



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I797086 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：106128542

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl. : **B01D71/40 (2006.01)****C08K7/00 (2006.01)****C08K9/04 (2006.01)****C08K3/36 (2006.01)**

(30)優先權：2016/08/23 日本

2016-163081

(71)申請人：日商日產化學工業股份有限公司(日本)NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

公立大學法人首都大學東京(日本)TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：川上浩良 KAWAKAMI, HIROYOSHI (JP)；田中学 TANAKA, MANABU (JP)；龜山百合 KAMEYAMA, YURI (JP)；工藤雄貴 KUDO, YUKI (JP)；三上寬翔 MIKAMI, HIROTO (JP)；伊左治忠之 ISAJI, TADAYUKI (JP)；小高一利 ODAKA, KAZUTOSHI (JP)；菊池正 KIKUCHI, TAKAMASA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 102850802A

CN 102862991A

JP 2010222228A

JP 2015115132A

US 2009126567A1

審查人員：石博文

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

含有異質二氧化矽奈米粒子之氣體分離膜

(57)摘要

[課題] 本發明提供一種氣體透過量特性極佳之氣體分離膜，其為高分子膜中含有無機物奈米粒子而得之氣體分離膜。 [解決手段] 一種氣體分離膜，其特徵為，含有於異質二氧化矽奈米粒子表面上附加超分支高分子或樹枝狀高分子而成之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子及基質樹脂者。



I797086

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有異質二氧化矽奈米粒子之氣體分離膜

【中文】

[課題] 本發明提供一種氣體透過量特性極佳之氣體分離膜，其為高分子膜中含有無機物奈米粒子而得之氣體分離膜。

[解決手段] 一種氣體分離膜，其特徵為，含有於異質二氧化矽奈米粒子表面上附加超分支高分子或樹枝狀高分子而成之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子及基質樹脂者。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有異質二氧化矽奈米粒子之氣體分離膜

【技術領域】

[0001] 本發明是關於一種含有異質二氧化矽奈米粒子之氣體分離膜，其為添加超分支高分子(Hyperbranched polymer)或樹枝狀高分子(dendrimer polymer)者。

【先前技術】

[0002] 近年來，作為奈米科技研究之一環，盛行關於平均粒徑由1nm左右至數百nm之具有奈米級粒徑的微粒子(奈米粒子)之研究。將素材奈米化之奈米粒子，已知可發現、賦予與原本之散裝材料相異的多種樣態、特性，並可期待於廣泛產業領域之應用。雖奈米粒子可作為初級粒子被製造，但因微細度促使其凝聚力較強，放置後會成為具有微米級粒徑之凝聚體。例如，將如上述之無機物奈米粒子添加於有機成分中之情形，雖可預期其可提升耐熱性或提升機械強度，但無機物粒子因其凝聚力之強度，會直接於有機溶劑中或高分子基質中形成微米級之凝聚體，導致結果無法取得如預期之有機-無機複合材料之特性、性能。為此，為了維持作為初級粒子之分散性，而有提出對粒子表面進行均勻的化學修飾之方法(例如，參照專利文獻1)。

[0003] 並且，目前，將無機成分與有機成分於奈米等級或分子等級進行混合，使兩者之優點可加倍提高之有機-無機複合材料已受到極大之矚目。此概念不只可解決能源、環境問題，也因其適合作為高分子氣體分離膜之有用性而受到矚目，藉由於高分子基質中添加無機物奈米粒子製作之有機-無機複合材料，預期可達到已知方法無法達到之高機械強度、熱穩定性，或氣體透過性。

[0004] 利用高分子膜之氣體透過性將氣體分離之方法，可於不伴隨氣體之相位變化下將氣體分離、回收，相較於其他氣體分離法其操作較簡便且裝置較有可能小型化，又，因可連續進行氣體分離，故具有可降低環境負荷之特性。此種省能源型之高分子氣體分離膜法，近年來，於作為溫室氣體之分離、回收、富氧氣體之製備，或天然瓦斯之精製技術領域中特別受到矚目，而期待該技術之實用化，但於氣體分離性能及氣體透過量之觀點，仍須進行改進。

[0005] 如同前述，雖進行了使高分子膜中含有無機物奈米粒子，以改善氣體透過性的試驗，但前述奈米粒子凝聚之問題，於有機-無機複合氣體分離膜之製作中也存在同樣問題，已知之有機-無機複合氣體分離膜中，因無機物奈米粒子會於高分子基質中凝聚，導致膜強度降低、無法達成高粒子含有率，故僅能使氣體透過性提升至數倍程度等問題。

[0006] 例如，已有於高分子膜中含有無機物奈米粒

子，以改善氣體分離膜特性之方法，其為使用含胺基矽烷偶聯劑處理二氧化矽奈米粒子表面，以使表面矽烷化，再使用聚合物處理此矽烷化粒子，以製成聚合接枝二氧化矽粒子，將依此方式製得之聚合接枝二氧化矽粒子分散於聚合物中作為樹脂膜，並調查此膜作為氣體分離膜之性能之報告(非專利文獻1)，但於氣體透過量等之中，仍未得到充份之結果。

[0007] 又，解決此些課題之方法，例如有提出對二氧化矽奈米粒子表面結合超分支高分子或樹枝狀高分子，使其於有機溶劑中或高分子基質中不會凝聚、具有優良的均勻分散性，可大幅改善氣體透過量之氣體分離膜(例如，參照專利文獻2)。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[0008]

[專利文獻1] 特開2007-99607號公報

[專利文獻2] 特開2010-222228號公報

[非專利文獻]

[0009]

[非專利文獻1] Polymer,47(2006),pp.7535-7547

【發明內容】

[發明欲解決之問題]

[0010] 本發明者們，於驗證在聚合物膜中含有無機物奈米粒子，以改善氣體分離膜特性之方法的專利文獻2中記載之技術過程中，因無機物奈米粒子使用球狀奈米粒子，而造成粒子間之接觸率較低，且於氣體透過量部份，也未能得到充份之結果。

[0011] 因此，本發明之目的為，提供一種氣體分離膜，其特徵為，於聚合物膜中含有表面修飾之異質二氧化矽奈米粒子，而可使其於氣體透過量中表現得極佳者。

[0012] 本發明者們，為解決此種課題而進行廣泛研究之結果，發現藉由使用異質二氧化矽奈米粒子作為二氧化矽奈米粒子，例如，使用細長狀、念珠狀、或金平糖(表面有疣狀突起之球狀物)狀之二氧化矽奈米粒子時，可形成大幅改善氣體透過量之氣體分離膜，進而完成本發明。

[解決問題之手段]

[0013] 即，本發明為有關以下第1觀點～第8觀點任意一點記載之氣體分離膜。

[0014] 第1觀點為，一種氣體分離膜，其特徵為，含有於異質二氧化矽奈米粒子表面附加超分支高分子或樹枝狀高分子而成之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子，及基質樹脂者。

[0015] 第2觀點為，如第1觀點記載之氣體分離膜，其中前述異質二氧化矽奈米粒子為由：

動態光散射法量測之粒徑 $D1$ 與氮氣吸收法量測之粒徑 $D2$ 的比值 $D1/D2$ 為 4 以上，且 $D1$ 為 40 ~ 500nm，並於使用穿透式電子顯微鏡觀察時，於 5 ~ 40nm 之範圍內具有相同粗度之細長狀二氧化矽奈米粒子、

由氮氣吸收法量測之粒徑 $D2$ 為 10 ~ 80nm 之球狀膠體二氧化矽粒子與接合此球狀膠體二氧化矽粒子之二氧化矽所形成；其動態光散射法量測之粒徑 $D1$ 與球狀膠體二氧化矽粒子之氮氣吸收法量測之粒徑 $D2$ 之比值 $D1/D2$ 為 3 以上，且 $D1$ 為 40 ~ 500nm 的前述球狀膠體二氧化矽粒子為連結之念珠狀之二氧化矽奈米粒子，及

以氮氣吸收法量測之比表面積為 $S2$ 、圖像分析方法量測之平均粒徑 $D3$ 換算之比表面積為 $S3$ 時，表面粗度 $S2/S3$ 之值為 1.2 ~ 10 的範圍，且 $D3$ 為 10 ~ 60nm 之範圍的膠體二氧化矽粒子表面具有複數疣狀突起之金平糖狀的二氧化矽奈米粒子

