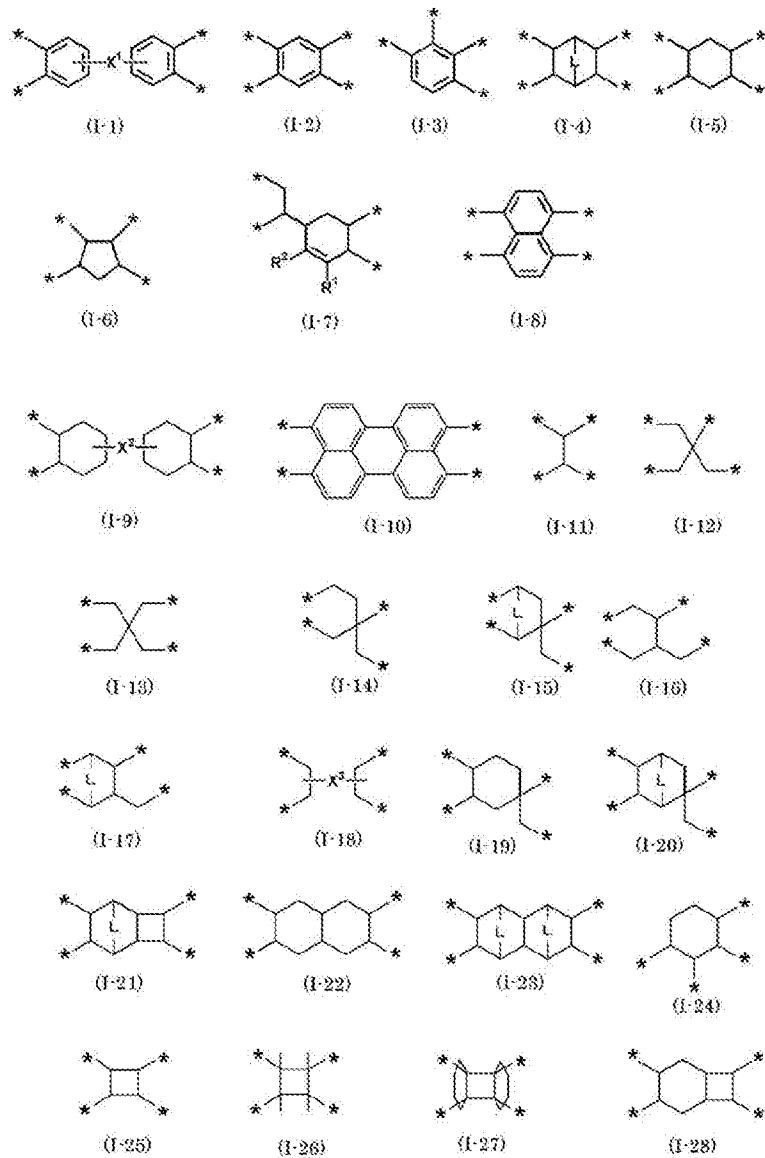


一般式 (VIII) 中、R^{10b}、R^{10c}及びR^{10d}は-CH=CHR^{10e}以外の置換基を示す。R^{10e}は水素原子又は置換基を示す。

R^{10a}は下記式 (1-1) ~ (1-28) のいずれかで表される4

価の基である。

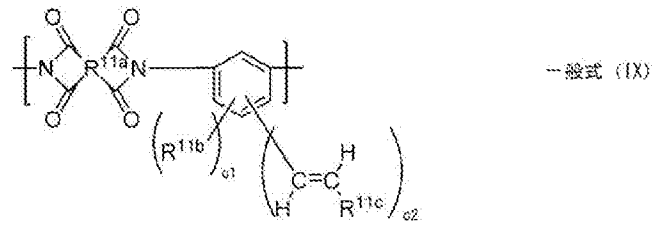
[化10]



X¹～X³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は水素原子であるか、又はエチレン性不飽和基を有しない置換基を示し、*は式(VIII)中のカルボニル基との結合部位を示す。

[請求項21] 下記一般式(IX)で表される構造単位を有するポリイミド化合物。

[化11]



