(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/129553 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 71/64 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054681

(22) 国際出願日: 2015 年 2 月 19 日(19.02.2015)

(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 2014-036036 2014 年 2 月 26 日(26.02.2014) 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: 弘中　幸治(**HIRONAKA, Koji**); 〒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).

(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).

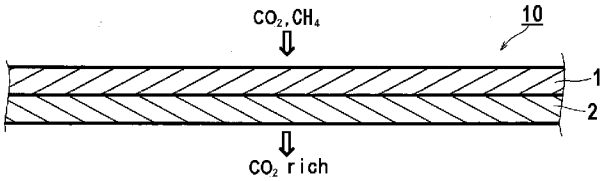
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

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

(54) 発明の名称 : ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、及びガス分離方法



(57) **Abstract**: Provided are the following: a gas separation composite membrane having, on an upper side of a gas-permeable support layer, a gas separation layer containing a polyimide compound, wherein the polyimide compound is composed of repeating units having a specific aromatic heterocyclic structure and specific repeating units, and the polyimide compound contains a total of 10 to 90 mol% repeating units having the specific aromatic heterocyclic structure out of the total molar amount of repeating units; and a gas separation module, a gas separation device, and a gas separation method using the gas separation composite membrane.

(57) 要約:　ポリイミド化合物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、　前記ポリイミド化合物が特定の芳香族複素環構造を有する繰り返し単位と、特定の繰り返し単位とからなり、且つ、前記ポリイミド化合物が、繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、上記特定の芳香族複素環構造を有する繰り返し単位を合計で１０～９０ｍｏｌ％含有する、ガス分離複合膜、並びに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。

WO 2015/129553 A1

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、及びガス分離方法

技術分野

[0001]　本発明は、ガス分離膜、ガス分離モジュール、ガス分離装置、及びガス分離方法に関する。

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）。

[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、具体例として、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。

　また、実際のプラントにおいては、高圧条件や天然ガス中に存在する不純物（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、これによる分離選択性の低下が問題となる。この膜の可塑化を抑制するために、膜を構成するポリイミド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いる（例えば、特許文献２～７）。

[0004] ガス分離膜の形態として最も単純な構造はいわゆる単膜であり、ガス分離能を有する膜のみから構成される。単膜形態のガス分離膜は例えば特許文献８に記載されている。

しかし、実用的なガス分離膜とするためには、ガス分離選択性を確保するだけでなく、ガス分離層を薄層にして十分なガス透過性も確保しなければならない。これを実現するため、ポリイミド化合物等の高分子化合物を相分離法により非対称膜とすることで、分離に寄与する部分を緻密層あるいはスキン層と呼ばれる薄層にする方法がある。この非対称膜では、緻密層をガス分離層とし、緻密層以外の部分を膜の機械的強度を担う支持層として機能させる。非対称膜のガス分離膜は古くから知られており、例えば特許文献９及び１０には、中空糸の形態の非対称膜が記載されている。

また、上記非対称膜の他に、ガス分離機能を担う素材と機械強度を担う素材とを別素材とする複合膜の形態も知られている。この複合膜は、機械強度の担うガス透過性支持体上に、ポリイミド等の高分子化合物からなる薄層のガス分離層が形成された構造を持つ。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００７－２９７６０５号公報

特許文献2：特開２０１３－１８８７４２号公報

特許文献3：特開２０１３－１６９４８５号公報

特許文献4：特開２０１３－０４６９０４号公報

特許文献5：特開２０１３－０４６９０３号公報

特許文献6：特開２０１３－０４６９０２号公報

特許文献7：特開２０１３－０２７８１９号公報

特許文献8：特開平５－３１３４０号公報

特許文献9：特開昭６３－２８４２４号公報

特許文献10：特開昭６１－１３３１０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のように、ガス透過性を向上させるためにガス分離層を薄層化した場合でも、ガス透過性とガス分離選択性を高いレベルで両立するのは容易ではない。ガス分離層を構成する高分子化合物の共重合成分を調整することで、ガス透過性、ガス分離選択性を調整することができるが、両者はトレードオフ関係にあり、両者をより高いレベルで両立するにはガス分離層の素材自体のさらなる改良が必要である。

[0007] 本発明は、ガス透過性とガス分離選択性のいずれも良好なガス分離複合膜であって、高圧条件下で使用してもガス分離性能が低下しにくく、しかも天然ガス中に存在するトルエン等の不純物成分の影響も受けにくいガス分離複合膜を提供することを課題とする。また、本発明は、上記ガス分離複合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。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた。その結果、特定の芳香族複素環構造を有するポリイミド化合物を用いてガス分離層を形成したガス分離腹膜が、ガス透過性とガス分離選択性のいずれにも優れ、且つ、高圧条件下で使用してもガス分離性能が低下しにくく、しかもトルエン等の不純物成分に対して高い耐性を示すことを見い出した。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。

[0009] 本発明によれば、以下の手段が提供される。

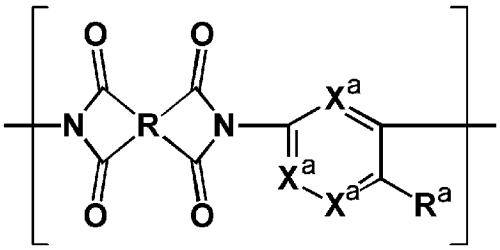
〔1〕

ポリイミド化合物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、

上記ポリイミド化合物が下記式（Ａ）、（Ｂ）又は（Ｃ）で表される繰り返し単位と、下記式（Ｄ）で表される繰り返し単位とからなり、且つ、上記ポリイミド化合物が、下記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、下記式（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の各

式で表される繰り返し単位を合計で１０～９０ｍｏｌ％含有する、ガス分離複合膜。

[0010] [化1]

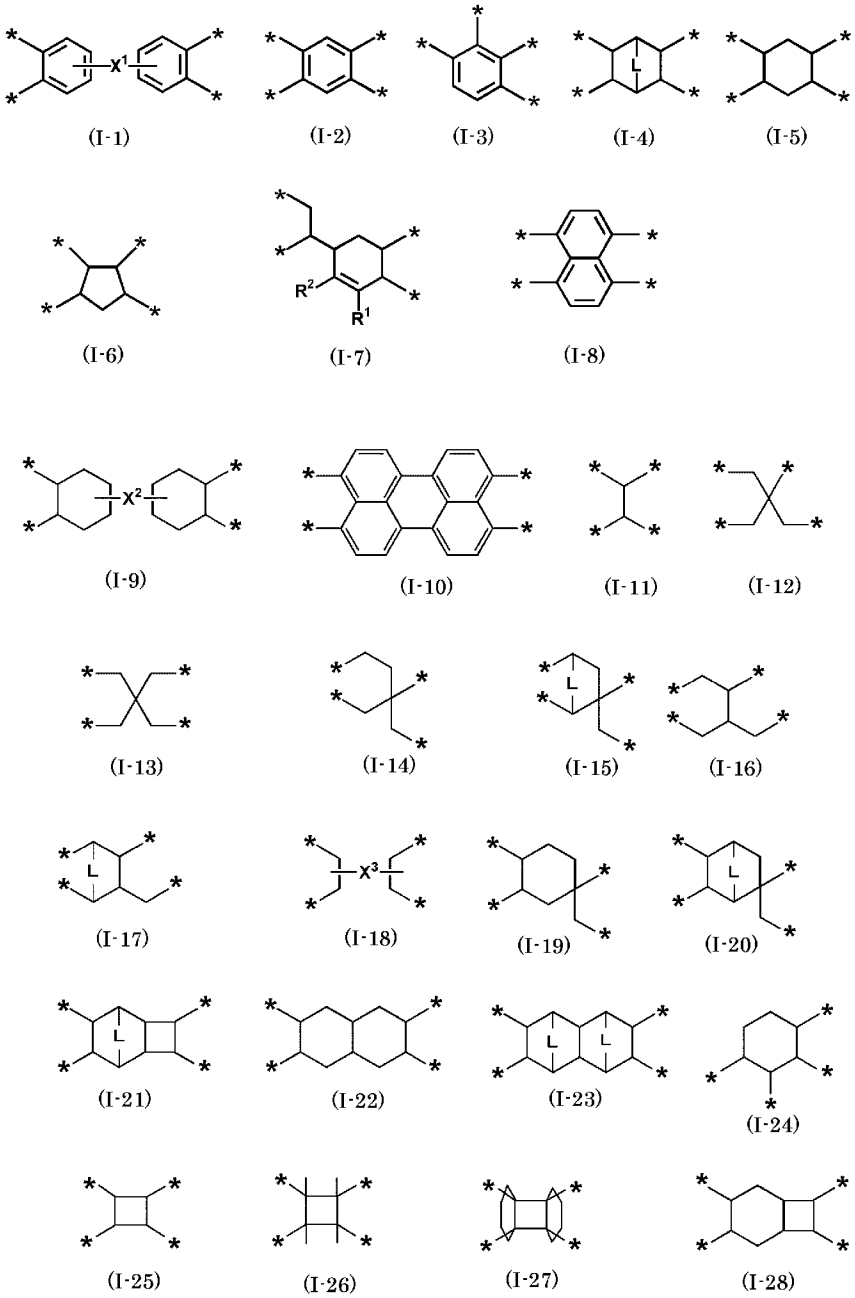


式（A）

[0011] 式（Ａ）中、Ｒは下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）のいずれかで表される構造の基を示す。ここでＸ^{1}～Ｘ^{3}は単結合又は２価の連結基を、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－ＣＨ$_{2}$－を、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は水素原子又は置換基を示し、＊は式（Ａ）中のカルボニル基との結合部位を示す。３つのＸ^{a}のうち１つは－Ｎ＝であり、残り２つのＸ^{a}は－ＣＲ^{a}＝である。Ｒ^{a}は水素原子又は置換基を示す。

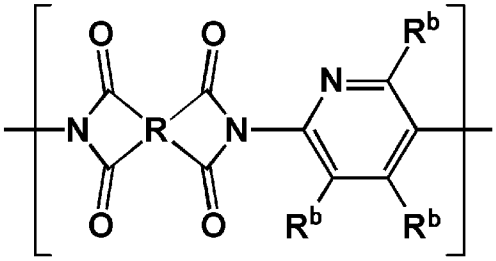
[0012]

[化2]


(I-1)
(I-2)
(I-3)
(I-4)
(I-5)
(I-6)
(I-7)
(I-8)
(I-9)
(I-10)
(I-11)
(I-12)
(I-13)
(I-14)
(I-15)
(I-16)
(I-17)
(I-18)
(I-19)
(I-20)
(I-21)
(I-22)
(I-23)
(I-24)
(I-25)
(I-26)
(I-27)
(I-28)

[0013]

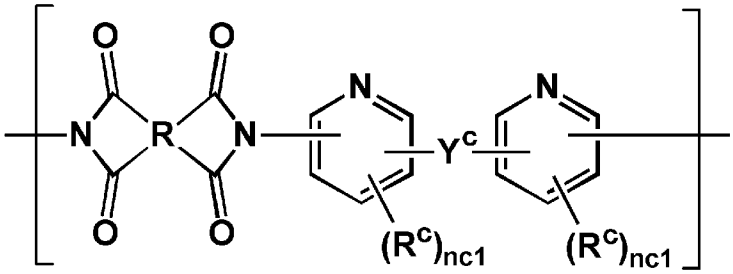
[化3]



式（B）

[0014]　式（B）中、Rは上記式（A）におけるRと同義である。R^bは水素原子又は置換基を示す。

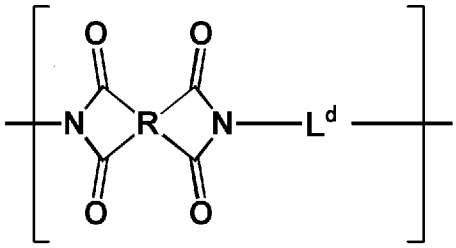
[0015] [化4]



式（C）

[0016]　式（C）中、Rは上記式（A）におけるRと同義である。R^cは置換基を示し、ｎｃ１は０～３の整数を示す。Y^cは単結合又は２価の連結基を示す。

[0017] [化5]



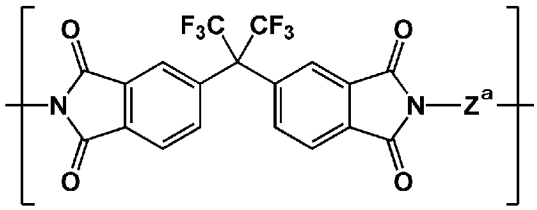
式（D）

[0018]　式（D）中、Rは上記式（A）におけるRと同義である。L^dは２価の脂肪族基、２価の芳香族炭化水素基、又は、２以上の芳香族炭化水素環が単結合又は２価の連結基で連結された２価の基を示す。

〔２〕

上記ポリイミド化合物が、上記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、下記式（Ｅ）で表される繰り返し単位を合計で８０ｍｏｌ％以上含有する、〔１〕に記載のガス分離複合膜。

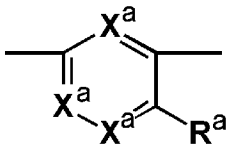
[0019] [化6]



式(E)

[0020] 式（Ｅ）中、Ｚ^{a}は下記式（Ａ－１）、（Ｂ－１）、（Ｃ－１）又は（Ｄ－１）で表される２価の基である。

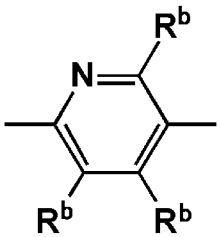
[0021] [化7]



式(A－1)