所形成之群所選出之至少 1 種者。

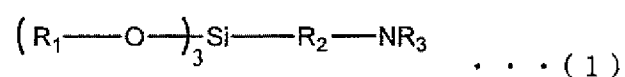
[0016] 第 3 觀點為，如第 1 觀點及第 2 觀點記載之氣體分離膜，其中，前述超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子中，超分支高分子或樹枝狀高分子與異質二氧化矽奈米粒子為藉由含有活性官能基之化合物結合者。

[0017] 第 4 觀點為，如前述第 1 觀點 ~ 第 3 觀點任一記載之氣體分離膜，其中，前述含有活性官能基之化合物為，含有官能基之矽烷偶聯劑。

[0018] 第5觀點為，如前述第1觀點～第4觀點任一記載之氣體分離膜，其中，前述含有活性官能基之化合物為，下述之一般式(1)表示之化合物。

[0019]

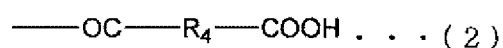
[化1]



(式中， R_1 表示甲基或乙基， R_2 表示碳原子數1～5之亞烷基、醯胺基、胺基亞烷基， R_3 表示氫或下述一般式(2)所示之基)。

[0020]

[化2]

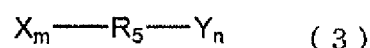


(R_4 表示碳原子數1～20之亞烷基或碳原子數6～18之芳香族基)。

[0021] 第6觀點為，如前述第1觀點～第5觀點任一記載之氣體分離膜，其中，前述超分支高分子或樹枝狀高分子為，下述一般式(3)所示構造之單體的縮合物。

[0022]

[化3]



(式中， R_5 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基，X、Y表示羧基、胺基、甲基或鹵素原子。m、n表示1~4之整數，且 $3 \leq m+n \leq 6$)。

[0023] 第7觀點為，如前述第1觀點~第6觀點任一記載之氣體分離膜，其中，基質樹脂為，由聚醯亞胺、聚砜、聚醚、聚二甲基矽氧烷、聚取代乙炔、聚-4-甲基戊烯及天然橡膠所成之群中選出之至少1種者。

[0024] 第8觀點為，如前述第1觀點~第7觀點任一記載之氣體分離膜，其中，前述超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子之含有量為1~70質量%者。

[發明之效果]

[0025] 本發明之氣體分離膜，因附加超分支高分子或樹枝狀高分子之異質二氧化矽奈米粒子可均勻地分散於樹脂中，且可改善該粒子間之接觸機率，故可形成氣體透過量極大之氣體分離膜。

[發明之實施形態]

[0026] 以下，將就本發明進行詳細之說明。本發明中使用之異質二氧化矽奈米粒子，其形狀為非球狀，且動態光散射法量測之粒徑為500nm以下之異質二氧化矽奈米粒子。

[0027] 本發明中使用之異質二氧化矽奈米粒子，為

了提升基質樹脂中二氧化矽奈米粒子間之接觸機率，以使用由以下記載之細長狀、念珠狀、以及金平糖狀之二氧化矽奈米粒子所成之群中所選出至少1種為佳，該些亦可混合使用。

[0028] 異質二氧化矽奈米粒子之形狀為細長狀之情形，以動態光散射法量測之粒徑 $D1(nm)$ 與氮氣吸收法量測之粒徑 $D2(nm)$ 之比值 $D1/D2$ 為4以上，且 $D1$ 為 $40\sim 500nm$ ，並於使用穿透式電子顯微鏡觀察時，於 $5\sim 40nm$ 之範圍內具有相同粗度之細長狀者為佳。

[0029] 異質二氧化矽奈米粒子之形狀為由球狀膠體二氧化矽粒子與接合此球狀膠體二氧化矽粒子之二氧化矽所形成，且前述球狀膠體二氧化矽粒子為連結之念珠狀之情形，以動態光散射法量測之粒徑 $D1(nm)$ 與及由氮氣吸收法量測之球狀膠體二氧化矽粒子粒徑 $D2(nm)$ 之比值 $D1/D2$ 為3以上，且 $D1$ 為 $40\sim 500nm$ 為佳。

[0030] 異質二氧化矽奈米粒子之形狀為於膠體二氧化矽粒子之表面具有複數疣狀突起之金平糖狀的二氧化矽奈米粒子之情形，以氮氣吸收法量測之比表面積為 $S2(m^2/g)$ ，圖像分析方法量測之平均粒徑 $D3(nm)$ 換算之比表面積為 $S3(m^2/g)$ 時，其表面粗度 $S2/S3$ 之值為 $1.2\sim 10$ 的範圍，且 $D3$ 為 $10\sim 60nm$ 之範圍為佳。

[0031] 動態光散射法量測之粒徑 $D1$ ，可利用例如 Malvern Instruments 製 Zetasizer Nano ZS 來進行量測。氮氣吸收法量測之粒徑 $D2$ ，可利用例如 Quantachrome 製

MonosorbTM來進行量測，利用氮氣吸收法量測之比表面積 $S_2(\text{m}^2/\text{g})$ ，及換算式(a)： $D_2(\text{nm})=2720/S_2(\text{m}^2/\text{g})$ 算出。

[0032] 又，圖像分析方法量測之平均粒徑 $D_3(\text{nm})$ 換算之比表面積 $S_3(\text{m}^2/\text{g})$ ，可使用穿透式電子顯微鏡對試料之奈米二氧化矽進行照相攝影而得之照片投影圖中，量測任意之50個粒子的最大粒徑時之平均值作為平均粒徑 D_3 ，隨後將試料之奈米二氧化矽設為理想球狀粒子，依次式(b)算出比表面積 S_3 。換算式(b)： $S_3(\text{m}^2/\text{g})=2720/D_3(\text{nm})$

[0033] 圖像分析，例如可使用(股)NIRECO製自動圖像處理解析裝置LUZEX^P AP進行。

[0034] 因比表面積為顯示每單位質量之表面積，故表面粗度 S_2/S_3 之值中，粒子為球狀，且粒子表面具有較多疣狀突起者，其 S_2/S_3 之值會較大，粒子表面具有較少疣狀突起，且越平滑者，其 S_2/S_3 之值會較小，其值越接近1。

[0035] 前述金平糖狀之異質二氧化矽奈米粒子之形狀，僅需表面具有複數突起之微粒子即可，其可為任意之形狀。

[0036] 前述細長狀之異質二氧化矽奈米粒子，例如，日產化學工業(股)製之SNOWTEX(註冊商標)UP、SNOWTEX OUP、IPA-ST-UP、MEK-ST-UP等皆可以市售品形式取得。

[0037] 前述念珠狀之異質二氧化矽奈米粒子，例如，日產化學工業(股)製之SNOWTEX PS-S、SNOWTEX

PS-SO、SNOWTEX PS-M、SNOWTEX PS-MO等皆可以市售品形式取得。

[0038] 又，此些異質二氧化矽奈米粒子，可與球狀之二氧化矽奈米粒子混用，混合比例，於二氧化矽固體之含量中，以異質二氧化矽固體含量：球狀二氧化矽固體含量=100：0～10：90為佳。

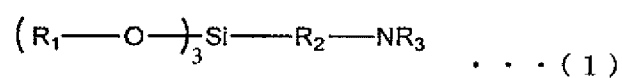
[0039] 本發明中之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子為，藉由1分子中，具有可與存在於異質二氧化矽奈米粒子表面之矽烷醇基進行反應而形成共價鍵之基，與形成超分支高分子或樹枝狀高分子時作為結合基的機能之反應性官能基之含有反應性官能基之化合物，與超分支高分子或樹枝狀高分子結合者。

[0040] 前述含有反應性官能基之化合物為，含有官能基之矽烷偶聯劑。該矽烷偶聯劑具有之反應性官能基，可舉例如，胺基、異氰酸酯基、巰基、縮水甘油基、脲基、鹵素基等。

[0041] 前述含有反應性官能基之化合物，以下述之一般式(1)表示之化合物為佳。

[0042]

[化4]

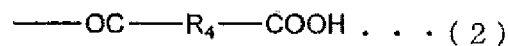


(式中， R_1 表示甲基或乙基， R_2 表示碳原子數1～5之亞烷基、醯胺基、胺基亞烷基， R_3 表示氫或下述一般式

(2)所示之基)。

[0043]

[化5]