一般式 (IX) 中、 R^{11b} は $-CH=CHR^{11c}$ 以外の置換基を示す。

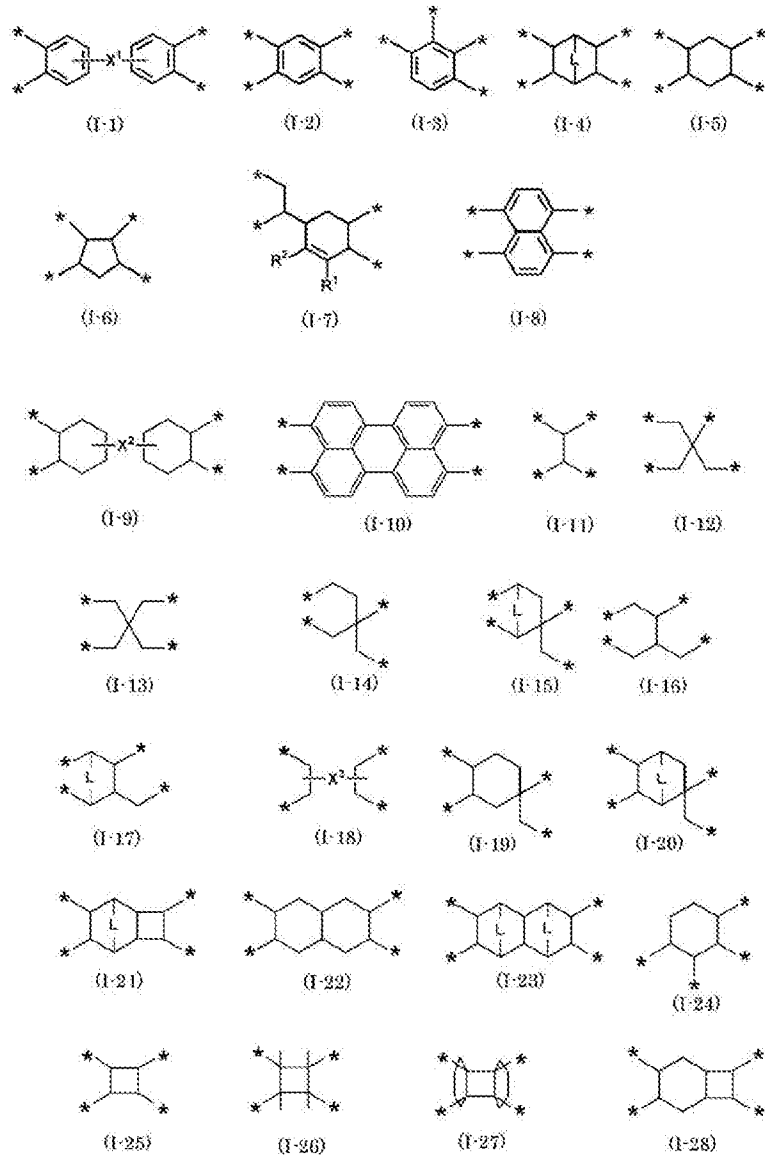
。

R^{11c} は水素原子又は置換基を示す。

c_1 は0～2の整数であり、 c_2 は2又は3である。但し、 c_1 と c_2 の合計は2～4の整数である。

R^{11a} は下記式(1-1)～(1-28)のいずれかで表される4価の基である。

[化12]

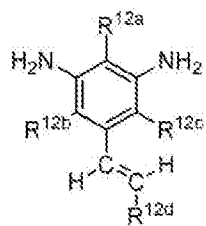


$X^1 \sim X^3$ は単結合又は2価の連結基を、Lは $-CH=CH-$ 又は $-CH_2-$ を、 R^1 及び R^2 は水素原子であるか、又はエチレン性不飽和基を有しない置換基を示し、*は式 (IX) 中のカルボニル基との結合部位を示す。

[請求項22]

下記一般式 (X) で表される架橋性ジアミンモノマー。

[化13]



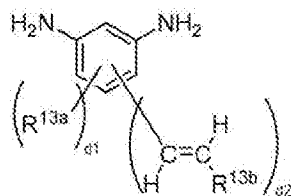
一般式 (X)

