

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-151674

(P2019-151674A)

(43) 公開日 令和1年9月12日(2019.9.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 73/10</b> (2006.01)	CO8G 73/10	4CO37
<b>BO1D 53/22</b> (2006.01)	BO1D 53/22	4CO71
<b>BO1D 71/64</b> (2006.01)	BO1D 71/64	4DO06
CO7D 493/10 (2006.01)	CO7D 493/10	F 4JO43
CO7D 307/89 (2006.01)	CO7D 307/89	Z
審査請求 未請求 請求項の数 28 O L 外国語出願 (全 39 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-2756 (P2018-2756)  
 (22) 出願日 平成30年1月11日 (2018.1.11)

(出願人による申告) 平成28年度環境省「CO2排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業」委託事業、産業技術力強化法第19条に係る特許出願

(71) 出願人 504132272  
 国立大学法人京都大学  
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1  
 (74) 代理人 100115255  
 弁理士 辻丸 光一郎  
 (74) 代理人 100129137  
 弁理士 中山 ゆみ  
 (74) 代理人 100154081  
 弁理士 伊佐治 創  
 (72) 発明者 イーサン シバニア  
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1  
 国立大学法人京都大学内  
 (72) 発明者 ビノード バブ シュレスタ  
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1  
 国立大学法人京都大学内

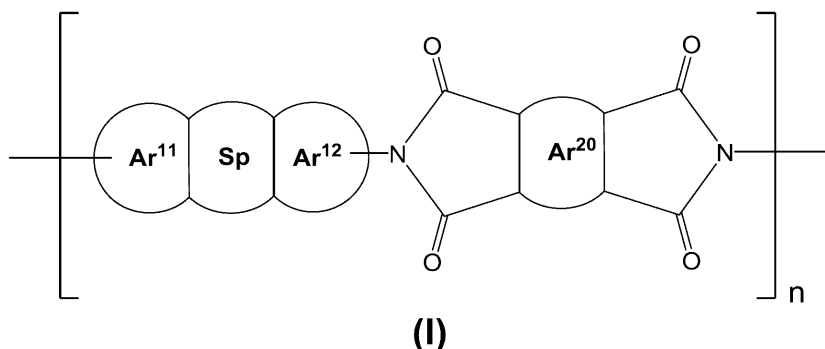
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド、ポリイミドの製造方法、分離膜、分離膜の製造方法およびガス分離方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低コストに製造可能な、新規な構造を有するポリイミドの提供を目的とする。

【解決手段】 本発明のポリイミドまたはその塩は、下記化学式(I)で表される構造を有することを特徴とする。



前記化学式(I)中、Ar<sup>11</sup>、Ar<sup>12</sup>およびAr<sup>20</sup>はそれぞれ、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよく、Spは、スピロ環であり、さらなる置換基を有してもよく、nは、正の整数であり、重合度を示す。

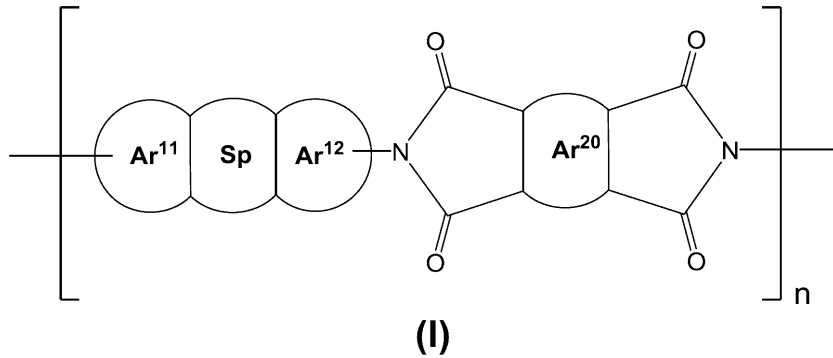
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記化学式 ( I ) で表される構造を有することを特徴とするポリイミドまたはその塩。

## 【化 I】



10

前記化学式 ( I ) 中、

$Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$  および  $Ar^{20}$  は、それぞれ、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよく、

$Sp$  は、スピロ環または縮合環であり、さらなる置換基を有してもよく、

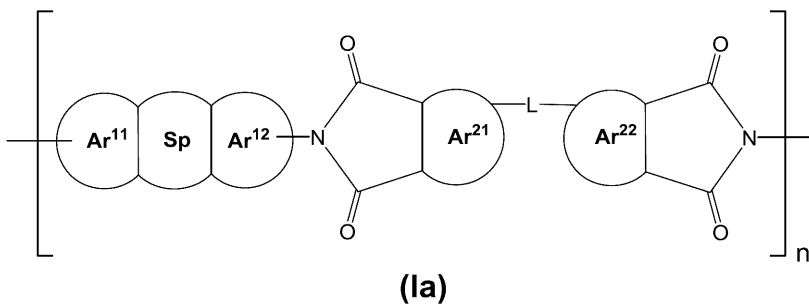
$n$  は、正の整数であり、重合度を示す。

20

## 【請求項 2】

前記化学式 ( I ) で表される構造が、下記化学式 ( I a ) で表される構造であることを特徴とする、請求項 1 記載のポリイミドまたはその塩。

## 【化 I a】



30

化学式 ( I a ) 中、

$Ar^{21}$  および  $Ar^{22}$  は、それぞれ、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよく、

$L$  は、連結基または共有結合であり、

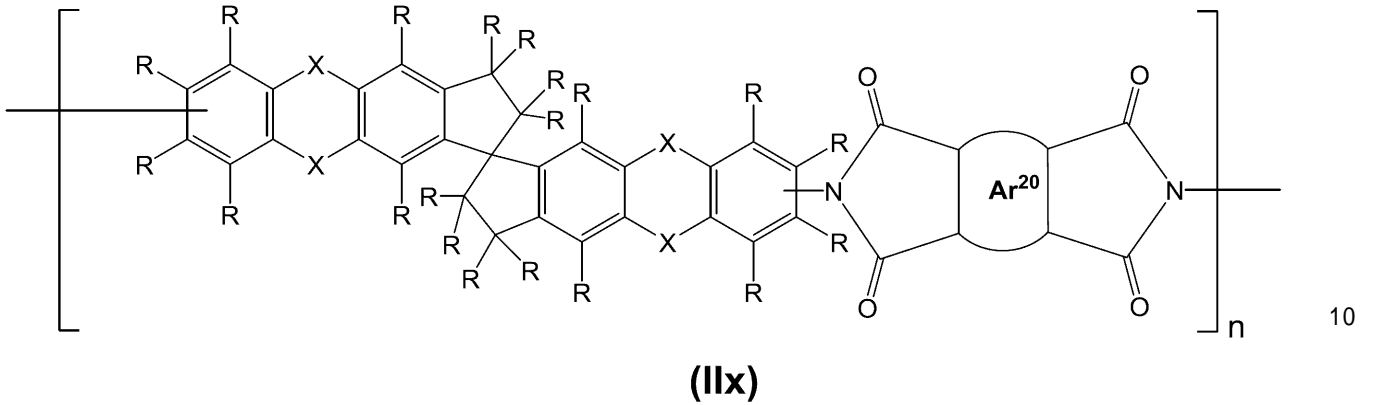
$Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$ 、 $Sp$  および  $n$  は、前記化学式 ( I ) と同一である。

## 【請求項 3】

40

前記化学式 ( I ) で表される構造が、下記化学式 ( I I x ) で表される構造であることを特徴とする、請求項 1 記載のポリイミドまたはその塩。

【化 I I x】



10

前記化学式 ( I I x ) 中、

各 R は、それぞれ、水素原子もしくは置換基であるか、または、イミドの N 原子に対する結合手であり、同一でも異なっていてもよく、

各 X は、それぞれ、O、S または S e であり、同一でも異なっていてもよく、

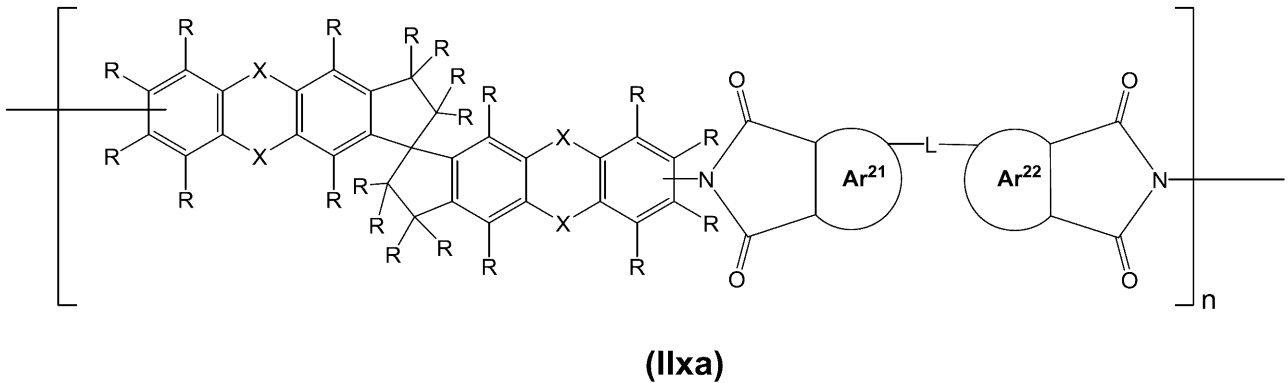
$Ar^{20}$  および n は、前記化学式 ( I ) と同一である。

【請求項 4】

前記化学式 ( I a ) で表される構造が、下記化学式 ( I I x a ) で表される構造であることを特徴とする、請求項 2 記載のポリイミドまたはその塩。

20

【化 I I x a】



30

前記化学式 ( I I x a ) 中、

各 R は、それぞれ、水素原子もしくは置換基であるか、または、イミドの N 原子に対する結合手であり、同一でも異なっていてもよく、

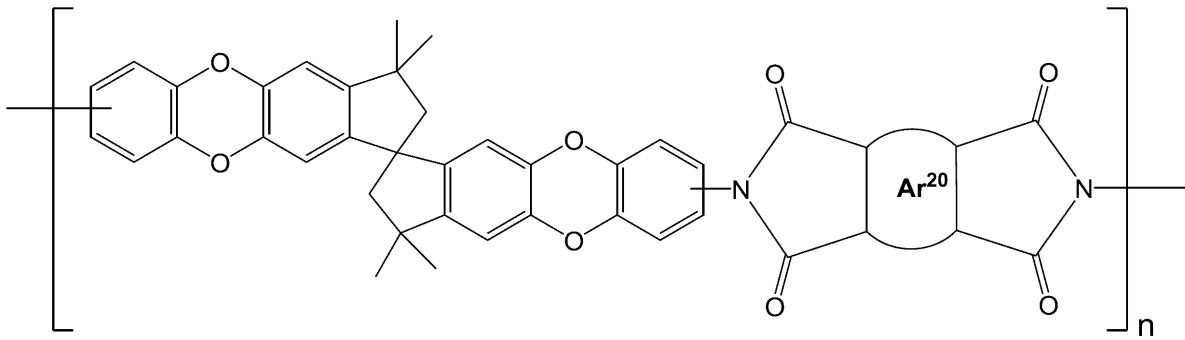
各 X は、それぞれ、O、S、または S e であり、同一でも異なっていてもよく、

$Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$ 、L および n は、前記化学式 ( I a ) と同一である。

【請求項 5】

前記化学式 ( I ) で表される構造が、下記化学式 ( I I ) で表される構造であることを特徴とする、請求項 1 記載のポリイミドまたはその塩。

## 【化 I I】



10

## (II)

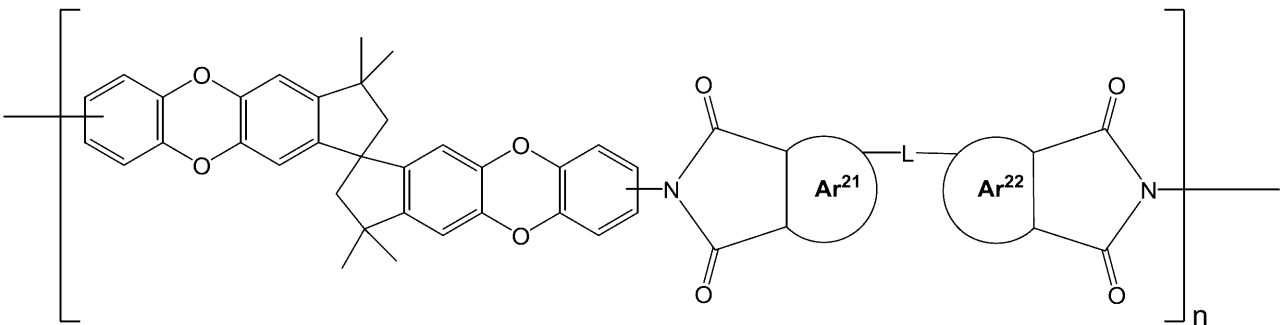
前記化学式 ( I I ) 中、

$Ar^{20}$  および  $n$  は、前記化学式 ( I ) と同一である。

## 【請求項 6】

前記化学式 ( I a ) で表される構造が、下記化学式 ( I I a ) で表される構造であることを特徴とする、請求項 2 記載のポリイミドまたはその塩。

## 【化 I I a】



20

## (IIa)

前記化学式 ( I I a ) 中、

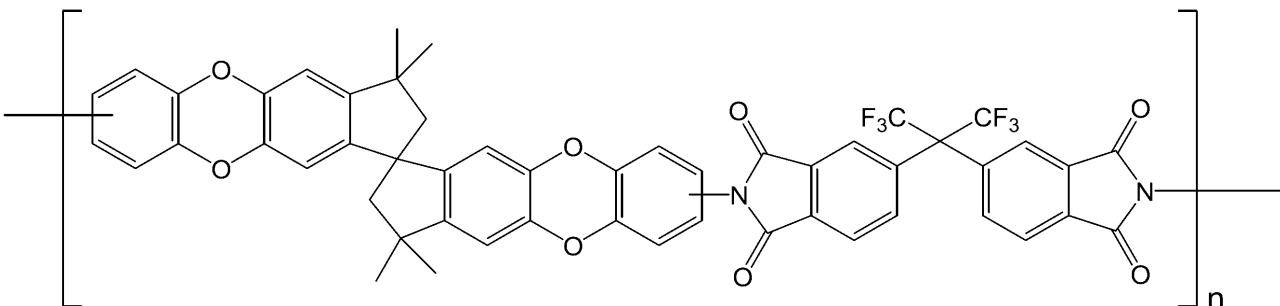
$Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$ 、 $L$  および  $n$  は、前記化学式 ( I a ) と同一である。

30

## 【請求項 7】

前記化学式 ( I I a ) で表される構造が、下記化学式 DAS - PI 1 で表される構造であることを特徴とする、請求項 6 記載のポリイミドまたはその塩。

## 【化 DAS - PI 1】



40

## DAS-PI1

前記化学式 DAS - PI 1 中、

$n$  は、前記化学式 ( I I a ) と同一である。

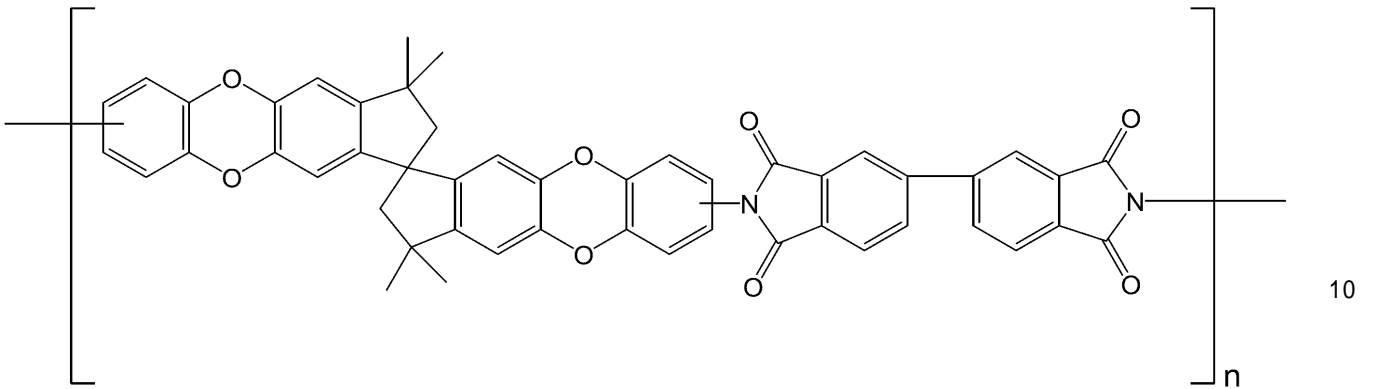
## 【請求項 8】

前記化学式 ( I I a ) で表される構造が、下記化学式 DAS - PI 2 で表される構造であ

50

ることを特徴とする、請求項 6 記載のポリイミドまたはその塩。

【化 D A S - P I 2】



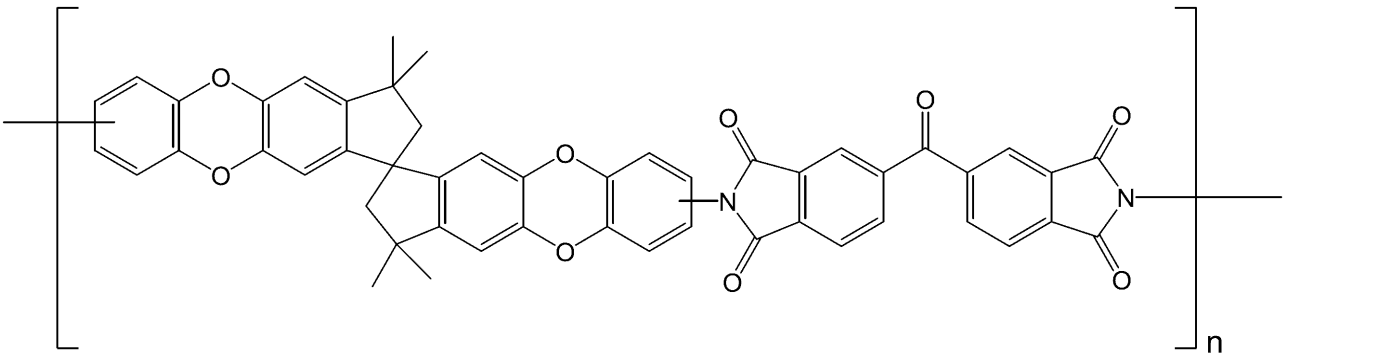
**DAS-PI2**

前記化学式 D A S - P I 2 中、  
n は前記化学式 ( I I a ) と同一である。

【請求項 9】

前記化学式 ( I I a ) で表される構造が、下記化学式 D A S - P I 3 で表される構造であることを特徴とする、請求項 6 記載のポリイミドまたはその塩。