[0022] 式（Ａ－１）中、Ｘ^{a}及びＲ^{a}は、それぞれ上記式（Ａ）におけるＸ^{a}及びＲ^{a}と同義である。

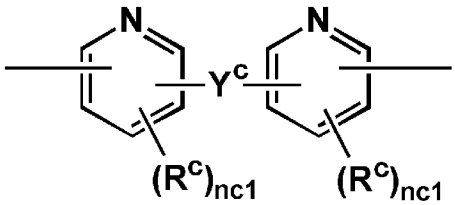
[0023] [化8]



式(B－1)

[0024] 式（Ｂ－１）中、Ｒ^{b}は上記式（Ｂ）におけるＲ^{b}と同義である。

[0025] [化9]



式（Ｃ－１）

[0026]　式（Ｃ－１）中、Ｒ^{c}、ｎｃ１及びＹ^{c}は、それぞれ上記式（Ｃ）におけるＲ^{c}、ｎｃ１及びＹ^{c}と同義である。

[0027] [化10]

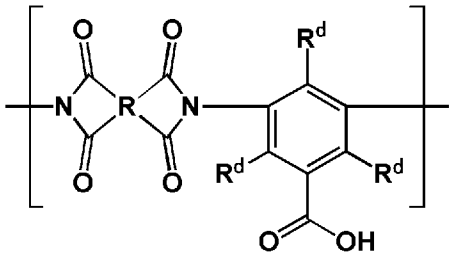
—Ｌ^{d}—　　式（Ｄ－１）

式（Ｄ－１）中、Ｌ^{d}は上記式（Ｄ）におけるＬ^{d}と同義である。

〔３〕

上記ポリイミド化合物において、上記式（Ｄ）で表される繰り返し単位が、下記式（ｄ）で表される繰り返し単位を含み、上記ポリイミド化合物が上記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、式（ｄ）で表される繰り返し単位を合計で１０～９０ｍｏｌ％含有する、〔１〕又は〔２〕に記載のガス分離複合膜。

[0028] [化11]



式（ｄ）

[0029]　式（ｄ）中、Ｒは上記式（Ａ）におけるＲと同義である。Ｒ^{d}は水素原子又は置換基を示す。

〔４〕

上記ポリイミド化合物が、上記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、上記式（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の各式で表される繰り返し単位を合計で２０～８０ｍｏｌ％含有する、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のガス分離複合膜。

〔５〕

上記ポリイミド化合物が、前記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、上記式（ｄ）で表される繰り返し単位を２０～８０ｍｏｌ％含有する、〔３〕又は〔４〕に記載のガス分離複合膜。

〔６〕

上記支持層が、ガス分離層側の多孔質層と、ガス分離層側と逆側の不織布層とからなる、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のガス分離複合膜。

〔７〕

分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、４０℃、５ＭＰａにおける二酸化炭素の透過速度が２０ＧＰＵ超であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比（R_{CO2}／R_{CH4}）が１５以上である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のガス分離複合膜。

〔８〕

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

〔９〕

〔１〕～〔８〕のいずれか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。

〔１０〕

〔９〕に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

〔１１〕

〔１〕～〔８〕のいずれか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。

[0030] 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い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いてもよい。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（特に隣接）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。

[0031] 本明細書において化合物の表示については、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、目的の効果を奏する範囲で、構造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。

発明の効果

[0032] 本発明のガス分離膜、ガス分離モジュール、及びガス分離装置は、ガス透過性に優れ、且つ、ガス分離性能も高い。また、高圧条件下における使用や、トルエン等の不純物成分を含むガスの分離に用いても、ガス分離性能の低下が生じにくい。

[0033] 本発明のガス分離方法によれば、より高い透過性で、且つ、より高い選択性でガスを分離することができる。さらに、高圧条件下でガスを分離しても、また、ガス中に不純物が存在しても、高いガス分離性能が持続する。

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

[0034] [図1]図１は、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]図２は、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。

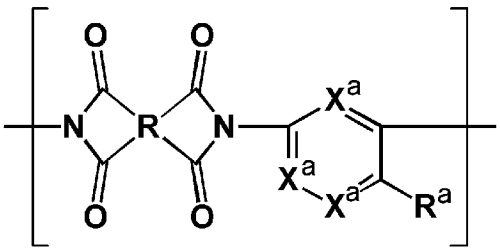
発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0036] ［ポリイミド化合物］

本発明に用いるポリイミド化合物は、下記式（Ａ）、（Ｂ）又は（Ｃ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種と、下記式（Ｄ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種とから構成される。

[0037] [化12]

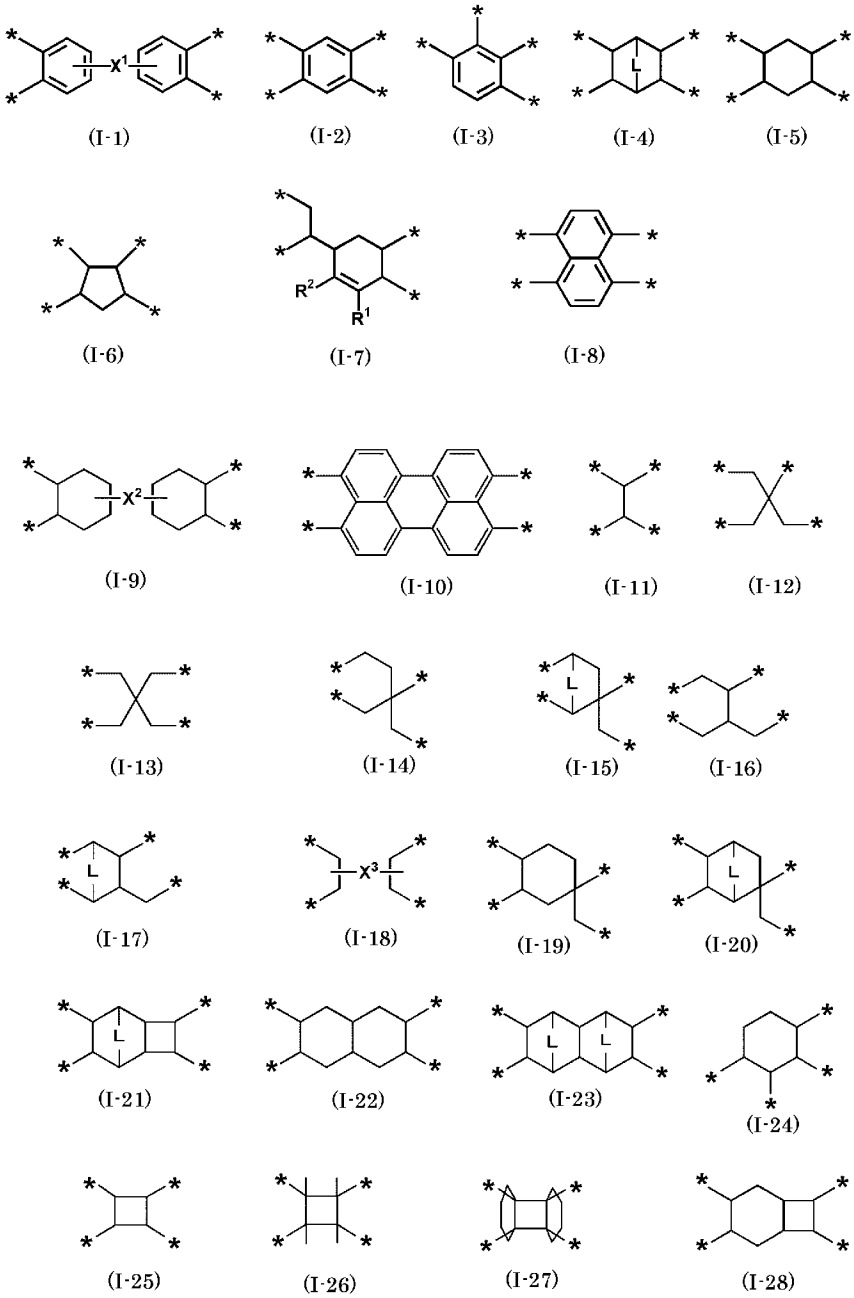


式(A)

[0038] 式（Ａ）において、Ｒは、下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）のいずれかで表される構造の基を示す。下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）において、＊は式（Ａ）のカルボニル基との結合部位を示す。式（Ａ）におけるＲを母核と呼ぶことがあるが、この母核Ｒは式（Ｉ－１）、（Ｉ－２）または（Ｉ－４）で表される基であることが好ましく、（Ｉ－１）または（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。

[0039]

[化13]



[0040] 上記式（Ｉ－１）、（Ｉ－９）及び（Ｉ－１８）中、X^1～X^3は、単結合又は２価の連結基を示す。この２価の連結基としては、－Ｃ（$R^\times$）$_2$－（$R^\times$は水素原子又は置換基を示す。$R^\times$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、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。なお、式（Ｉ－１８）は、X^3が、その左側に記載された２つの炭素原子のいずれか一方、及び、その右側に記載された２つの炭素原子のうちいずれか一方と連結していることを意味する。

[0041] 上記式（Ｉ－４）、（Ｉ－１５）、（Ｉ－１７）、（Ｉ－２０）、（Ｉ－２１）及び（Ｉ－２３）中、Ｌは－ＣＨ＝ＣＨ－又は－CH_2－を示す。

[0042] 上記式（Ｉ－７）中、R^1、R^2は水素原子又は置換基を示す。この置換基としては、後述する置換基群Ｚに列挙された基が挙げられる。R^1およびR^2は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0043] R^1、R^2は水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

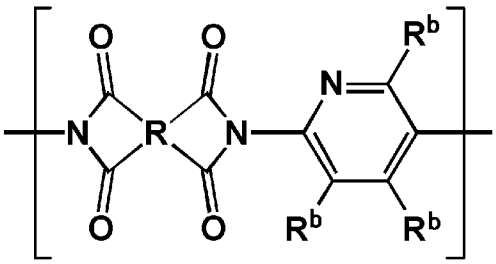
[0044] 式（Ｉ－１）～（Ｉ－２８）中に示された炭素原子はさらに置換基を有していてもよい。この置換基の具体例としては、後記置換基群Ｚが挙げられ、なかでもアルキル基又はアリール基が好ましい。

[0045] 上記式（Ａ）中、３つのX^aのうちいずれか１つは－Ｎ＝であり、残り２つのX^aは－ＣR^a＝である。R^aは水素原子又は置換基を示す。この置換基としては、後記置換基群Ｚが挙げられ、なかでもアルキル基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基）又はアリール基が好ましい。R^aはより好ましくは水素原子、メチル又はエチルである。式（Ａ）

中の３つＲ^{a}はすべて水素原子であるか、又は３つのＲ^{a}のうち１つが置換基であることが好ましい。

式（Ａ）において、互いにパラ位に存在する２つのＸ^{a}のうち、いずれか１つが－Ｎ＝であることが好ましい。

[0046] [化14]



式(B)

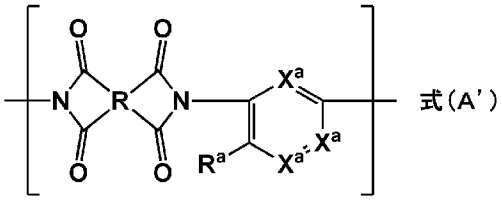
[0047] 上記式（Ｂ）中、Ｒは式（Ａ）におけるＲと同義であり、好ましい形態も同じである。

上記式（Ｂ）中、Ｒ^{b}は水素原子又は置換基を示す。この置換基としては、後記置換基群Ｚが挙げられ、なかでもアルキル基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基）又はアリール基が好ましい。Ｒ^{b}はより好ましくは水素原子、メチル又はエチルである。式（Ｂ）中、３つのＲ^{b}はすべて水素原子であるか、又は３つのＲ^{b}のうちいずれか１つが置換基であることが好ましい。３つのＲ^{b}のうちいずれか１つが置換基である場合、環構成原子である窒素原子に対してパラ位の炭素原子に結合したＲ^{b}が置換基（好ましくはメチル又はエチル）であることが好ましい。

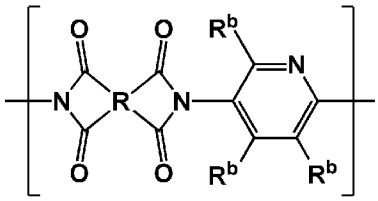
[0048] なお、上記式（Ａ）で表される繰り返し単位を含むポリイミド化合物は、すなわち下記式（Ａ’）で表される繰り返し単位を含むポリイミド化合物である。また、上記式（Ｂ）で表される繰り返し単位を含むポリイミド化合物は、すなわち下記式（Ｂ’）で表される繰り返し単位を含むポリイミド化合物である。下記式（Ａ’）中、Ｒ、Ｘ^{a}及びＲ^{a}はそれぞれ上記式（Ａ）におけるＲ、Ｘ^{a}及びＲ^{a}と同義である。また、下記式（Ｂ’）におけるＲ及びＲ^{b}はそれぞれ上記式（Ｂ）におけるＲ及びＲ^{b}と同義である。

[0049]

[化15]

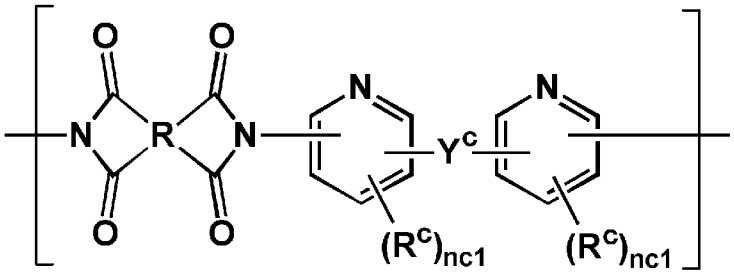


式（A'）



式（B'）

[0050] [化16]



式（C）

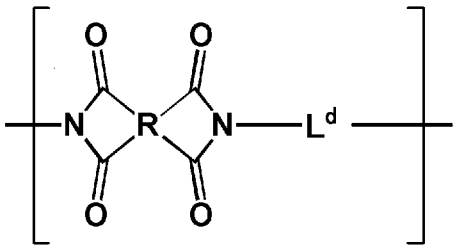
[0051] 上記式（C）中、Rは式（A）におけるRと同義であり、好ましい形態も同じである。