(R₄表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基)。

[0044] 一般式(1)表示之化合物的具體例，可舉例如，3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺氨基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基胺基)丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基胺基)丙基三甲氧基矽烷等。

[0045] 前述含有反應性官能基之化合物，可為具有胺基以外之官能基之矽烷偶聯劑，可舉例如，3-異丙基丙基三乙氧基矽烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷等。

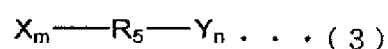
[0046] 又，本發明中之含有反應性官能基之化合物，可不為前述一般式(1)之三烷氧基矽烷化合物，例如，二烷氧基矽烷化合物、單烷氧基矽烷化合物。

[0047] 本發明中之超分支高分子或樹枝狀高分子附

加異質二氧化矽奈米粒子為，超分支高分子或樹枝狀高分子與異質二氧化矽奈米粒子藉由含有反應性官能基之化合物結合者，而前述超分支高分子或樹枝狀高分子為，下述一般式(3)所示構造之單體的縮合物。

[0048]

[化6]



(式中， R_5 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基， X 、 Y 表示羧基、胺基、甲基或鹵素原子。 m 、 n 表示1~4之整數，且 $3 \leq m+n \leq 6$)。

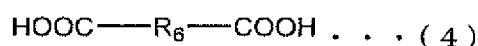
[0049] 使用含有反應性官能基之化合物處理異質二氧化矽奈米粒子之方法，為於經水或碳原子數1~4之醇類溶液分散異質二氧化矽奈米粒子而得之液體中，加入含有反應性官能基之化合物，並加以攪拌而進行。碳原子數1~4之醇類，可舉例如，甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-丙醇等。又，亦可為該些之混合溶液。

[0050] 對異質二氧化矽奈米粒子表面附加反應性官能基之方法，可如上述般使用1階段反應，或因應必要時也可進行2階段以上之反應。以羧基修飾異質二氧化矽奈米粒子之調製方法說明2階段反應之具體例時，例如，首先，使用胺基三烷氧基矽烷處理異質二氧化矽奈米粒子，而調製胺基修飾異質二氧化矽奈米粒子，隨後透過使用一

般式(4)表示之二羧酸化合物或其酸酐進行處理結果，可調製出附加於異質二氧化矽奈米粒子之反應性官能基之末端為羧基之異質二氧化矽奈米粒子。

[0051]

[化7]



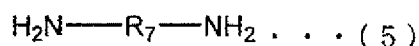
(式中、 R_6 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基)。

[0052] 上述一般式(4)表示之化合物，可舉例如，丙二酸、己二酸、對苯二甲酸等。二羧酸化合物，但並不僅限制為上述式(4)所列舉之物。

[0053] 於異質二氧化矽奈米粒子表面進行2階段以上之反應附加反應性官能基之情形，為將下述一般式(5)表示之末端具有2個胺基之單體，透過附加於經前述式(1)，其次為前述式(3)表示之化合物處理過之異質二氧化矽奈米粒子，即可調製表面修飾基之末端為胺基之異質二氧化矽奈米粒子，前述的反應可以重複進行。

[0054]

[化8]



(式中、 R_7 表示碳原子數1~20之亞烷基、或 $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-)_p$ 及/或 $(-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-)_q$ ， p 、 q 為分別獨立之1以上、100以下之整數)。

[0055] 前述一般式(5)表示之單體，可舉例如，乙二胺、聚氧乙烯雙胺(分子量2,000)、*o,o'*-雙(2-胺基丙基)聚丙二醇-嵌段聚乙二醇(分子量500)等。

[0056] 將依此方式調製之反應性官能基修飾異質二氧化矽奈米粒子之第1溶劑分散液，替換成第2溶劑後，可進行超分支高分子或樹枝狀高分子之附加反應。

[0057] 第2溶劑為，疏水性較第1溶劑為更高之溶劑，以由四氫呋喃(THF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)，二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基甲醯胺(DMF)及 γ -丁內酯(GBL)之中所選出之至少1種以上為佳，也可為該些之混合溶劑。

[0058] 替換為第2溶劑之方法並無特別之限制，其可將反應性官能基修飾異質二氧化矽奈米粒子之第1溶劑分散液於乾燥後，分散於第2溶劑，也可將反應性官能基修飾異質二氧化矽奈米粒子之第1溶劑不進行乾燥，並進行溶劑替換而為第2溶劑之分散液。

[0059] 依此方式替換溶劑後，使超分支高分子形成用單體或樹枝狀高分子形成用單體於反應性官能基修飾異質二氧化矽奈米粒子之第2溶劑分散液中反應，可製得前述於反應性官能基修飾異質二氧化矽奈米粒子附加超分支高分子或樹枝狀高分子之異質二氧化矽奈米粒子的第2溶劑分散液。

[0060] 樹枝體(dendrimer)之合成法，有Divergent法及Convergent法，Divergent法為，由中心之核分子向外側

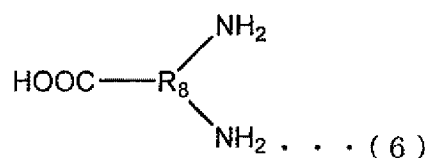
進行 Building Block 之保護 - 脫保護的反應之方法。Convergent法為，由外側合成樹狀體副單位之樹枝，最後於核分子進行耦合反應之方法。

[0061] 另一方面，超分支高分子，基本上可由AB₂型單體的自縮合來合成，與樹狀體比較時，可更容易合成。其於構造上的限制、分子量分佈等部份，並不如樹狀體精密，故為分子量或歧化度不同之混合物，故可以高分子方式予以處理。

[0062] 本發明使用之超分支(Hyperbranched)形成用單體，以使用下述一般式(6)所示之具有1個羧基、2個胺基的化合物為佳。

[0063]

[化9]



(式中、R₈表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基)。

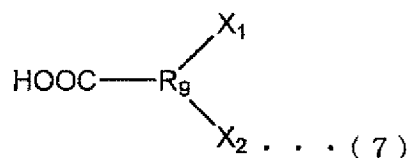
[0064] 上述一般式(6)所示之超分支形成用單體，可舉例如，3,5-二胺基苯甲酸、3,5-二胺基-4-甲基苯甲酸等。

[0065] 又，本發明使用之超分支形成用單體，可為具有3個以上胺基之化合物，或R₈為碳原子數1~20之亞烷基、芳香族基以外之基。

[0066] 此外，超分支形成用單體，也可使用下述一般式(7)所示之具有1個羧基、2個鹵素原子的化合物。

[0067]

[化10]



(式中、 R_9 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基， X_1 及 X_2 表示鹵素原子)。

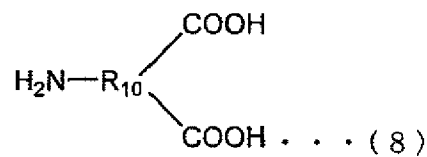
[0068] 上述一般式(7)所示之化合物，可舉例如，3,5-二溴-4-甲基苯甲酸、3,5-二溴水楊酸、3,5-二溴-4-羥基-苯甲酸等。

[0069] 本發明使用之超分支形成用單體，並不僅限制為上述含有1個羧基、2個以上之胺基，或1個羧基、2個以上鹵素原子之化合物，其因應修飾於異質二氧化矽奈米粒子之反應性官能基，適當的選用可形成超分支高分子之單體。

[0070] 此外，透過2階段反應由羧基對異質二氧化矽奈米粒子進行表面修飾的情形，可使用下述一般式(8)所示之具有1個胺基、2個羧基的化合物，附加於超分支高分子。

[0071]

[化11]



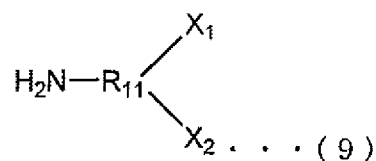
(式中、 R_{10} 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基)。

[0072] 上述一般式(8)所示之化合物，可舉例如，2-胺基對苯二甲酸、4-胺基對苯二甲酸、DL-2-胺基辛酸等。

[0073] 又，如下述一般式(9)所示，其他之單體種類，例如，亦可使用具有1個胺基、2個以上鹵素原子之單體作為超分支高分子形成用單體。

[0074]

[化12]



(式中、 R_{11} 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基， X_1 及 X_2 表示鹵素原子)。

