

(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
2018年3月1日(01.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/038027 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 71/70 (2006.01) *B01D 71/52* (2006.01)
B01D 71/24 (2006.01) *B01D 71/64* (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) *B01D 71/68* (2006.01)
B01D 71/44 (2006.01) *C01B 33/146* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/029713

(22) 国際出願日: 2017年8月21日(21.08.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-163081 2016年8月23日(23.08.2016) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社
(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP). 公立大学法人首都大学東京 (TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1630926 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川上 浩良 (KAWAKAMI, Hiroyoshi); 〒1920397 東京都八王子市南大沢一丁目1番地 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 田中 学 (TANAKA, Manabu); 〒1920397 東京都八王子市南大沢一丁目1番地 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 亀山 百合 (KAMEYAMA, Yuri); 〒1920397 東京都八王子市南大沢一丁目1番地 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 工藤 雄貴 (KUDO, Yuuki); 〒1920397 東京都八王子市南大沢一丁目1番地 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 三上 寛翔 (MIKAMI, Hiroto); 〒1920397 東京都八王子市南大沢一丁目1番地 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 伊左治 忠之 (ISAJI, Tadayuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 小高一利 (ODAKA, Kazutoshi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株

式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 菊池 隆正 (KIKUCHI, Takamasa); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 栗原 浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANE CONTAINING IRREGULARLY SHAPED SILICA NANOPARTICLES

(54) 発明の名称: 異形シリカナノ粒子を含有する気体分離膜

(57) Abstract: A gas separation membrane which is characterized by containing a matrix resin and hyperbranched polymer- or dendrimer polymer-added irregularly shaped silica nanoparticles that are obtained by adding a hyperbranched polymer or a dendrimer polymer to the surfaces of irregularly shaped silica nanoparticles.

(57) 要約: 異形シリカナノ粒子の表面にハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子が付加されてなるハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子付加異形シリカナノ粒子とマトリクス樹脂とを含有することを特徴とする気体分離膜による。



WO 2018/038027 A1

明 細 書

発明の名称 : 異形シリカナノ粒子を含有する気体分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子が付加された異形シリカナノ粒子を含有する気体分離膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、ナノテクノロジー研究の一環として、平均粒子径が1 nm位から数百 nm位までのナノメートルオーダーの粒子径を有する微粒子（ナノ粒子）に関する研究が盛んに行われている。素材をナノサイズ化したナノ粒子では、従来のバルク材料とは異なり、様々な機態・特性を発現・付与できることが知られており、幅広い産業分野での応用が期待されている。ナノ粒子は一次粒子としての製造は可能であるが、その微細さに由来して凝集性が強く、放置しておくともマイクロオーダーの粒子径を有する凝集体となってしまう。例えば、上述したような無機物ナノ粒子を有機成分中に添加した場合、耐熱性の向上や機械的強度の向上が期待できる一方で、無機物粒子はその凝集性の強さから、そのままでは有機溶媒中や高分子マトリクス中でマイクロオーダーの凝集体を形成し、結果として期待したような有機-無機複合材料の特性・性能を得られない可能性がある。このため、一次粒子としての分散性を維持するために、粒子表面に対して均一な化学修飾を行うことが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 加えて現在、無機成分と有機成分をナノレベル又は分子レベルで混ぜ合わせることによって、両者のメリットを相乗的に高めることのできる有機-無機複合材料が注目を集めている。この概念は、エネルギー・環境問題を解決する上でその有用性が注目されている高分子気体分離膜にも適応がなされており、高分子マトリクス中に無機物ナノ粒子を添加した有機-無機複合材料の作製によって、既存の方法では達成できなかった高い機械的強度や熱的安定性、気体透過特性の達成が望まれている。

- [0004] 高分子膜の気体透過特性を利用して気体を分離する方法は、気体の相変化を伴わずに気体の分離・回収ができ、他の気体分離法に比べて操作が簡便で装置の小型化が可能であり、また、連続的に気体分離を行うことができるため、環境負荷が少ないという特性を有している。このような省エネルギー型の高分子気体分離膜法は、近年、特に温室効果ガスの分離・回収や酸素富化空気の作製、天然ガスの精製技術として注目を集め、実用化が期待されているが、さらに気体分離性能及び気体透過量の点での改善が必要とされる。
- [0005] 前記したように、高分子膜に無機物ナノ粒子を含有させることにより気体透過特性を改善する試みもなされているが、前記ナノ粒子の凝集の問題は、有機－無機複合気体分離膜の作製においても同様に問題となっており、既存の有機－無機複合気体分離膜では、高分子マトリクス中で無機物ナノ粒子が凝集することにより、膜強度の低下や、高い粒子含有率を達成できないことから、気体透過性を数倍程度までしか向上できないことが課題となっている。
- [0006] 例えば、高分子膜に無機物ナノ粒子を含有させて気体分離膜特性を改善する方法として、シリカナノ粒子表面をアミノ基含有シランカップリング剤で処理して表面をシリル化し、さらにこのシリル化粒子をポリマーで処理することによりポリマーグラフトシリカ粒子を作製し、こうして得られたれポリマーグラフトシリカ粒子をポリマー中に分散させて樹脂膜とし、この膜の気体分離膜としての性能を調べた報告もなされている（非特許文献1参照）が、気体の透過量などにおいて十分といえる結果は得られていない。
- [0007] これらの課題を解決する方法として、シリカナノ粒子表面に対して嵩高いハイパーブランチ高分子又は dendrimer 高分子を結合させることにより、有機溶媒中や高分子マトリクス中での凝集がなく、均一分散性に優れ、気体の透過量が大きく改善された気体分離膜が提唱されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-99607号公報