上記式（C）中、R^cは置換基を示す。この置換基としては後述する置換基群Zが挙げられ、なかでもアルキル基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基）又はアリール基であることが好ましい。R^cはより好ましくはメチル又はエチルである。R^cの数を示すｎｃ１は０～３の整数であり、０～２の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。

上記式（C）中、Y^cは上記式（Ｉ－１）におけるX^1と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0052]

[化17]



式（D）

[0053] 上記式（D）中、Rは式（A）におけるRと同義であり、好ましい形態も同じである。

上記式（D）中、L^dは２価の脂肪族基、２価の芳香族炭化水素基（アリーレン基）、又は、２以上の芳香族炭化水素環が単結合又は２価の連結基で連結された２価の基を示す。

[0054] L^dが２価の脂肪族基である場合、この脂肪族基は直鎖でも分岐していてもよく、環状であってもよい。脂肪族基の炭素数は１～３０であることが好ましく、２～２０であることがより好ましい。L^dが２価の脂肪族基である場合、この２価の脂肪族基はさらに置換基を有していてもよく、この置換基としては後述する置換基群Ｚが挙げられる。

[0055] L^dが２価の芳香族炭化水素基である場合、その炭素数は６～２０であることが好ましく、６～１５であることが好ましい。L^dが２価の芳香族炭化水素基である場合、フェニレン基であることが好ましい。L^dが２価の芳香族炭化水素基である場合、この２価の芳香炭化水素基はさらに置換基を有していてもよく、この置換基としては、後述する置換基群Ｚが挙げられる。上記式（D）の繰り返し単位は、L^dが置換基として解離性基又はアルキル基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基、さらに好ましくはメチル又はエチル）を有する２価の芳香族炭化水素基である形態を含むことが好ましい。ここで解離性基とは、水素原子を有し、この水素原子が塩基の作用により解離する基を意味する。解離性基の具体例としては、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホ基及びリン酸基を挙げる

ことができ、好ましくは、ヒドロキシ基、メルカプト基又はカルボキシ基であり、さらに好ましくはヒドロキシ基又はカルボキシ基であり、さらに好ましくはカルボキシ基である。

[0056] L^dが２以上の芳香族炭化水素環が単結合又は２価の連結基で連結された２価の基である場合、その炭素数は、１２～３０であることが好ましく、１２～２０であることがより好ましい。また、L^dが有する芳香族炭化水素環の数は２～５であることが好ましく、２～４であることがより好ましく、２又は３であることがさらに好ましく、２であることが特に好ましい。また、芳香族炭化水素環はより好ましくはフェニレン基である。

２以上の芳香族炭化水素環を連結する２価の連結基は、上述した式（Ｉ－１）におけるX^1と同義であり、好ましい形態も同じである。

また、２以上の芳香族炭化水素環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては後述する置換基群Ｚが挙げられる。隣り合う芳香族炭化水素環が有する置換基は、互いに連結して、上記単結合又は２価の連結基と共に環を形成してもよい。

[0057] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上述のように、上記式（Ａ）、（Ｂ）又は（Ｃ）で表される繰り返し単位と、上記式（Ｄ）で表される繰り返し単位とからなる。

ここで、「式（Ａ）、（Ｂ）又は（Ｃ）で表される繰り返し単位と、上記式（Ｄ）で表される繰り返し単位とからなる」とは、以下の態様を含む意味に用いる。

・式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなる態様

・式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなる態様

・式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなる態様

・式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなる態様

・式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなる態様

・式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなる態様

・式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位のすべてを含む、式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位からなる態様

[0058] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量（１００ｍｏｌ％）中、上記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の各式で表される繰り返し単位を合計で１０～９０ｍｏｌ％含有する。ここで、「（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量」とは、下記の態様が含まれる意味に用いる。

・式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位の総ｍｏｌ量

・式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位の総ｍｏｌ量

・式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位の総ｍｏｌ量

・式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位の総ｍｏｌ量

・式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位の総ｍｏｌ量

・式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ｂ）の繰り返し単位と式

（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位の総ｍｏｌ量

・式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位のすべてを含む、式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位からなるポリイミド化合物において、式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量

[0059] 同様に、「（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の各式で表される繰り返し単位の合計」とは、下記の態様が含まれる意味に用いる。

・式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ａ）の繰り返し単位のｍｏｌ量

・式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ｂ）の繰り返し単位のｍｏｌ量

・式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ｃ）の繰り返し単位のｍｏｌ量

・式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｂ）の繰り返し単位の総ｍｏｌ量

・式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ａ）の繰り返し単位と式（Ｃ）の繰り返し単位の総ｍｏｌ量

・式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｃ）の繰り返し単位と式（Ｄ）の繰り返し単位のみからなるポリイミド化合物における式（Ｂ）の繰り返し単位と式（Ｃ）の繰り返し単位の総ｍｏｌ量

・式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位のすべてを含む、式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位からなるポリイミド化合物において、式（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量

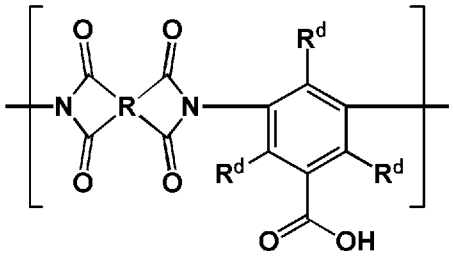
[0060] 本発明に用いるポリイミド化合物は、より好ましくは、上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量（１００

ｍｏｌ％）中、上記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の各式で表される繰り返し単位を合計で２０～８０ｍｏｌ％含有することが好ましく、２５～７５ｍｏｌ％含有することがさらに好ましく、３０～７０ｍｏｌ％含有することがさらに好ましい。

なお、本発明においては、上記式（Ａ）～（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位を、ｍｏｌ％を算出するに当たっての１単位としている。

[0061] 本発明に用いるポリイミド化合物が有する上記式（Ｄ）で表される繰り返し単位は、下記式（ｄ）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい（すなわち、上記式（Ｄ）で表される繰り返し単位の一部又は全部が下記式（ｄ）で表される繰り返し単位であることが好ましい）。本発明に用いるポリイミド化合物において、上記式（Ｄ）で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、下記式（ｄ）で表される繰り返し単位の割合は、５０ｍｏｌ％以上が好ましく、７０～１００ｍｏｌ％がより好ましく、８０～１００ｍｏｌ％がさらに好ましい。

[0062] [化18]



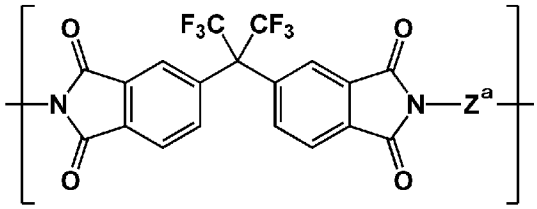
式(d)

[0063] 式（ｄ）中、Ｒは式（Ｄ）におけるＲと同義であり、好ましい形態も同じである。R^dは水素原子又は置換基を示す。この置換基としては、後述する置換基群Ｚが挙げられ、なかでもアルキル基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５のアルキル基）又はアリール基が好ましく、メチル又はエチルであることがより好ましい。式（ｄ）中、すべてのR^dが水素原子であるか、又は、カルボキシ基を有する炭素原子に対してパラ位に位置するR^dが置換基であり、残る２つのR^dが水素原子であることが好ましい。

[0064] 本発明に用いるポリイミド化合物は、上記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、上記式（ｄ）で表される繰り返し単位を１０～９０ｍｏｌ％含有することが好ましく、２０～８０ｍｏｌ％含有することがさらに好ましく、２５～７５ｍｏｌ％含有することがさらに好ましく、３０～７０ｍｏｌ％含有することがさらに好ましい。

[0065] 本発明に用いるポリイミド化合物は、下記式（Ｅ）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

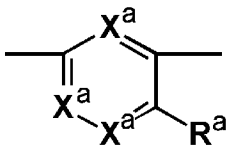
[0066] [化19]



式(E)

[0067] 上記式（Ｅ）中、Ｚ^{a}は下記式（Ａ－１）、（Ｂ－１）、（Ｃ－１）又は（Ｄ－１）で表される２価の基である。

[0068] [化20]

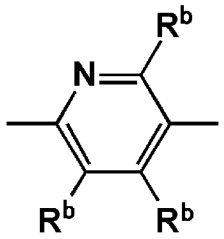


式(A－1)

[0069] 式（Ａ－１）中、Ｘ^{a}及びＲ^{a}は、それぞれ上記式（Ａ）におけるＸ^{a}及びＲ^{a}と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0070]

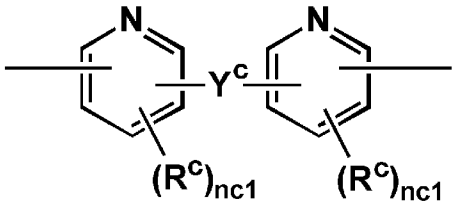
[化21]



式（Ｂ－１）

[0071]　式（Ｂ－１）中、R^bは上記式（Ｂ）におけるR^bと同義であり、好ましい形態も同じである。

[0072] [化22]



式（Ｃ－１）

[0073]　式（Ｃ－１）中、R^c、ｎｃ１及びY^cは、それぞれ上記式（Ｃ）におけるR^c、ｎｃ１及びY^cと同義であり、好ましい形態も同じである。

[0074] [化23]

$$-L^d-$$

式（Ｄ－１）

[0075]　式（Ｄ－１）中、L^dは上記式（Ｄ）におけるL^dと同義であり、好ましい形態も同じである。

[0076]　本発明に用いるポリイミド化合物は、上記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量（１００ｍｏｌ％）中、上記式（Ｅ）で表される繰り返し単位を合計で８０ｍｏｌ％以上含有することが好ましく、８０～１００ｍｏｌ％含有することがより好ましく、９０～１００ｍｏｌ％含有することがさらに好ましい。

[0077]　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、ｉｓｏ－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。）、

[0078] 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。）、

[0079] アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数２～３０、より好ましくは炭素数２～２０、特に好ましくは炭素数２～１２のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数７～３０、より好ましくは炭素数７～２０、特に好ましくは炭素数７～１２のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは炭素数１～２０、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数０～３０、より好ましくは炭素数０～２０、特に好ましくは炭素数０～１２のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニル

スルファモイルなどが挙げられる。）、

[0080] 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。）、

[0081] 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）、

[0082] シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、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。

[0083] 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。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

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

[0084] 本発明に用いるポリイミド化合物の分子量は、重量平均分子量として１０，０００～１，０００，０００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。

[0085] 本明細書において分子量及び分散度は特に断らない限りＧＰＣ（ゲルろ過クロマトグラフィー）法を用いて測定した値とし、分子量はポリスチレン換算の重量平均分子量とする。ＧＰＣ法に用いるカラムに充填されているゲルは芳香族化合物を繰り返し単位に持つゲルが好ましく、例えばスチレン－ジビニルベンゼン共重合体からなるゲルが挙げられる。カラムは２～６本連結させて用いることが好ましい。用いる溶媒は、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、Ｎ－メチルピロリジノン等のアミド系溶媒が挙げられる。測定は、溶媒の流速が０．１～２ｍＬ／ｍｉｎの範囲で行うことが好ましく、０．５～１．５ｍＬ／ｍｉｎの範囲で行うことが最も好ましい。この範囲内で測定を行うことで、装置に負荷がかからず、さらに効率的に測定ができる。測定温度は１０～５０℃で行うことが好ましく、２０～４０℃で行うことが最も好ましい。なお、使用するカラム及びキャリアは測定対称となる高分子化合物の物性に応じて適宜選定することができる。

本発明に用いる、例えば式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）または（Ｄ）で表される繰り返し単位を有するポリイミド化合物の末端基は、後述の合成方法、反応原料により定まり自明である。末端基は例えば、水素原子、カルボキシ基、アミノ基である。さらにキャッピングを行って末端基を置換してもよい。この場合、末端基としては、アリール基、ヘテロアリール基が挙げられる。

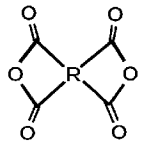
[0086] （ポリイミド化合物の合成）

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。

[0087] 本発明に用いう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（IV）で表されることが好ましい。原料とするテトラカルボン酸二無水物のすべてが下記式（IV）で表さ

れることが好ましい。

[0088] [化24]