[0075] 上述一般式(9)所示之化合物，可舉例如，3,5-二溴-4-甲基苯胺、2,4-二溴-6-硝基苯胺等。

[0076] 使用上述2階段反應由羧基對異質二氧化矽奈米粒子進行表面修飾的情形，與上述1階段反應由胺基對異質二氧化矽奈米粒子進行表面修飾的情形相同，上述一

般式(8)及(9)中之羧基、鹵素原子可為2個以上，也可使用具有與羧基反應之胺基以外的官能基之其他單體。

[0077] 由該些反應所形成之超分支高分子之單鏈的重量平均分子量，例如，以200~2,000,000左右為佳，其歧化度，以0.5~1左右為佳。

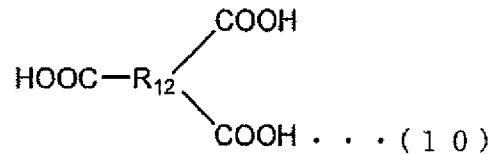
[0078] 於反應性官能基修飾異質二氧化矽奈米粒子上附加超分支高分子的反應方法，可將超分支單體，溶解於第2溶劑的四氫呋喃(THF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)，二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基甲醯胺(DMF)及 γ -丁內酯(GBL)之中至少1種以上之溶劑，其次加入羧酸活化試劑之Benzotriazol-1-yloxytris(dimethylamino)phosphonium hexafluorophosphate(BOP)及親核試劑之三乙胺後進行攪拌，並於此溶液中加入胺基修飾異質二氧化矽奈米粒子，透過攪拌而進行反應。除前述BOP及三乙胺之組合之外，羧酸活化試劑可使用三苯基磷，親核試劑可使用吡啶。

[0079] 其次將說明附加於樹枝狀高分子的異質二氧化矽奈米粒子。以下，首先，將對樹狀體附加於胺基修飾異質二氧化矽奈米粒子進行說明。

[0080] 本發明中，對胺基修飾異質二氧化矽奈米粒子進行附加樹狀體(dendrimer)時，首先，必須對胺基修飾異質二氧化矽奈米粒子例如必須附加下述一般式(10)所示之具有3個羧基之單體，或具有4個以上羧基之單體。所使用之單體，可舉例如，均苯三酸或均苯四酸等。

[0081]

[化13]



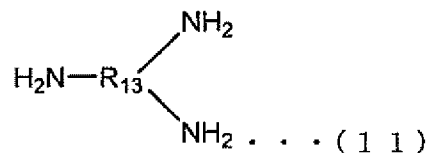
(式中、 R_{12} 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基)。

[0082] 於附加前述具有3個羧基之單體，或具有4個以上羧基之單體後，再附加前述一般式(5)所示之末端具有2個胺基之單體。透過重複此些附加處理，可調製出樹狀體修飾異質二氧化矽奈米粒子。

[0083] 使用透過上述2階段反應中之官能基的羧基修飾之異質二氧化矽奈米粒子的情形，可將羧基修飾異質二氧化矽奈米粒子，使用下述一般式(11)所示之具有3個胺基之單體，或具有4個以上胺基之單體予以處理。

[0084]

[化14]



(式中、 R_{13} 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基)。

[0085] 前述一般式(11)所示之單體，可列舉如，1,2,5-戊三胺和1,2,4,5-苯四胺等。

[0086] 其次，對此粒子附加下述一般式(12)所示之末

端具有2個羧基之單體。前述單體可舉例如，琥珀酸、乙醯丙酸、*o,o'*-雙[2-(琥珀醯胺基)乙基]聚乙二醇（分子量2,000）等。

[0087]

[化15]



（式中、 R_{14} 表示碳原子數1~20之亞烷基、 $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-)_p$ 及/或 $(-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-)_q$ ， p 、 q 為分別獨立之1以上100以下之整數）。

[0088] 以下，透過重複此些附加處理，即可調製出表面樹狀體修飾異質二氧化矽奈米粒子。又，樹狀體形成用單體，亦可使用胺基、羧基以外之基。

[0089] 如此處理方式調製之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子，會與基質樹脂混合，最後會形成膜。又，超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子，可於與基質樹脂混合前進行乾燥亦可，或與其他的第2溶劑或第2溶劑以外之溶劑進行溶劑替換，或部分進行溶劑替換亦可。

[0090] 基質樹脂，可適當的使用過去使用於形成氣體分離膜之已知的樹脂。具體而言，可舉例如，聚醯亞胺、聚砜、聚醚、聚二甲基矽氧烷、聚取代乙炔、聚-4-甲基戊烯、天然橡膠等，但不僅限定於該些內容。

[0091] 聚醯亞胺，相較於其他樹脂，具有特別優良

的強度、耐久性、耐熱性，且，各種氣體透過選擇性也優良，故較適合作為本發明之氣體分離膜的基質樹脂。該些聚醯亞胺其胺構造雖無特別限制，但相對於胺基官能基，可列舉如，於鄰位單側被烷基所取代之苯二胺，鄰位的全部位置被烷基或芳香族基所取代之苯二胺，具有3處以上被氫以外的基所取代之具有聯苯結構之二胺、具有萘啶結構之二胺、特定溴化二胺等。

[0092] 特別是就氣體分離性能及氣體透過性之觀點，以1,3,5-三甲基苯二胺、2,5-二叔丁基1,4-苯二胺為佳。

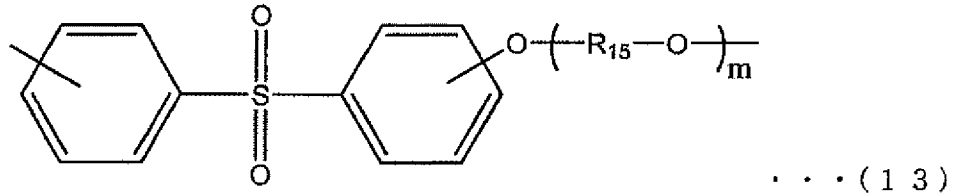
[0093] 又，所使用之酸二酐雖無特別限制，但以苯均四酸酐、萘酸二酐、或4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA)為佳。特別是就氣體分離性能及氣體透過性之觀點，以6FDA較理想。

[0094] 又，使用此些二胺與酸二酐時，可使用分別5質量%以內與其他酸二酐、二胺進行共聚。共聚方式可為，隨機共聚，嵌段共聚的任意一種。

[0095] 聚砜，只要具有下述式(13)之重複單位等，分子構造內至少1個具有(-SO₂-)部位之樹脂即可，而無特別限制。

[0096]

[化16]

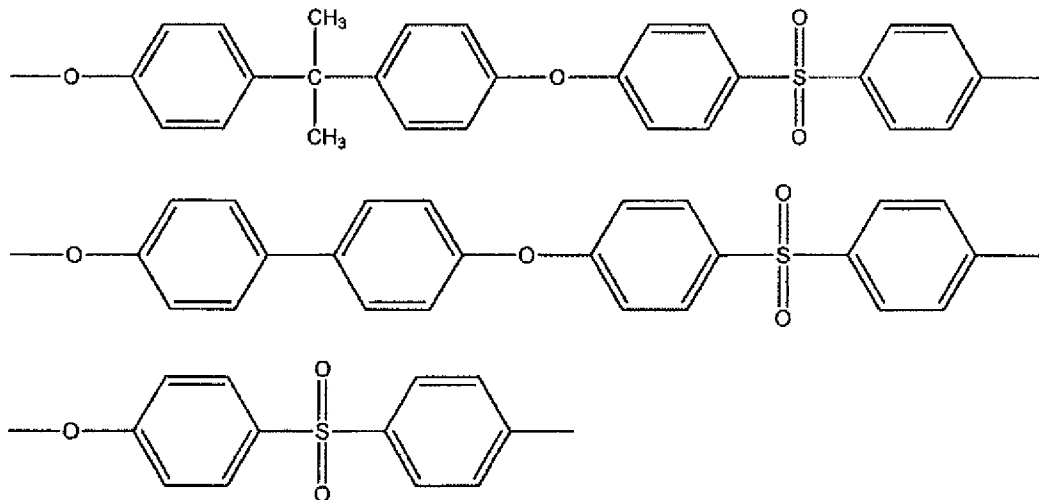


(式中， R_{15} 表示碳原子數2~20之飽和或不飽和脂肪基、碳原子數6~18之芳香族基， m 表示0或1~20之整數)。

[0097] 具體而言，可舉例如，具有下述重複單位之樹脂。

[0098]