特許文献2：特開2010-222228号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：ポリマー (Polymer), 47 (2006), pp. 7535-7547

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明者らは、高分子膜に無機物ナノ粒子を含有させて気体分離膜特性を改善する方法として特許文献2に記載の技術を検証する中で、無機物ナノ粒子として球状ナノ粒子を用いていたため、粒子同士の接触確率が低く、気体透過量において十分な結果が得られていないことを突き止めた。

[0011] 本発明は、高分子膜中に表面修飾異形シリカナノ粒子を含有する、気体透過量の特性において極めて優れた気体分離膜を提供することを目的とするものである。

[0012] 本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討を行った結果、シリカナノ粒子として異形シリカナノ粒子、例えば、細長い形状、数珠状又は金平糖状のシリカナノ粒子を用いることにより、気体の透過量が大きく改善された気体分離膜となることを見出し、本発明を完成させた。

課題を解決するための手段

[0013] 即ち、本発明は、以下の第1観点～第8観点のいずれか一つに記載の気体分離膜の製造方法に関する。

[0014] 第1観点は、異形シリカナノ粒子の表面にハイパーブランチ高分子又は dendrimer 高分子が付加されてなるハイパーブランチ高分子又は dendrimer 高分子付加異形シリカナノ粒子とマトリクス樹脂とを含有することを特徴とする気体分離膜である。

[0015] 第2観点は、前記異形シリカナノ粒子は、動的光散乱法による測定粒子径 $D1$ と窒素ガス吸着法による測定粒子径 $D2$ の比 $D1/D2$ が4以上であっ

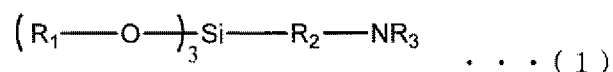
て、D₁は40～500nmであり、そして透過型電子顕微鏡観察による5～40nmの範囲内の様な太さを有する細長い形状のシリカナノ粒子、窒素ガス吸着法による測定粒子径D₂が10～80nmの球状コロイダルシリカ粒子とこの球状コロイダルシリカ粒子を接合するシリカからなり、動的光散乱法による測定粒子径D₁と球状コロイダルシリカ粒子の窒素ガス吸着法による測定粒子径D₂の比D₁/D₂が3以上であって、D₁は40～500nmであり、前記球状コロイダルシリカ粒子が連結した数珠状のシリカナノ粒子、及び窒素ガス吸着法により測定される比表面積をS₂、画像解析法により測定される平均粒子径D₃から換算した比表面積をS₃として、表面粗度S₂/S₃の値が1.2～10の範囲にあり、D₃が10～60nmの範囲である、コロイダルシリカ粒子の表面に複数の疣状突起を有する金平糖状のシリカナノ粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする第1観点に記載の気体分離膜である。

[0016] 第3観点は、前記ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子付加異形シリカナノ粒子は、ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子と異形シリカナノ粒子とが反応性官能基含有化合物を介して結合していることを特徴とする第1観点又は第2観点に記載の気体分離膜である。

[0017] 第4観点は、前記反応性官能基含有化合物は、官能基含有シランカップリング剤であることを特徴とする第1観点～第3観点のいずれか一つに記載の気体分離膜である。

[0018] 第5観点は、前記反応性官能基含有化合物は、下記の一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする第1観点～第4観点のいずれか一つに記載の気体分離膜である。

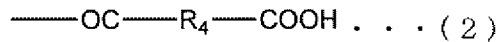
[0019] [化1]



(式中、R₁はメチル基又はエチル基を表し、R₂は炭素原子数1～5のアルキレン基、アミド基、アミノアルキレン基を表し、R₃は、水素又は下記の一

般式（２）で表される基を示す。）

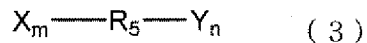
[0020] [化2]



（ R_4 は炭素原子数 1～20 のアルキレン基又は炭素原子数 6～18 の芳香族基を表す。）

[0021] 第 6 観点は、前記ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子は、下記的一般式（３）で表される構造のモノマーの縮合体であることを特徴とする第 1 観点～第 5 観点のいずれか一つに記載の気体分離膜である。

[0022] [化3]



（式中 R_5 は、炭素原子数 1～20 のアルキレン基又は炭素原子数 6～18 の芳香族基を表し、 X 、 Y はカルボキシル基、アミノ基、メチル基又はハロゲン原子を表す。 m 、 n は 1～4 の整数を表し、 $3 \leq m+n \leq 6$ である。）