一般式 (X) 中、 R^{12a} 、 R^{12b} 及び R^{12c} は $-CH=CHR^{12d}$ 以外の置換基を示す。 R^{12d} は水素原子又は置換基を示す。

[請求項23]

下記一般式 (XI) で表される架橋性ジアミンモノマー。

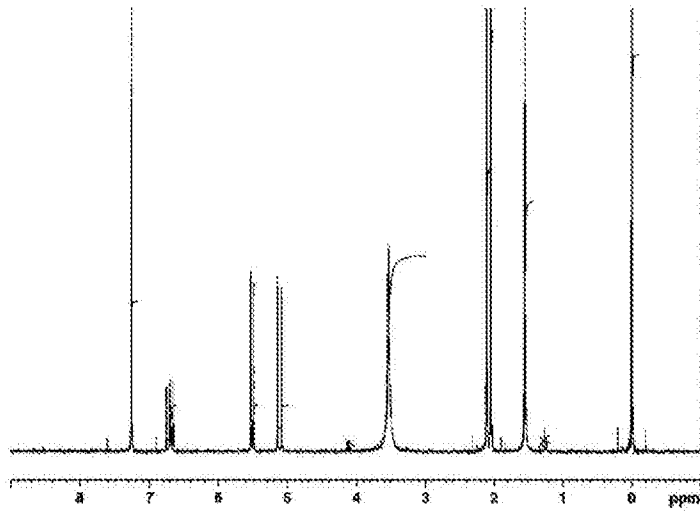
[化14]



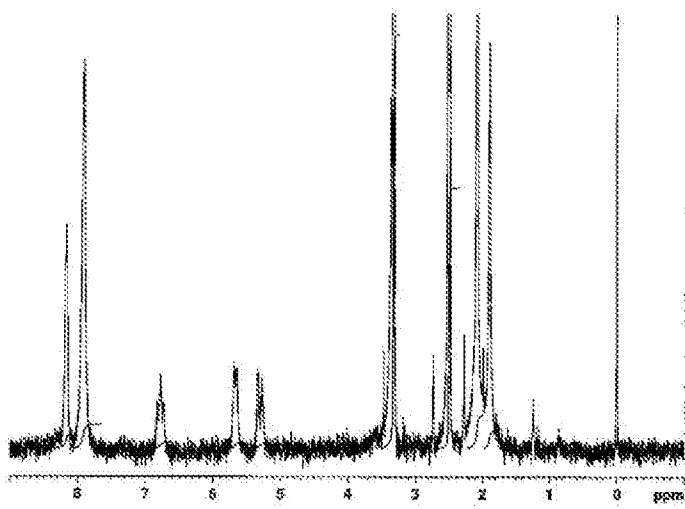
一般式 (XI)

一般式 (XI) 中、 R^{13a} は $-CH=CHR^{13b}$ 以外の置換基を示す。 R^{13b} は水素原子又は置換基を示す。 d_1 は0～2の整数であり、 d_2 は2又は3である。但し、 d_1 と d_2 の合計は2～4の整数である。

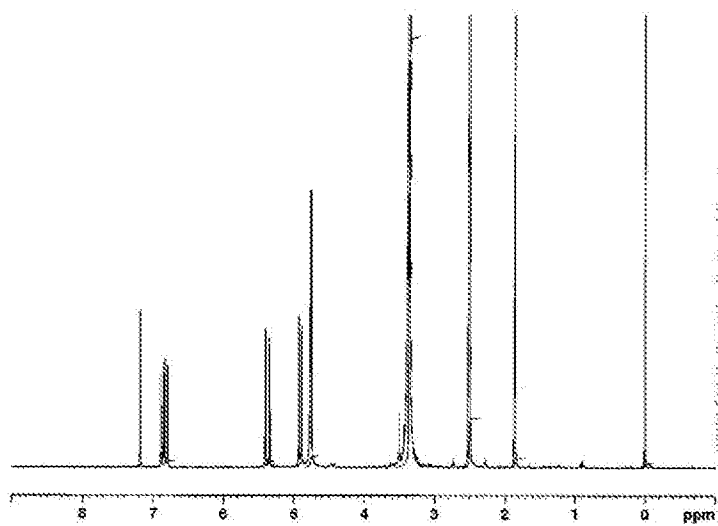
[図1]