[化17]



[0099] 聚醚，除聚環氧乙烷或聚環氧丙烷等脂肪族聚醚外，可列舉如，聚醚醚酮或固有微孔性高分子(PIM)等的芳香族聚醚。

[0100] 本發明之氣體分離膜，為於溶解有基質樹脂

之溶液中，加入前述之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子，並經攪拌、混合成均勻之溶液後，塗佈於基材而製成膜。此時使用之溶劑，以使用前述之第2溶劑為佳。

[0101] 本發明之氣體分離膜中之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子之含有率，只要可製成膜之量即可，而無特別限制，但通常為膜的總成分之1~70質量%，又以5~50質量%為佳，10~50質量%為較佳。

[0102] 塗佈於基材之塗層之乾燥溫度，只要為可使溶劑揮發之溫度即可，並無特別限制，一般為10~300℃，又以30~200℃為佳。

[0103] 又，塗層乾燥時之氛圍雖無特別限制，但為防止基質樹脂之氧化，以於惰性氣體中或真空中進行為佳，又就溶劑揮發之觀點，以於真空中進行為較佳。

[0104] 本發明之氣體分離膜之厚度，可配合適當用途進行調整，一般為10~100μm左右。

[0105] 依此方式製得之氣體分離膜，其於二氧化碳、氮氣及氧氣之透過量等，皆具有優良的氣體透過性能。

[0106] 由上述結果推測透過使用異質二氧化矽奈米粒子，應為提高於高分子基質中與超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子間之接觸率的要因之一，但本發明不受限於該些推測內容。

【實施方式】

[實施例]

[0107] 以下，將舉出實施例具體的說明本發明，但本發明並不受限於此。

[實施例 1]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾念珠狀二氧化矽奈米粒子(P-NP)之製作、10質量%添加之聚醯亞胺複合膜)

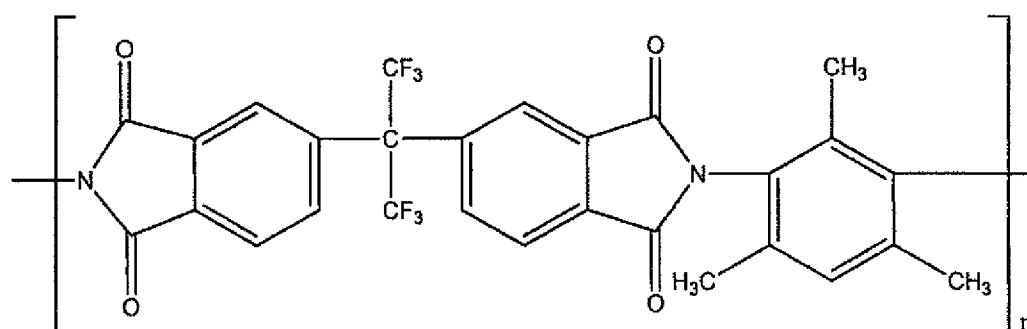
於3L茄型燒瓶中，將念珠狀二氧化矽奈米粒子(P-NP)之水分散液(SNOWTEX(註冊商標)PS-SO、日產化學工業(股)製、二氧化矽濃度：15.5質量%、動態光散射法量測之粒徑D1：92nm、氮氣吸收法量測之粒徑D2：15nm、D1/D2=6.1)483.9g，使用蒸發器，於8.7kPa下加入異丙醇(IPA)9.5L同時去除水份後，將水替換為IPA。重複進行2批次此操作，製得P-NP之IPA分散液3040g。製得之IPA分散液之二氧化矽濃度為4.8質量%，水份量為0.7質量%。於2個3L之可分離燒瓶中，分別量取製得的P-NP之IPA分散液1556g、1419g，並分別添加超純水2.7g、2.5g及3-胺基丙基三乙氧基矽烷(APTES)(東京化成工業(股)製)22.3g、20.3g，並使用玻璃攪拌片，於室溫下攪拌48小時。將此反應液使用離心分離(1500G、5分鐘)使粒子沈澱，去除上清液後，加入超純水，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作11次，製得共5223g之APTES修飾P-NP之

水分散液。於3L茄型燒瓶中，使用蒸發器將上述之APTES修飾P-NP之水分散液5210g，於4.0kPa下將水去除，同時通電進行濃縮，其後於4.0kPa下加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)2.5L將水餾除，製得APTES修飾P-NP之NMP分散液2400g。製得之NMP分散液的固體濃度為5.9質量%，水份量為0.7質量%。為了確認製作之APTES修飾P-NP之APTES修飾率，將製得之APTES修飾P-NP之水分散液於110℃下乾燥15小時後，使用TGA裝置(DTG-60H (股)島津製作所製)，進行熱重量分析。此結果顯示，APTES修飾P-NP為，3.3質量%之APTES、96.7質量%之二氧化矽奈米粒子。其次，於3L可分離燒瓶，分別量取NMP45.8g及1,3-二氨基苯甲酸(DABA)(Aldrich製)4.3g、三乙胺(TEA)(關東化學(股)製)2.8g、Benzotriazol-1-yloxytris(dimethylamino)phosphonium hexafluorophosphate(BOP)(東京化成工業(股)製)12.3g，並添加APTES修飾P-NP之NMP分散液340g。將此於室溫下攪拌5分鐘後，使用油浴，於80℃、1小時之條件下進行反應。將此反應液使用離心分離(1500G、5小時)使粒子沈澱，去除上清液後，加入NMP，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作3次，製得110g之DABA修飾P-NP之NMP分散液。製得之NMP分散液的固體濃度為10.3質量%，水份量為0.6質量%。將製得之DABA修飾P-NP之NMP分散液43.4g於110℃下乾燥15小時，製得DABA修飾P-NP之乾燥粉5g。為了確認製作之DABA修飾P-NP之DABA修飾率，使用TGA裝置(DTG-60H，(股)島津製作所

製)，進行熱重量分析。此結果顯示，DABA修飾P-NP為含有5.5質量%之DABA、3.4質量%之APTES、91.1質量%之二氧化矽奈米粒子。於10mL小瓶中，量取製作之DABA修飾P-NP乾燥粉0.0167g及四氫呋喃(THF，關東化學製)3.2mL，於超音波洗淨器處理10分鐘，並進行分散處理。於其中加入構造式1所示之聚醯亞胺(6FDA-3MPA、數量平均分子量 2.5×10^5 、重量平均分子量/數量平均分子量=1.7)0.15g，並使用磁力攪拌器，於室溫下攪拌12小時。將製得之含有DABA修飾P-NP聚醯亞胺溶液流入玻璃培養皿(直徑6.1cm)上，將玻璃培養皿放入設定為40°C之烤箱中，於真空中維持4小時製成複合膜。製成之複合膜，於使用超純水由培養皿剝離後，進行150°C、15小時之熱處理。

[0108]

[化18]



(構造式 1)

[0109] 對上述製得之複合膜之氣體透過性進行量測。量測使用氣體透過量測裝置(K-315N-01C、理科精機工業(股)製)，於量測溫度35°C、量測壓力76cmHg、供應

氣體為分別為二氧化碳、氮氣、氧氣下進行量測。結果示於表1。

[0110]

[實施例2]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾細長狀二氧化矽奈米粒子(C-NP)之製作、10質量%添加之聚醯亞胺複合膜)

於3L可分離燒瓶中，量取細長狀二氧化矽奈米粒子之IPA分散液(IPA-ST-UP、日產化學工業(股)製、二氧化矽濃度：15.6質量%、動態光散射法量測之粒徑D1：49nm、氮氣吸收法量測之粒徑D2：11nm、D1/D2=4.5、使用穿透式電子顯微鏡觀察時，其粗度同為10~15nm)641g，並於其中加入IPA982.8g及超純水3.6g、APTES(東京化成工業(股)製)29.7g，並使用玻璃攪拌片，於室溫下攪拌48小時。將此反應液使用離心分離(1500G、5分鐘)使粒子沈澱，去除上清液後，加入超純水，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作12次，製得共1900g之APTES修飾C-NP之水分散液。將3L茄型燒瓶中，使用蒸發器，將所製得之APTES修飾C-NP之水分散液1894g，於4.0kPa下將水去除，同時通電進行濃縮，其後於4.0kPa下加入NMP1.5L中將水餾除，製得APTES修飾C-NP之NMP分散液1435g。製得之NMP分散液的固體濃度為5.2質量%，水份量為0.7質量%。為了確認製作之APTES修飾C-NP之APTES修飾率，將製得之APTES修飾C-NP之水分散液於110℃下乾燥15小時後，使用TGA裝置(DTG-60H(股)島津製作所