[0023] 第 7 観点は、前記マトリクス樹脂は、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリジメチルシロキサン、ポリ置換アセチレン、ポリ-4-メチルペンテン及び天然ゴムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする第 1 観点～第 6 観点のいずれか一つに記載の気体分離膜である。

[0024] 第 8 観点は、前記ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子付加異形シリカナノ粒子の含有量が 1～70 質量%であることを特徴とする第 1 観点～第 7 観点のいずれか一つに記載の気体分離膜である。

発明の効果

[0025] 本発明の気体分離膜は、ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子を付加した異形シリカナノ粒子が樹脂中に均一に分散しており、また該粒子同士の接触確率が改善されるため、気体透過量の極めて大きい気体分離膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

- [0026] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられる異形シリカナノ粒子は、その形状が非球状であって、動的光散乱法による測定粒子径が500nm以下の異形シリカナノ粒子である。
- [0027] 本発明において用いられる異形シリカナノ粒子は、マトリクス樹脂中におけるシリカナノ粒子同士の接触確率を向上させるために、以下に記す細長い形状、数珠状、及び金平糖状のシリカナノ粒子からなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、これらを混合して用いても良い。
- [0028] 異形シリカナノ粒子の形状が細長い形状である場合には、動的光散乱法による測定粒子径D1 (nm)と窒素ガス吸着法による測定粒子径D2 (nm)の比D1/D2が4以上であって、このD1は40~500nmであり、そして透過型電子顕微鏡観察による5~40nmの範囲内の一様な太さを有する細長い形状であることが好ましい。
- [0029] 異形シリカナノ粒子の形状が球状コロイダルシリカ粒子とこの球状コロイダルシリカ粒子を接合するシリカからなり、前記球状コロイダルシリカ粒子が連結した数珠状である場合には、動的光散乱法による測定粒子径D1 (nm)と球状コロイダルシリカ粒子の窒素吸着法による測定粒子径D2 (nm)の比D1/D2が3以上であって、D1は40~500nmであることが好ましい。
- [0030] 異形シリカナノ粒子の形状がコロイダルシリカ粒子の表面に複数の疣状突起を有する金平糖状である場合には、窒素ガス吸着法により測定される比表面積をS2 (m²/g)、画像解析法により測定された平均粒子径D3 (nm)から換算した比表面積をS3 (m²/g)として、表面粗度S2/S3の値が1.2~10の範囲にあり、D3が10~60nmの範囲であることが好ましい。
- [0031] 動的光散乱法による測定粒子径D1は、例えば、Malvern Instruments製Zetasizer Nano ZSにより測定することができる。窒素ガス吸着法による測定粒子径D2は、例えば、Quant

achrome製Monosorb™により測定することができ、窒素ガス吸着法により測定される比表面積 S_2 (m^2/g) を用いて、換算式 (a) : D_2 (nm) = $2720/S_2$ (m^2/g) により算出される。

[0032] また、画像解析法により測定された平均粒子径 D_3 から換算された比表面積 S_3 については、透過型電子顕微鏡により、試料のナノシリカを写真撮影して得られる写真投影図における、任意の50個の粒子について、その最大径 D_L を測定したときの平均値を平均粒子径 D_3 とし、次に試料のナノシリカを理想的な球状粒子と仮定して、次式 (b) より比表面積 S_3 が算定される。換算式 (b) : S_3 (m^2/g) = $2720/D_3$ (nm)

[0033] 画像解析は、例えば、(株)ニレコ製自動画像処理解析装置LUZEX^PAPを用いて行うことができる。

[0034] 比表面積は単位質量当りの表面積を示すから、表面粗度 S_2/S_3 の値については、粒子が球状であって、粒子表面が多くの疣状突起を有する程、 S_2/S_3 の値は大きくなり、粒子表面の疣状突起が少なく、平滑であるほど、 S_2/S_3 の値は小さくなり、その値は1に近づく。

[0035] 前記金平糖状の異形シリカナノ粒子の形状は、表面に複数の突起を有する微粒子であればどのような形状のものであってもよい。

[0036] 前記細長い形状の異形シリカナノ粒子としては、例えば、日産化学工業(株)製のスノーテックス(登録商標)UP、スノーテックスOUP、IPA-ST-UP、MEK-ST-UPなどが市販品として入手可能である。

[0037] 前記数珠状の異形シリカナノ粒子としては、例えば、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-S、スノーテックスPS-SO、スノーテックスPS-M、スノーテックスPS-MOなどが市販品として入手可能である。

[0038] また、これらの異形シリカナノ粒子には、球状のシリカナノ粒子を混合して用いることもでき、混合の割合はシリカ固形分として、異形シリカナノ粒子：球状シリカナノ粒子=100：0～10：90であることが好ましい。

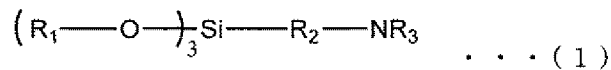
[0039] 本発明におけるハイパーブランチ高分子又は dendrimer 高分子付加異形シリカナノ粒子は、異形シリカナノ粒子の表面に存在するシラノール基と反