【化 D A S - P I 3】



**DAS-PI3**

前記化学式 D A S - P I 3 中、  
n は前記化学式 ( I I a ) と同一である。

【請求項 10】

スピロ環または縮合環を有する芳香族ポリアミンと、複数の無水フタル酸基を含む芳香族カルボン酸無水物との縮合物であることを特徴とするポリイミドまたはその塩。

【請求項 11】

スピロ環または縮合環を有する芳香族ポリアミンと、複数の無水物基を有するカルボン酸無水物とを縮合反応させる縮合反応工程を含むことを特徴とするポリイミドまたはその塩の製造方法。

【請求項 12】

前記芳香族ポリアミンが、1 分子中にアミノ基を 2 つ有することを特徴とする請求項 11 記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

【請求項 13】

前記カルボン酸無水物が、1 分子中に無水物基を 2 つ有することを特徴とする請求項 11 または 12 記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

【請求項 14】

前記カルボン酸無水物が、1 分子中に無水フタル酸基を複数有する芳香族カルボン酸無水物であることを特徴とする請求項 11 から 13 のいずれか一項に記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

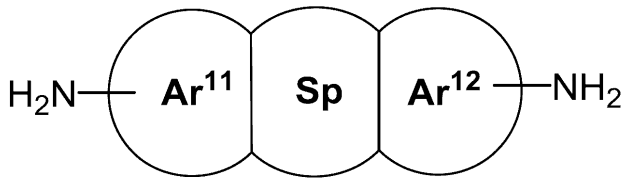
## 【請求項 15】

前記芳香族カルボン酸無水物が、1分子中に無水フタル酸基を2つ有することを特徴とする請求項14記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

## 【請求項 16】

前記芳香族ポリアミンが、下記化学式(A)で表される芳香族ポリアミンであることを特徴とする請求項11から15のいずれか一項に記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

## 【化 A】



10

## (A)

前記化学式(A)中、

$Ar^{11}$  および  $Ar^{12}$  は、それぞれ、芳香環または芳香族複素環であり、さらなる置換基を有してもよく、

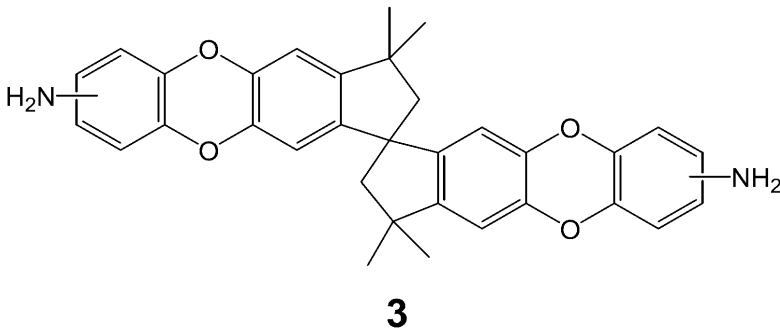
$Sp$  は、スピロ環または縮合環であり、さらなる置換基を有してもよい。

20

## 【請求項 17】

前記芳香族ポリアミンが、下記化学式3で表される芳香族ポリアミンであることを特徴とする請求項11から16のいずれか一項に記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

## 【化 3】

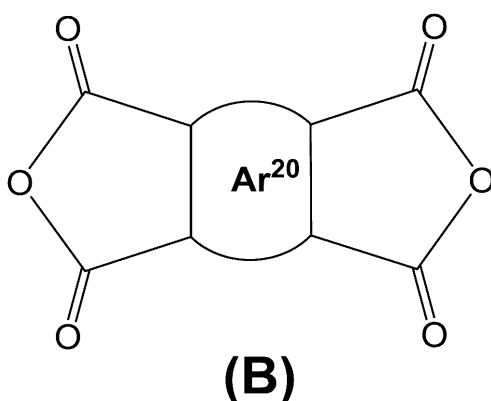


30

## 【請求項 18】

前記カルボン酸無水物が、下記化学式(B)で表されるカルボン酸無水物であることを特徴とする請求項14から16のいずれか一項に記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

## 【化 B】



40

## (B)

前記化学式(B)中

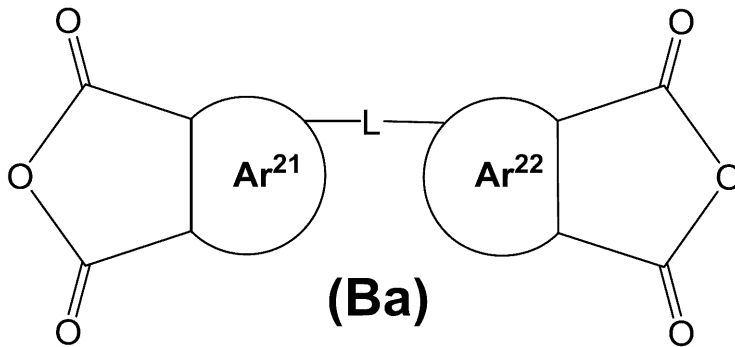
50

$Ar^{20}$  は、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよい。

【請求項 19】

前記カルボン酸無水物が、下記化学式 (Ba) で表されるカルボン酸無水物であることを特徴とする請求項 14 から 17 のいずれか一項に記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

【化 Ba】



10

前記化学式 (Ba) 中、

$Ar^{21}$  および  $Ar^{22}$  は、それぞれ、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよく、

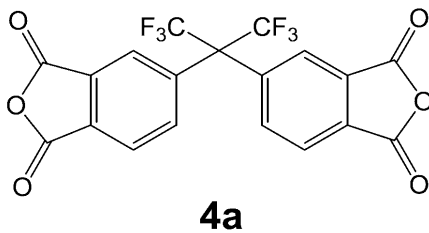
20

L は、連結基または共有結合である。

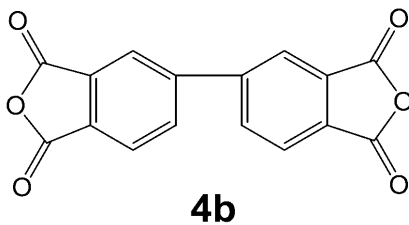
【請求項 20】

前記芳香族カルボン酸無水物が、下記化学式 4a ~ 4c で表される芳香族カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項 14 から 17 のいずれか一項に記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

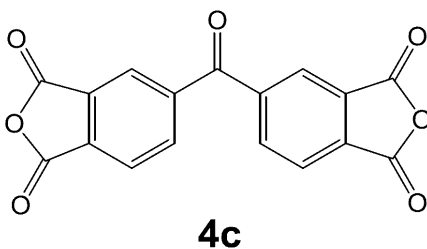
【化 4a - 4c】



30



40



【請求項 21】

前記芳香族ポリアミンが、請求項 17 記載の化学式 3 で表される芳香族ポリアミンである

50

ことを特徴とする請求項 20 記載のポリイミドまたはその塩の製造方法。

【請求項 22】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のポリイミドまたはその塩を含むことを特徴とする分離膜。

【請求項 23】

前記分離膜が、ガス分離膜であることを特徴とする請求項 22 記載の分離膜。

【請求項 24】

H<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> の少なくとも一方が、選択的にガス分離膜を透過することを特徴とする請求項 23 記載の分離膜。

【請求項 25】

ポリイミドまたはその塩を成膜する成膜工程を含み、

前記ポリイミドまたはその塩が、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のポリイミドまたは塩であることを特徴とする分離膜の製造方法。

【請求項 26】

ポリイミドまたはその塩を調製する調製工程と、

前記ポリイミドまたはその塩を成膜する成膜工程とを含み、

前記調製工程においてポリイミドまたはその塩を調製する方法が、請求項 11 から 21 のいずれか一項に記載のポリイミドまたは塩の製造方法であることを特徴とする分離膜の製造方法。

【請求項 27】

複数種類のガスを含む混合ガスにより、ガス分離膜に圧力をかけ、前記複数種類のガスのうち少なくとも 1 つを選択的に前記ガス分離膜を透過させる工程を含み、

前記ガス分離膜が、請求項 22 から 24 のいずれか一項に記載のガス分離膜であることを特徴とするガス分離方法。

【請求項 28】

単一のガスにより、ガス分離膜に圧力をかけ、選択的に前記ガス分離膜を透過させる工程を含む請求項 27 記載のガス分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミド、ポリイミドの製造方法、分離膜、分離膜の製造方法およびガス分離方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ガス分離膜等の分野において、ポリイミドが利用されている（例えば、非特許文献 1）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】Yampolskii et al, *Macromolecules* 2009, 42, 7881-7888

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来のポリイミドは、例えば、合成の工程数が多い、原料の価格が高い等の理由により、製造にコストがかかるという問題があった。

【0005】

そこで、本発明は、低コストで製造可能な、新規構造を有するポリイミドの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

20

30

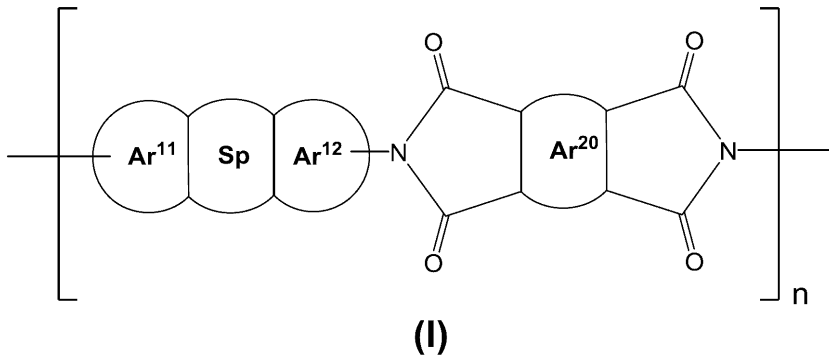
40

50



前記目的を達成するために、本発明のポリイミドまたはその塩は、下記化学式（I）で表される構造を有することを特徴とする。

【化 I】



10

前記化学式（I）中、

$Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$  および  $Ar^{20}$  は、それぞれ、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよく、

$Sp$  は、スピロ環または縮合環であり、さらなる置換基を有してもよく、

$n$  は、正の整数であり、重合度を示す。

$Ar^{11}$  および  $Ar^{12}$  は、互いに同一であっても異なってもよい。

20

【0007】

本発明のポリイミドまたはその塩の製造方法は、スピロ環または縮合環を有する芳香族ポリアミンと、無水物基を複数有するカルボン酸無水物とを縮合反応させる縮合反応工程を含むことを特徴とする。

【0008】

本発明の分離膜は、本発明のポリイミドまたはその塩を含むことを特徴とする。

【0009】

本発明の分離膜の製造方法（1）は、ポリイミドまたはその塩を成膜する成膜工程を含み、前記ポリイミドまたはその塩が、本発明のポリイミドまたは塩であることを特徴とする。

30

【0010】

本発明の分離膜の製造方法（2）は、ポリイミドまたはその塩を調製する調製工程と、前記ポリイミドまたはその塩を成膜する成膜工程とを含み、前記調製工程においてポリイミドまたはその塩を調製する方法が、本発明の方法であることを特徴とする。

【0011】

本発明のガス分離方法は、複数種類のガスを含む混合ガスにより、ガス分離膜に圧力をかけ、前記複数種類のガスのうち少なくとも一つを選択的にガス分離膜を透過させる工程を含み、前記ガス分離膜は、本発明のガス分離膜であることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、低コストで製造可能な、新規構造を有するポリイミドを提供することができる。さらに、本発明によれば、低コストで製造可能なポリイミドの新規製造方法、ポリイミドを用いた分離膜、前記分離膜の製造方法およびガス分離方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、DFT算出により得られた空間充填モデルを示し、図1(a)は、SB

50

I (スピロビスインダン) - 二無水物 (An1) を示し、図 1 (b) は、DAS - ジアミンモノマー (スピロビスインダンジアミン) (3) を示す。

【図 2】図 2 は、77K での DAS - PI 系ポリイミド粉末の N<sub>2</sub> 吸着 (充填) および脱着 (空) 等温線を示す。

【図 3】図 3 は、DAS - PI と PIM - PI およびそれらのモノマーとの間の構造的相違を示す。

【図 4】図 4 は、低圧 N<sub>2</sub> 吸着データから算出した細孔幅分布を示す。

【図 5】図 5 は、DAS - PI 膜の WAXD パターンを示す。

【図 6】図 6 は、DAS - PI 膜の TGA パターンを示す。

【図 7】図 7 は、CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> 青：DAS - PI 1、赤：DAS - PI 2、緑：DAS - PI 3 および黒：1 ~ 5 (1：PIM - PI 3、2：PIM - 6FDA - OH、3：6FDA - DATRI、4：6FDA - SBF および 5：6FDA - BSBF) の、ロブソン上限に対する、ガス透過性 (P) とガスペア選択性 ( ) との関係を示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について、例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の説明により限定されない。

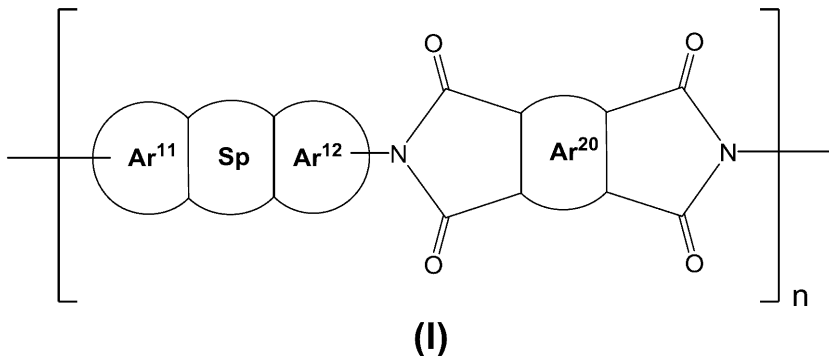
【0015】

[1. ポリイミド]

本発明のポリイミドまたはその塩は、前述のように、下記化学式 (I) で表される構造を有することを特徴とする。

20

【化 I】



30

前記化学式 (I) 中、

Ar<sup>11</sup>、Ar<sup>12</sup> および Ar<sup>20</sup> は、それぞれ、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよく、

Sp は、スピロ環または縮合環であり、さらなる置換基を有してもよく、

n は、正の整数であり、重合度を示し、

Ar<sup>11</sup> および Ar<sup>12</sup> は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0016】

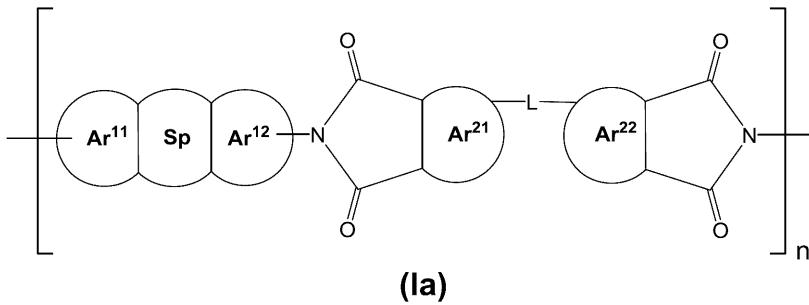
40

本発明のポリイミドは、スピロ環を有する芳香族ポリアミンと複数の無水フタル酸基を含む芳香族カルボン酸無水物との縮合物であるポリイミドまたはその塩であるといえる。

【0017】

本発明のポリイミドまたはその塩において、例えば、前記化学式 (I) で表される構造は、下記化学式 (Ia) で表される構造である。

## 【化 I a】



10

前記化学式 (I a) 中、

$Ar^{21}$  および  $Ar^{22}$  は、それぞれ、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよく、