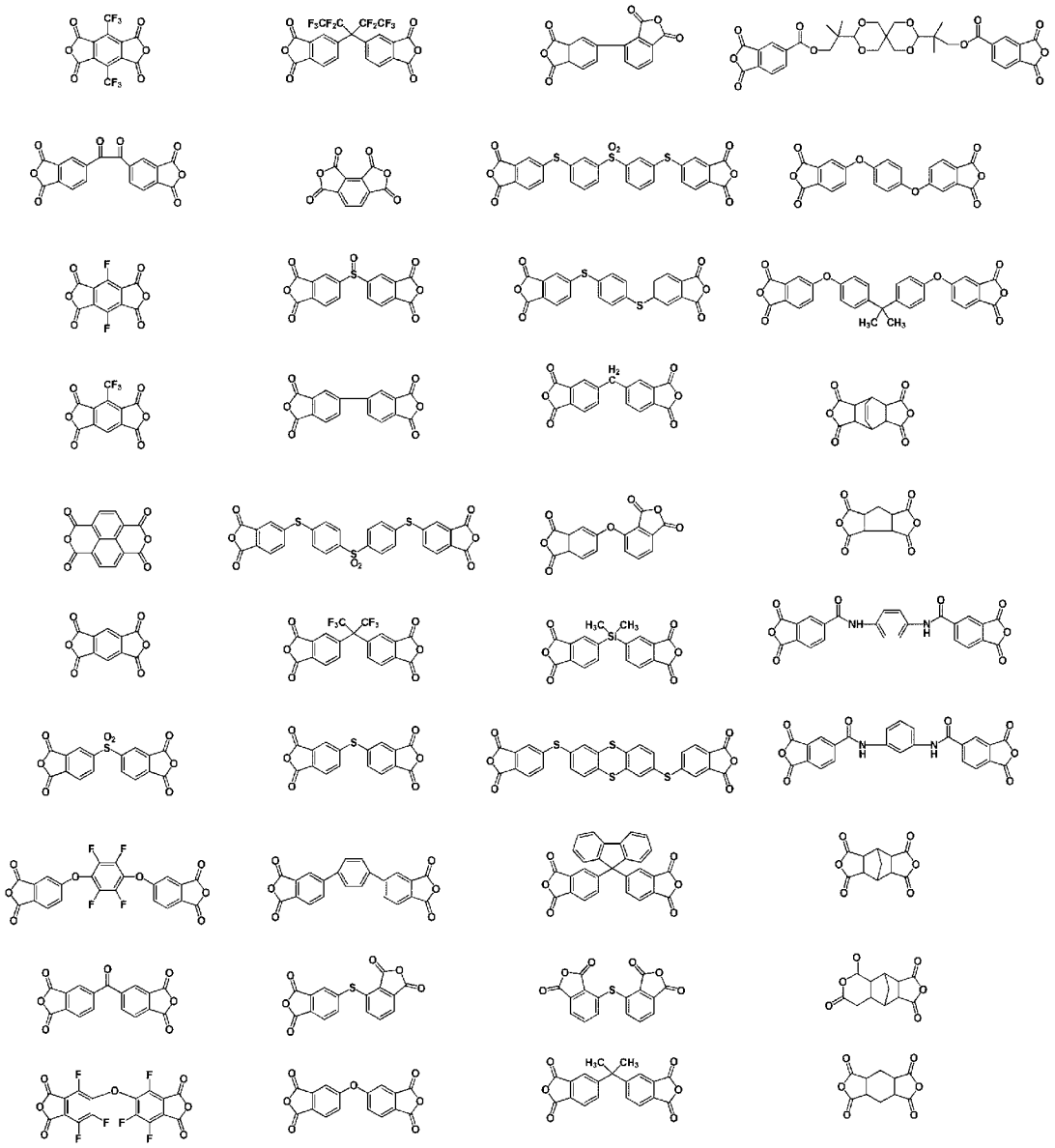
式（IV）

[0089] 式（IV）中、Ｒは上記式（Ａ）におけるＲと同義である。

[0090] 本発明に用いうるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

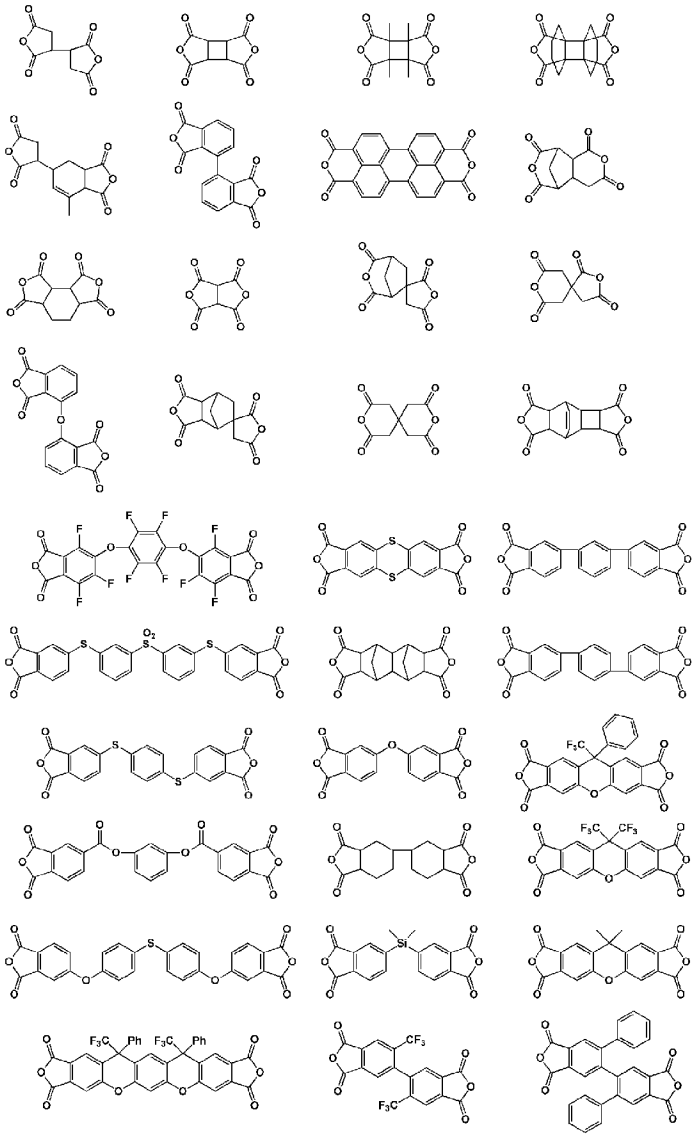
[0091]

[化25]



[0092]

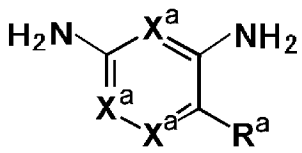
[化26]



[0093] 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は、下記式（ａ－１）のジアミン化合物、下記式（ｂ－１）のジアミン化合物及び下記式（ｃ－１）のジアミン化合物から選ばれる少なくとも１種と、下記式（ｄ－１）で表されるジアミン化合物の少なくとも１種である。これらのジアミン化合物の使用量は、本発明に用いるポリイミド化合物の構造に合わせて適宜に調整される。

[0094]

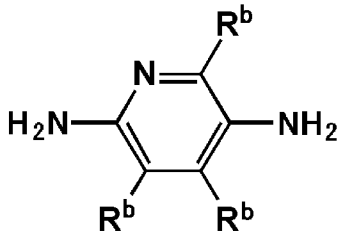
[化27]



式（a－1）

[0095]　上記式（ａ－１）中、Ｘ^{a}及びＲ^{a}は、それぞれ上記式（Ａ）におけるＸ^{a}及びＲ^{a}と同義であり、好ましい形態も同じである。

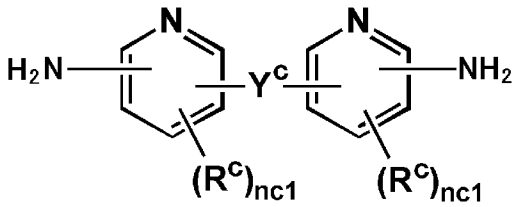
[0096] [化28]



式（b－1）

[0097]　上記式（ｂ－１）中、Ｒ^{b}は上記式（Ｂ）におけるＲ^{b}と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0098] [化29]



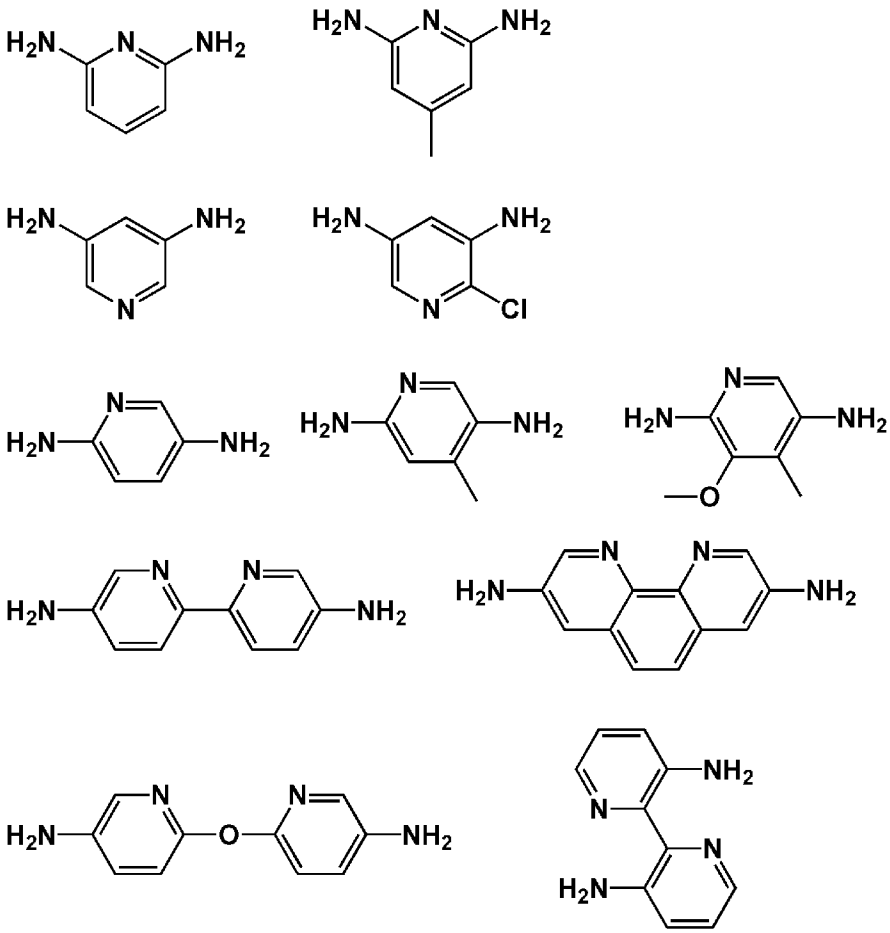
式（c－1）

[0099]　上記式（ｃ－１）中、Ｒ^{c}、ｎｃ１及びＹ^{c}は、それぞれ上記式（Ｃ）におけるＲ^{c}、ｎｃ１及びＹ^{c}と同義である。

[0100]　式（ａ－１）、（ｂ－１）又は（ｃ－１）で表されるジアミン化合物の具体例としては、例えば、下記に示すものを挙げることができる。

[0101]

[化30]



[0102] [化31]

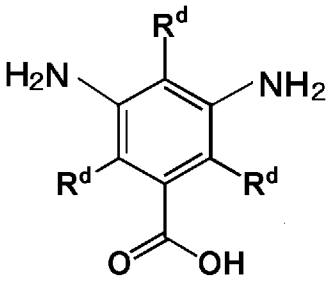
$$H_2N—L^d—NH_2 \qquad \text{式(d−1)}$$

[0103] 上記式（ｄ－１）中、L^dは上記式（Ｄ）におけるL^dと同義であり、好ましい形態も同じである。

本発明に用いるポリイミド化合物の合成に用いる上記式（ｄ－１）で表されるジアミンは、下記式（ｄ－２）で表されるジアミンを含むことが好ましい。

[0104]

[化32]



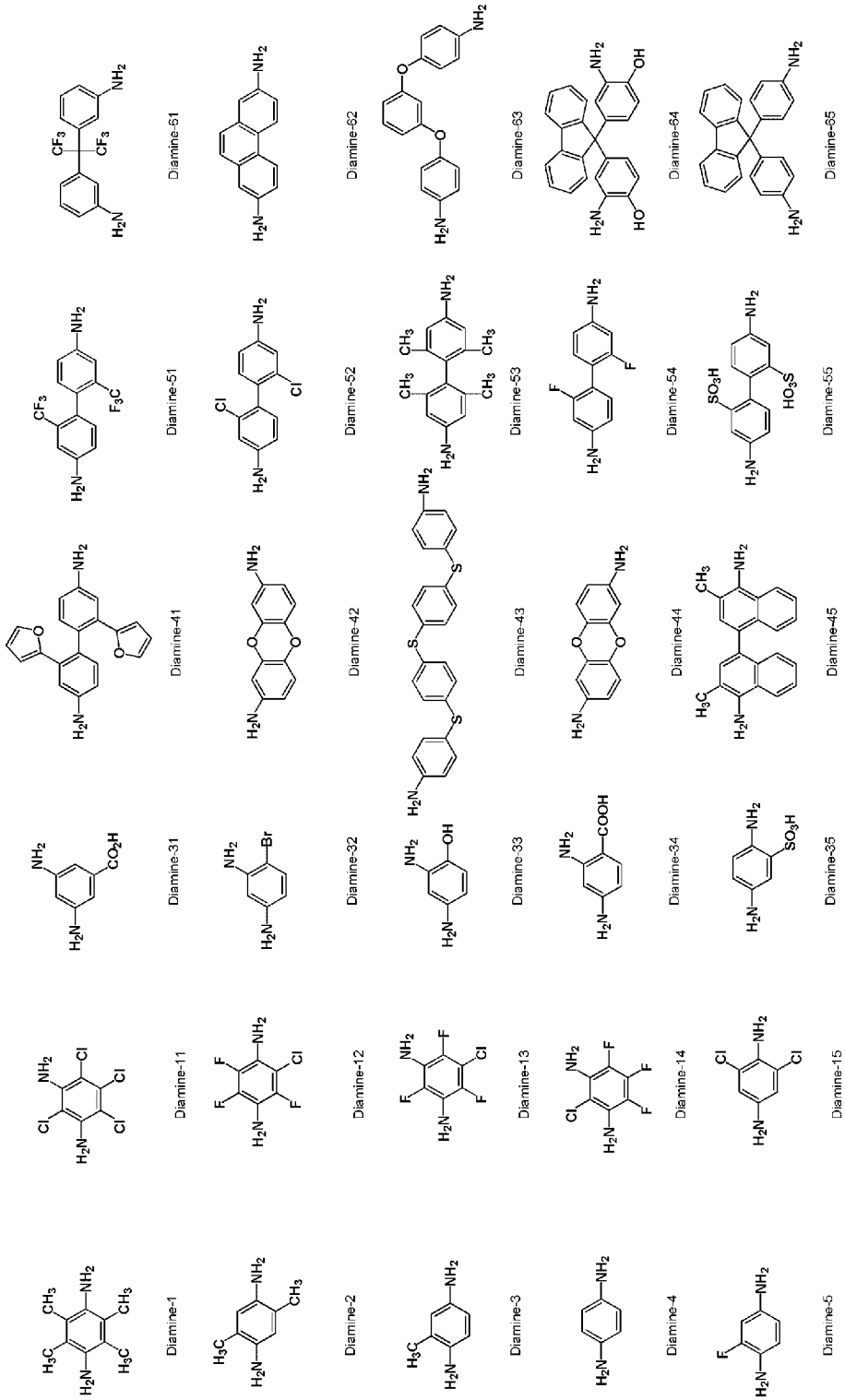
式(d−2)