応して共有結合を形成する基とハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子を形成する際の結合基として機能する反応性官能基とを1分子内に有する反応性官能基含有化合物を介して、ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子と結合している。

[0040] 前記反応性官能基含有化合物は、官能基含有シランカップリング剤である。当該シランカップリング剤の有する反応性官能基としては、アミノ基、イソシアネート基、メルカプト基、グリシジル基、ウレイド基、ハロゲン基などが挙げられる。

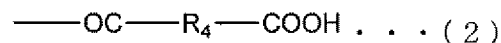
[0041] 前記反応性官能基含有化合物は、下記の一般式(1)で表される化合物あることが好ましい。

[0042] [化4]



(式中、 R_1 はメチル基又はエチル基を表し、 R_2 は炭素原子数1~5のアルキレン基、アミド基、アミノアルキレン基を表し、 R_3 は、水素又は下記的一般式(2)で表される基を示す。)

[0043] [化5]



(R_4 は炭素原子数1~20のアルキレン基又は炭素原子数6~18の芳香族基を表す。)

[0044] 一般式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

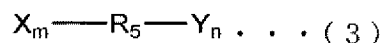
[0045] 前記反応性官能基含有化合物は、アミノ基以外の官能基を有するシランカ

ップリング剤でも良く、例えば、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0046] また、本発明における反応性官能基含有化合物は、前記一般式(1)のようなトリアルコキシシラン化合物でなくてもよく、例えば、ジアルコキシシラン化合物、モノアルコキシシラン化合物であってもよい。

[0047] 本発明におけるハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子付加異形シリカナノ粒子は、ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子と異形シリカナノ粒子とが反応性官能基含有化合物を介して結合しており、前記ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子は、下記的一般式(3)で表される構造のモノマーの縮合体である。

[0048] [化6]

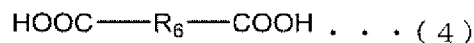


(式中R₅は炭素原子数1~20のアルキレン基又は炭素原子数6~18の芳香族基を表し、X、Yはカルボキシル基、アミノ基、メチル基又はハロゲン原子を表す。m、nは1~4の整数を表し、3 ≤ m + n ≤ 6である。)

[0049] 異形シリカナノ粒子の反応性官能基含有化合物による処理においては、異形シリカナノ粒子は、水又は炭素原子数1~4のアルコールに分散した液中に反応性官能基含有化合物を投入し、攪拌することにより行われる。炭素原子数1~4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノールが挙げられる。また、これらの混合溶媒であってもよい。

[0050] 異形シリカナノ粒子表面への反応性官能基の付加は、上記のように1段階反応によっても良いし、必要に応じて2段階以上の反応で行われても良い。2段階反応の具体例をカルボキシル基修飾異形シリカナノ粒子の調製で説明すると、例えば、先ず、異形シリカナノ粒子をアミノアルキルトリアルコキシシランで処理して、アミノ基修飾異形シリカナノ粒子を調製し、次いで一般式(4)で表されるジカルボン酸化合物又はその酸無水物で処理することにより、異形シリカナノ粒子に付加された反応性官能基の末端がカルボキシル基である異形シリカナノ粒子を調製することができる。

[0051] [化7]

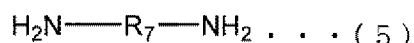


(式中、 R_6 は炭素原子数1~20のアルキレン基又は炭素原子数6~18の芳香族基を表す。)

[0052] 上記一般式(4)で表される化合物としては、例えば、マロン酸、アジピン酸、テレフタル酸などが挙げられる。ジカルボン酸化合物は、上記式(4)で挙げられたものに限定されるものではない。

[0053] 2段階を超える反応で異形シリカナノ粒子表面への反応性官能基を付加する場合は、下記一般式(5)で表される末端にアミノ基を2つ有するモノマーを、前記式(1)、次いで前記式(3)で表される化合物で処理された異形シリカナノ粒子に付加することにより、表面修飾基の末端がアミノ基である異形シリカナノ粒子を調製し、前記の反応を繰り返すことにより行うことができる。

[0054] [化8]



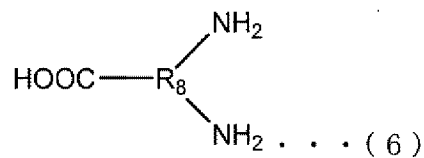
(式中、 R_7 は炭素原子数1~20のアルキレン基、又は $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-)_p$ 及び/又は $(-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-)_q$ を表し、 p 、 q は各々独立に1以上100以下の整数である。)