製)，進行熱重量分析。此結果顯示，APTES修飾C-NP之重量組成為，3.6質量%之APTES、96.4質量%之二氧化矽奈米粒子。其次，於3L可分離燒瓶中，分別量取NMP38.2g及DABA3.5g、TEA2.4g、BOP10.3g，並添加DABA修飾C-NP之NMP分散液766.3g。將此於室溫下攪拌5分鐘後，使用油浴，於80℃、1小時之條件下進行反應。將此反應液使用離心分離(1500G、5小時)使粒子沈澱，去除上清液後，加入NMP，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作3次，製得299.0g之DABA修飾C-NP之NMP分散液。製得之DABA修飾的C-NP之NMP分散液的固體濃度為7.5質量%，水份量為0.6質量%。將製得之DABA修飾C-NP之NMP分散液53g於110℃下乾燥15小時，製得DABA修飾C-NP之乾燥粉4g。為了確認製作之DABA修飾C-NP之DABA修飾率，將製得之DABA修飾C-NP之NMP乾燥粉使用TGA裝置，進行熱重量分析。此結果顯示，DABA修飾C-NP為、7.3質量%之DABA、3.3質量%之APTES、89.4質量%之二氧化矽奈米粒子。於10mL小瓶中，量取製作之DABA修飾P-NP乾燥粉0.0167g及THF3.2mL，於超音波洗淨器處理10分鐘，並進行分散處理。於此加入6FDA-3MPA0.15g，並使用磁力攪拌器，於室溫下攪拌12小時。將製得之含有DABA修飾C-NP聚醯亞胺溶液依與實施例1相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0111]

[實施例3]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)2階段修飾念珠狀二氧化矽奈米粒子(P-NP-G2)之製作、10質量%添加之聚醯亞胺複合膜)

於3L可分離燒瓶中，分別量取NMP377.6g及DABA35.0g、TEA23.3g、BOP101.7g，並添加實施例1製作之APTES修飾P-NP之NMP分散液1700.7g。將此於室溫下攪拌5分鐘後，使用油浴，於80℃、1小時之條件下進行反應。將此反應液使用離心分離(1500G、5小時)使粒子沈澱，去除上清液後，加入NMP，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作3次，製得1917g之DABA修飾P-NP之NMP分散液。其次，於3L可分離燒瓶，分別量取NMP755.2g及DABA70.0g、TEA46.5g、BOP203.4g，並添加DABA修飾P-NP之NMP分散液1917g。將此於室溫下攪拌5分鐘後，使用油浴，於80℃、1小時之條件下進行反應。將此反應液使用離心分離(1500G、5小時)使粒子沈澱，去除上清液後，加入NMP，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作3次，製得956g之DABA2階段修飾P-NP-G2之NMP分散液。製得之DABA2階段修飾P-NP-G2之NMP分散液的固體濃度為7.0質量%，水份量為0.6質量%。將製得之DABA修飾P-NP-G2之NMP分散液53g於110℃下乾燥15小時，製得DABA修飾P-NP-G2之乾燥粉4g。為了確認製作之DABA修飾P-NP-G2之DABA修飾率，將製得之DABA2階段修飾P-NP-G2之NMP乾燥粉使用TGA裝置，進行熱重量分析。此結果顯示，DABA修飾P-NP-G2

為、16.0質量%之DABA、2.8質量%之APTES、81.2質量%之二氧化矽奈米粒子。於10mL小瓶中，量取製作之DABA修飾P-NP-G2乾燥粉0.0167g及THF3.2mL，於超音波洗淨器處理10分鐘，並進行分散處理。於此加入6FDA-3MPA0.15g，並使用磁力攪拌器，於室溫下攪拌12小時。將製得之含有DABA修飾P-NP-G2聚醯亞胺溶液依與實施例1相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0112]

[比較例1]

(未添加粒子之聚醯亞胺單獨膜)

除未添加DABA修飾P-NP以外，其他皆依與實施例1為相同之順序製成聚醯亞胺單獨膜，並進行氣體透過性量測。

[0113]

[比較例2]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾球狀二氧化矽奈米粒子(S-NP)之製作、10質量%添加之聚醯亞胺複合膜)

於200mL茄型燒瓶中，量取二氧化矽之異丙醇(IPA)之分散液(IPA-ST、日產化學工業(股)製、二氧化矽濃度：30質量%、氮氣吸收法量測之粒徑D₂：12nm)33mL，並使用IPA166mL稀釋。此時加入超純水0.36g及APTES(東京化成工業(股)製)3.14mL，並使用磁力攪拌器，於室溫下攪拌48小時。將此反應液使用離心分離(1500G、5分鐘)使粒子

沈澱，去除上清液後，加入超純水，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作12次，製得共400mL之APTES修飾二氧化矽奈米粒子之水分散液。為了確認製作之APTES修飾二氧化矽奈米粒子之APTES修飾情形，將製得之APTES修飾二氧化矽奈米粒子之水分散液於110℃下真空乾燥15小時後，使用TGA裝置(DTG-60H (股)島津製作所製)，進行熱重量分析。此結果顯示，APTES修飾二氧化矽奈米粒子之重量組成為，4.3質量%之APTES、95.7質量%之二氧化矽奈米粒子。於200mL反應容器中，量取製得之APTES修飾二氧化矽奈米粒子之水分散液200mL，並加入1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)50mL，而後使用蒸發器去除水份，製得分散於NMP之APTES修飾二氧化矽奈米粒子40mL。其次，於80mL反應容器量取NMP6mL及DABA1.71g、TEA15.7mL、BOP4.97g，並添加分散於NMP之APTES修飾二氧化矽奈米粒子40mL。將此於室溫下攪拌5分鐘後，使用微波反應器，於80℃、1小時之條件下進行反應。將此反應液使用離心分離(1500G、5小時)使粒子沈澱，去除上清液後，加入NMP，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作3次，製得100mL之DABA修飾S-NP分散液。於110℃下真空乾燥15小時後，製得DABA修飾S-NP0.65g。為了確認製作之DABA修飾S-NP之DABA修飾情形，使用TGA裝置(DTG-60H (股)島津製作所製)，進行熱重量分析。此結果顯示，DABA修飾S-NP為，12.8質量%之DABA、3.75質量%之APTES、83.4質量%之二氧

化矽奈米粒子。於 10mL 小瓶中，量取製作之 DABA 修飾 S-NP 乾燥粉 0.0167g 及 THF 3.2mL，於超音波洗淨器處理 10 分鐘，並進行分散處理。於此加入 6FDA-3MPA 0.15g，並使用磁力攪拌器，於室溫下攪拌 12 小時。將製得之含有 DABA 修飾 S-NP 聚醯亞胺溶液依與實施例 1 相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表 1。

[0114]

[實施例 4]

(3,5-二甲基苯甲酸 (DMBA) 修飾念珠狀二氧化矽奈米粒子 (P-NP) 之製作、10 質量 % 添加之聚醯亞胺複合膜)

於 200mL 茄型燒瓶中，量取與實施例 1 相同方法製作之 P-NP 之 IPA 分散液 (二氧化矽濃度：5.0 質量 %) 100g，加入超純水 0.19g 及 APTES 1.6mL，並使用磁力攪拌器，於室溫下攪拌 48 小時。將此反應液使用離心分離 (1500G、10 分鐘) 使粒子沈澱，去除上清液後，加入超純水，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作 12 次，製得共 200mL 之 APTES 修飾 P-NP 之水分散液。為了確認製作之 APTES 修飾 P-NP 之 APTES 修飾情形，將製得之 APTES 修飾 P-NP 之水分散液於 110℃ 下真空乾燥 15 小時後，使用 TGA 裝置 (DTG-60H (股) 島津製作所製)，進行熱重量分析。此結果顯示，表面 APTES 修飾 P-NP 為，2.57 質量 % 之 APTES、97.4 質量 % 之二氧化矽奈米粒子。於 200mL 茄型燒瓶中所製得之 APTES 修飾 P-NP 之水分散液 200mL 中，添加 NMP 35mL，而後使用蒸發器來去除水份，製得 APTES 修