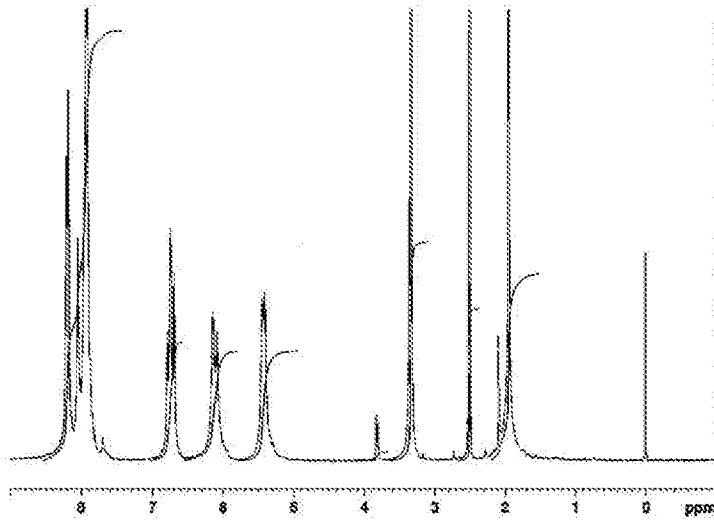
[図2]



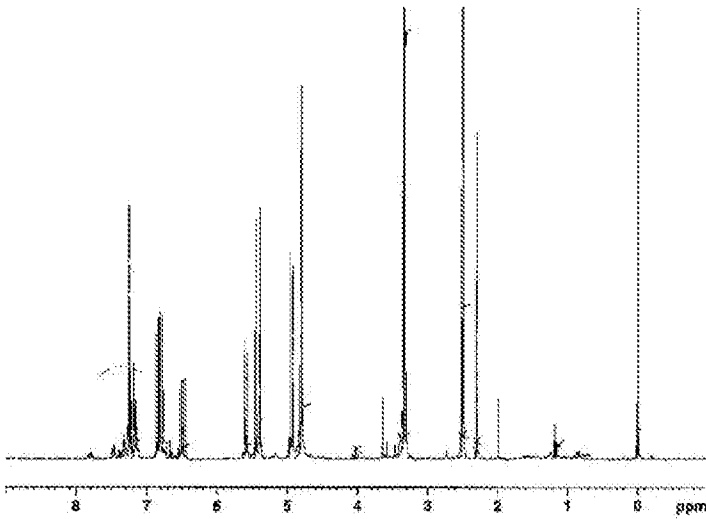
[図3]



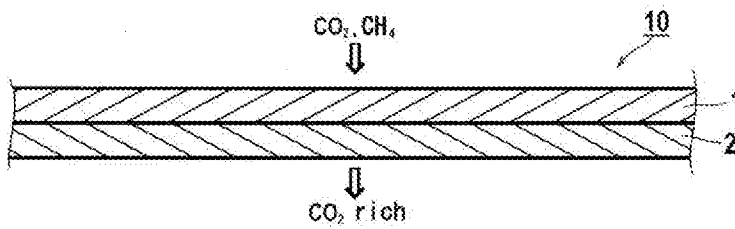
[図4]



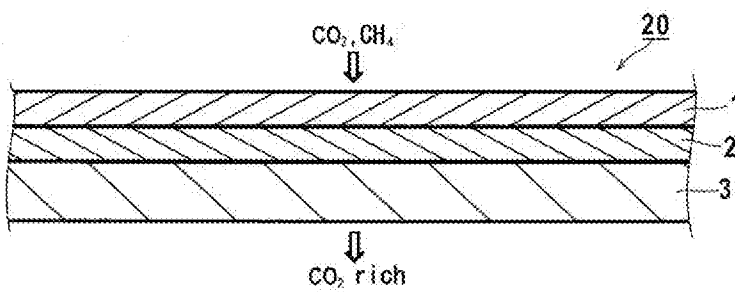
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079205

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, B32B27/34(2006.01)i, C07C211/51(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08G73/12(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, B32B27/34, C07C211/51, C08G73/10, C08G73/12