- [0055] 前記一般式(5)で表されるモノマーの例としては、エチレンジアミン、ポリオキシエチレンビスアミン(分子量2,000)、*o*, *o'*-ビス(2-アミノプロピル)ポリプロピレングリコール-ブロッカー-ポリエチレングリコール(分子量500)などが挙げられる。
- [0056] このようにして調製された反応性官能基修飾異形シリカナノ粒子の第1溶媒分散液は、第2溶媒に置換した後、ハイパーブランチ高分子又デンドリマー高分子の付加反応を行うことができる。
- [0057] 第2溶媒は、第1溶媒より疎水性の高い溶媒であり、テトラヒドロフラン(THF)、*N*-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセロアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)及びγ-ブチロラクトン(GBL)のうち1種以上から選択される少なくとも1種であることが好ましく、これらの混合溶媒でもよい。
- [0058] 第2溶媒への置換方法は特に限定されず、反応性官能基修飾異形シリカナノ粒子の第1溶媒分散液を乾燥後に第2溶媒に分散させても良いし、反応性官能基修飾異形シリカナノ粒子の第1溶媒分散液を乾燥させずに溶媒置換して第2溶媒の分散液としても良い。
- [0059] このように溶媒置換した後、反応性官能基修飾異形シリカナノ粒子の第2溶媒分散液にハイパーブランチ形成用モノマー又はデンドリマー形成用モノマーを反応させて、前記反応性官能基修飾異形シリカナノ粒子にハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子が付加された異形シリカナノ粒子の第2溶媒分散液を得る。
- [0060] デンドリマーの合成法には、Divergent法とConvergent法があり、Divergent法は、中心にある核分子から外側に向かってビルディングブロックの保護-脱保護を行ない反応させる方法である。Convergent法は、デンドリマーのサブユニットであるデンドロンを外側から合成し、最後に核分子とカップリング反応を行なう方法である。
- [0061] 一方、ハイパーブランチ高分子は、基本的にAB₂型モノマーの自己縮合により合成され、デンドリマーと比較すれば、はるかに容易に合成すること

ができる。構造の規制、分子量分布については、デンドリマーほど精密ではないため、分子量や分岐度の異なる化合物の混合物であり、いわゆる高分子として取り扱うことができる。

[0062] 本発明で用いられるハイパーブランチ形成用モノマーとして、下記の一般式(6)で示されるカルボキシル基を1個、アミノ基を2個有する化合物を用いることが好ましい。

[0063] [化9]



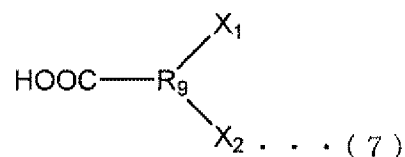
(式中、 R_8 は炭素原子数1~20のアルキレン基又は炭素原子数6~18の芳香族基を表す。)

[0064] 上記一般式(6)で表されるハイパーブランチ形成用モノマーの例としては、3,5-ジアミノ安息香酸、3,5-ジアミノ-4-メチル安息香酸などが挙げられる。

[0065] また、本発明で用いられるハイパーブランチ形成用モノマーとしては、アミノ基を3個以上有する化合物であってもよいし、 R_8 は炭素原子数1~20のアルキレン基、芳香族基以外の基であってもよい。

[0066] さらに、ハイパーブランチ形成用モノマーとして、下記の一般式(7)で表されるカルボキシル基を1個、ハロゲン原子を2個有する化合物を用いることもできる。

[0067] [化10]



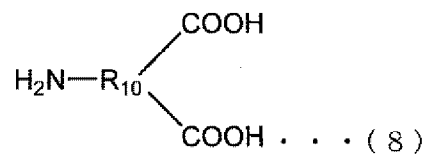
(式中、 R_9 は炭素原子数1~20のアルキレン基又は炭素原子数6~18の芳香族基を表し、 X_1 及び X_2 はハロゲン原子を表す。)

[0068] 上記一般式（7）で表される化合物としては、例えば、3, 5-ジブロモ-4-メチル安息香酸、3, 5-ジブロモサリチル酸、3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシー安息香酸などが挙げられる。

[0069] 本発明で用いられるハイパーブランチ形成用モノマーは、上記1個のカルボキシル基と2個以上のアミノ基、又は1個のカルボキシル基と2個以上のハロゲン原子を含有する化合物に限られるものではなく、異形シリカナノ粒子に修飾された反応性官能基に応じて、ハイパーブランチ高分子が形成可能なモノマーが適宜用いられればよい。

[0070] さらに、2段階反応でカルボキシル基による表面修飾が行われた異形シリカナノ粒子の場合には、下記の一般式（8）で表される1個のアミノ基と2個のカルボキシル基を有する化合物を用いて、ハイパーブランチ高分子を付加することができる。

[0071] [化11]



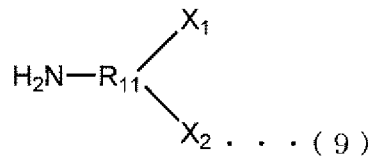
（式中、 R_{10} は炭素原子数1～20のアルキレン基又は炭素原子数6～18の芳香族基を表す。）

[0072] 上記一般式（8）で表される化合物としては、例えば、2-アミノテレフタル酸、4-アミノテレフタル酸、DL-2-アミノスベリン酸などが挙げられる。

[0073] また、下記の一般式（9）に示すように、他のモノマー種として、アミノ基を1つ、ハロゲンを2つ以上有するモノマーもハイパーブランチ高分子形成用モノマーとして使用することができる。

[0074]

[化12]