[0105] 上記式（ｄ－２）中、Ｒ^{d}は上記式（ｄ）におけるＲ^{d}と同義であり、好ましい形態も同じである。上記式（ｄ－２）のジアミンの使用量は、本発明に用いるポリイミド化合物の構造に合わせて適宜に調整される。

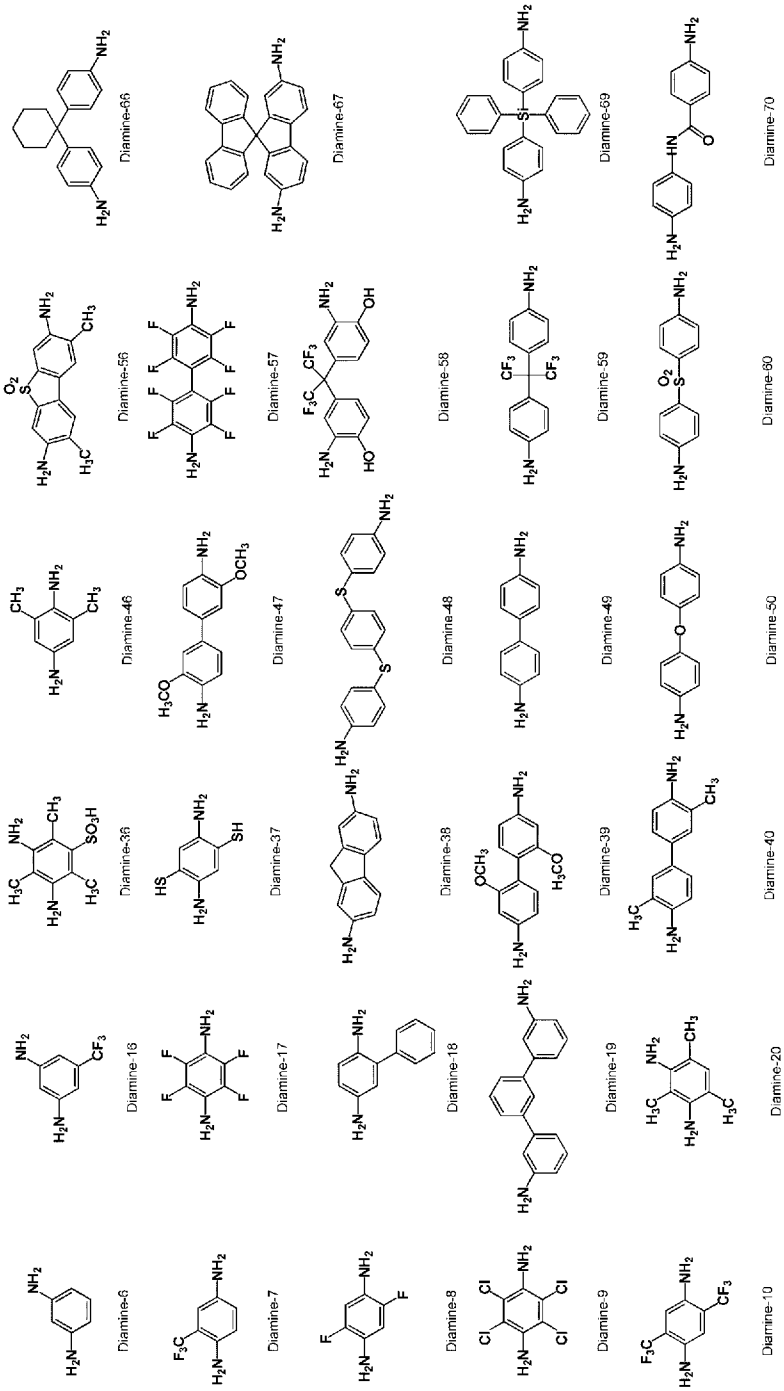
[0106] 式（ｄ－１）で表されるジアミン化合物の具体例としては、例えば、下記に示すものを挙げることができる。

[0107]

[化33]

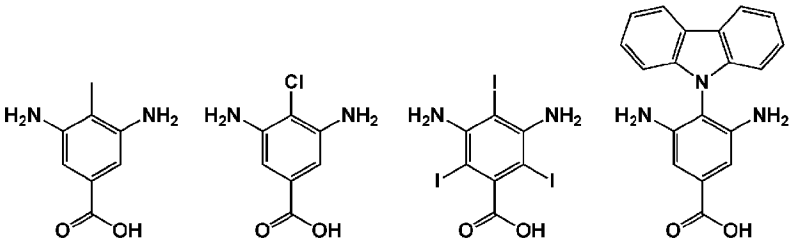

Diamine-1
Diamine-2
Diamine-3
Diamine-4
Diamine-5
Diamine-11
Diamine-12
Diamine-13
Diamine-14
Diamine-15
Diamine-31
Diamine-32
Diamine-33
Diamine-34
Diamine-35
Diamine-41
Diamine-42
Diamine-43
Diamine-44
Diamine-45
Diamine-51
Diamine-52
Diamine-53
Diamine-54
Diamine-55
Diamine-61
Diamine-62
Diamine-63
Diamine-64
Diamine-65

[0108] [化34]



[0109]

[化35]



Diamine-71 Diamine-72 Diamine-73 Diamine-74

[0110] 本発明に用いるポリイミド化合物は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。

[0111] 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。

上記溶媒としては、特に限定されるものではないが、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の脂肪族ケトン、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（好ましくはＮ－メチルピロリドン）、含硫黄系（ジメチルスルホキシド、スルホラン）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て用いることができる。

[0112] 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－４０～６０℃であることが好ましく、より好ましくは－３０～５０℃である。

[0113] 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、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。

[0114] 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。

[0115] 本発明に用いるポリイミド化合物の具体例としては、後述する実施例に記載のＰ－０１～Ｐ－１３や、Ｐ－０１～Ｐ－１３において、各構造単位のモル比を適宜に変更したものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の規定を満たすポリイミド化合物を広く用いることができる。

[0116] ［ガス分離膜］

（ガス分離複合膜）

本発明のガス分離複合膜は、ガス透過性の支持層の上側に、特定のポリイ

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、本発明の一つ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（ガス透過性支持層）である。図２は、本発明の別の好ましい実施形態であるガス分離複合膜２０を模式的に示す断面図である。この実施形態では、ガス分離層１及び多孔質層２に加え、支持層として不織布層３が追加されている。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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が、０．０１～５．０μｍであることが好ましく、０．０５～２．０μｍであることがより好ましい。

[0120] ガス透過性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１～３，０００μｍ、好まし

くは５～５００μｍであり、より好ましくは５～１５０μｍである。この多孔質膜の細孔構造は、通常平均細孔直径が１０μｍ以下、好ましくは０．５μｍ以下、より好ましくは０．２μｍ以下である。空孔率は好ましくは２０～９０％であり、より好ましくは３０～８０％である。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い。さらに、その気体透過率は４０℃、４ＭＰａにおいて、二酸化炭素透過速度で３×１０$^{-5}$ｃｍ^{3}（ＳＴＰ）／ｃｍ^{2}・ｓｅｃ・ｃｍＨｇ（３０ＧＰＵ）以上であることが好ましく、１００ＧＰＵ以上であることがより好ましく、２００ＧＰＵ以上であることがさらに好ましい。多孔質膜の素材としては、任意の高分子、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。

[0121] 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本のロールで挟んで圧熱加工を施すことも好ましい。

[0122] ＜ガス分離複合膜の製造方法＞

本発明の複合膜の製造方法は、好ましくは、上記ポリイミド化合物を含有

する塗布液を支持体上に塗布してガス分離層を形成することを含む製造方法が好ましい。塗布液中のポリイミド化合物の含有量は特に限定されないが、０．１～３０質量％であることが好ましく、０．５～１０質量％であることがより好ましい。ポリイミド化合物の含有量が低すぎると、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が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。

[0123] －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て用いることができる。

[0124] ＜支持層とガス分離層の間の他の層＞

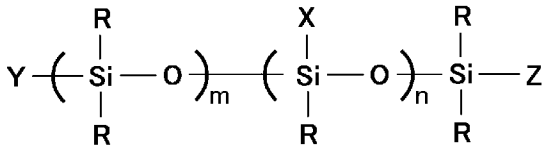
本発明のガス分離複合膜において、支持層とガス分離層との間には他の層が存在していてもよい。他の層の好ましい例として、シロキサン化合物層が挙げられる。シロキサン化合物層を設けることで、支持体最表面の凹凸を平滑化することができ、分離層の薄層化が容易になる。シロキサン化合物層を形成するシロキサン化合物としては、主鎖がポリシロキサンからなるものと、主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物とが挙げられる。

[0125] －主鎖がポリシロキサンからなるシロキサン化合物－

シロキサン化合物層に用いうる、主鎖がポリシロキサンからなるシロキサン化合物としては、下記式（１）もしくは（２）で表されるポリオルガノシロキサンの１種又は２種以上が挙げられる。また、これらのポリオルガノシロキサンは架橋反応物を形成していてもよい。この架橋反応物としては、例えば、下記式（１）で表される化合物が、下記式（１）の反応性基Ｘ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。

[0126]

[化36]



式(1)

[0127] 式（１）中、Ｒは非反応性基であって、アルキル基（好ましくは炭素数１～１８、より好ましくは炭素数１～１２のアルキル基）又はアリール基（好ましくは炭素数６～１５、より好ましくは炭素数６～１２のアリール基、さらに好ましくはフェニル）であることが好ましい。

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

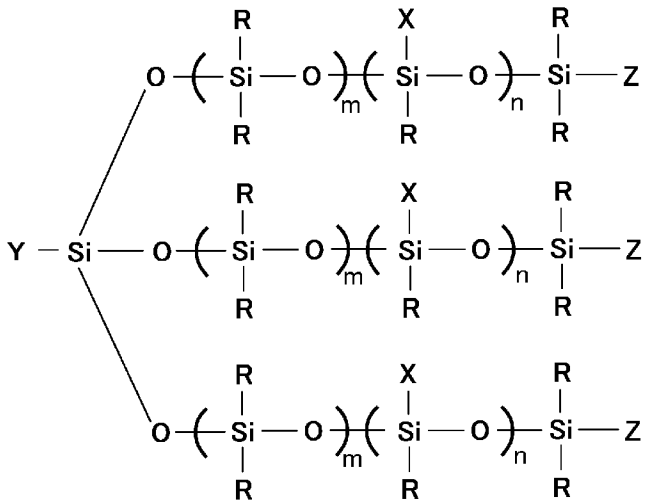
Ｙ及びＺは上記Ｒ又はＸである。

本発明に用いるシロキサン化合物の粘度は、特に規定されるものではないが、２５℃における粘度が１０～１００，０００ｍＰａ・ｓであることが好ましく、２０～５０，０００ｍＰａ・ｓであることがより好ましい。

ｍは１以上の数であり、好ましくは１～１００，０００である。

ｎは０以上の数であり、好ましくは０～１００，０００である。

[0128] [化37]



式(2)

[0129] 式（２）中、Ｘ、Ｙ、Ｚ、Ｒ、ｍ及びｎは、それぞれ式（１）のＸ、Ｙ、Ｚ、Ｒ、ｍ及びｎと同義である。

[0130] 上記式（１）及び（２）において、非反応性基Ｒがアルキル基である場合、このアルキル基の例としては、メチル、エチル、ヘキシル、オクチル、デシル、及びオクタデシルを挙げることができる。また、非反応性基Ｒがフルオロアルキル基である場合、このフルオロアルキル基としては、例えば、$-CH_2CH_2CF_3$、$-CH_2CH_2C_6F_{13}$が挙げられる。

[0131] 上記式（１）及び（２）において、反応性基Ｘが置換アルキル基である場合、このアルキル基の例としては、炭素数１～１８のヒドロキシアルキル基、炭素数１～１８のアミノアルキル基、炭素数１～１８のカルボキシアルキル基、炭素数１～１８のクロロアルキル基、炭素数１～１８のグリシドキシアルキル基、グリシジル基、炭素数７～１６のエポキシシクロヘキシルアルキル基、炭素数４～１８の（１－オキサシクロブタン－３－イル）アルキル基、メタクリロキシアルキル基、及びメルカプトアルキル基が挙げられる。

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

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

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

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

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

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

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

上記メタクリロキシアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は１～１０の整数であり、例えば、$-CH_2CH_2CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2$が挙げられる。

上記メルカプトアルキル基を構成するアルキル基の好ましい炭素数は１～１０の整数であり、例えば、$-CH_2CH_2CH_2SH$が挙げられる。

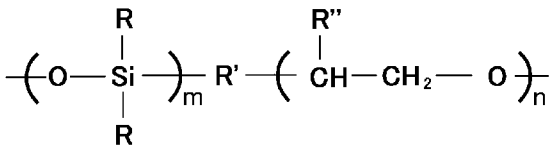
ｍ及びｎは、化合物の分子量が５，０００～１，０００，０００になる数であることが好ましい。