L は、連結基または共有結合であり、

$Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$ 、Sp および n は、前記化学式 (I) と同一である。

$Ar^{11}$  および  $Ar^{12}$  は、互いに同一であっても異なってもよい。

## 【0018】

前記式 (I) および (I a) 中、 $Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$ 、 $Ar^{20}$ 、 $Ar^{21}$  および  $Ar^{22}$  において、「芳香環」は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等であり、「芳香族複素環」は、例えば、ピリジン環、チオフェン環、ピロール環、フラン環等である。前記非芳香環は、例えば、シクロアルカン環であり、その例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等があげられる。L において、「連結基」は、例えば、アルキレン基、不飽和炭化水素基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホニル基、カルボニル基等であってもよい。前記アルキレン基は、例えば、直鎖状でも分枝状でもよい。前記アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、例えば、1~25、1~13、または 1~7 である。前記アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、2,2-プロピレン基等があげられる。前記不飽和炭化水素基は、直鎖状でも分枝状でもよい。前記不飽和炭化水素基の炭素数は、特に限定されないが、例えば、2~25、2~13、または 2~7 である。前記不飽和炭化水素基としては、例えば、ビニレン基、ビニリデン基、エチニレン基等があげられる。前記アルキレン基は、例えば、少なくとも 1 個の水素がハロゲンで置換されていてもよいし、全ての水素がハロゲンで置換されていてもよいが、後者が好ましい。前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素があげられるが、フッ素が好ましい。前記アルキレン基は、例えば、全ての水素がフッ素で置換されたペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。前記ペルフルオロアルキレン基の具体例としては、ビス(トリフルオロメチル)メチレン基、ビス(ペンタフルオロエチル)メチレン基等があげられる。前記 L は、例えば、ビス(ペルフルオロアルキル)メチレン基であることが好ましい。前記ペルフルオロアルキル基は、例えば、炭素数 1~6 の直鎖または分枝状ペルフルオロアルキル基である。ビス(ペルフルオロアルキル)メチレン基の具体例としては、ビス(トリフルオロメチル)メチレン基、ビス(ペンタフルオロエチル)メチレン基等があげられる。前記重合度 n は、正の整数であれば特に限定されない。n の下限は、具体的には、例えば、60 以上、70 以上、95 以上である。n の上限は、具体的には、例えば、96 以下、80 以下、70 以下である。前記重合度 n は、例えば、60~96 の範囲である。

20

30

40

## 【0019】

本発明において、 $Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$ 、 $Ar^{20}$ 、 $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$  および Sp は、それぞれ、例えば、置換基を有してもよい。「置換基」としては、特に限定されず、例えば、アルキル基、アルコキシ基、第一級~第三級アミン、カルボン酸、カルボン酸エステル、不飽和脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、水酸基(-OH)、メルカプト基(-SH)、アルキルチオ基(-SR)および R は、それぞれ、アルキ

50

ル基)、シアノ基等があげられる。前記置換基は、複数の場合、同一でも異なってもよい。

【0020】

本発明において、鎖状置換基は、例えば、アルキル基、不飽和脂肪族炭化水素基等の炭化水素基であり、特に限定されず、直鎖状でも分枝状でもよい。その炭素数は、特に限定されないが、例えば、1~40、1~32、1~24、1~18、1~12、1~6または1~2であり、不飽和炭化水素基の場合、例えば、2以上である。本発明において、環状の基は、例えば、アリアル基、ヘテロアリアル基等であり、その環員数(環を構成する原子の数)は、特に限定されないが、例えば、5~32、5~24、6~18、6~12または6~10である。置換基等に異性体が存在する場合、前記異性体の種類は、特に制限されず、例えば、単に「ナフチル基」という場合、1-ナフチル基でも2-ナフチル基でもよい。

10

【0021】

本発明において、ポリイミド等の化合物に異性体が存在する場合、前記異性体の種類は、特に限定されず、いずれの異性体でもよい。前記異性体は、例えば、互変異性体または立体異性体(例えば、幾何異性体、配座異性体および光学異性体)等があげられる。ポリイミド等の化合物が塩を形成し得る場合、例えば、前記塩も本発明に含まれ、また、本発明に用いることができる。前記塩は、例えば、酸付加塩でも塩基付加塩でもよい。前記酸付加塩を形成する酸は、例えば、無機酸でも有機酸でもよく、前記塩基付加塩を形成する塩基は、例えば、無機塩基でも有機塩基でもよい。前記無機酸は、特に限定されず、例えば、硫酸、リン酸、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜フッ素酸、次亜塩素酸、次亜臭素酸、次亜ヨウ素酸、亜フッ素酸、亜塩素酸、亜臭素酸、亜ヨウ素酸、フッ素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、過フッ素酸、過塩素酸、過臭素酸、および過ヨウ素酸等があげられる。前記有機酸は、特に限定されず、例えば、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、シュウ酸、p-プロモベンゼンスルホン酸、炭酸、コハク酸、クエン酸、安息香酸および酢酸等があげられる。前記無機塩基は、特に限定されず、例えば、水酸化アンモニウム、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、炭酸塩および炭酸水素塩等があげられ、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウム等があげられる。前記有機塩基は、特に限定されず、例えば、エタノールアミン、トリエチルアミンおよびトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン等があげられる。これらの塩の製造方法は、特に限定されず、例えば、前記化合物に、前記のような酸または塩基を、公知の方法により付加させる方法等で、製造できる。

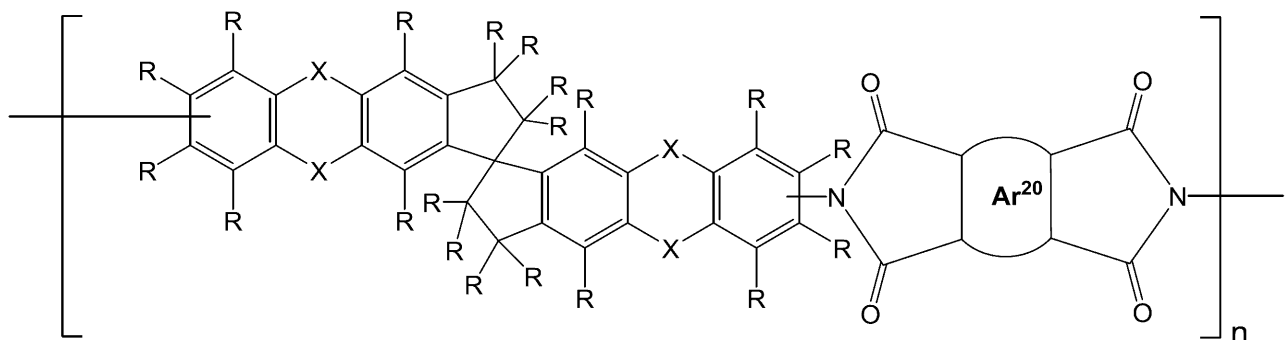
20

30

【0022】

本発明のポリイミドまたはその塩において、例えば、前記化学式(I)で表される構造は、下記化学式(IIx)で表される構造である。

【化IIx】



40

(IIx)

前記化学式(IIx)中、

各Rは、それぞれ、水素原子もしくは置換基であるか、または、イミドのN原子に対す

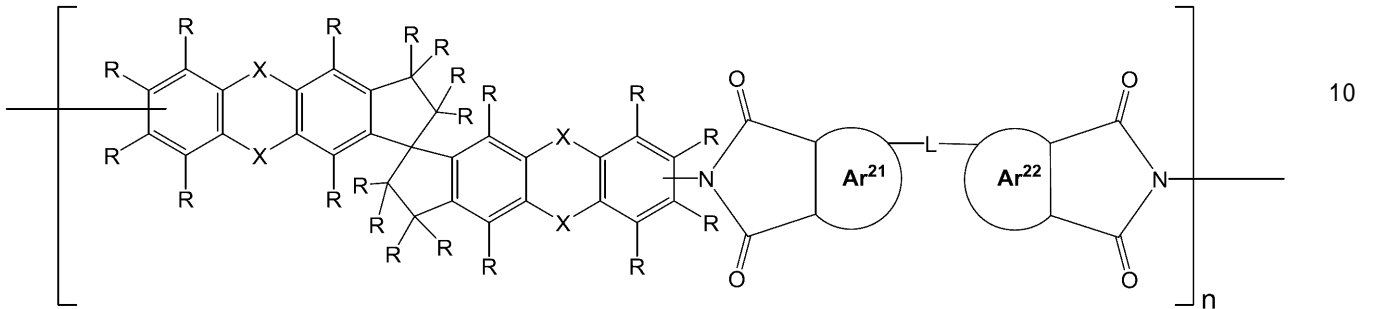
50

る結合手であり、同一でも異なってもよく、  
各Xは、それぞれ、O、SまたはSeであり、同一でも異なってもよく、  
Ar<sup>20</sup>およびnは、前記化学式(I)と同一である。

## 【0023】

本発明のポリイミドまたはその塩において、例えば、前記化学式(Ia)で表される構造は、下記化学式(IIxa)で表される構造である。

## 【化IIxa】



(IIxa)

前記化学式(IIxa)中、  
各Rは、それぞれ、水素原子もしくは置換基であるか、または、イミドのN原子に対する結合手であり、同一でも異なってもよく、  
各Xは、それぞれ、O、S、またはSeであり、同一でも異なってもよく、  
Ar<sup>21</sup>、Ar<sup>22</sup>、Lおよびnは、前記化学式(Ia)と同一である。

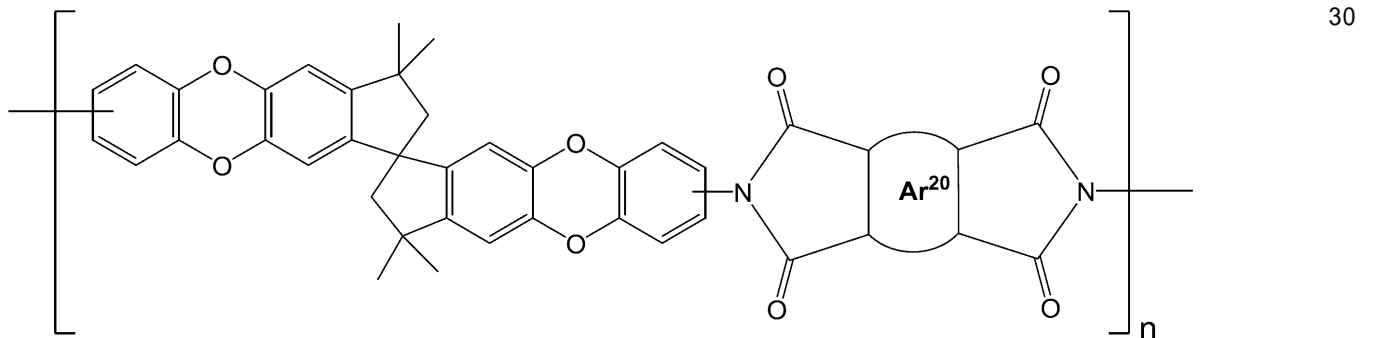
## 【0024】

前記化学式(IIx)および(IIxa)中、各Rが、それぞれ、「置換基」である場合、前記置換基は、特に限定されず、例えば、前述の「置換基」の例示と同様である。

## 【0025】

本発明のポリイミドまたはその塩において、例えば、前記化学式(I)で表される構造は、下記化学式(II)で表される構造である。

## 【化II】



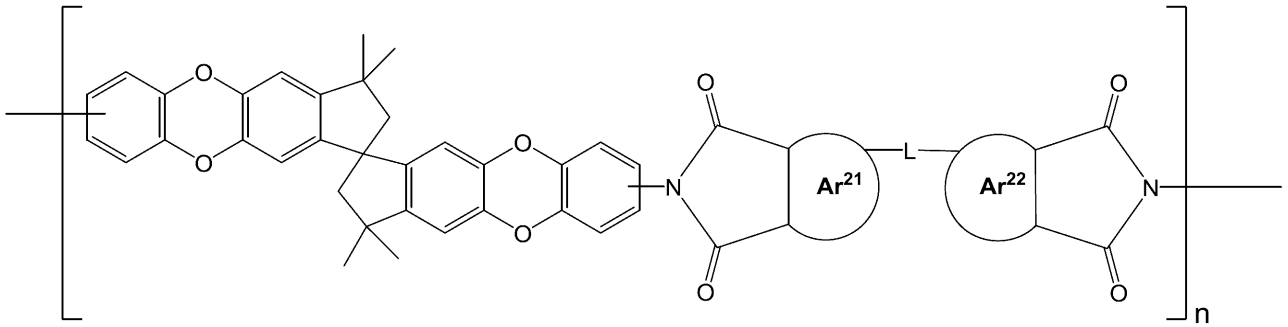
(II)

前記化学式(II)中、  
Ar<sup>20</sup>およびnは、前記化学式(I)と同一である。

## 【0026】

本発明のポリイミドまたはその塩において、例えば、前記化学式(Ia)で表される構造は、下記化学式(IIa)で表される構造である。

【化 I I a】



10

(IIa)