(式中、 R_{11} は炭素原子数1～20のアルキレン基又は炭素原子数6～18の芳香族基を表し、 X_1 及び X_2 はハロゲン原子を表す。)

[0075] 上記一般式(9)で表される化合物としては、例えば、3,5-ジブロモ-4-メチルアニリン、2,4-ジブロモ-6-ニトロアニリンなどが挙げられる。

[0076] 上記2段階反応でカルボキシル基による表面修飾が行われた異形シリカナノ粒子を用いる場合においても、上記1段階で表面アミノ基修飾がなされた異形シリカナノ粒子を用いる場合と同様に、上記一般式(8)及び(9)におけるカルボキシル基、ハロゲン原子は2個以上でもよいし、さらにカルボキシル基と反応するアミノ基以外の官能基を有する他のモノマーが用いられてもよい。

[0077] これらの反応により形成されるハイパーブランチ高分子1本鎖の重量平均分子量は、例えば、200～2,000,000程度が好ましく、また分岐度としては、0.5～1程度が好ましい。

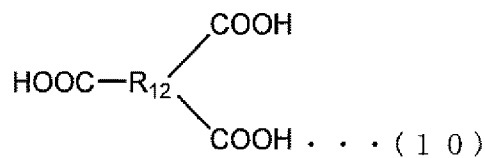
[0078] 反応性官能基修飾異形シリカナノ粒子にハイパーブランチ高分子を付加させる反応は、ハイパーブランチモノマーを、第2溶媒であるテトラヒドロフラン(THF)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセロアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)及びγ-ブチロラクトン(GBL)のうち1種以上の溶媒に溶解させ、続いてカルボン酸活性化試薬のBenzotriazol-1-yloxytris(dimethylamino)phosphonium hexafluorophosphate(BOP)と求核試薬のトリエチルアミンを添加して攪拌し、この溶液にアミノ基修飾異形シリカナノ粒子を投入し、攪拌することにより行うこと

ができる。前記BOPとトリエチルアミンの組み合わせ以外に、カルボン酸活性化試薬がトリフェニルホスフィンでもよく、求核試薬はピリジンを用いても良い。

[0079] 次に dendrimer 高分子が付加された異形シリカナノ粒子について説明する。以下では、先ず、アミノ基修飾異形シリカナノ粒子への dendrimer 付加を説明する。

[0080] 本発明において、アミノ基修飾異形シリカナノ粒子に対して dendrimer 付加を行うに当たり、先ず、アミノ基修飾異形シリカナノ粒子に対し、例えば、下記的一般式(10)で表されるカルボキシル基を3個有するモノマー、又はカルボキシル基を4個以上有するモノマーを付加することが必要となる。使用されるモノマーの例としては、トリメシン酸やピロメリット酸などが挙げられる。

[0081] [化13]



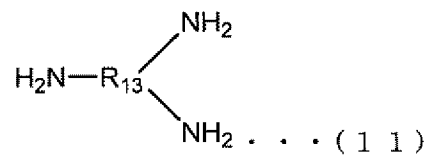
(式中、 R_{12} は炭素原子数1~20のアルキレン基又は炭素原子数6~18の芳香族基を表す。)

[0082] 前記カルボキシル基を3個有するモノマー、又はカルボキシル基を4個以上有するモノマーの付加に続いて、前記の一般式(5)で表される末端にアミノ基を2つ有するモノマーを付加する。これらの付加を繰り返すことで、dendrimer 修飾異形シリカナノ粒子が調製される。

[0083] 前記の2段階反応により官能基としてカルボキシル基により修飾された異形シリカナノ粒子を用いた場合には、カルボキシル基修飾異形シリカナノ粒子を下記的一般式(11)で表されるアミノ基を3個有するモノマー、又はアミノ基を4個以上有するモノマーを用いて処理する。

[0084]

[化14]

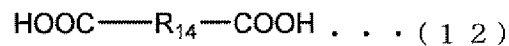


(式中、 R_{13} は炭素原子数1～20のアルキレン基又は炭素原子数6～18の芳香族基を表す。)

[0085] 前記一般式(11)で表されるモノマーとしては、1, 2, 5-ペンタントリアミンや1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラアミンなどが挙げられる。

[0086] 次に、この粒子に対して下記の一般式(12)で表される末端にカルボキシル基を2つ有するモノマーを付加する。前記モノマーの例としては、こはく酸、レブリン酸、*o, o'*-ビス[2-(スクシニルアミノ)エチル]ポリエチレングリコール(分子量2,000)などが挙げられる。

[0087] [化15]



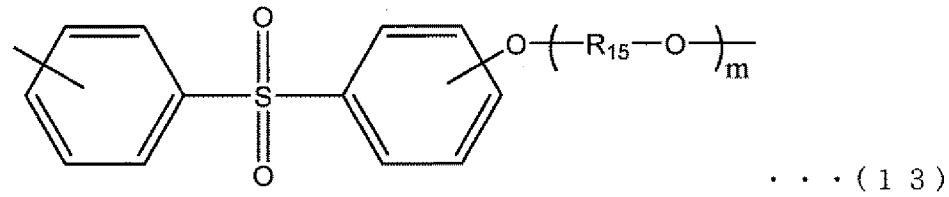
(式中、 R_{14} は炭素原子数1～20のアルキレン基、 $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-)_p$ 及び/又は $(-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-)_q$ を表し、 p, q は各々独立に1以上100以下の整数である。)