飾 P-NP 之 NMP 分散液 30mL。其次，於 80mL 反應容器量取 NMP 5mL 及 1,3-二甲基苯甲酸 (DMBA)(Aldrich 製) 1.10g、TEA 1.02mL、BOP 3.23g，並添加 APTES 修飾 P-NP 之 NMP 分散液 30mL 於此。將此於室溫下攪拌 5 分鐘後，使用微波反應器，於 80℃、1 小時之條件下進行反應。將此反應液使用離心分離 (1500G、5 小時) 使粒子沈澱，去除上清液後，加入 NMP，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作 3 次，製得 100mL 之 DMBA 修飾 P-NP 之 NMP 分散液。於 110℃ 下真空乾燥 15 小時後，製得 DMBA 修飾 P-NP 1.82g。為了確認製作之 DMBA 修飾 P-NP 之 DMBA 修飾情形，使用 TGA 裝置 (DTG-60H (股) 島津製作所製)，進行熱重量分析。此結果顯示，DMBA 修飾 P-NP 為、2.76 質量 % 之 DMBA、2.54 質量 % 之 APTES、94.7 質量 % 之二氧化矽奈米粒子。於 10mL 小瓶中，量取製作之 DMBA 修飾 P-NP 0.0167g 及 THF 3.2mL，於超音波洗淨器處理 10 分鐘，並進行分散處理。於此加入 6FDA-3MPA 0.15g，並使用磁力攪拌器，於室溫下攪拌 12 小時。將製得之含有 DMBA 修飾 P-NP 聚醯亞胺溶液依與實施例 1 相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表 1。

[0115]

[比較例 3]

(3,5-二甲基苯甲酸 (DMBA) 修飾球狀二氧化矽奈米粒子 (S-NP) 之製作、10 質量 % 添加之聚醯亞胺複合膜)

於 200mL 茄型燒瓶中，量取球狀二氧化矽之 IPA 分散

液(IPA-ST、日產化學工業(股)製、二氧化矽濃度：30質量%、氮氣吸收法量測之粒徑D2：12nm)33mL，並使用IPA166mL稀釋。此時加入超純水0.36g及APTES3.14mL，並使用磁力攪拌器，於室溫下攪拌48小時。將此反應液使用離心分離(1500G、5分鐘)使粒子沈澱，去除上清液後，加入超純水，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作12次，製得共400mL之APTES修飾S-NP之水分散液。為了確認製作之APTES修飾S-NP之APTES修飾情形，將製得之APTES修飾S-NP之水分散液於110°C下真空乾燥15小時後，使用TGA裝置(DTG-60H (股)島津製作所製)，進行熱重量分析。此結果顯示，APTES修飾S-NP之重量組成為，4.4質量%之APTES、95.6質量%之二氧化矽奈米粒子。於200mL反應容器中量取製得之APTES修飾S-NP之水分散液200mL，並加入NMP50mL，而後使用蒸發器去除水份，製得APTES修飾S-NP之NMP分散液40mL。其次，於80mL反應容器量取NMP6mL及DMBA1.76g、TEA16.2mL、BOP5.13g，並添加APTES修飾S-NP之NMP分散液40mL。將此於室溫下攪拌5分鐘後，使用微波反應器，於80°C、1小時之條件下進行反應。將此反應液使用離心分離(1500G、5小時)使粒子沈澱，去除上清液後，加入NMP，並使用超音波洗淨器將沈澱物再分散。重複此操作3次，製得100mL之DMBA修飾S-NP分散液。於110°C下真空乾燥15小時後，製得DMBA修飾S-NP0.83g。為了確認製作之DMBA修飾S-NP之DMBA修飾情形，使用TGA裝置

(DTG-60H (股)島津製作所製)，進行熱重量分析。此結果顯示，DMBA修飾S-NP之重量組成為、5.8質量%之DMBA、4.1質量%之APTES、90.1質量%之二氧化矽奈米粒子。使0.15g之6FDA-3MPA溶解於3.2mL之THF後，於此聚合物溶液中加入DMBA修飾S-NP0.0167g，依與實施例1相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0116]

[實施例5]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾念珠狀二氧化矽奈米粒子(P-NP)、30質量%添加之聚醯亞胺複合膜)

除將實施例1製作之DABA修飾P-NP乾燥粉的組成中膜組成之總固體含量改為30%以外，其他依與實施例1相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0117]

[實施例6]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾細長狀二氧化矽奈米粒子(C-NP)、30質量%添加之聚醯亞胺複合膜)

除將實施例2製作之DABA修飾C-NP乾燥粉的組成中膜組成之總固體含量改為30%以外，其他依與實施例2相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0118]

[實施例 7]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)2階段修飾念珠狀二氧化矽奈米粒子(P-NP-G2)、30質量%添加之聚醯亞胺複合膜)

除將實施例3製作之DABA修飾P-NP-G2乾燥粉的組成中膜組成之總固體含量改為30%以外，其他依與實施例3相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0119]

[實施例 8]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾念珠狀二氧化矽奈米粒子(P-NP)、3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾球狀二氧化矽奈米粒子(S-NP)混合(15+15質量%)添加之聚醯亞胺複合膜)

使0.15g之6FDA-3MPA溶解於3.21mL之THF後，於此聚合物溶液中加入實施例1製作之DABA修飾P-NP乾燥粉0.0322g、比較例2製作之DABA修飾S-NP乾燥粉0.0322g，並依與實施例1相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0120]

[實施例 9]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)2階段修飾念珠狀二氧化矽奈米粒子(P-NP-G2)、3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾球狀二氧化矽奈米粒子(S-NP)混合(24+6質量%)添加之聚醯亞胺複合膜)

使0.15g之6FDA-3MPA溶解於3.21mL之THF後，於此

聚合物溶液中加入實施例6製作之DABA修飾P-NP-G2乾燥粉0.0514g、比較例2製作之DABA修飾S-NP乾燥粉0.0129g，並依與實施例1相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0121]

[比較例4]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾球狀二氧化矽奈米粒子(S-NP)、30質量%添加之聚醯亞胺複合膜)

除將比較例2製作之DABA修飾S-NP乾燥粉的組成中膜組成之總固體含量改為30%以外，其他依與比較例2相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0122]

[實施例10]

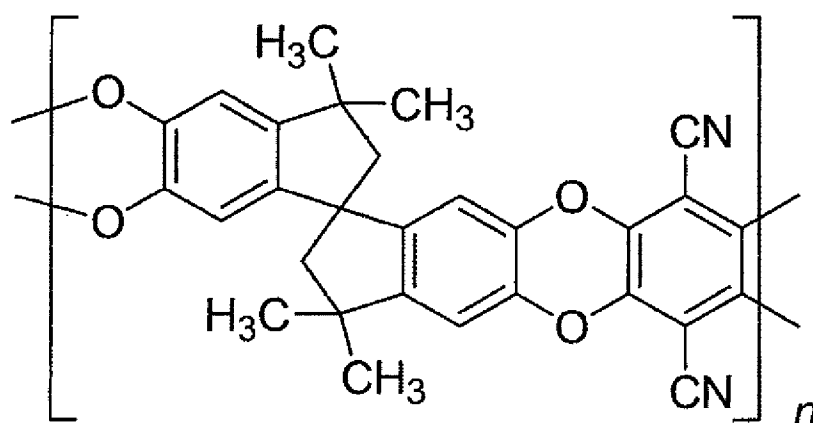
(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾念珠狀二氧化矽奈米粒子(P-NP)、10質量%添加之PIM-1複合膜)

於10mL小瓶中，量取實施例1製作之DABA修飾P-NP乾燥粉0.0167g及THF6.7mL，於超音波洗淨器處理10分鐘，並進行分散處理。於此加入構造式2所示之PIM-1(重量平均分子量 3.1×10^5 、重量平均分子量/數量平均分子量=5.4)0.15g，並使用磁力攪拌器，於室溫下攪拌12小時。將製得的含有DABA修飾二氧化矽奈米粒子之PIM-1溶液流入玻璃培養皿(直徑6.1cm)上，將此玻璃培養皿放入設定為30°C之烤箱中，於真空中維持6小時製成複合膜。製

成之複合膜，使用超純水由培養皿剝離後，進行70°C、18小時之熱處理。

[0123]

[化19]



(構造式2)