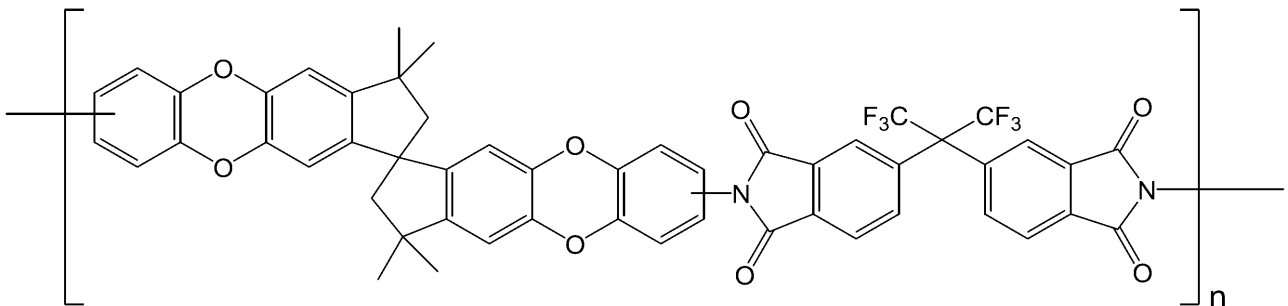
前記化学式 ( I I a ) 中、

Ar<sup>21</sup>、Ar<sup>22</sup>、Lおよびnは、前記化学式 ( I a ) と同一である。

【 0 0 2 7】

本発明のポリイミドまたはその塩において、例えば、前記化学式 ( I I a ) で表される構造は、下記化学式 DAS - P I 1 で表される構造である。

【化 DAS - P I 1】



20

DAS-PI1

前記化学式 DAS - P I 1 中、

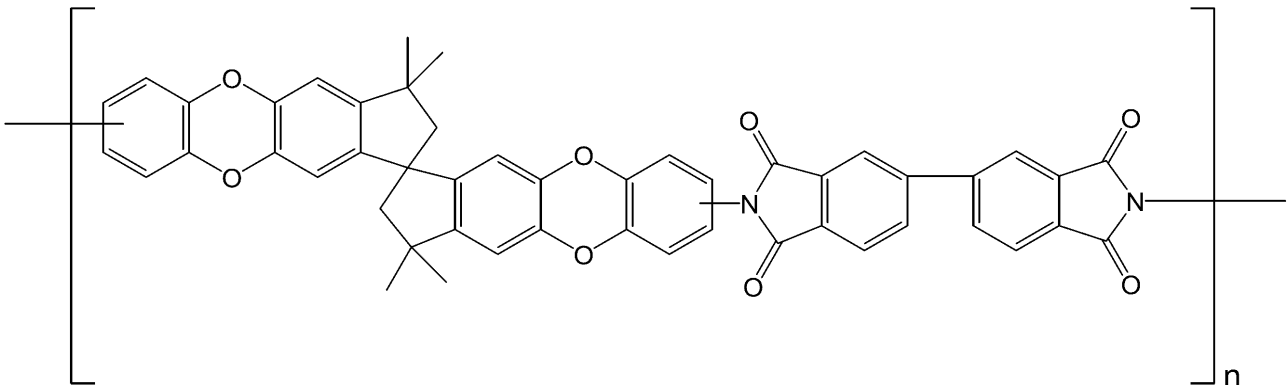
nは、前記化学式 ( I I a ) と同一である。

30

【 0 0 2 8】

本発明のポリイミドまたはその塩において、例えば、前記化学式 ( I I a ) で表される構造は、下記化学式 DAS - P I 2 で表される構造である。

【化 DAS - P I 2】



40

DAS-PI2

前記化学式 DAS - P I 2 中、

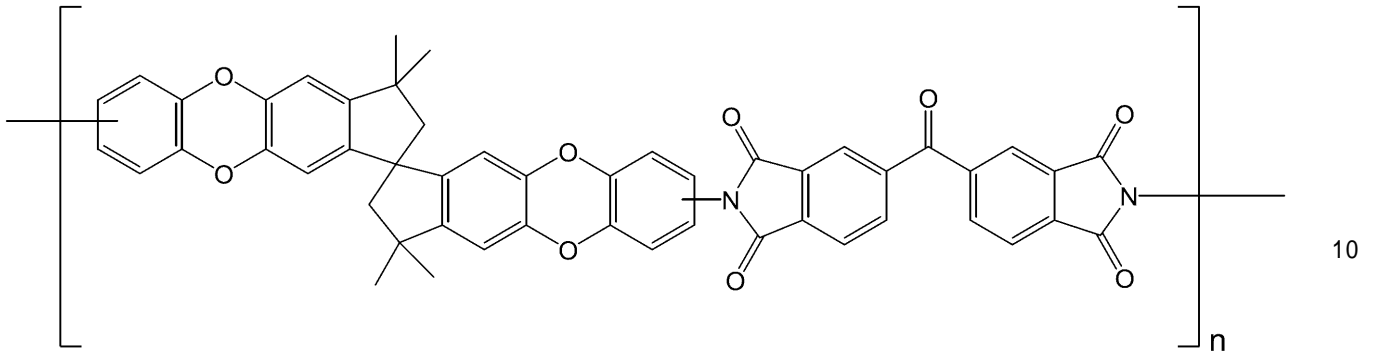
nは前記化学式 ( I I a ) と同一である。

【 0 0 2 9】

50

本発明のポリイミドまたはその塩において、例えば、前記化学式 ( I I a ) で表される構造は、下記化学式 D A S - P I 3 で表される構造である。

【化 D A S - P I 3】



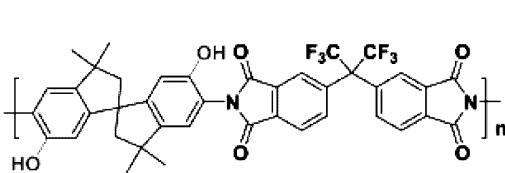
### DAS-PI3

前記化学式 D A S - P I 3 中、  
n は前記化学式 ( I I a ) と同一である。

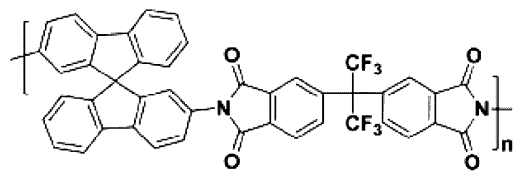
【 0 0 3 0】

本発明のポリイミドは、以下の構造を有するポリイミドを除く。

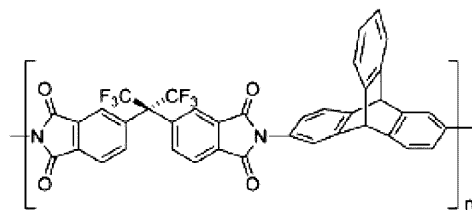
【化 2 - 5】



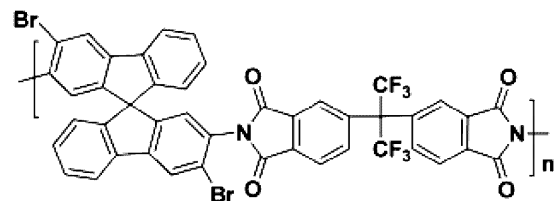
PIM-6FDA-OH (2)



6FDA-SBF (4)



6FDA-DATRI (3)



6FDA-BSBF (5)

【 0 0 3 1】

本発明のポリイミドを製造する方法は、特に限定されず、例えば、後述する本発明のポリイミドの製造方法により製造できる。

【 0 0 3 2】

[ 2 . ポリイミドの製造方法 ]

本発明のポリイミドの製造方法は、前述のとおり、スピロ環または縮合環を有する芳香族ポリアミンと、複数の無水物基を有するカルボン酸無水物とを縮合反応させる縮合反応工程を含む。

【 0 0 3 3】

ポリイミドの製造方法として、例えば、前記非特許文献 1 等において、式 S 1 の合成方法が報告されている。具体的に、下記式 S 1 で合成されるポリイミドは、例えば、PIM-PI および KAUST-PI である。PIM-PI および KAUST-PI は、それぞれ、下記式 S 1 において、Ar<sub>c</sub> の部分が下記化学式で表されるポリイミドである。これらのポリイミドは、下記式 S 1 に示すように、例えば、化合物 A (歪み二無水物) と芳香族ジアミンとから合成される。しかしながら、下記式 S 1 の合成経路は、例えば、工程が長い、合成の原料化合物が高価である等の制限がある。

10

20

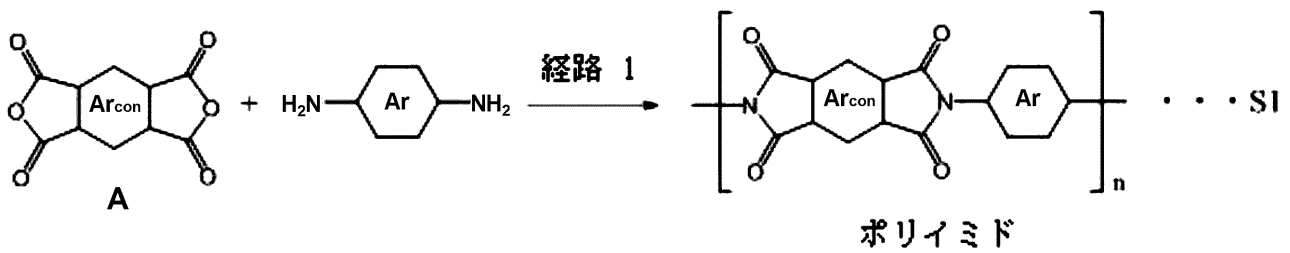
30

40

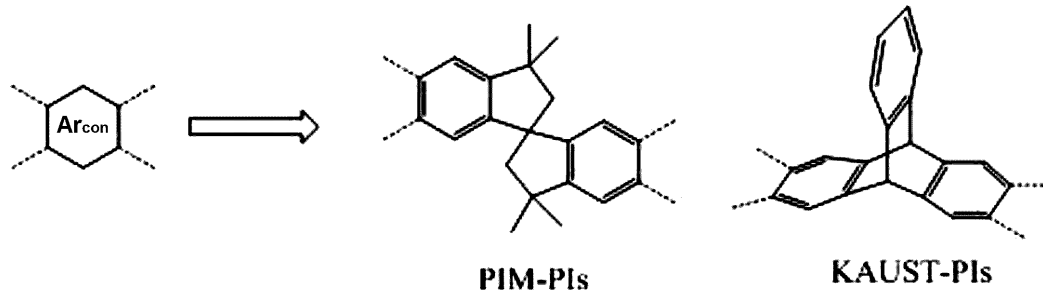
50

【 0 0 3 4 】

【 化 S 1 】



10



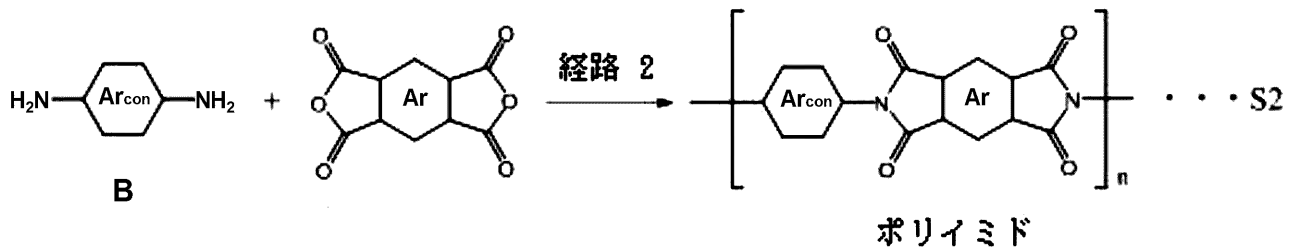
【 0 0 3 5 】

これに対し、本発明のポリイミドの製造方法は、前述のとおり、スピロ環を有する芳香族ポリアミンと、複数の無水物基を有するカルボン酸無水物とを縮合反応させる縮合反応工程を含むことを特徴とする。前記縮合反応は、一例として、下記化学式 S 2 に示すことができる。例えば、下記化学式 S 2 に示すように、化合物 B (スピロ環を有する芳香族ポリアミン) と、芳香族 2 無水化物 (複数の無水物基を有するカルボン酸無水物) とを縮合することにより、容易にポリイミドを合成できる。なお、下記 S 2 は、単なる例示であり、本発明をなんら限定しない。

20

【 0 0 3 6 】

【 化 S 2 】



30

【 0 0 3 7 】

一般的に、ポリイミド (PI) は、異なる種類の二無水物およびジアミンモノマーから、種々の重合手順を介して合成することができる。本発明のポリイミドの製造方法は、前記芳香族ポリアミンと前記カルボン酸無水物とを縮合反応に使用することが特徴であり、その他の工程および条件は、特に限定されず、例えば、従来のポリイミドの製造方法、または後述する実施例の製造方法等に準じて行える。前記縮合反応は、例えば、前記非特許文献 1 および国際公開第 2 0 1 5 / 1 2 9 9 2 5 号パンフレットに記載の縮合反応に準じて、または後述する実施例の製造方法に準じて行える。前記縮合反応に使用する芳香族ポリアミンおよびカルボン酸無水物は、例えば、その構造に基づいて、公知の方法等により調製してもよいし、可能であれば、市販品を入手してもよい。

40

【 0 0 3 8 】

本発明において、前記縮合反応は、特に限定されず、例えば、1 段階重縮合手順でも重縮合手順でもよいが、1 段階重縮合手順が好ましい。前記 1 段階重縮合手順は、1 段階重縮合によって、芳香族ポリアミンおよびカルボン酸無水物からポリイミドを製造する方法である。前記 2 段階重縮合手順は、まず、芳香族ポリアミンおよびカルボン酸無水物から

50



ポリアミック酸前駆体を重縮合により合成し、次いで、ポリアミック酸前駆体から縮合反応によりポリイミドを製造する方法である。前記 1 段階重縮合手順は、ポリアミック酸前駆体がある場で脱水されるので、PI を形成する反応媒体からポリアミック酸前駆体を分離する必要がない。

【0039】

前記 1 段階重縮合法の反応温度は、特に限定されないが、例えば、180 以上、190 以上、または 200 以上であってもよく、例えば、200 以下、190 以下、または 185 以下であってもよい。前記反応温度は、1 段階重縮合手順を行うのに十分な高い温度であることが好ましい。前記 1 段階重縮合手順の反応時間は特に限定されないが、例えば、4 時間以上、5 時間以上、または 6 時間以上であってもよく、例えば 7 時間以下、6 時間以下、または 5 時間以下であってもよい。

10

【0040】

前記反応溶媒も、特に限定されないが、例えば、フェノール系溶媒、アミド系溶媒等があげられ、1 種類のみ用いても複数種類併用してもよい。前記フェノール溶媒としては、例えば、フェノール（ヒドロキシベンゼン）、m-クレゾール、p-クレゾール等があげられる。前記アミド溶媒としては、例えば、NMP（N-メチルピロリドン）等があげられる。

【0041】

製造したポリイミドの精製方法も特に限定されないが、例えば、再結晶、濾過、沈殿、粉碎等の公知の精製方法を適宜適用できる。前述のように、ポリアミック酸前駆体を分離する必要がない場合、例えば、カラムクロマトグラフィーを省略することができるので、短時間で簡便に精製を行うことができ、その結果、ポリイミドを低コストに製造できる。

20

【0042】

非特許文献 1 等の公知文献では、二無水物と芳香族ジアミンを使用して、この重縮合法により高分子量 PI を合成した。本発明のポリイミドの製造方法によれば、非特許文献 1 等の公知文献とは異なり、前述のとおり、スピロ環を有する芳香族ポリアミンを用いて、ポリイミドを製造することができる。前記スピロ環を有する芳香族ポリアミンは、例えば、反応スキーム S2 に示すスピロ環を有する芳香族ポリアミンである化合物 B であり、例えば、SBI（スピロビスインダン）-ジアミンと呼ばれる歪みジアミンである。前記 SBI ジアミンとしては、例えば、下記化学式 3 x または化学式 3 で表されるジアミンがあげられる。

30

【0043】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記カルボン酸無水物は、1 分子中に無水フタル酸基を 2 つ有する。

【0044】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記カルボン酸無水物は、1 分子中に無水フタル酸基を複数有する芳香族カルボン酸無水物である。

【0045】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記芳香族ポリアミンは、1 分子中にアミノ基を 2 つ有する。

40

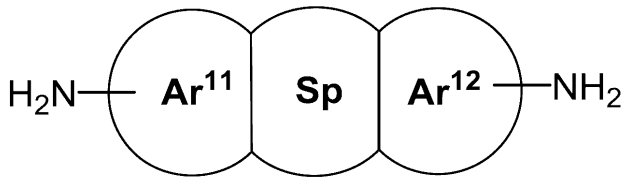
【0046】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記芳香族カルボン酸無水物は、1 分子中に無水フタル酸基を 2 つ有する。

【0047】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記芳香族ポリアミンは、下記化学式 (A) で表される芳香族ポリアミンである。

【化 A】



前記化学式 (A) 中、

Ar<sup>11</sup> および Ar<sup>12</sup> は、それぞれ、芳香環または芳香族複素環であり、さらなる置換基を有してもよく、

Sp は、スピロ環または縮合環であり、さらなる置換基を有してもよく、

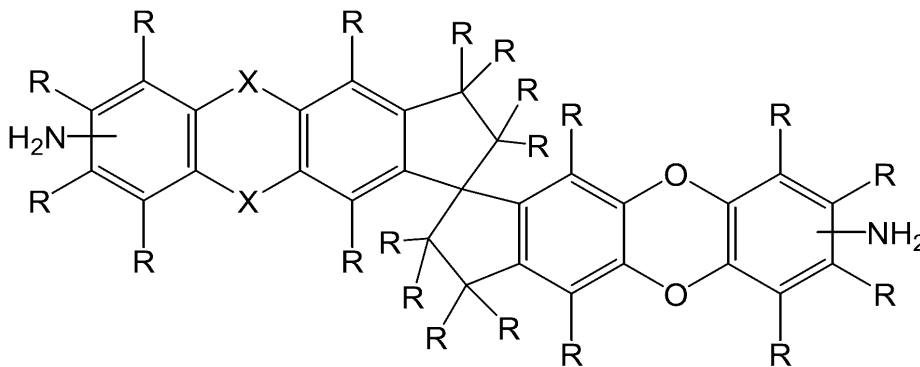
Ar<sup>11</sup> および Ar<sup>12</sup> は、互いに同一であっても異なってもよい。

10

【0048】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記芳香族ポリアミンは、下記化学式 3x で表される芳香族ポリアミンである。

【化 3x】



20

3x

30

前記化学式 (IIxa) 中、

各 R は、それぞれ、水素原子もしくは置換基であるか、または、イミドの N 原子に対する結合手であり、同一でも異なってもよく、

各 X は、それぞれ、O、S または Se であり、同一でも異なってもよい。

【0049】

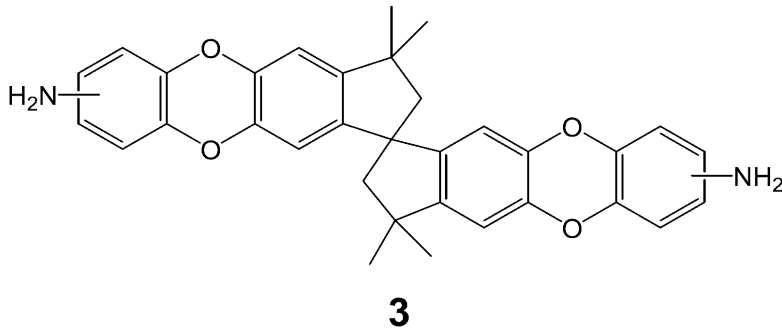
前記化学式 3x 中、R が、それぞれ、「置換基」である場合、前記置換基は、特に限定されず、例えば、前述の「置換基」の例示と同様である。

【0050】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記芳香族ポリアミンは、下記化学式 3 で表される芳香族ポリアミンである。