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/015336 A1 (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), paragraphs [0023] to [0032], [0037] to [0042], [0045] to [0046], [0062], [0075], [0095] to [0099], [0134] to [0135] US 2014/0130667 A1 paragraphs [0058] to [0062], [0064] to [0065], [0096] to [0097], [0102], [0116] to [0121], [0164] to [0165] & JP 2013-46904 A	1-13, 20-23 14-19

<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: "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 19 October 2016 (19.10.16)	Date of mailing of the international search report 01 November 2016 (01.11.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-507912 A (Oxigene, Inc.), 24 March 2005 (24.03.2005), paragraphs [0157] to [0158] & US 2003/0149003 A1 paragraph [0170] & US 2006/0035868 A1 & US 45720 E & US 45907 E & WO 2003/035008 A2 & EP 1438281 A1 & CA 2463902 A	23
A	JP 3-127616 A (Air Products and Chemicals Inc.), 30 May 1991 (30.05.1991), claims; page 4, upper right column, line 4 to page 5, upper right column, line 11 & US 4952220 A column 2, line 43 to column 4, line 6; claims & EP 422506 A1 & DE 69006812 T & CA 2026969 A	1-23
A	JP 2013-188742 A (Fujifilm Corp.), 26 September 2013 (26.09.2013), claims 2, 11; paragraphs [0063] to [0065], [0091] to [0094], [0097] to [0098] & US 2014/0345456 A1 paragraphs [0120] to [0122], [0142], [0144]; claims 2, 11 & WO 2013/122247 A1	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079205

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079205

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention in claim 1, the invention in claim 14, the invention in claim 20, the invention in claim 21, the invention in claim 22 and the invention in claim 23 have a common technical feature of containing a compound represented by general formula (XI), said general formula (XI) being set forth in the claims, in some state.

As described in the documents cited below, however, compounds represented by general formula (XI) are merely well known art. Since the above-said technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the known art, the technical feature cannot be considered to be a special technical feature.

Accordingly, the following six inventions (invention groups) are involved in claims.

(Invention 1) the inventions of claim 1 and claims 2-13 referring to claim 1

A gas separation membrane that is provided with a gas separation layer comprising a crosslinked polyimide compound, wherein the crosslinked polyimide compound has a structural part represented by general formula (I) set forth in claim 1.

(Invention 2) the inventions of claim 14 and claims 15-19 referring to claim 14

A composition for forming a gas separation layer that comprises the following (A) and (B).

(A) A polyimide compound that has a structural part represented by general formula (III) set forth in claim 14.

(B) A crosslinking agent that has two or more groups selected from among a mercapto group, a nitrile-N-oxide group and an azi group per molecule.

(Invention 3) the invention of claim 20

A polyimide compound that has a repeating unit represented by general formula (VIII) set forth in claim 20.

(Invention 4) the invention of claim 21

A polyimide compound that has a repeating unit represented by general formula (IX) set forth in claim 21.

(Invention 5) the invention of claim 22

A crosslinking diamine monomer represented by general formula (X) set forth in claim 22.

(Invention 6) the invention of claim 23

A crosslinking diamine monomer represented by general formula (XI) set forth in claim 23.

·Document 1: WO 2013/015336 A1 (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), paragraphs [0023] to [0032], [0037] to [0042], [0045] to [0046], [0062], [0075], [0095] to [0099], [0134] to [0135]

·Document 2: JP 2005-507912 A (Oxigene, Inc.), 24 March 2005 (24.03.2005), paragraphs [0157] to [0158]