[0132] 上記式（１）及び（２）において、反応性基含有シロキサン単位（式中、その数がｎで表される構成単位）と反応性基を有さないシロキサン単位（式中、その数がｍで表される構成単位）の分布に特に制限はない。すなわち、式（１）及び（２）中、（Ｓｉ（Ｒ）（Ｒ）－Ｏ）単位と（Ｓｉ（Ｒ）（Ｘ）－Ｏ）単位はランダムに分布していてもよい。

[0133] －主鎖にシロキサン構造と非シロキサン構造を有する化合物－

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

[0134] [化38]

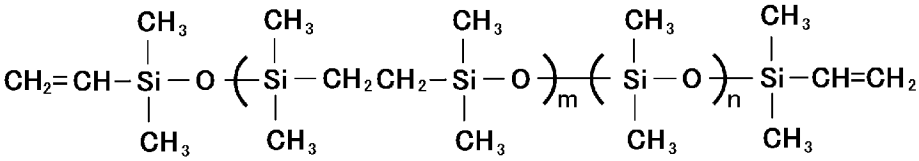


式(3)

[0135] 式（３）中、Ｒ、ｍ及びｎは、それぞれ式（１）のＲ、ｍ及びｎと同義である。Ｒ’は－Ｏ－又は$-CH_2-$であり、Ｒ’’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。

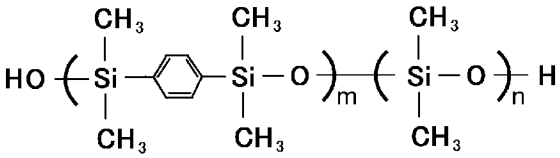
[0136] [化39]



式(4)

[0137] 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。

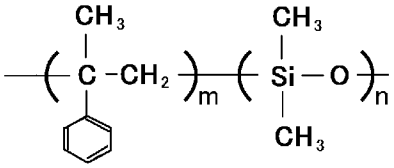
[0138] [化40]



式(5)

[0139] 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。

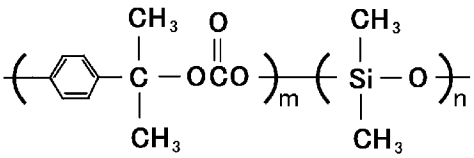
[0140] [化41]



式(6)

[0141] 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。

[0142] [化42]



式(7)

[0143] 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。

[0144] 上記式（３）～（７）において、シロキサン構造単位と非シロキサン構造単位とは、ランダムに分布していてもよい。

[0145] 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５０ｍｏｌ％以上含有することが好ましく、７０ｍｏｌ％以上含有することがさらに好ましい。

[0146] シロキサン化合物層に用いるシロキサン化合物の重量平均分子量は、薄膜化と耐久性の両立の観点から、５，０００～１，０００，０００であることが好ましい。重量平均分子量の測定方法は上述したとおりである。

[0147] 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。

ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリスルホン－ポリヒドロキシスチレン－ポリジメチルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン－メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン－ジフェニルシロキサン－メチルビニルシロキサン共重合体、メチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサン－メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン－メチルフェニルシロキサン－メチルビニルシロキサン共重合体、ジフェニルシロキサン－ジメチルシロキサン共重合体末端ビニル、ポリジメチルシロキサン末端ビニル、ポリジメチ

ルシロキサン末端H、及びジメチルシロキサン－メチルハイドロシロキサン共重合体から選ばれる１種又は２種以上。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。

[0148] 本発明の複合膜において、シロキサン化合物層の厚さは、平滑性およびガス透過性の観点から、０．０１～５μｍであることが好ましく、０．０５～１μｍであることがより好ましい。

また、シロキサン化合物層の４０℃、４ＭＰａにおける気体透過率は二酸化炭素透過速度で１００ＧＰＵ以上であることが好ましく、３００ＧＰＵ以上であることがより好ましく、１，０００ＧＰＵ以上であることがさらに好ましい。

[0149] 本発明のガス分離複合膜において、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。

[0150] （ガス分離膜の用途と特性）

本発明のガス分離複合膜は、ガス分離回収、ガス分離精製に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。

[0151] 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２０Ｇ

ＰＵ超であることが好ましく、３０ＧＰＵ超であることがより好ましく、５０～５００ＧＰＵであることがより好ましい。二酸化炭素とメタンとの透過速度比（R_{CO2}／R_{CH4}）は１５以上であることが好ましく、２０以上であることがより好ましく、２３以上であることがさらに好ましく、２５～５０であることが特に好ましい。R_{CO2}は二酸化炭素の透過速度、R_{CH4}はメタンの透過速度を示す。

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

[0152] （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や、有機フルオロ化合物などを添加することもできる。

[0153] 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、フッソ系界面活性剤などを含めて、任意の界面活性剤及びその誘導体から適宜選ぶことができる。

[0154] 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。

[0155] 本発明のガス分離膜を形成する条件に特に制限はないが、温度は－３０～１００℃が好ましく、－１０～８０℃がより好ましく、５～５０℃が特に好ましい。

[0156] 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。

[0157] ［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。

[0158] ［ガス分離モジュール・ガス分離装置］

本発明のガス分離複合膜を用いてガス分離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

[0159] 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。

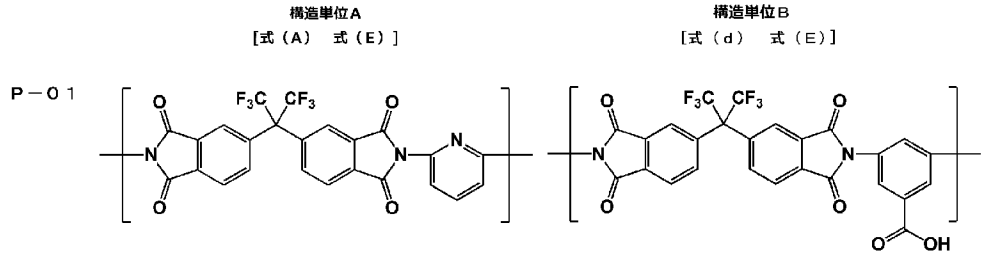
[0160] ［合成例］

＜ポリイミド（Ｐ－０１）の合成＞

２，６－ジアミノピリジン（東京化成工業社製）３．０００ｇ（２７．５ｍｍｏｌ）、３，５－ジアミノ安息香酸（東京化成工業社製）４．１８３ｇ（２７．５ｍｍｏｌ）、ｍ－クレゾール８０ｍＬ、トルエン１５ｍＬ、イソキノリン１．５ｍＬを３００ｍＬフラスコに入れて、窒素雰囲気下、攪拌して完溶させた後、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）２４．４２４ｇ（５５．０ｍｍｏｌ）を添加した。オイルバスを１９０℃まで徐々に昇温させつつ、反応溶液を加熱し、トルエンを留去した。乾固しないよう、適宜ｍ－クレゾールを加えながら５時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、Ｎ－メチルピロリドン４５ｍＬを加えて希釈した後、メタノール３００ｍＬを加えて、Ｐ－０１を淡黄色固体として析出させた。吸引ろ過して得られた固体に対し、メタノール３００ｍＬを用いたリスラリー洗浄を４回繰り返し行った後、送風乾燥機で４０℃、１２時間乾燥し、Ｐ－０１　２６．６７ｇ（収率９０％、重量平均分子量８０，０００）を得た。

[0161]

[化43]

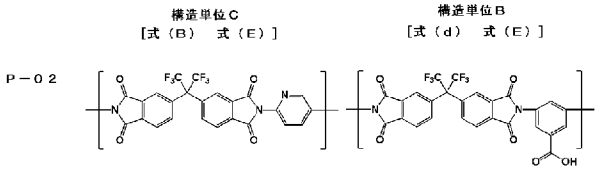


構造単位Ａ：構造単位Ｂ＝５０：５０（モル比）

[0162] ＜ポリイミド（Ｐ－０２～１７）の合成＞

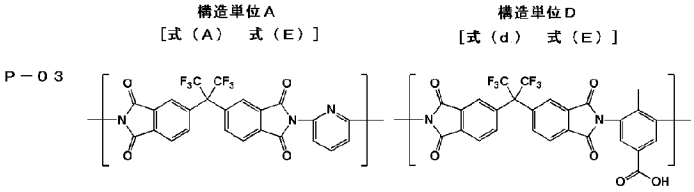
上記合成例に準じて、下記構造単位（繰り返し単位）からなるポリイミド（Ｐ－０２～１７）を合成した。

[0163] [化44]



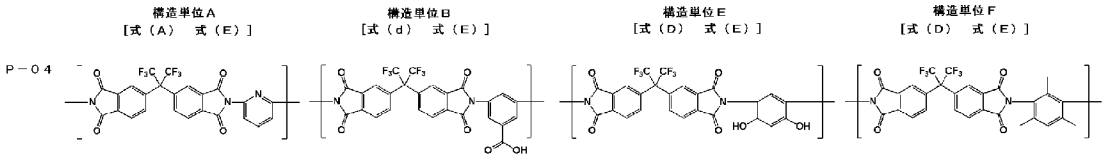
構造単位Ｃ：構造単位Ｂ＝５０：５０（モル比）

[0164] [化45]



構造単位Ａ：構造単位Ｄ＝６０：４０（モル比）

[0165] [化46]



構造単位Ａ：構造単位Ｂ：構造単位Ｅ：構造単位Ｆ＝５０：２５：１０：１５（モル比）

[0166]

[化47]

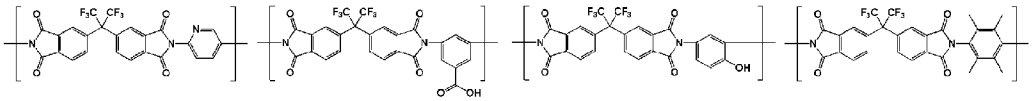
構造単位C
[式（B） 式（E）]

構造単位B
[式（d） 式（E）]

構造単位G
[式（D） 式（E）]

構造単位H
[式（D） 式（E）]

P－05



構造単位C：構造単位B：構造単位G：構造単位H＝５０：１５：１５：２０（モル比）

[0167] [化48]

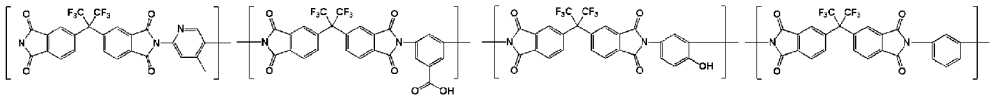
構造単位I
[式（B） 式（E）]

構造単位B
[式（d） 式（E）]

構造単位G
[式（D） 式（E）]

構造単位J
[式（D） 式（E）]

P－06



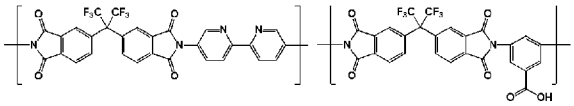
構造単位I：構造単位B：構造単位G：構造単位J＝５０：５：２５：２０（モル比）

[0168] [化49]

構造単位K
[式（C） 式（E）]

構造単位B
[式（d） 式（E）]

P－07



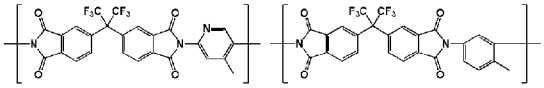
構造単位K：構造単位B＝２５：７５（モル比）

[0169] [化50]

構造単位I
[式（B） 式（E）]

構造単位L
[式（D） 式（E）]

P－08



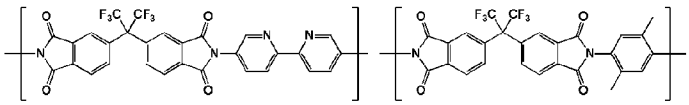
構造単位I：構造単位L＝５０：５０（モル比）

[0170] [化51]

構造単位K
[式（C） 式（E）]

構造単位M
[式（D） 式（E）]

P－09



構造単位K：構造単位M＝５０：５０（モル比）

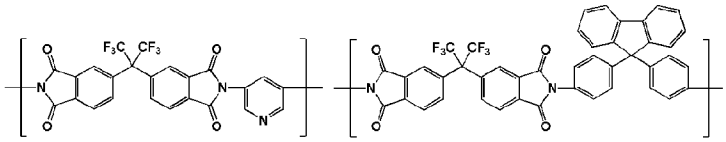
[0171]

[化52]

構造単位N
[式（A） 式（E）]

構造単位O
[式（D） 式（E）]

P－10



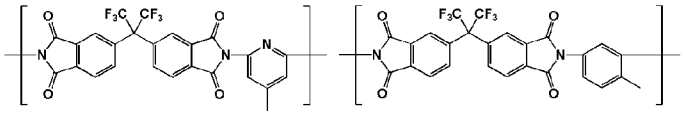
構造単位N：構造単位O＝５０：５０（モル比）

[0172] [化53]

構造単位P
[式（A） 式（E）]

構造単位L
[式（D） 式（E）]

P－11



構造単位P：構造単位L＝５０：５０（モル比）

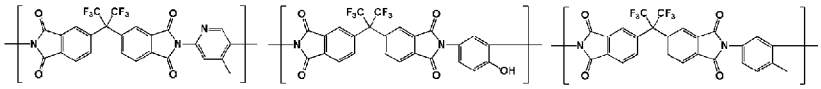
[0173] [化54]

構造単位I
[式（B） 式（E）]

構造単位G
[式（D） 式（E）]

構造単位L
[式（D） 式（E）]

P－12



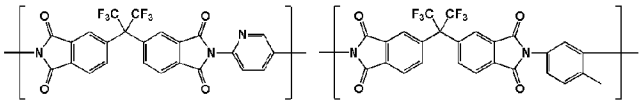
構造単位I：構造単位G：構造単位L＝１５：２５：６０（モル比）

[0174] [化55]

構造単位C
[式（B） 式（E）]

構造単位L
[式（D） 式（E）]