40

## 【化3】



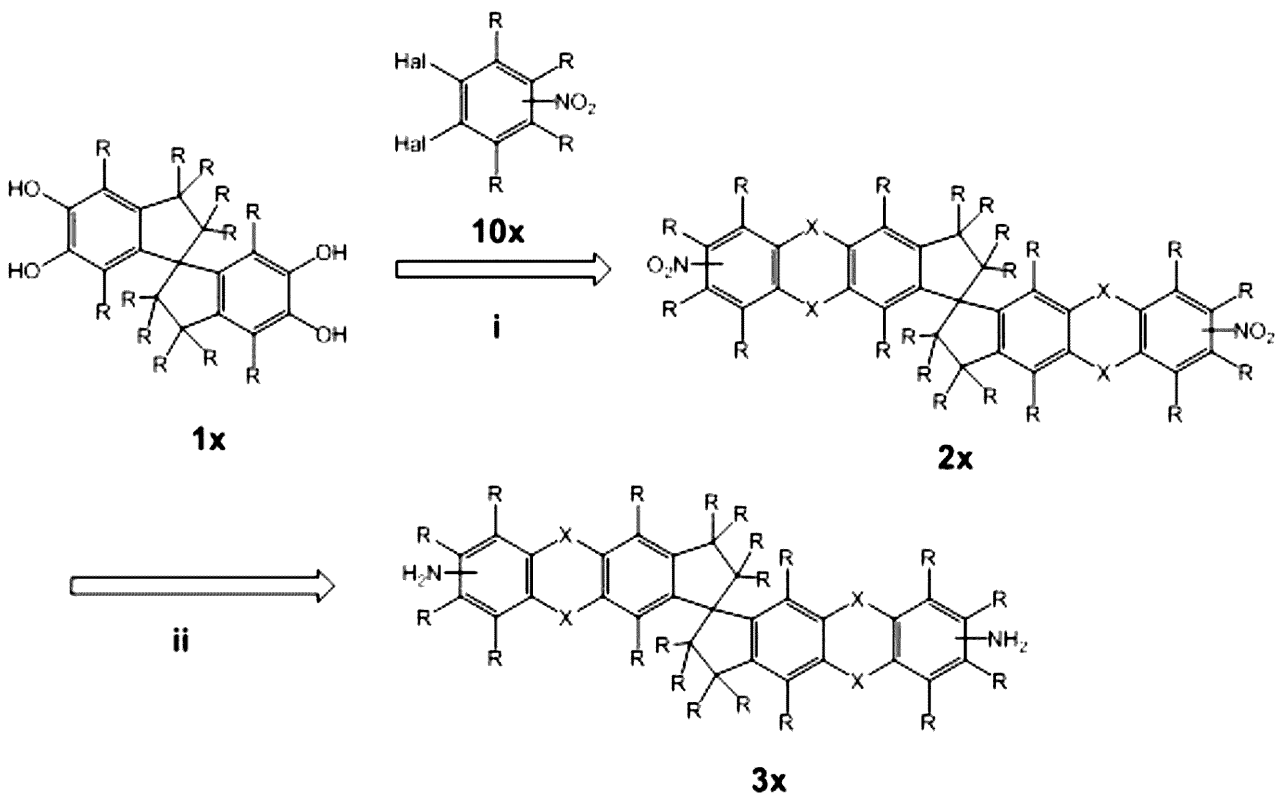
10

## 【0051】

前記ジアミン3xまたは3を取得する方法は、特に限定されないが、例えば、後述する実施例のスキーム2に記載の製造方法またはそれに準じた製造方法により製造してもよい。具体的には、例えば、下記スキーム1の方法でもよい。この方法によれば、例えば、2段階という少ない工程で、簡便に収率良く前記ジアミン3xまたは3を製造することができる。下記スキーム1中、化学式1xおよび2xにおいて、各Rは、それぞれ、化合物3xと同様である。また、化合物10xにおいて、Halは、ハロゲン原子であり、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、各Rは同一でも異なってもよい。

## 【化Sc1】

20



30

40

## スキーム 1

## 【0052】

前記スキーム1において、工程iは、化合物1xと10xとを反応させて化合物2xを製造する。前記工程iの反応条件は、特に限定されず、例えば、公知の類似した反応等を参考にして適宜設定すればよい。前記工程iの反応温度は、特に限定されず、例えば、100以上、110以上、または115以上であってもよく、例えば、120以下または110以下であってもよい。前記工程iの反応時間は、特に限定されず、例えば、12時間以上、14時間以上、または16時間以上であってもよく、例えば、17時間以下、15時間以下、または13時間以下であってもよい。前記反応溶媒としては、特に

50

限定されず、フェノール溶媒、アミド溶媒、スルホキシド溶媒等があげられ、1種類のみ用いても複数種類併用してもよい。前記フェノール溶媒としては、例えば、フェノール（ヒドロキシベンゼン）、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等があげられる。前記アミド溶媒としては、例えば、DMF（ジメチルホルムアミド）、NMP（*N*-メチルピロリドン）、DMA（ジメチルアセトアミド）等があげられる。前記スルホキシド溶媒としては、例えば、DMSO（ジメチルスルホキシド）等があげられる。前記工程 *i* は、例えば、塩基等の存在下で行ってもよい。前記塩基も、特に限定されず、例えば、炭酸カリウム（ $K_2CO_3$ ）、炭酸ナトリウム（ $Na_2CO_3$ ）、炭酸セシウム（ $Cs_2CO_3$ ）等があげられる。

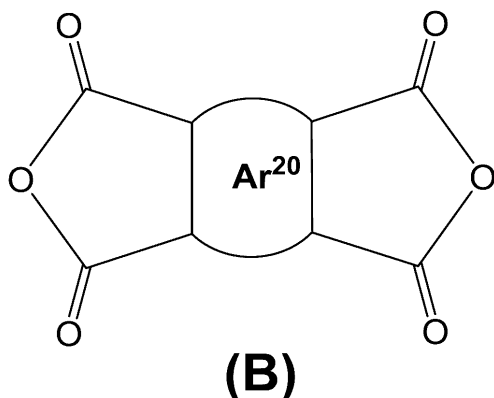
【0053】

前記スキーム1において、工程 *ii* は、化合物  $2x$  を還元して化合物  $3x$  を製造する。前記工程 *ii* の反応条件も特に限定されないが、例えば、公知の類似した反応等を参考にしして適宜設定すればよい。前記工程 *ii* の反応温度は、特に限定されず、例えば、80以上、85以上、または90以上であってもよく、例えば、90以下、85以下、または80以下であってもよい。前記工程 *ii* の反応時間は特に限定されず、例えば、8時間以上、12時間以上、または24時間以上であってもよく、例えば、24時間以下、15時間以下、または10時間以下であってもよい。前記反応溶媒は、特に限定されず、例えば、アルコール溶媒、エステル溶媒等があげられ、1種類のみ用いても複数種類併用してもよい。前記アルコール溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等があげられる。前記エステル溶媒としては、例えば、酢酸エチル等があげられる。前記工程 *ii* において、還元剤は特に限定されず、例えば、ヒドラジン、水素等があげられる。前記工程 *ii* は、例えば、触媒等の存在下で行ってもよい。前記触媒も、特に限定されず、例えば、パラジウムカーボン（Pd/C）、Pdナノ粒子、Rhナノ粒子等があげられる。

【0054】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記芳香族カルボン酸無水物は、下記化学式（B）で表される芳香族カルボン酸無水物である。

【化B】



(B)

前記化学式（B）中

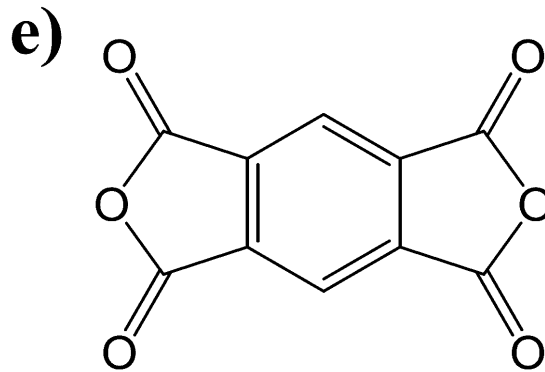
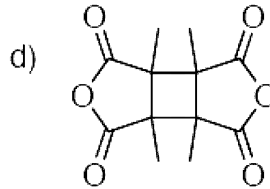
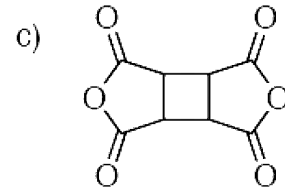
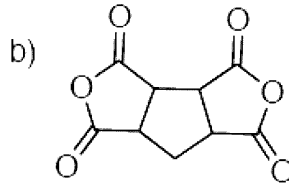
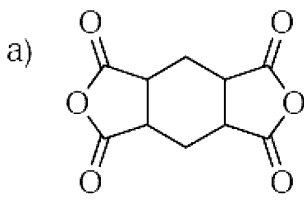
Ar<sup>20</sup> は、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよい。前記非芳香環は、特に限定されず、例えば、シクロアルカン環であってもよい。この場合、前記芳香族ポリアミンは、特に限定されないが、例えば、前記化学式（A）で表される芳香族ポリアミンでもよいし、前記化学式  $3x$  または  $3$  で表される芳香族ポリアミンであってもよい。

【0055】

前記式（B）で表される構造は、例えば、Ar<sup>20</sup> が非芳香環である場合、下記 a) ~ d) のいずれかで表される構造とすることができる。前記式（B）で表される構造は、例えば、Ar<sup>20</sup> が芳香環である場合、下記 e) で表される構造とすることができる。この場合、前記芳香族ポリアミンは、特に限定されず、例えば、前記化学式（A）で表される芳香族ポリアミンでもよいし、前記化学式  $3x$  または  $3$  で表される芳香族ポリアミンでも

よい。前記本発明のポリイミドは、例えば、下記 a) ~ e) のいずれかで表される構造の酸無水物から製造されるポリイミドでもよい。この場合、前記芳香族ポリアミンは、特に限定されず、例えば、前記化学式 (A) で表される芳香族ポリアミンでもよいし、前記化学式 3 x または 3 で表される芳香族ポリアミンでもよい。

【化 a - e】



10

20

30

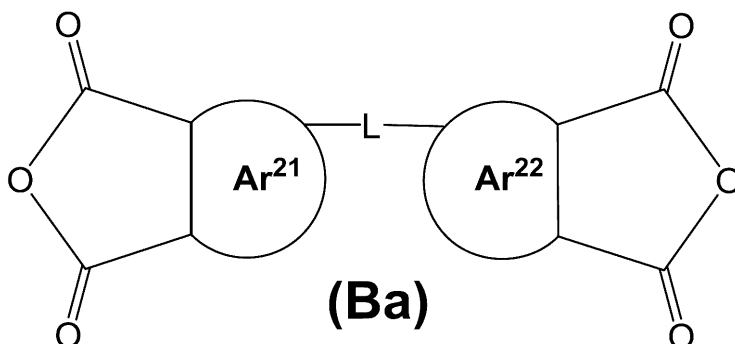
40

50

【0056】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記芳香族カルボン酸無水物は、下記化学式 (Ba) で表される芳香族カルボン酸無水物である。

【化 Ba】



前記化学式 (Ba) 中、

$Ar^{21}$  および  $Ar^{22}$  は、それぞれ、芳香環、芳香族複素環、非芳香環および非環状構造からなる群から選択される少なくとも一つを含む原子団であり、さらなる置換基を有してもよく、

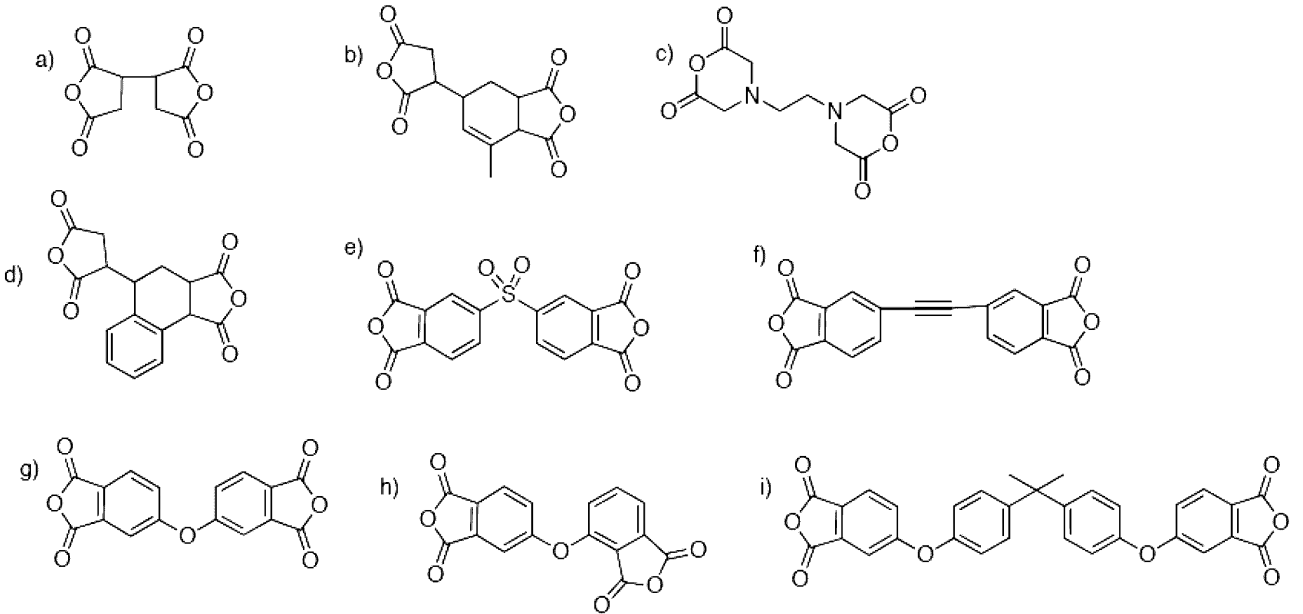
L は、連結基または共有結合である。

この場合、前記芳香族ポリアミンは、特に限定されないが、例えば、前記化学式 (A) で表される芳香族ポリアミンでもよいし、前記化学式 3 x または 3 で表される芳香族ポリアミンであってもよい。

## 【 0 0 5 7 】

前記化学式 ( B a ) で表される構造は、例えば、下記 a ) ~ i ) のいずれかで表される構造があげられる。この場合、前記芳香族ポリアミンは、特に限定されず、例えば、前記化学式 ( A ) で表される芳香族ポリアミンでもよいし、前記化学式 3 x または 3 で表される芳香族ポリアミンでもよい。また、前記本発明のポリイミドは、例えば、下記 a ) ~ i ) のいずれかで表される構造の酸無水物から製造されるポリイミドでもよい。この場合、前記芳香族ポリアミンは、特に限定されず、例えば、前記化学式 ( A ) で表される芳香族ポリアミンでもよいし、前記化学式 3 x または 3 で表される芳香族ポリアミンでもよい。

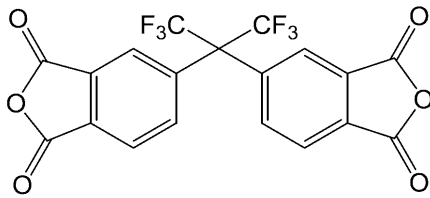
## 【 化 a - i 】



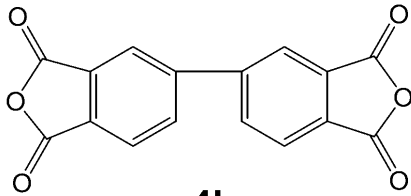
## 【 0 0 5 8 】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記芳香族カルボン酸無水物は、下記化学式 4 a ~ 4 c で表される芳香族カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも一つである。

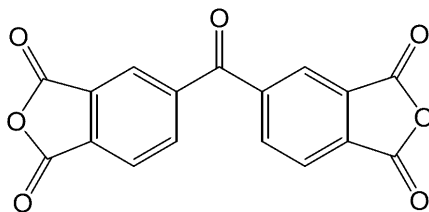
## 【化 4 a - 4 c】



4a



4b



4c

10

20

## 【0059】

本発明のポリイミドの製造方法において、例えば、前記芳香族カルボン酸無水物は、前記化学式 4 a ~ 4 c で表される芳香族カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも一つであり、前記芳香族ポリアミンは、化学式 3 x または 3 で表される芳香族ポリアミンである。

## 【0060】

## [ 3 . 分離膜 ]

本発明の分離膜は、前述のとおり、本発明のポリイミドまたはその塩を含む。本発明の分離膜は、特に限定されず、例えば、従来のポリイミドに代えて本発明のポリイミドを用いること以外は、ポリイミドを用いた一般的な分離膜と同様でもよい。本発明の分離膜の製造方法も特に限定されず、例えば、従来のポリイミドに代えて本発明のポリイミドを用いること以外は、ポリイミドを用いた一般的な分離膜の製造方法と同様でもよい。本発明の分離膜の使用法も特に限定されず、例えば、ポリイミドを用いた一般的な分離膜の使用法と同様でもよい。より具体的には、例えば、前記非特許文献 1、W O 2 0 1 5 / 1 2 9 9 2 5 等に記載の使用法に準じて、または後述する実施例の使用法に準じてもよい。