[0088] 以下、これらの付加を繰り返すことで表面 dendrimer 修飾異形シリカナノ粒子が調製される。なお、dendrimer 形成モノマーとしては、アミノ基、カルボキシル基以外の基を用いてもよい。

[0089] このように調製されるハイパーブランチ高分子又は dendrimer 高分子付加異形シリカナノ粒子は、マトリクス樹脂と混合され、最終的に製膜される。なお、ハイパーブランチ高分子又は dendrimer 高分子付加異形シリカナノ粒子は、マトリクス樹脂と混合される前に乾燥されても良いし、他の第2溶媒又は第2溶媒以外の溶媒と溶媒置換、または一部を溶媒置換してもよい。

- [0090] マトリクス樹脂としては、従来、気体分離膜を形成するために用いられている公知の樹脂を適宜用いればよい。具体的には、例えば、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリジメチルシロキサン、ポリ置換アセチレン、ポリ-4-メチルペンテン、天然ゴムなど種々のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0091] ポリイミドは、他の樹脂と比較して、強度、耐久性、耐熱性に特に優れており、また、各種気体透過選択性にも優れていることから、本発明の気体分離膜のマトリクス樹脂として好ましいものである。このようなポリイミドのアミン構造は特に限定されないが、アミン基官能基に対し、オルト位片側がアルキル基で置換されたフェニレンジアミン、オルト位すべての位置がアルキル基又は芳香族基で置換されたフェニレンジアミン、3か所以上が水素以外の基で置換されたビフェニル構造を有するジアミン、ナフチジン構造を有するジアミン、特定のブロモ化ジアミンが挙げられる。
- [0092] 特にガス分離性能及びガス透過性の観点から、1, 3, 5-トリメチルフェニレンジアミン、2, 5-ジ-tert-ブチル1, 4-フェニレンジアミンが好ましい。
- [0093] また、使用する酸二無水物については特に限定されないが、ピロメリット酸無水物、ナフタレン酸二無水物、又は4, 4'-（ヘキサフルオロイソピリデン）ジフタル酸二無水物（6FDA）が好ましい。特にガス分離性能及びガス透過性の観点から、6FDAが望ましい。
- [0094] また、これらのジアミンと酸二無水物を使用している際、それぞれ5質量%以内で他の酸二無水物、ジアミンを使用し共重合してもよい。共重合は、ランダム共重合、ブロック共重合のどちらでも構わない。
- [0095] ポリスルホンとしては、下記式（13）の繰り返し単位など、分子構造内に少なくとも1つに（-SO₂-）部位を有する樹脂であればよく、特に限定されない。
- [0096]

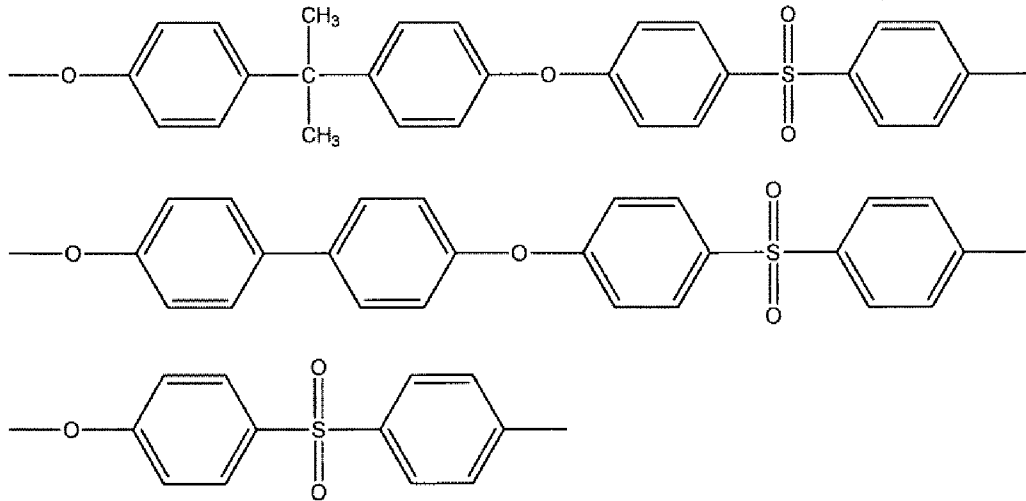
[化16]



(式中、 R_{15} は炭素原子数2～10の飽和又は不飽和脂肪族基、炭素原子数6～18の芳香族基を表し、 m は0又は1～20の整数である。)

[0097] 具体的には、例えば、下記のような繰り返し単位を有する樹脂が挙げられる。

[0098] [化17]



[0099] ポリエーテルとしては、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイドなど脂肪族ポリエーテルのほか、ポリエーテルエーテルケトンや固有微細孔性高分子 (PIM) など芳香族ポリエーテルも挙げられる。