[0124] 對上述製得之複合膜之氣體透過性量測。量測使用氣體透過量測裝置(K-315N-01C、理科精機工業(股)製)，並依與實施例1相同的方法進行量測。結果示於表1。

[0125]

[比較例5]

(無添加粒子PIM-1單獨膜)

除不添加二氧化矽奈米粒子以外，其他依與實施例10相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0126]

[比較例6]

(3,5-二胺基苯甲酸(DABA)修飾球狀二氧化矽奈米粒子(S-NP)、10質量%添加之PIM-1複合膜)

使用比較例2製作之DABA修飾S-NP乾燥粉，並依與實施例10相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0127]

[比較例7]

(3,5-二甲基苯甲酸(DMBA)修飾球狀二氧化矽奈米粒子(S-NP)、10質量%添加之PIM-1複合膜)

使用比較例3製作之DMBA修飾S-NP乾燥粉，並依與實施例10相同之順序製成複合膜，並進行氣體透過性量測。結果示於表1。

[0128]

[表1]

實施例	二氧化矽之形狀	二氧化矽 (質量%)	基質樹脂	P_{CO_2}	P_{N_2}	P_{O_2}
實施例 1	念珠狀	10	6FDA-3MPA	664	34.1	119
實施例 2	細長狀	10	6FDA-3MPA	736	38.2	133
實施例 3	念珠狀	10	6FDA-3MPA	759	40.6	138
實施例 2	球狀	10	6FDA-3MPA	646	35.9	123
實施例 1	—	0	6FDA-3MPA	598	29.4	105
實施例 4	念珠狀	10	6FDA-3MPA	785	40.8	137
實施例 3	球狀	10	6FDA-3MPA	751	40.2	132
實施例 5	念珠狀	30	6FDA-3MPA	933	57.8	181
實施例 6	細長狀	30	6FDA-3MPA	1080	70.1	211
實施例 7	念珠狀	30	6FDA-3MPA	1720	107	335
實施例 8	念珠狀/球狀	30	6FDA-3MPA	1060	65.8	320
實施例 9	念珠狀/球狀	30	6FDA-3MPA	1170	58.5	176
實施例 4	球狀	30	6FDA-3MPA	852	47.6	163
實施例 10	念珠狀	10	PIM-1	4620	255	846
比較例 6	球狀	10	PIM-1	2960	141	544
比較例 7	球狀	10	PIM-1	2590	124	499
比較例 5	—	0	PIM-1	2340	114	424

P：氣體透過係數

$\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$

[0129] 如表 1 所示，即使二氧化矽含量為相同之情形，相對於二氧化矽奈米粒子為球狀之比較例，含有異質二氧化矽奈米粒子之氣體分離膜，於所有實施例中之二氧化碳氣體透過係數皆呈現較高值，故確認其對於二氧化碳之氣體透過性特別具有效果。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種氣體分離膜，其特徵為，含有於異質二氧化矽奈米粒子表面附加超分支高分子或樹枝狀高分子而成之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子及基質樹脂者，

前述異質二氧化矽奈米粒子為，由動態光散射法量測之粒徑D1及氮氣吸收法量測之粒徑D2的比值D1/D2為4以上，且D1為40~500nm，並於使用穿透式電子顯微鏡觀察時5~40nm之範圍內具有相同粗度之細長狀二氧化矽奈米粒子、

氮氣吸收法量測之粒徑D2為10~80nm之球狀膠體二氧化矽粒子與接合此球狀膠體二氧化矽粒子之二氧化矽所形成；其動態光散射法量測之粒徑D1與球狀膠體二氧化矽粒子之氮氣吸收法量測之粒徑D2之比值D1/D2為3以上，且D1為40~500nm的前述球狀膠體二氧化矽粒子為形成連結之念珠狀之二氧化矽奈米粒子，及

氮氣吸收法量測之比表面積為S2，圖像分析方法量測之平均粒徑D3換算之比表面積為S3時，表面粗度S2/S3之值為1.2~10的範圍，且D3為10~60nm之範圍的膠體二氧化矽粒子之表面具有複數疣狀突起之金平糖狀的二氧化矽奈米粒子

所形成之群所選出之至少1種者。

【第2項】

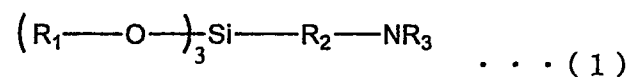
如請求項1之氣體分離膜，其中，前述超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子為，超分支高分子或樹枝狀高分子與異質二氧化矽奈米粒子為藉由含有活性官能基之化合物結合者。

【第3項】

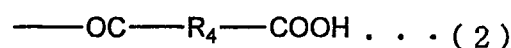
如請求項2之氣體分離膜，其中，前述含有活性官能基之化合物為，含有官能基之矽烷偶聯劑者。

【第4項】

如請求項2之氣體分離膜，其中，前述含有活性官能基之化合物為，下述之一般式(1)表示之化合物者；



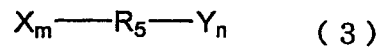
(式中， R_1 表示甲基或乙基， R_2 表示碳原子數1~5之亞烷基、醯胺基、胺基亞烷基， R_3 表示氫或下述一般式(2)所示之基)



(R_4 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基)。

【第5項】

如請求項1~4任意一項之氣體分離膜，其中，前述超分支高分子或樹枝狀高分子為，下述一般式(3)所示構造之單體的縮合物；



(式中， R_5 表示碳原子數1~20之亞烷基或碳原子數6~18之芳香族基， X 、 Y 表示羧基、胺基、甲基或鹵素原子； m 、 n 表示1~4之整數，且 $3 \leq m+n \leq 6$)。

【第6項】

如請求項1~4任意一項之氣體分離膜，其中，前述基質樹脂為，由聚醯亞胺、聚砜、聚醚、聚二甲基矽氧烷、聚取代乙炔、聚-4-甲基戊烯及天然橡膠所成之群中選出之至少1種者。

【第7項】

如請求項5之氣體分離膜，其中，前述基質樹脂為，由聚醯亞胺、聚砜、聚醚、聚二甲基矽氧烷、聚取代乙炔、聚-4-甲基戊烯及天然橡膠所成之群中選出之至少1種者。

【第8項】

如請求項1~4任意一項之氣體分離膜，其中，前述超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子之含有量為1~70質量%者。

【第9項】

如請求項5之氣體分離膜，其中，前述超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子之含有量為1~70質量%者。

【第10項】

如請求項6之氣體分離膜，其中，前述超分支高分子

或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子之含有量為1~70質量%者。

【第11項】

如請求項7之氣體分離膜，其中，前述超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子之含有量為1~70質量%者。

【第12項】

一種超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子，其特徵為，由異質二氧化矽奈米粒子表面附加超分支高分子或樹枝狀高分子而成者，

前述異質二氧化矽奈米粒子為，由動態光散射法量測之粒徑D1及氮氣吸收法量測之粒徑D2的比值D1/D2為4以上，且D1為40~500nm，並於使用穿透式電子顯微鏡觀察時5~40nm之範圍內具有相同粗度之細長狀二氧化矽奈米粒子、

氮氣吸收法量測之粒徑D2為10~80nm之球狀膠體二氧化矽粒子與接合此球狀膠體二氧化矽粒子之二氧化矽所形成；其動態光散射法量測之粒徑D1與球狀膠體二氧化矽粒子之氮氣吸收法量測之粒徑D2之比值D1/D2為3以上，且D1為40~500nm的前述球狀膠體二氧化矽粒子為形成連結之念珠狀之二氧化矽奈米粒子，及

氮氣吸收法量測之比表面積為S2，圖像分析方法量測之平均粒徑D3換算之比表面積為S3時，表面粗度S2/S3之值為1.2~10的範圍，且D3為10~60nm之範圍的膠體二氧

化矽粒子之表面具有複數疣狀突起之金平糖狀的二氧化矽奈米粒子

所形成之群所選出之至少1種者之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子。

【第13項】

一種複合體，其特徵為，含有請求項12之超分支高分子或樹枝狀高分子附加異質二氧化矽奈米粒子及基質樹脂者。

【第14項】

如請求項13之複合體，其中，基質樹脂為，由聚醯亞胺、聚砜、聚醚、聚二甲基矽氧烷、聚取代乙炔、聚-4-甲基戊烯及天然橡膠所成之群中選出之至少1種者。