30

## 【0061】

本発明の分離膜は、例えば、多孔膜である。より具体的には、例えば、本発明の分離膜は、ポリイミドの分子自体が、分離対象物質（例えば、後述するガス）の分子を透過させ得る多孔構造を有していることにより、分離膜として使用できる。例えば、前記分離対象物質の分子サイズ、極性等により、本発明の分離膜に対する透過しやすさが異なるため、前記分離対象物質を分離できる。本発明の分離膜が多孔膜である場合、平均細孔径は、特に限定されず、例えば、0 . 6 nm 以上、1 . 4 nm 以上、または 1 . 8 nm 以上であってもよく、例えば、2 nm 以下、1 . 4 nm 以下、または 0 . 8 nm 以下であってもよい。前記平均細孔径の測定方法は特に限定されない。

40

## 【0062】

本発明の分離膜において、例えば、前記分離膜は、ガス分離膜である。

## 【0063】

50

本発明の分離膜は、例えば、 $H_2$  および  $CO_2$  の少なくとも一方が選択的にガス分離膜を透過する。しかし、本発明の分離膜は、これに限定されず、任意のガス分離膜であってもよい。具体的には、例えば、前記ガスとして、WO2015/129925に記載のように、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、有機蒸気又は有機物質、炭素数1～4の炭化水素（メタン、エタン、エチレン又はアセチレン、プロパン、ブタンなど）、希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン又はキセノンなど）、硫化水素、アンモニア、硫黄酸化物、窒素酸化物、シロキサン（ヘキサメチルシクロトリシロキサンまたはオクタメチルシクロテトラシロキサン）、水蒸気、及び有機蒸気があげられる。なお、「有機蒸気」は、常温常圧下で液体である有機物質の気化ガスを意味する。このような有機物質の例としてメタノール、エタノール等のアルコール、トリメチルアミン等のアミン、アセトアルデヒド等のアルデヒド、炭素数5～16の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、及びメチルクロライド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0064】

[4. 分離膜の製造方法]

本発明の分離膜の製造方法は、特に限定されないが、例えば、前述した本発明の分離膜の製造方法(1)または(2)により製造することができる。本発明の分離膜の製造方法(1)は、本発明のポリイミドを用いること以外は特に限定されず、例えば、前述のとおり、従来のポリイミドに代えて本発明のポリイミドを用いること以外は、ポリイミドを用いた一般的な分離膜の製造方法と同様でもよい。また、本発明の分離膜の製造方法(2)は、本発明のポリイミドの製造方法を用いること以外は特に限定されず、例えば、ポリイミドを用いた一般的な分離膜の製造方法と同様でもよい。より具体的には、例えば、前記非特許文献1、WO2015/129925等に記載の製造方法に準じて、または後述する実施例の製造方法に準じてよい。

【0065】

本発明の分離膜の製造方法において、本発明のポリイミドを原料として前記膜を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、前記ポリイミドまたはその塩を溶媒に溶かして塗工し、前記溶媒を乾燥させて除去する方法（溶媒キャスト法）により製造できる。この溶媒キャスト法は、高分子量PI（ポリイミド）を製造するための非常に有益でより汎用性のある方法である。

【0066】

前記溶媒は、特に限定されないが、極性溶媒が好ましく、例えば、ハロゲン化溶媒、エーテル溶媒、ケトン溶媒、アミド溶媒等があげられる。前記ハロゲン化溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロベンゼン等があげられる。前記エーテル溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、THF（テトラヒドロフラン）等があげられる。前記ケトン溶媒としては、例えば、アセトン、シクロペンタノン等があげられる。

【0067】

乾燥温度および乾燥時間も特に限定されないが、例えば、比較的低温（室温等）でゆっくりと乾燥させることが好ましい。前記乾燥温度は、例えば、60 以上、100 以上、または120 以上であってもよく、例えば、120 以下、100 以下、または70 以下であってもよい。前記乾燥時間は、特に限定されないが、例えば、24時間以上、48時間以上、または72時間以上であってもよく、例えば、96時間以下、72時間以下、または24時間以下であってもよい。

【0068】

製造した前記ポリイミドまたはその塩の膜は、そのまま本発明の分離膜として用いてもよいが、例えば、後処理（洗浄等）をした後に、本発明の分離膜として用いてもよい。

【0069】

前記洗浄用の溶媒は、特に限定されないが、例えば、アルコール溶媒等であってもよい。前記アルコール溶媒は、例えば、メタノール、エタノール等があげられる。前記洗浄の



方法も特に限定されないが、例えば、前記ポリイミドまたはその塩の膜を、前記溶媒に、比較的低温（室温等）で浸漬させる方法でもよい。前記浸漬温度は、例えば、25 以上または30 以上であってもよく、例えば、30 以下または25 以下であってもよい。前記浸漬時間は、特に限定されないが、例えば、24時間以上、48時間以上、または72時間以上であってもよく、例えば、96時間以下、48時間以下、または20時間以下であってもよい。

【0070】

[5. ガス分離方法]

本発明のガス分離方法は、前述のとおり、複数種類のガスを含む混合ガスにより、ガス分離膜に圧力をかけ、前記複数種類のガスのうち少なくとも1つを選択的に前記ガス分離膜を透過させる工程を含み、前記ガス分離膜は、本発明のガス分離膜である。本発明のガス分離方法は、例えば、単一のガスにより、ガス分離膜に圧力をかけ、選択的に前記ガス分離膜を透過させる工程を含む。本発明のガス分離方法は、本発明のガス分離膜を用いること以外は特に限定されず、例えば、ポリイミドから形成された一般的なガス分離膜を用いた一般的なガス分離方法と同様でもよい。具体的には、例えば、前記[3. 分離膜]で説明したとおりである。

10

【実施例】

【0071】

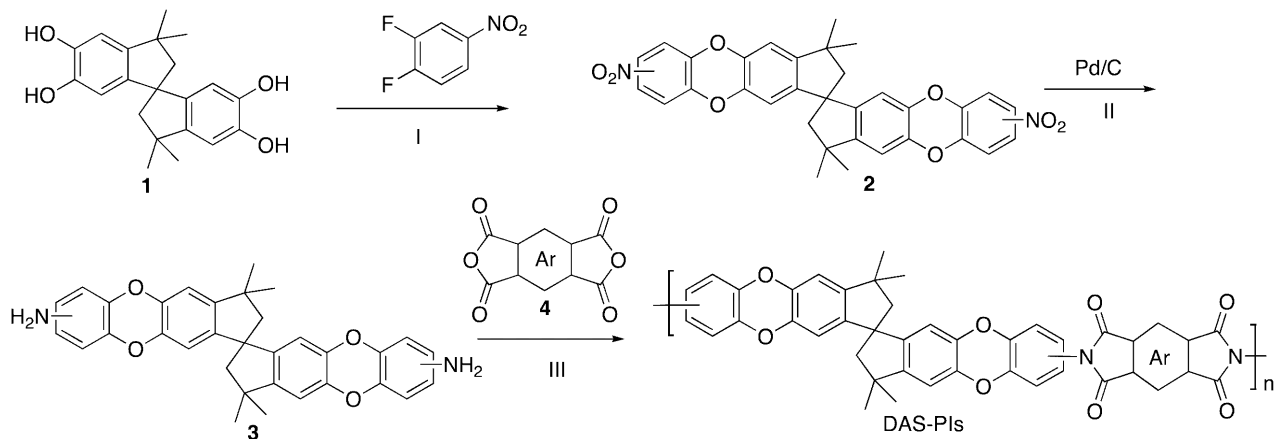
以下、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は、以下の実施例には限定されない。

20

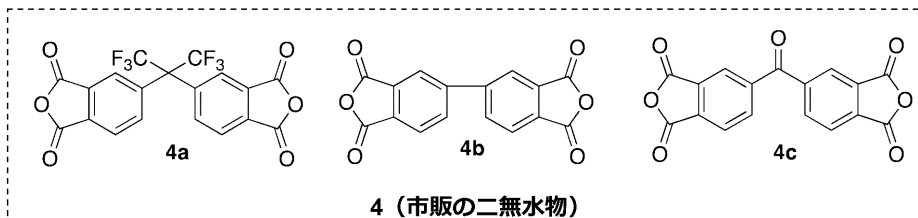
【0072】

[合成およびキャラクタリゼーション]

【化Sc2】



30



4a + 3 = DAS-PI1  
4b + 3 = DAS-PI2  
4c + 3 = DAS-PI3

40

スキーム2：モノマーDAS（スピロビスインダンジアミン）（3）およびそのポリイミド（DAS-PI）の合成：I）求核置換、II）Pd/Cによる還元、III）ソルボサーマル共沸イミド化による1段階重合。

【0073】

本実施例において、DAS（スピロビスインダンジアミン）モノマー（3）を、市販のTTSEI（1）および3,4-ジフルオロニトロベンゼンから合成した。第1工程は、ジニトロ-SBI誘導体（2）を生じる求核置換反応を含む。さらなる精製工程なしに、パラジウム/炭素（Pd/C）（スキーム2）によって、対応するアミン（3）に、良好な収率（84%）で還元された。次いで、スキーム2で示すように、目的のポリイミド（

50

DAS-PI)を、DAS(3)および二無水物(4)から製造した。以下に、その製造方法を、具体的に説明する。それぞれの工程で得られた化合物は、 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、FT-IRおよびMALDI Massによりキャラクタライズした。なお、この容易な方法は、出発物質として3,4-ジフルオロニトロベンゼンを使用する大規模合成において潜在的な用途を有し、さらに、前記生成物を、追加の精製工程を伴わずに、優れた収率および純粋な形態で取得することができる。

#### 【0074】

[原料取得方法および生成物のキャラクタリゼーション方法]

3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビス-(インダン-5,5',6,6'-テトラール)は、和光純薬工業株式会社から入手した。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(6FDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)は、東京化成工業株式会社から入手した。3,4ジフルオロニトロベンゼンおよびm-クレゾールは、アルドリッチ社から入手した。イソキノリンは、ナカライテスク株式会社から入手した。入手した原料は、そのまま使用した。モノマーおよびポリマーの化学構造は、 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、FT-IRおよびMALDI MASSによりキャラクタライズした。 $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルは、それぞれ、23で、ブルカー社製のAVANCE IIE 500(登録商標)NMR分光計で測定した。CDCl<sub>3</sub>およびDMSO-d<sub>6</sub>を溶媒として使用し、残留溶媒ピークを内部標準として使用した( $^1\text{H}$  NMR: CDCl<sub>3</sub> 7.26 ppm、DMSO-d<sub>6</sub> 2.5 ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR: CDCl<sub>3</sub> 77.0 ppm、DMSO-d<sub>6</sub> 39.52 ppm)。前記IRスペクトルは、4000~500 cm<sup>-1</sup>の範囲の減衰全反射(ATR)セルを備えたフーリエ変換赤外分光計(FTIR、株式会社島津製作所製、IRTracer-100(登録商標))で収集した。膜の結晶構造は、広角X線回折装置(WAXD、株式会社リガク製、RINT(登録商標)、日本)と200 mAおよび40 kVで作動する回転陽極Cu K X線発生器と一緒に用いてキャラクタライズした。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC、株式会社島津製作所製、800(登録商標)シリーズ)を使用して、ポリスチレン標準に対する合成ポリマーの分子量および多分散性指数を分析した。MALDI-TOF質量分析は、Microflexシステム(Microflex-ks IITM、ブルカー社)を用いて行った。熱重量分析(TGA、株式会社リガク製、Thermo plus EVO2(登録商標)、日本)を利用して、窒素雰囲気下、10 /分のランプ速度で、膜を評価した。50 mNの負荷で、パーコピッチ三面角錐ダイヤモンドチップ(半径100 nm)を備えたナノインデンテーションテスター(ENT 2100(登録商標)、株式会社エリオニクス)を用いて、高分子膜の表面に対し、機械的特性試験を行った。各試料について、長方形の構成の20点を試験し、平均弾性率および硬度を、3つの異なる膜試料の測定値を用いてO-P法(Oliver and Pharr's method)により算出した。膜の純粋ガス透過性は、室温で試験した。

#### 【0075】

[幾何学モデリング]

3,3,3',3'-テトラメチル-8,8-ジアミノ-2,2',3,3'-テトラヒドロ-1,1'-スピロビ[シクロペンタルブ|ジベンゾ[b,e][1,4]ジオキシン(3,3,3',3'-tetramethyl-8,8-diamino-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[cyclopentab|dibenzo[b,e][1,4]dioxine)(SBI-ジアミン)、3および8,8',9,9'-テトラヒドロ-9,9,9',9'-テトラメチル-7,7'-スピロビス[7H-シクロペント[g]イソベンゾフロ[5,6-b][1,4]ベンゾジオキシン]-1,1',3,3'-テトロン(8,8',9,9'-Tetrahydro-9,9,9',9'-tetramethyl-7,7'-spirobis[7H-cyclopent[g]isobenzofuro[5,6-b][1,4]benzodioxin]-1,1',3,3'-tetrone)(SBI-二無水物)(An1)の基底状態幾何構造は、6-31G(d)を基底系として、密度ハイブリッド関数(B3LYP)法によって、完全に最適化し、Gaussian

09ソフトウェアパッケージを用いて算出した。

【0076】

[膜製造]

合成膜の自立膜を、溶液キャスト法および熱転相法により調製した。ポリマーDAS-PI1を、クロロホルムに溶解(5重量%/v)し、次いで、小型の5.0μm PTFE膜カートリッジを用いて精製した。前記溶液を、ガラスペトリ皿に注意深く移し、前記ガラスペトリ皿を被覆し、その後、前記溶媒を、室温で2日間にわたってゆっくりと蒸発させた。この乾燥等方性ポリマー膜(厚さ50~60μm)を、メタノールに24時間浸漬し、風乾し、次いで、高真空下、120で24時間加熱した。DAS-PI2およびDAS-PI3の場合、それらをNMPに溶解(5重量%/v)し、次いで、小型の5.0μm PTFE膜カートリッジを用いて精製した。前記溶液を、ガラスペトリ皿に注意深く移し、格子状アルミニウム箔で覆い、その後、前記溶媒を70で3日間にわたってゆっくりと蒸発させた。この乾燥等方性ポリマー膜(厚さ50~60μm)を、メタノールに24時間浸漬し、風乾し、次いで、高真空下、120で24時間加熱した。

10

【0077】

[ガス分離測定]

膜の純粋ガス透過性を、室温(25)で、一定圧力可変容量法を用いて測定した。前記膜を、鋼製の網目状支持体を有するMillipore社製の市販の膜ホルダーに保持し、そしてゴム製のリングを使用して適切に密封した。ガス透過率は、データ取得システムに接続された圧力トランスミッタ(Keller社製PAA33X)によって記録した。透過室内の圧力増加の勾配(dp/dt)は、擬似定常状態で一定になった。ガス透過性(P)は、下記式に基づいて算出される。

20

【数1】

$$P = \frac{Vl}{A p_f p_0 T} \left( \frac{dp}{dt} \right) \quad \text{-----} \quad (1)$$

前記式中、Pは、膜を通過するガスの透過性(パーラー(Barrer)換算:1パーラー=10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>(STP)cm·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>·cmHg<sup>-1</sup>)であり、Vは、透過体積(cm<sup>3</sup>)であり、lは、膜の厚さ(cm)であり、Aは、膜の有効面積(cm<sup>2</sup>)であり、p<sub>f</sub>は、供給圧力(cm-Hg)であり、p<sub>0</sub>は、標準状態における圧力(76cm-Hg)であり、Tは、絶対動作温度(K)、T<sub>0</sub>は、標準状態における温度(273.15K)であり、(dp/dt)は、擬似定常状態での透過体積における圧力増加の勾配(cm-Hg/s)である。

30

ガスペアAおよびBの理想的な選択性( )は、以下のように定義される:

【数2】

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left[ \frac{D_A}{D_B} \right] \left[ \frac{S_A}{S_B} \right] \quad \text{-----} \quad (2)$$

40

前記式中、D<sub>A</sub>/D<sub>B</sub>は、拡散選択性であり、S<sub>A</sub>/S<sub>B</sub>は、溶解度選択性である。ガスの供給側圧力は4バールである。

【0078】

[ポリイミドの製造方法]

ジニトロ-SBI(2)の合成:3,4-ジフルオロニトロベンゼン(0.126mol、20.04g)および3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'スピロビス(インダン-5,5',6,6'-テトラール)(0.0599mol、20.4g)を、N<sub>2</sub>下で撈拌した。乾燥ジメチルホルムアミド(250mL)およびK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(33g)を、ゆっくりと添加し、次いで、混合物を、室温で2時間撈拌し、その後、温度を徐々に110まで上昇させ、110を12時間維持した。生成物を単離し、蒸留水で洗浄し、