P－13

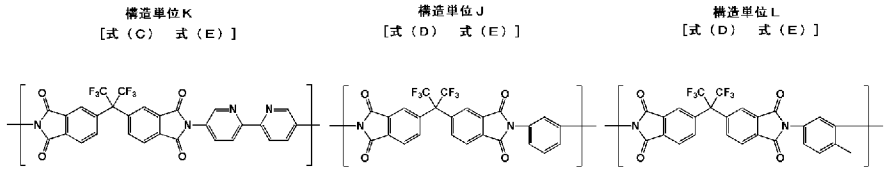


構造単位C：構造単位L＝８５：１５（モル比）

[0175]

[化56]

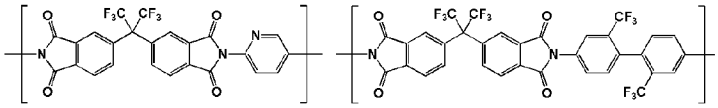
P－14



構造単位Ｋ：構造単位Ｊ：構造単位Ｌ＝５：４５：５０（モル比）

[0176] [化57]

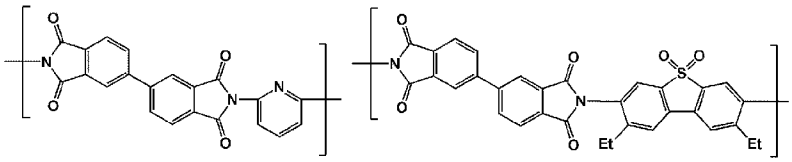
P－15



構造単位Ｃ：構造単位Ｑ＝９５：５（モル比）

[0177] [化58]

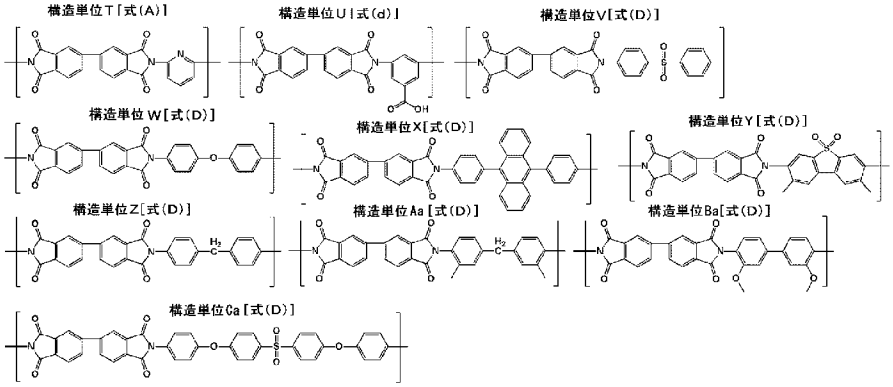
P－16



構造単位Ｒ：構造単位Ｓ＝２０：８０（モル比）

[0178] [化59]

P－17



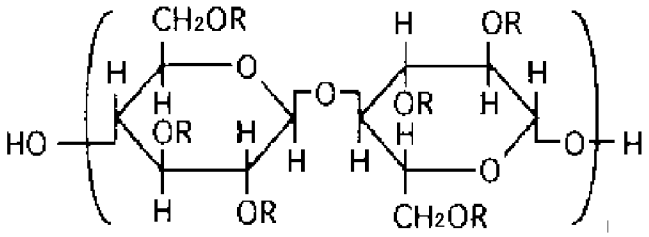
各構造単位を等モル含有する

[0179] ＜比較ポリマー０１＞

下記構造単位（繰り返し単位）からなるセルロースアセテートとして市販品（商品名：Ｌ－７０、ダイセル社製、酢化度０．５５）を用いた。酢化度は、単位重量当たりの結合酢酸の重量百分率を意味する。

[0180] [化60]

セルロースアセテート（比較ポリマー）



[0181] ［実施例１］　複合膜の作製

＜平滑層付ＰＡＮ多孔質膜の作製＞

（ジアルキルシロキサン基を有する放射線硬化性ポリマーの調製）

１５０ｍＬの３口フラスコにＵＶ９３００（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ社製）３９ｇ、Ｘ－２２－１６２Ｃ（信越化学工業社製）１０ｇ、ＤＢＵ（１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン）０．００７ｇを加え、ｎ－ヘプタン５０ｇに溶解させた。これを９５℃で１６８時間維持させて、ポリ（シロキサン）基を有する放射線硬化性ポリマー溶液（２５℃で粘度２２．８ｍＰａ・ｓ）を得た。

[0182] （重合性の放射線硬化性組成物の調製）

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

[0183] （重合性の放射線硬化性組成物の多孔質支持体への塗布、平滑層の形成）

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

[0184] ＜複合膜の作製＞

３０ｍｌ褐色バイアル瓶に、ポリイミド（Ｐ－０１）を１．４ｇ、メチルエチルケトン８．６ｇを混合して３０分攪拌した後、上記平滑層を付与したＰＡＮ多孔質膜上にスピンコートし、複合膜（実施例１）を得た。ポリイミド（Ｐ－０１）層の厚さは約１５０ｎｍであり、ポリアクリロニトリル多孔質膜の厚さは不織布を含めて約１８０μｍであった。

なお、これらのポリアクリロニトリル多孔質膜の分画分子量は１００，０００以下のものを使用した。また、この多孔質膜の４０℃、５ＭＰａにおける二酸化炭素の透過性は、２５，０００ＧＰＵであった。

[0185] ［実施例２～１３］　複合膜の作製

上記実施例１において、ポリイミド（Ｐ－０１）を表１に記載のとおりに変更したこと以外は実施例１と同様にして、表１に示す実施例２～１３の複合膜を作製した。

[0186] ［比較例１、２］　複合膜の作製

上記実施例１において、ポリイミド（Ｐ－０１）を表１に記載のとおりに変更したこと以外は実施例１と同様にして、表１に示す比較例１，２の複合膜を作製した。

[0187] ［比較例３］　非対称膜の作製

上記と同様に調製したポリイミド（Ｐ－０１）の０．５ｇに対してメチルエチルケトン２．５ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２．５ｇ、ｎ－ブタノール０．６ｇの混合溶液を加えて溶解させたのち、孔径５．０μｍのＰＴ

ＦＥ製精密濾過膜でろ過し、これをドープ液とした。清浄なガラス板の上にポリエステル製不織布（阿波製紙社製、膜厚：９５μｍ）を敷き、さらに上記ドープ液を室温（２０℃）の環境で展開し、３０秒静置したのち、一次凝固液（０℃、７５重量％メタノール水溶液）に１時間浸漬したのち、さらに二次凝固液（０℃、７５重量％メタノール水溶液）に１時間浸漬することで非対称膜を作製した。得られた非対称膜をメタノールで洗浄した後、イソオクタンでメタノールを置換し、更に５０℃で８時間、１１０℃で６時間加熱してイソオクタンを蒸発乾燥させることで緻密なスキン層が０．１μｍ以下、ポリイミド層総膜厚が４０μｍの非対称膜（比較例３）を得た。

[0188] ［比較例４～７］　非対称膜の作製

上記比較例３において、ポリイミド（Ｐ－０１）を表１に示すポリマーに変更したこと以外は比較例３と同様にして比較例４～７の非対称膜を作製した。

[0189] ［比較例８、９］　単膜の作製

ポリイミド（Ｐ－０１）及びポリイミド（Ｐ－１３）を用いて、特開平５－３１３４０に記載の方法に準じて、膜厚１５μｍの単膜を作製した。

[0190] ［試験例１］　ガス分離膜のCO_2透過速度及びガス分離選択性の評価－１

上記各実施例および比較例のガス分離膜を用いて、ガス分離性能を以下のように評価した。

ガス分離膜を多孔質支持体（支持層）ごと直径４７ｍｍに切り取り、透過試験サンプルを作製した。ＧＴＲテック株式会社製ガス透過率測定装置を用い、二酸化炭素（CO_2）、メタン（CH_4）が３０：７０（体積比）の混合ガスをガス供給側の全圧力が４ＭＰａ（CO_2の分圧：１．２ＭＰａ）、流量５００ｍＬ／ｍｉｎ、４０℃となるように調整し供給した。透過してきたガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。膜のガス透過性は、ガス透過率（Ｐｅｒｍｅａｎｃｅ）としてガス透過速度を算出することにより比較した。ガス透過率（ガス透過速度）の単位はＧＰＵ（ジーピーユー）単位〔１ＧＰＵ＝1×10^{-6}ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｃｍ^2・ｓｅｃ・ｃｍＨｇ〕で表した

。ガス分離選択性は、この膜のＣＨ$_4$の透過速度Ｒ$_{CH4}$に対するＣＯ$_2$の透過速度Ｒ$_{CO2}$の比率（Ｒ$_{CO2}$／Ｒ$_{CH4}$）として計算した。

[0191] ［試験例２］　トルエン暴露試験

トルエン溶媒を張った蓋のできるガラス製容器内に、１００ｍＬの空のビーカーを静置し、さらに実施例および比較例において作製したガス分離膜の切片をビーカーの中に入れ、ガラス製容器にガラス製の蓋を施し、密閉系とした。その後、４０℃条件下で５時間保存した後、上記［試験例１］と同様に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成分に対するガス分離膜の可塑化耐性を評価できる。

[0192] ［試験例３］　ガス分離膜のＣＯ$_2$透過速度及びガス分離選択性の評価－２

上記実施例１、２及び８、比較例１、３、５、７及び８のガス分離膜を用いて、ガス分離性能を以下のように評価した。

ガス分離膜を多孔質支持体（支持層）ごと直径４７ｍｍに切り取り、透過試験サンプルを作成した。ＧＴＲテック株式会社製ガス透過率測定装置を用い、二酸化炭素（ＣＯ$_2$）、メタン（ＣＨ$_4$）が２０：８０（体積比）の混合ガスをガス供給側の全圧力が４ＭＰａ（ＣＯ$_2$の分圧：０．８ＭＰａ）、流量５００ｍＬ／ｍｉｎ、３０℃となるように調整し供給した。透過してきたガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。ＣＯ$_2$透過速度とガス分離選択性は試験例１と同様にして評価した。

[0193] 上記の各試験例の結果を下記表１に示す。

[0194]

[表1]

表 1

	ポリマー種	重量平均分子量	式(A)～(D)の各式で表される繰り返し単位の総mol量中の式(A)～(C)の各式で表される繰り返し単位の合計量(mol%)	式(A)～(D)の各式で表される繰り返し単位の総mol量中の式(d)で表される繰り返し単位の合計量(mol%)	膜形態	試験例1			試験例2	試験例3	
						CO_2透過速度(GPU)	ガス分離選択性(R_{CO2}/R_{CH4})			CO_2透過速度(GPU)	ガス分離選択性(R_{CO2}/R_{CH4})
							未処理	トルエン暴露後			
実施例1	P-01	80,000	50	50	複合膜	40	50	48		35	52
実施例2	P-02	100,000	50	50	複合膜	35	48	46		38	50
実施例3	P-03	70,000	60	40	複合膜	45	50	48		-	-
実施例4	P-04	120,000	50	25	複合膜	45	44	41		-	-
実施例5	P-05	90,000	50	15	複合膜	35	42	39		-	-
実施例6	P-06	130,000	50	5	複合膜	55	38	35		-	-
実施例7	P-07	110,000	25	75	複合膜	30	41	38		-	-
実施例8	P-08	90,000	50	0	複合膜	40	39	36		37	42
実施例9	P-09	110,000	50	0	複合膜	50	37	34		-	-
実施例10	P-10	80,000	50	0	複合膜	60	34	31		-	-
実施例11	P-11	70,000	50	0	複合膜	40	38	35		-	-
実施例12	P-12	200,000	15	0	複合膜	30	35	32		-	-
実施例13	P-13	180,000	85	0	複合膜	35	32	29		-	-
比較例1	P-14	150,000	5	0	複合膜	28	25	21		22	27
比較例2	P-15	50,000	95	0	複合膜	26	30	26		-	-
比較例3	P-01	80,000	60	0	非対称膜	24	24	19		18	27
比較例4	P-13	180,000	50	0	非対称膜	23	23	18		-	-
比較例5	P-16	40,000	20	0	非対称膜	20	26	21		16	28
比較例6	P-17	43,000	10	10	非対称膜	19	25	21		-	-
比較例7	セルロースアセテート	240,000	0	0	非対称膜	20	18	14		18	18
比較例8	P-01	80,000	60	0	単膜	0.6	24	20		0.4	22
比較例9	P-13	180,000	50	0	単膜	0.5	25	20		-	-

[0195] 上記表1に示されるように、ポリイミド化合物の構造が本発明で規定する

構造に包含される場合であっても、非対称膜の形態や単膜の形態としたガス分離膜として用いると、十分なＣＯ$_2$透過速度、ガス分離選択性を示さなかった（比較例３～６、８及び９）。

ガス分離層に、ポリイミドに代えてセルロースアセテートを用いた場合には、ＣＯ$_2$透過速度とガス分離選択性の双方に劣る結果となった（比較例７）。

[0196] これに対し、本発明で規定する構造のポリイミド化合物をガス分離複合膜のガス分離層に用いると、ＣＯ$_2$透過速度に優れ、且つ、ガス分離選択性も高い結果となった。また、このガス分離選択性はトルエン暴露によっても大きく低下することはなかった（実施例１～１３）。

上記の結果は、ガス分離層を形成するポリイミド化合物の複素環構造とガス透過性支持体あるいはその上のシロキサン化合物層の成分とが何らかの相互作用をし得る複合膜の形態となって、はじめて優れたガス透過性とガス分離選択性が実現できることを示している。

[0197] 以上の結果から、本発明のガス分離膜により、優れたガス分離方法、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することができることが分かった。

[0198] 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る。

[0199] 本願は、２０１４年２月２６日に日本国で特許出願された特願２０１４－０３６０３６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