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. B01D71/64(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C07C211/51(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08G73/12(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. B01D71/64, B01D53/22, B01D69/10, B01D69/12, B32B27/34, C07C211/51, C08G73/10, C08G73/12</p>												
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2016年											
日本国実用新案登録公報	1996-2016年											
日本国登録実用新案公報	1994-2016年											
<p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p>												
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
X A	<p>WO 2013/015336 A1（富士フイルム株式会社）</p> <p>2013.01.31, [0023]-[0032], [0037]-[0042], [0045]-[0046], [0062], [0075], [0095]-[0099], [0134]-[0135]</p> <p>US 2014/0130667 A1, [0058]-[0062], [0064]-[0065], [0096]-[0097], [0102], [0116]-[0121], [0164]-[0165]</p> <p>& JP 2013-46904 A</p>	1-13, 20-23 14-19										
<p><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。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">19.10.2016</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">01.11.2016</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">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</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;">特許庁審査官（権限のある職員）</td> <td style="width:10%; text-align: center;">4Q</td> <td style="width:30%; text-align: center;">3708</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">河野 隆一郎</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">3468</td> </tr> </table>		特許庁審査官（権限のある職員）	4Q	3708	河野 隆一郎			電話番号 03-3581-1101 内線	3468	
特許庁審査官（権限のある職員）	4Q	3708										
河野 隆一郎												
電話番号 03-3581-1101 内線	3468											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-507912 A (オキシジーン, インコーポレイテッド) 2005.03.24, [0157]—[0158] & US 2003/0149003 A1, [0170] & US 2006/0035868 A1 & US 45720 E & US 45907 E & WO 2003/035008 A2 & EP 1438281 A1 & CA 2463902 A	23
A	JP 3-127616 A (エアー. プロダクツ. アンド. ケミカルス. イン コーポレーテッド) 1991.05.30, 特許請求の範囲, 第4頁右上欄4行目~第5頁 右上欄11行目 & US 4952220 A, Column.2 Line.43-Column.4 Line.6, Claims & EP 422506 A1 & DE 69006812 T & CA 2026969 A	1-23
A	JP 2013-188742 A (富士フイルム株式会社) 2013.09.26, [請求項2], [請求項11], [0063]—[0065], [0091] —[0094], [0097]—[0098] & US 2014/0345456 A1, [0120]—[0122], [0142], [0144], Claim 2, Claim 11 & WO 2013/122247 A1	1-23

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項 1 に係る発明と、請求項 1 4 に係る発明と、請求項 2 0 に係る発明と、請求項 2 1 に係る発明と、請求項 2 2 に係る発明と、請求項 2 3 に係る発明は、請求の範囲に記載されている一般式 (XI) で表される化合物を何らかの状態含有するという共通の技術的特徴を有している。

しかし、一般式 (XI) で表される化合物は、下記に挙げられる文献に記載されているように周知技術にすぎないものであり、当該技術的特徴は、そのような周知技術に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

そして、請求の範囲には、以下に示す 6 の発明 (群) が含まれる。

(発明 1) 請求項 1、請求項 1 を引用する請求項 2 - 1 3 に係る発明

架橋ポリイミド化合物を含有してなるガス分離層を有するガス分離膜であって、前記架橋ポリイミド化合物が請求項 1 に記載されている一般式 (I) で表される構造部を有するガス分離膜

(発明 2) 請求項 1 4、請求項 1 4 を引用する請求項 1 5 - 1 9 に係る発明

次の (A) 及び (B) を含有してなるガス分離層形成用組成物

(A) 請求項 1 4 に記載されている一般式 (III) で表される構造部を有するポリイミド化合物

(B)メルカプト基、ニトリルNオキシド基及びアジ基から選ばれる基を分子中に2つ以上有する架橋剤

(発明 3) 請求項 2 0 に係る発明

請求項 2 0 に記載されている一般式 (VIII) で表される繰り返し単位を有するポリイミド化合物

(発明 4) 請求項 2 1 に係る発明

請求項 2 1 に記載されている一般式 (IX) で表される繰り返し単位を有するポリイミド化合物

(発明 5) 請求項 2 2 に係る発明

請求項 2 2 に記載されている一般式 (X) で表される架橋性ジアミンモノマー

(発明 6) 請求項 2 3 に係る発明

請求項 2 3 に記載されている一般式 (XI) で表される架橋性ジアミンモノマー

- ・ 文献 1 : WO 2013/015336 A1 (富士フイルム株式会社)
2013. 01. 31, [0023] - [0032], [0037] - [0042], [0045] - [0046], [0062], [0075],
[0095] - [0099], [0134] - [0135]
- ・ 文献 2 : JP 2005-507912 A (オキシジーン, インコーポレイテッド)
2005. 03. 24, [0157] - [0158]