50

乾燥し、メタノールから再結晶した（収率：95%）。<sup>1</sup>H NMR（500 MHz、CDCl<sub>3</sub>）： 1.32（s、6H、Me）、1.37（s、6H、Me）、2.18（d、2H、J = 12.8 Hz、CH<sub>2</sub>）、2.33（d、2H、J = 12.8 Hz、CH<sub>2</sub>）、6.35（s、2H、Ar-H）、6.69（s、2H、Ar-H）、6.82（d、1H、J = 7.8 Hz、Ar-H）、6.91（d、1H、J = 7.8 Hz、Ar-H）、7.62（d、1H、J = 2.5 Hz、Ar-H）、7.71（d、1H、J = 2.5 Hz、Ar-H）、7.77 - 7.82（m、2H、Ar-H）。<sup>13</sup>C-NMR（125 MHz、CDCl<sub>3</sub>） 30.06、31.39、31.4、43.38、43.42、57.12、59.06、109.99、110.02、110.04、110.06、111.87、111.92、112.13、112.21、116.19、116.26、119.95、140.38、140.44、140.5、140.54、142.13、143.56、145.95、145.99、146.35、146.38、147.55、147.6、148.57、148.59、148.99。MALDI Mass [M<sup>+</sup>] : m/z 577.874、ATR-IR（、cm<sup>-1</sup>）：2947（str C-H）、1489（asym str、N=O）、1315（sym str、N=O）。

10

## 【0079】

SBI-ジアミン（DAS）（3）の合成：エタノール（500 mL）中の（2）（1.2 g、0.020 mol）の分散液に、10%パラジウム炭（1.0 g）を加え、攪拌混合物に、ヒドラジン-水和物（10 mL）を、85 で15分間かけて滴下した。添加が完了した後、前記混合物を、85 でさらに8時間攪拌した。次いで、前記溶液を濾過し、Pd-Cを除去した。粗生成物を95%エタノールおよび水から再結晶して、白色粉末を得た（収率84%）。<sup>1</sup>H NMR（500 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>）： 1.25（s、6H、Me）、1.32（s、6H、Me）、2.09（d、2H、J = 12.9 Hz、CH<sub>2</sub>）、2.24（d、2H、J = 12.9 Hz、CH<sub>2</sub>）、4.95（br、4H NH<sub>2</sub>）、6.11~6.14（m、3H、Ar-H）、6.17（s、1H、Ar-H）、6.20（s、1H、Ar-H）、6.25（s、1H、Ar-H）、6.55（d、1H、J = 7.5 Hz、Ar-H）、6.64（d、1H、J = 7.5 Hz、Ar-H）、6.77（s、1H、Ar-H）、6.82（s、1H、Ar-H）。<sup>13</sup>C-NMR（125 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>） 30.29、31.57、43.29、43.30、56.99、57.01、57.04、59.14、101.9、101.93、109.17、109.2、109.96、110.17、111.25、111.44、116.71、132.18、132.2、141.23、141.35、141.95、142.01、142.08、144.86、144.9、145.37、145.42、145.93、145.95、147.21、147.22、147.71。MALDI Mass [M<sup>+</sup>] : 517.742。ATR-IR（、cm<sup>-1</sup>）：3460（str NH<sub>2</sub>）、2947（str C-H）、1641（NH<sub>2</sub>）、1504（str NH<sub>2</sub>）、1330（str C-N）。

20

30

## 【0080】

DAS-PI1の合成：SBI-ジアミン（3）（DAS）（1.03 g、2 mmol）および（4a）（0.88 g、2 mmol）を、m-クレゾール（10 mL）に添加した。溶液を室温で3時間攪拌した後、イソキノリン（0.2 mL）を加えた。次いで、溶液を徐々に180 まで加熱し、5時間保持した。次いで、得られたポリマーをメタノール（200 mL）中で沈殿させ、前記ポリマー中の残りのm-クレゾールをソックスレー抽出により除去した。前記ポリマーを乾燥し、次いで、クロロホルムに溶解し、メタノール中で2回再沈殿させた。最後に、前記ポリマーを、真空オープン中、150 で24時間乾燥させ、淡黄色フィラメントポリマーを得た（収率：94%）。<sup>1</sup>H NMR（500 MHz、CDCl<sub>3</sub>）： 1.31（s、br、6H、Me）、1.35（s、br、6H、Me）、2.18（d、br、2H、J = 12.7 Hz、CH<sub>2</sub>）、2.31（d、br、2H、J = 12.7 Hz、CH<sub>2</sub>）、6.35（s、br、2H、Ar-H）

40

50

、6.66 (s, br, 2H, Ar-H)、6.86~6.94 (m, br, 6H, Ar-H)、7.86~8.01 (m, br, 6H, Ar-H)。ATR-IR (高分子膜、 $\text{cm}^{-1}$ ) : 2947 (str C-H)、1759 (asym str, C=O、イミド)、1728 (sym str, C=O、イミド)、1327 (C-N str)、721 (アミド環変角)。分子量 :  $M_w = 95 \times 10^3 \text{ g/mol}$  ;  $PDI = 1.4$ 、 $T_d = 500^\circ\text{C}$  (10%の質量損失)、BET表面積 :  $S_{BET} = 345 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0081】

DAS-PI2の合成 : 合成手順は、二無水物として(4a)の代わりに(4b)を使用したことを除いて、DAS-PI1についての記載と同様であり、ポリマーは、収率96%で黄色粉末として得られた。ATR-IR (高分子膜、 $\text{cm}^{-1}$ ) : 2941 (str C-H)、1776 (asym str, C=O、イミド)、1724 (sym str, C=O、イミド)、1319 (C-N str)、736 (アミド環変角)。 $T_d = 520^\circ\text{C}$ 。BET表面積 :  $S_{BET} = 43 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

10

【0082】

DAS-PI3の合成 : 合成手順は、二無水物として(4a)の代わりに(4c)を使用したことを除いて、DAS-PI1についての記載と同様であり、ポリマーは、92%の収率で濃黄色粉末として得られた。ATR-IR (高分子膜、 $\text{cm}^{-1}$ ) : 2953 (str C-H)、1778 (asym str, C=O、イミド)、1722 (sym str, C=O、イミド)、1321 (C-N str)、740 (アミド環変角)。 $T_d = 525^\circ\text{C}$ 。BET表面積 :  $S_{BET} = 17 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

20

【0083】

[実施例で作製したポリイミドおよびポリイミド膜(ガス分離膜)の特徴]

新たに合成したジアミン(DAS ジアミンモノマー(3))と公知のSBI-二無水物モノマー(An1)のSBI単位の幾何学的構造を比較した。両モノマーの基底状態の幾何学的構造を、6-31G(d)を基底系として、密度ハイブリッド関数(B3LYP)法により、完全に最適化し、Gaussian09Gソフトウェアパッケージを用いて算出した。それらの幾何学的最適化構造を図1に示す。アミンの導入は、SBI単位の構造にほとんど影響を与えなかった。言い換えれば、両モノマーは、約90°の歪角度を示した(図3)。この結果から、DAS-ジアミンモノマーが、微孔性ポリイミドの合成にとって、SBI-二無水物モノマーと同等の良好な前駆体であることがわかった。

30

【0084】

この実施例では、前述のとおり、DAS-ジアミン(3)および市販の二無水物から、ポリイミド合成を行った。種々の二無水物(4)を選択し、(ヘキサフルオロイソプロピリデン)-ジフタル酸無水物(6FDA)(4a)等の剛直な二無水物構造、ピフェニル二無水物(BPDA)(4b)およびベンゾフェノン二無水物(BTDA)(4c)等のフレキシブルな二無水物を考慮して(スキーム2)、ポリマー特性に対するそれらの影響を調査した。前述のように、DASジアミン(3)と市販の二無水物(4)との間のソルボサーマル共沸イミド化反応による一段階重合を採用した。6FDA(4a)、BPDA(4b)、およびBTDA(4c)に由来して得られたポリイミドを、それぞれ、DAS-PI1、DAS-PI2、およびDAS-PI3という(スキーム2)。モノマーの分光学的データおよび構造から、新たに合成されたPI(ポリイミド)における5員イミド環の位置およびC-N結合の結合が、報告されたPIM-ポリイミドの構造とは異なることがわかった(比較構造を図3に示す)。前記合成ポリマーであるDAS-PIは、成膜するために有機溶媒中で良好な溶解性を有するのに十分な、高い分子量を有していた。合成ポリマーの分子量およびPDI(多分散指数)値を、ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定した(表S1)。例えば、DAS-PI1は、高い分子量( $9.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$ )および狭いPDI(1.4)を有する。さらに、通常の有機溶媒中でのそれらの溶解度チャートを表S2に示す。

40

【0085】

## 【表 S 1】

表 S 1 : DAS-P I のモル質量、表面積および TGA\*<sup>1</sup>

ポリマー	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mw/Mn	Td	S <sub>BET</sub>
DAS-P I 1	66000	95000	1.4	500	345
DAS-P I 2	—	—	—	520	43
DAS-P I 3	—	—	—	525	17

\* 1 : 数平均モル質量Mn、重量平均モル質量Mw、および多分散度Mw/Mnは、GPC (屈折率検出器) により測定した。BET表面積S<sub>BET</sub>を、77Kで、N<sub>2</sub>吸着から測定した。膜の評価を、窒素雰囲気下、10°C/分のランプ速度で、熱重量分析 (TGA、td=10%重量損失) を利用して行った。

10

## 【0086】

## 【表 S 2】

表 S 2 : 種々の溶媒における DAS-P I の溶解性\*<sup>2</sup>

ポリマー	CHCl <sub>3</sub>	THF	m-クレゾール	アセトン	DCM	DMA	NMP
DAS-P I 1	++	++	++	—	++	+-	+-
DAS-P I 2	—	—	++	—	—	—	++
DAS-P I 3	—	—	++	—	—	—	++

\* 2 : 定性的溶解度を、0.5mlの溶媒中のポリマー5mg用いて室温で測定した。++ : 完全に溶解した、— : 不溶性、+- : 部分的に可溶性、THF : テトラヒドロフラン、DCM : ジクロロメタン、NMP : N-メチル-2-ピロリドン、DMA : N, N-ジメチルアセトアミド

20

## 【0087】

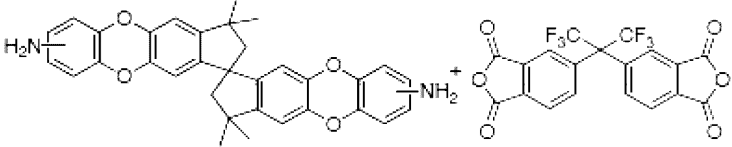
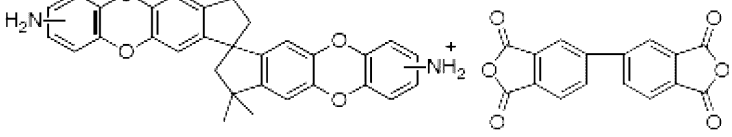
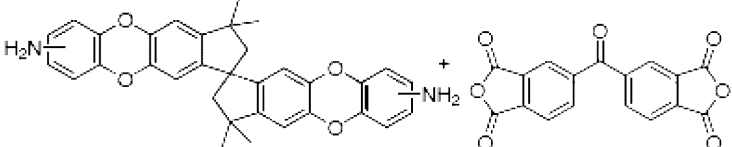
合成ポリマーの分子充填および微孔性を理解するために、窒素吸着および脱着挙動を、77Kで実施した。また、Horvath-Kawazoe法によってN<sub>2</sub>吸着データから算出した細孔径分布を、図2および図4に示した。等温線において、非常に低い相対圧力で、急速な窒素の取り込みが観察されるが、これは典型的な微孔性挙動を示している。DAS-P I ポリイミドの二無水物部分を6FDAからBTDAに変更すると、BET表面積が有意に減少した(表1)。推測通り、6FDAを含有するポリイミドは、嵩高いため、より高い自由体積を有する。

30

## 【0088】

【表 1】

表1：DAS-PIポリマーおよびそれらに対応するモノマーのBET表面積

ポリマー	モノマー(3+4)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	
DAS-PI1		345	10
DAS-PI2		43	
DAS-PI3		17	20

## 【0089】

C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-単位を、BPDAおよびBTDAに由来するポリイミドと比較した。DAS-PI1は、高いBET表面積(345 m<sup>2</sup>/g)を示し、これは、6FDA-DATRI(68 m<sup>2</sup>/g)、PIM-6FDA-OH(225 m<sup>2</sup>/g)、6FDA-SBF(240 m<sup>2</sup>/g)等の6FDAに由来する、報告されているその他の微孔性PIよりも高い。このことから、硬質二無水物およびDAS-ジアミンの適切な組み合わせは、高表面積ポリイミドをもたらすと推測された。

## 【0090】

XRD測定を実施して、DAS-PI膜中のポリマー鎖間充填を分析した(図5)。ピーク位置および対応するd間隔値を表2に示す。DAS-PI1膜は、 $2\theta = 11.39^\circ$ および $2\theta = 25.04^\circ$ に2つの小さなピークを、ならびに $2\theta = 15.1^\circ$ および $2\theta = 15.15^\circ$ に中央の広いピークを示した。所定の $2\theta$ からの算出されたd間隔値は、7.76、5.86、5.84 および3.55であった。DAS-PI2のd間隔値は、それぞれ、 $11.68^\circ$ 、 $16.5^\circ$ および $23.85^\circ$ の回折角から算出して7.57、5.36 および3.72であった。最後に、DAS-PI3では、 $2\theta = 16.94^\circ$ および $2\theta = 25.71^\circ$ から、それぞれ、5.22 と3.46の2つのピークが算出された。これにより、DAS-PI1は、DAS-PI2およびDAS-PI3と比較して、より大きなd間隔を有すると推測できた。

## 【0091】

10

20

30

40

## 【表 2】

表 2 : DAS-P I ポリイミドの物性

ポリマー	2θ (°)	d 間隔 (Å)	T <sub>d</sub> (° C)
DAS-P I 1	11.39, 15.1, 15.15, 25.04	7.76, 5.86, 5.84, 3.55	500
DAS-P I 2	11.68, 16.5, 23.85	7.57, 5.36, 3.72	520
DAS-P I 3	16.94, 25.71	5.22, 3.46	525

WAXD 曲線から求めた 2θ および d 間隔値。TGA により 10% 重量損失が記録された T<sub>d</sub> 温度。

10

## 【0092】

ポリマーの機械的特性は、膜の形成における指標となるパラメーターであり、モジュール製造に必要とされる薄膜構造に変換するそれらの能力である。ナノインデンテーション解析により、合成 DAS - P I 膜が優れた機械的特性を有することがわかった。DAS - P I の平均弾性率および硬度を、表 3 に示し、表 S 3 のいくつかのポリマー微孔性材料と比較した。DAS - P I 膜は、240 ~ 270 MP a の範囲の硬度値および 3 ~ 4 . 5 G P a の弾性率を有する。興味深いことに、これらの膜は、KAUST - P I 1、PIM - P I 1 および matrimid (登録商標) 等の従来のポリイミドと、かなり同程度の引張強度を示した (表 S 3)。ポリイミドの熱特性を、TGA および示差走査熱量測定 (DSC) により調査した。DAS - P I 2 および DAS - P I 3 膜は、525 まで優れた熱安定性を示し (T<sub>d</sub>、10% の質量損失)、DAS - P I 1 膜は、500 まで熱安定性を示した (T<sub>d</sub>、10% の質量損失)。400 までは、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) はみられなかった (表 2、図 6)。これは、DAS - P I 3 および DAS - P I 2 が、それらの柔軟な骨格のために、DAS - P I 1 よりも機械的および熱的に、より依存性であることを示唆する。

20

## 【0093】

## 【表 3】

表 3 : DAS-P I ポリイミドの機械的性質

ポリマー	硬度 (MP a)	弾性率 (G P a)
DAS-P I 1	243.7	3.68
DAS-P I 2	237.6	4.59
DAS-P I 3	271.2	4.27

平均弾性率および硬度は、O-P 法により算出した。

30

## 【0094】



## 【表 S 3】

表 S 3 : DAS-PI ポリイミドの機械的性質

ポリマー	硬度 (MP a)	弾性率 (G P a)
DAS-PI 1	243.7	3.68
DAS-PI 2	237.6	4.59
DAS-PI 3	271.2	4.27
PIM-PI 1	—	1.62 <sup>2</sup>
KAUST-PI	—	2.46 <sup>2</sup>
Matrima i	—	2.89 <sup>2</sup>