[0200] １ ガス分離層

２ 多孔質層

３ 不織布層

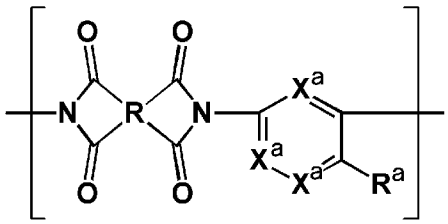
１０、２０　ガス分離複合膜

請求の範囲

［請求項1］　ポリイミド化合物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、

前記ポリイミド化合物が下記式（Ａ）、（Ｂ）又は（Ｃ）で表される繰り返し単位と、下記式（Ｄ）で表される繰り返し単位とからなり、且つ、前記ポリイミド化合物が、下記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、下記式（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の各式で表される繰り返し単位を合計で１０～９０ｍｏｌ％含有する、ガス分離複合膜。

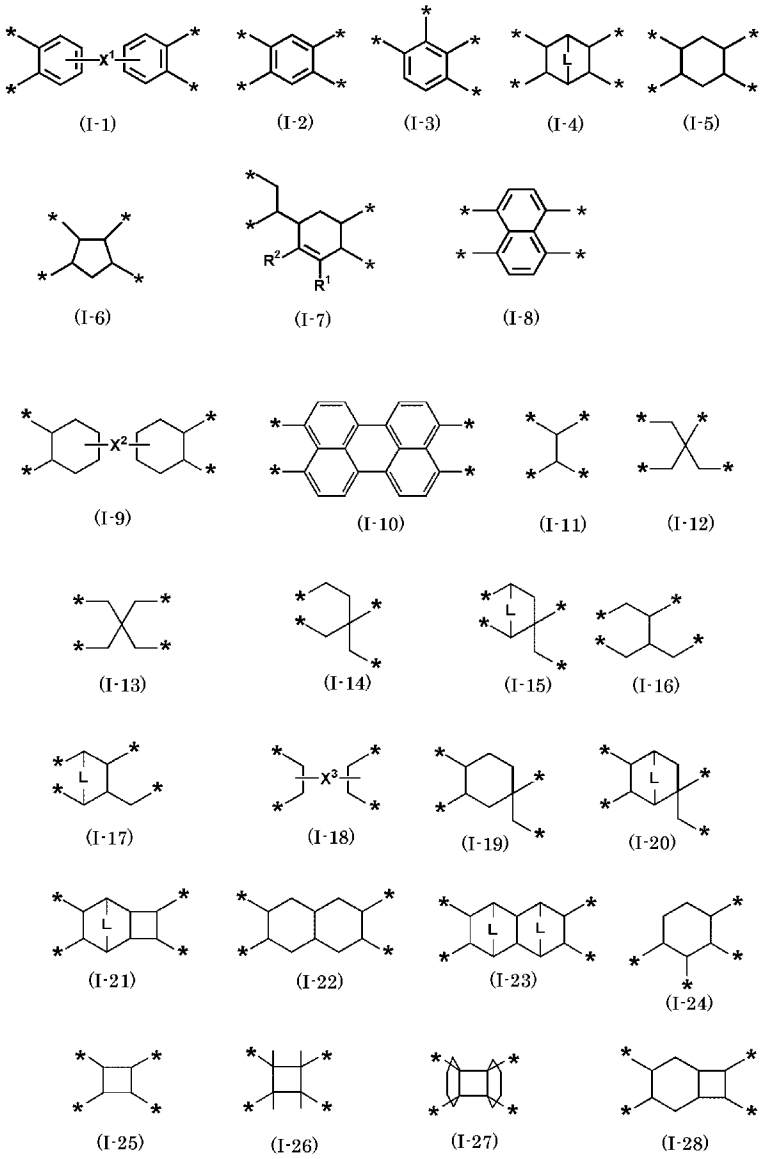
［化1］



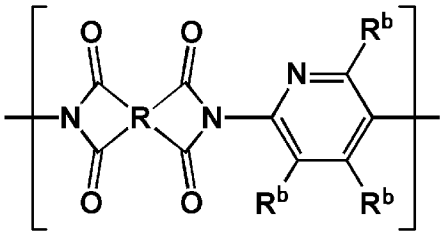
式（Ａ）

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

[化2]



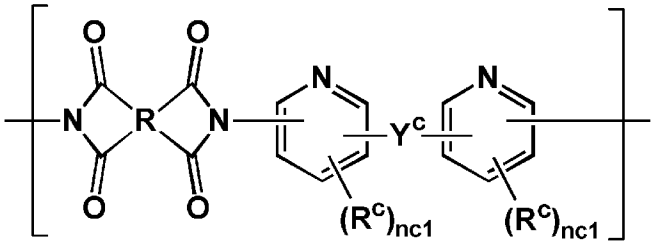
[化3]



式（B）

式（B）中、Rは前記式（A）におけるRと同義である。R^bは水素原子又は置換基を示す。

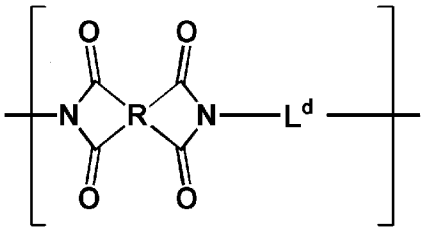
[化4]



式（C）

式（C）中、Ｒは前記式（Ａ）におけるＲと同義である。Ｒ^{c}は置換基を示し、ｎｃ１は０～３の整数を示す。Ｙ^{c}は単結合又は２価の連結基を示す。

[化5]

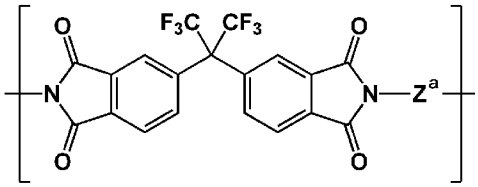


式（D）

式（Ｄ）中、Ｒは前記式（Ａ）におけるＲと同義である。Ｌ^{d}は２価の脂肪族基、２価の芳香族炭化水素基、又は、２以上の芳香族炭化水素環が単結合又は２価の連結基で連結された２価の基を示す。

[請求項2] 前記ポリイミド化合物が、前記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、下記式（Ｅ）で表される繰り返し単位を合計で８０ｍｏｌ％以上含有する、請求項１に記載のガス分離複合膜。

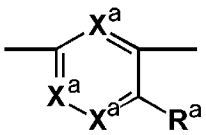
[化6]



式（E）

式（Ｅ）中、Ｚ^{a}は下記式（Ａ－１）、（Ｂ－１）、（Ｃ－１）又は（Ｄ－１）で表される２価の基である。

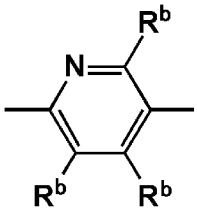
[化7]



式（Ａ－１）

式（Ａ－１）中、Ｘ^{a}及びＲ^{a}は、それぞれ前記式（Ａ）におけるＸ^{a}及びＲ^{a}と同義である。

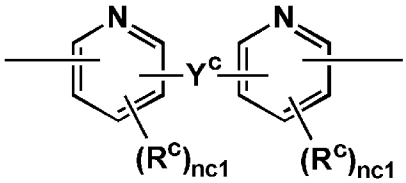
[化8]



式（Ｂ－１）

式（Ｂ－１）中、Ｒ^{b}は前記式（Ｂ）におけるＲ^{b}と同義である。

[化9]



式（Ｃ－１）

式（Ｃ－１）中、Ｒ^{c}、ｎｃ１及びＹ^{c}は、それぞれ前記式（Ｃ）におけるＲ^{c}、ｎｃ１及びＹ^{c}と同義である。

[化10]

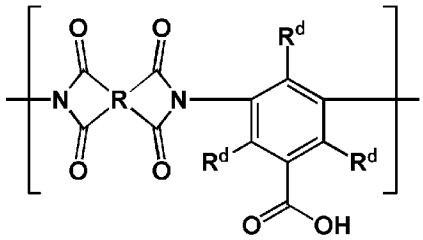
$$-L^{d}-$$

式（Ｄ－１）

式（Ｄ－１）中、L^dは前記式（Ｄ）におけるL^dと同義である。

[請求項3] 前記ポリイミド化合物において、前記式（Ｄ）で表される繰り返し単位が、下記式（ｄ）で表される繰り返し単位を含み、前記ポリイミド化合物が前記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、式（ｄ）で表される繰り返し単位を合計で１０～９０ｍｏｌ％含有する、請求項１又は２に記載のガス分離複合膜。

[化11]



式（ｄ）

式（ｄ）中、Ｒは前記式（Ａ）におけるＲと同義である。R^dは水素原子又は置換基を示す。

[請求項4] 前記ポリイミド化合物が、前記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、前記式（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の各式で表される繰り返し単位を合計で２０～８０ｍｏｌ％含有する、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] 前記ポリイミド化合物が、前記式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の各式で表される繰り返し単位の総ｍｏｌ量中、前記式（ｄ）で表される繰り返し単位を合計で２０～８０ｍｏｌ％含有する、請求項４に記載のガス分離複合膜。

[請求項6] 前記支持層が、ガス分離層側の多孔質層と、ガス分離層側と逆側の不織布層とからなる、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] 分離処理されるガスが二酸化炭素とメタンの混合ガスである場合において、４０℃、５ＭＰａにおける二酸化炭素の透過速度が２０ＧＰＵ超であり、二酸化炭素とメタンとの透過速度比（R_{CO2}／R_{CH4}）が１５以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

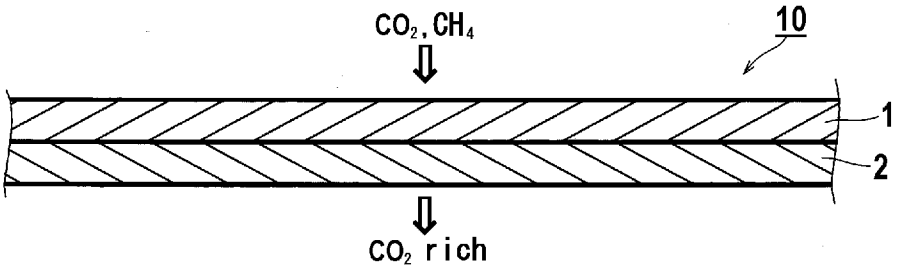
[請求項8] 二酸化炭素及びメタンを含むガスから二酸化炭素を選択的に透過させるために用いられる、請求項１～７のいずれか１項に記載のガス分離複合膜。

[請求項9] 請求項１～８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。

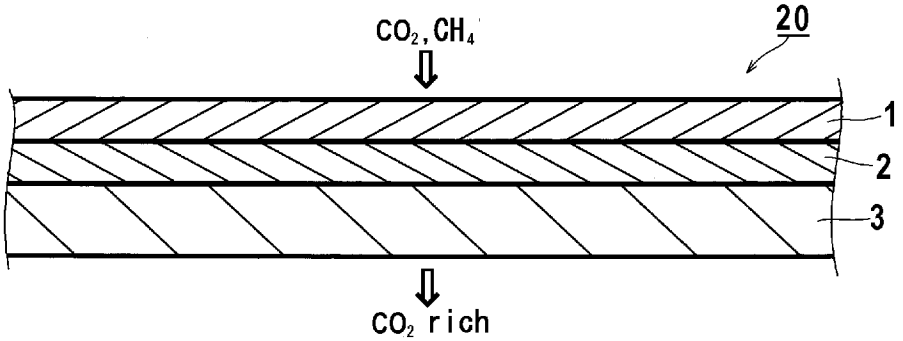
[請求項10] 請求項９に記載のガス分離モジュールを備えたガス分離装置。

[請求項11] 請求項１～８のいずれか１項に記載のガス分離複合膜を用いて、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。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/054681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D71/64(2006.01)i, *B01D53/22*(2006.01)i, *B01D69/02*(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, B01D69/02, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII), 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 Y	JP 63-283704 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 21 November 1988 (21.11.1988), claims; page 4, upper left column, lines 6 to 11; example 1 (Family: none)	1-10 11
Y	JP 63-28424 A (Ube Industries, Ltd.), 06 February 1988 (06.02.1988), page 5, lower right column, line 13 to page 6, upper left column, line 2; example 6 (Family: none)	11
Y	JP 2013-188742 A (Fujifilm Corp.), 26 September 2013 (26.09.2013), claims; paragraph [0090] & US 2014/0345456 A1 & WO 2013/122247 A1	11

☒ 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 15 May 2015 (15.05.15)	Date of mailing of the international search report 26 May 2015 (26.05.15)
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/JP2015/054681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-319525 A (Meidensha Corp.), 24 November 1999 (24.11.1999), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 3-72926 A (Toyobo Co., Ltd.), 28 March 1991 (28.03.1991), entire text (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５４６８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D71/64(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D71/64, B01D53/22, B01D69/02, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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(JDreamⅢ), CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 63-283704 A（工業技術院長）1988.11.21, 特許請求の範囲、第４頁左上欄６～１１行、実施例１ (ファミリーなし)	1-10 11
Y	JP 63-28424 A（宇部興産株式会社）1988.02.06, 第５頁右下欄１３行～第６頁左上欄２行、実施例６ (ファミリーなし)	11
Y	JP 2013-188742 A（富士フイルム株式会社）2013.09.26,	11

☑　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 １５．０５．２０１５	国際調査報告の発送日 ２６．０５．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｄ　３９０９ 池田　周士郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

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
	特許請求の範囲、［００９０］& US 2014/0345456 A1 & WO 2013/122247 A1	
A	JP 11-319525 A（株式会社明電舎）1999.11.24, 全文（ファミリーなし）	1-11
A	JP 3-72926 A（東洋紡績株式会社）1991.03.28, 全文（ファミリーなし）	1-11