平均弾性率および硬度は、O-P法により算出した。[2] 参考文献記載

## 【0095】

DAS-PI 膜を、前述のとおり、ガス透過試験のために首尾よく調製した。DAS-ジアミン由来の DAS-PI の輸送特性を、類似の二無水物モノマーを使用して従来から報告されている PI の分離データと比較して、合成方法の効果を特定した (表 S 4)。H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub> の純ガス透過測定を、25 および 4 バールで実施した (表 4)。ガス透過性の順序は、DAS-PI 1 > DAS-PI 2 > DAS-PI 3 である。DAS-PI 1 のこの高いガス透過性は、おそらく、FFV (自由体積分率) の増加に起因する。これは主に、ポリマー骨格自体の剛性およびゆがみ構造に起因する。さらに、6FDA の剛直なヘキサフルオロイソプロピル基の存在は、鎖の相互作用を減少させる、より無効な鎖充填を刺激した。このことは、BET 表面積の結果からも裏付けられる。ここで、DAS-PI 1 のガス透過性データが、PIM-PI 3、PIM-6FDA-OH、6FDA-SBF、6FDA-DATRI 等の、骨格中に 6FDA を有する公知のポリイミドと同等の範囲にあることは注目に値する (表 S 4)。DAS-PI 1 膜と比較して、DAS-PI 2 膜におけるガス透過性は減少している。さらに、DAS-PI 3 のガス透過性は、DAS-PI の中で最も低い値を示し、これは、上述の FFV 結果と一致する。DAS-PI 膜の二無水物の構造変化が、ガスペアの選択性に及ぼす影響は、表 4 に示すように容易に視覚化される。表面積がより小さく、その結果透過性がより低いにもかかわらず、DAS-PI 2 および DAS-PI 3 膜は、DAS-PI 1 よりも高いガスペア選択性を有し、これにより、これらの膜において分子ふるい分け特性が増強されたことを確認した (表 4)。例えば、DAS-PI 3 膜の CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> 選択性測定値は、DAS-PI 1 より 1.6 倍高い (38 対 23)。同様に、DAS-PI 3 膜の H<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> 選択性測定値は、DAS-PI 1 より 2.7 倍高い (61 対 22)。ここでの容易な合成方法によって製造された DAS-PI のガス分離特性は、PIM-6FDA-OH、6FDA-SBF、6FDA-DATRI 等の公知のその他の PIM-PI と同じ範囲にある (Robeson の上限、図 7)。

## 【0096】

DAS-PI 1、DAS-PI 2 および DAS-PI 3 のガス分離特性が互いに異なる理由は、例えば、次のように考えられる。二無水物部分の剛性は、ガス分離特性に影響を及ぼしうる。例えば、ガス透過性の順序は、DAS-PI 1 > DAS-PI 2 > DAS-PI 3 である。DAS-PI 1 のこの高いガス透過性は、おそらく、FFV の増加に起因する。これは、主に 6FDA 二無水物の剛性による。しかし、DAS-PI 2 および DAS-PI 3 膜は、ポリマー構造におけるその可撓性二無水物部分のために、DAS-PI 1 よりも高いガスペア選択性および低い透過性を有する。これらの実験値から、実施形態に記載の二無水物および SBI ジアミンのすべてに由来する他の新しい DAS-PI のガ

10

20

30

40

50

ス分離特性を予測することが可能である。しかし、この説明は予測し得る機構の一例であり、本発明を何ら限定するものではない。

【0097】

【表4】

表4：DAS-PIポリイミドのガス透過測定

透過性 (バーラー)						理想選択性					
ポリマー	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
DAS-PI1	313	16.5	61.4	14.4	333	20.2	23.1	19	22	0.94	3.7
DAS-PI2	191	5.5	29.4	5.7	158	28.7	27.6	34.7	33.5	1.2	5.3
DAS-PI3	123	2.5	15.2	2	76.3	30.5	38	49.2	61.5	1.6	6

10

1バーラー=10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>(STP)cm cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>cmHg<sup>-1</sup>または7.5×10<sup>-18</sup>m<sup>3</sup>(STP)

m m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>。全てのガスは4barで測定した。

【0098】

【表S4】

表S4：DAS-PIと他のPIM-ポリイミドのガス透過測定

透過性 (バーラー)						理想選択性					
ポリマー	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
DAS-PI1	313	16.5	61.4	14.4	333	20.2	23.1	19	22	0.94	3.7
DAS-PI2	191	5.5	29.4	5.7	158	28.7	27.6	34.7	33.5	1.2	5.3
DAS-PI3	123	2.5	15.2	2	76.3	30.5	38	49.2	61.5	1.6	6.0
PIM-PI3 <sup>[1]</sup>	360	23	85	27	520	23	19	16	13	1.4	3.7
PIM-6FDA-OH <sup>[3]</sup>	259	11	45	9	263	24	29	24	29	1.0	4.2
6FDA-DATRI <sup>[4]</sup>	257	8.1	39	6.2	189	23	31	32	42	1.4	4.8
6FDA-SBF <sup>[5]</sup>	234	7.8	35	6.4	182	23	27	30	37	1.3	4.5
6FDA-BSBF <sup>[5]</sup>	531	27	107	25	580	22	23	20	21	1.1	4.0

20

[1]、[3]、[4]、[5] 参考文献記載

【0099】

要約すると、本実施例は、市販のTTSEIおよび3,4-ジフルオロニトロベンゼンから、2段階で、DASジアミンを大規模合成するための便利で汎用性のある方法を提供する。種々の微孔性ポリイミド(DAS-PI、すなわち、DAS-PI1、DAS-PI2、およびDAS-PI3)を、DASジアミンおよび市販の二無水物を基に合成した。得られたポリイミドであるDAS-PI1、DAS-PI2およびDAS-PI3のガス分離性能、機械的安定性、および熱的安定性は、他のポリイミドと同等であった。具体的には、DAS-PI1、DAS-PI2およびDAS-PI3は、表2に示すように、かなり熱的に安定していた。かなり高い硬度と弾性率を示すDAS-PI1、DAS-PI2およびDAS-PI3は、表3および表S3に示すように、機械的に安定していた。DAS-PI1、DAS-PI2およびDAS-PI3は、表4および表S4に示すように、他のポリイミドと同等またはそれ以上のガス透過性と選択性を示した。

30

40

【0100】

本実施例では、前述のとおり、他のポリイミドと同等のガス分離性能、機械的安定性および熱的安定性を示すDAS-PI1、DAS-PI2およびDAS-PI3を非常に簡便な合成法で製造することができた。この開発された費用効果の高い歪みDAS-ジアミン合成法は、KAUST-PIやPIM-SBI-TB等の他のジアミンモノマーや微孔性ポリイミドの効率的な合成に大きな潜在性を有する。

【0101】

歪みジアミンモノマーは、高い気体分離性能を有するTB-ポリイミド<sup>[6]</sup>、6FDA-DATRI<sup>[4]</sup>および6FDA-SBF<sup>[5]</sup>等の微孔性ポリイミドを合成するための魅力的な前駆体である。また、これらは、PIM-SBI-TB等の他の微孔性ポリ

50

マーを合成するための汎用性のある前駆体である<sup>[7]</sup>。前記ガス分離性能は、ジアミンのさらなる官能化によって調整することができる。例えば、オルト官能化S B Fジアミン系PIは、オルト官能基の立体障害によって引き起こされる無効な充填のために、それらの本来の類似体よりも高いガス透過性を有することが分かった<sup>[5]</sup>。これらの点に関して、本発明の製造方法から合成されるモノマーは、例えば、以下の通りである。式S2に示される経路2(歪みジアミン)から合成されるモノマーは、式S1に示される経路1(歪み二無水物)からのものよりも、微孔性ポリマーを製造するのに多用途性を有し得る。しかしながら、歪みジアミンの容易な合成は、イプチセンおよびS B I系ジアミンにおけるような、所望の位置での選択的アミン官能化が難しいため、あまり関心を集めていない。また、それらの報告されているジアミン合成法は、タイムリーなクロマトグラフィー精製手順を必要とする望ましくない副産物を欠点とする<sup>[7, 8]</sup>。しかしながら、例えば、実施例に示すように、本発明によれば、歪みジアミンモノマー、そして微孔性ポリマーを合成するための費用効果の高い容易な方法が可能となる。本実施例によれば、ガス分離膜のための非常に優れた機械的および熱的弾性を有するPI M - ポリイミド、K A U S T - ポリイミドおよびPI M - S B I - T Bポリマーを調製するための効率的な経路としての、S B I - ジアミン前駆体合成のための汎用性のある方法を提供することができた。

10

## 【0102】

しかし、本発明は上記の実施例に限定されるものではない。

## 【0103】

## [参考文献]

20

1. B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, N. M. Al-Harbi, D. Fritsch, K. Heinrich, L. Starannikova, A. Tokarev, Y. Yampolskii, *Macromolecules* 2009, 42, 7881-7888.
2. R. Swaidan, M. Al-Saedi, B. Ghanem, E. Litwiller and I. Pinnau, *Macromolecules* 2014, 47, 5104-5114
3. X. Ma, R. Swaidan, Y. Belmabkhout, Y. H. Zhu, E. Litwiller, M. Jouiad, I. Pinnau, Y. Han, *Macromolecules* 2012, 45, 3841-3849.
4. Y.J. Cho, H.B. Park, *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 579-586.
5. X. Ma, X. Salinas, E. Litwiller, I. Pinnau, *Macromolecules* 2013, 46, 9618-9624.
6. Z. Wang, D. Wang, J. Jin, *Macromolecules* 2014, 47, 7477-7483.
7. M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown, *Science* 2013, 339, 303-307.
8. a) J. Weber, O. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1871-1876 b) S. A. Sydlik, Z. Chen, T. M. Swager, *Macromolecules* 2011, 44, 976-980.

30

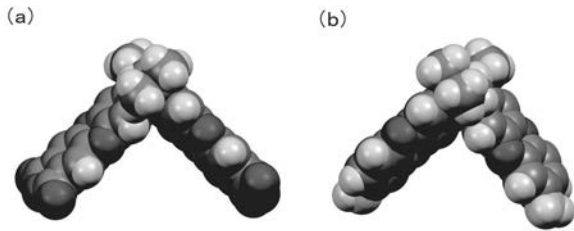
## 【産業上の利用可能性】

## 【0104】

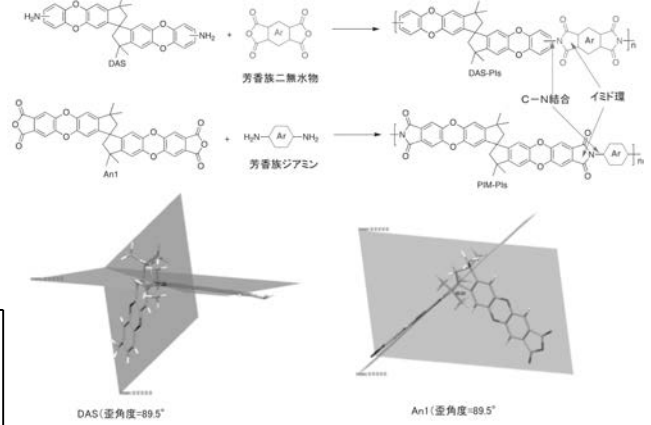
以上、説明したとおり、本発明によれば、低コストに製造可能な、新規な構造を有するポリイミドを提供することができる。さらに、本発明によれば、ポリイミドを低コストに製造可能な新規な製造方法、ポリイミドを用いた分離膜、前記分離膜の製造方法、およびガス分離方法を提供することができる。本発明の用途は特に限定されず、任意の用途に広く使用可能であり、例えば、ポリイミドを用いた分離膜の用途と同様の用途に使用できる。

40

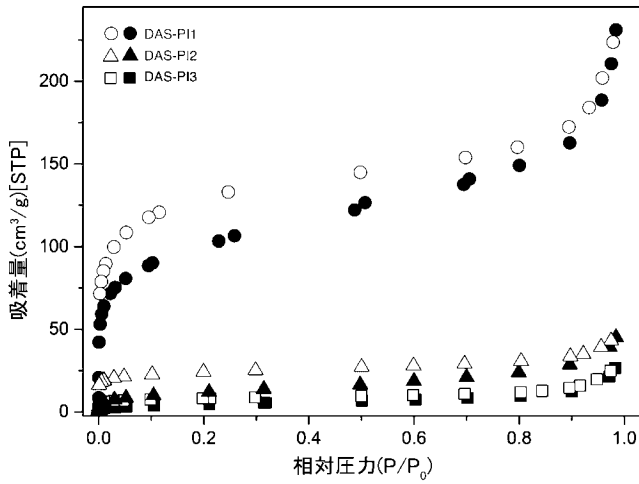
【 図 1 】



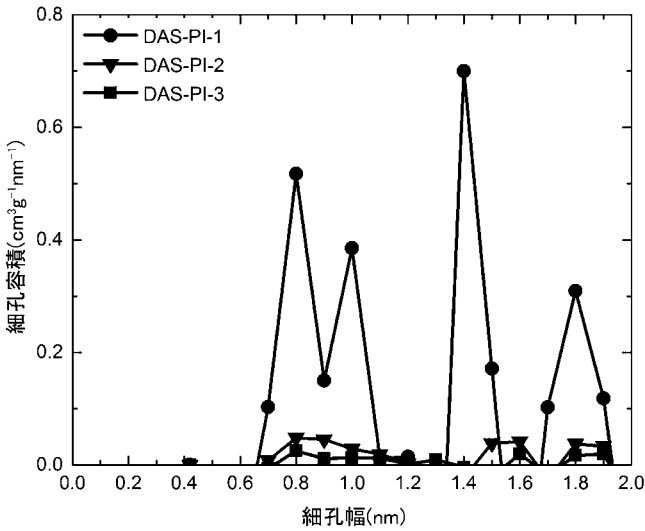
【 図 3 】



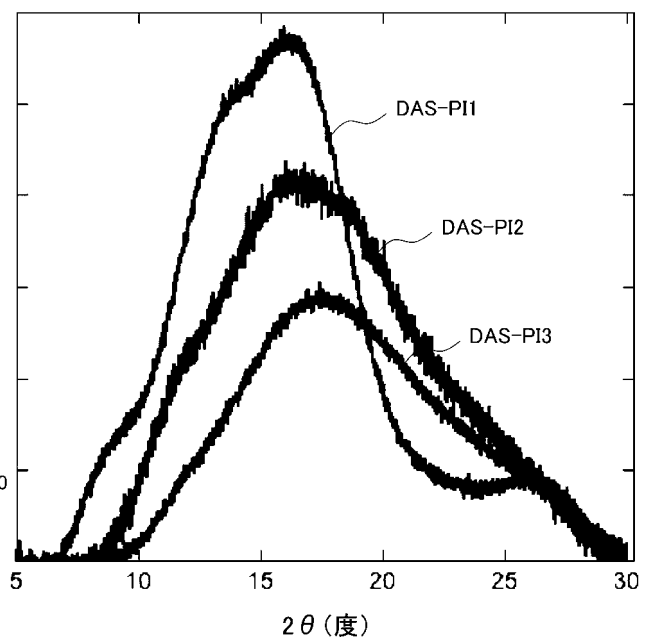
【 図 2 】



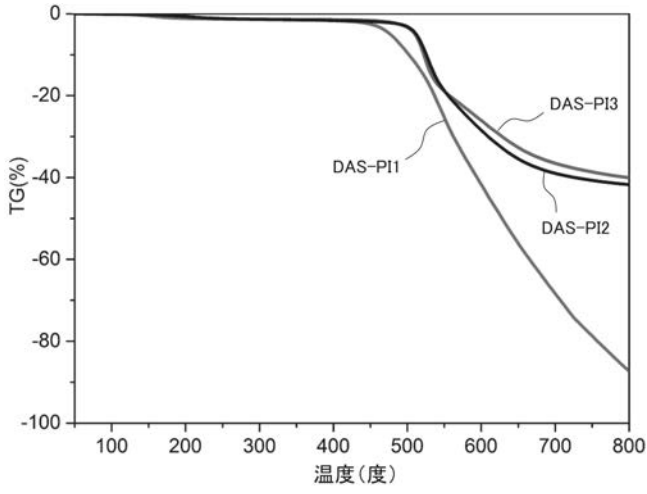
【 図 4 】



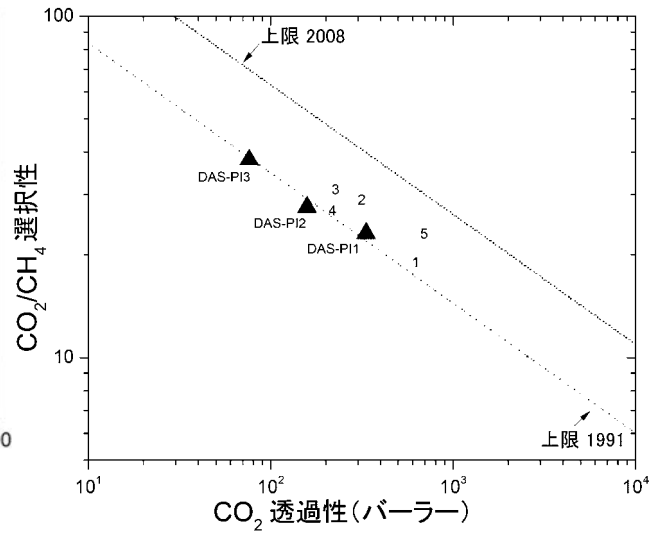
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C037 RA11

4C071 AA04 BB01 BB08 CC14 EE06 EE14 FF16 GG01 HH17 LL03  
4D006 GA41 MA03 MA21 MB04 MC58X NA03 NA52 NA64 PB32 PB62  
PB63 PB64 PB65 PB66 PB67 PB68  
4J043 PA10 QB15 QB26 RA35 SA06 SB01 TB01 TB03 TB04 UA091  
UA132 UA421 UA461 UA662 UA672 UA681 UA721 UB062 UB152 UB402  
XA17 XA18 ZA23 ZA60 ZB13

【外国語明細書】  
2019151674000001.pdf