[0100] 本発明の気体分離膜は、マトリクス樹脂を溶解した溶液に前記のハイパーブランチ高分子又は dendrimer 高分子付加異形シリカナノ粒子が投入され、攪拌、混合されて均一な溶液とされた後、基材に塗布されて製膜される。このとき用いられる溶媒としては、前記の第2溶媒を用いることが好ましい。

- [0101] 本発明の気体分離膜におけるハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子付加異形シリカナノ粒子の含有率は、成膜可能な量であれば良く、特に限定されるものではないが、通常、膜の全組成の1～70質量%であり、好ましくは5～50質量%であり、より好ましくは10～50質量%である。
- [0102] 基材に塗布された被膜の乾燥温度は、溶媒が揮発する温度であれば特に限定はされないが、10～300℃、好ましくは30～200℃である。
- [0103] また、被膜の乾燥時の雰囲気は特に制限されないが、マトリクス樹脂の酸化を防ぐために、不活性ガス中又は真空中で行われることが好ましく、溶媒の揮発の観点から真空中で行うことがより好ましい。
- [0104] 本発明の気体分離膜の厚さは、適宜用途に合わせて調整すればよいが、通常、10～100μm程度である。
- [0105] こうして製造された気体分離膜は、二酸化炭素、窒素及び酸素の透過量など、気体透過性能に優れている。
- [0106] これは、異形シリカナノ粒子を用いることにより、高分子マトリクス中の表面ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子付加異形シリカナノ粒子同士の接触確率が向上したことが一つの要因と考えられるが、これら推測により本発明が限定されるものではない。

実施例

- [0107] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

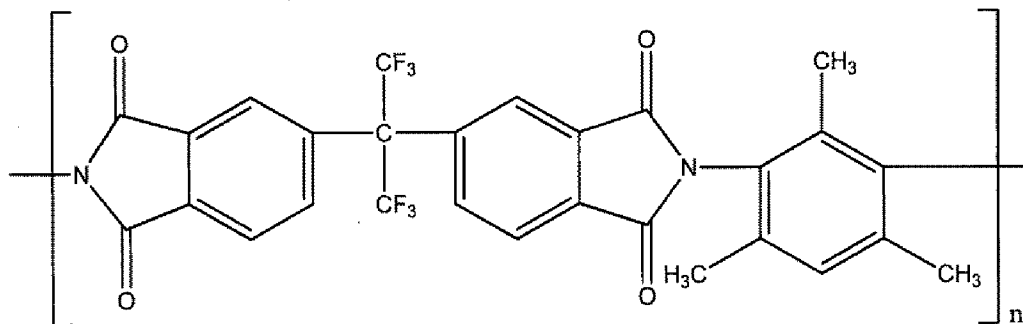
〔実施例1〕 (3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 修飾数珠状シリカナノ粒子 (P-NP) の作製、10質量%添加ポリイミド複合膜)

3Lナス型フラスコに数珠状シリカナノ粒子 (P-NP) の水分散液 (スノーテックス (登録商標) PS-SO、日産化学工業 (株) 製、シリカ濃度: 15.5質量%、動的光散乱法による測定粒子径 D_1 : 92 nm、窒素吸着法による測定粒子径 D_2 : 15 nm、 $D_1/D_2=6.1$) 483.9g をエバポレーターを用いて、8.7 kPa でイソプロパノール (IPA) 9.5 L を添加しながら水を留去することにより、水を IPA に置換した。こ

の操作を2バッチ行い、P-NPのIPA分散液3040gを得た。得られたIPA分散液のシリカ濃度は4.8質量%、水分量は0.7質量%であった。2つの3Lセパラブルフラスコに、得られたP-NPのIPA分散液1556g、1419gをそれぞれ量り取り、ここにそれぞれ超純水2.7g、2.5gと3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)(東京化成工業(株)製)22.3g、20.3gを添加し、ガラス攪拌羽根を用いて、室温下で48時間攪拌した。この反応液を遠心分離(1500G、5分)にかけて粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、超純水を加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を11回繰り返すことにより、合計でAPTES修飾P-NPの水分散液5223gを得た。3Lナス型フラスコに上記のAPTES修飾P-NPの水分散液5210gを、エバポレーターを用いて、4.0kPaで水を除去しながらチャージすることにより濃縮し、その後4.0kPaでN-メチルピロリドン(NMP)2.5Lを添加しながら水を留去して、APTES修飾P-NPのNMP分散液2400gを得た。得られたNMP分散液の固形分濃度は5.9質量%、水分量は0.7質量%であった。作製したAPTES修飾P-NPのAPTES修飾率を確認するために、得られたAPTES修飾P-NPの水分散液を110°Cで15時間乾燥後、TGA装置(DTG-60H、(株)島津製作所製)を用いて、熱重量分析を行った。この結果、APTES修飾P-NPは、3.3質量%がAPTES、96.7質量%がシリカナノ粒子であることが確認された。次いで3LセパラブルフラスコにNMP45.8gと1,3-ジアミノ安息香酸(DABA)(Aldrich製)4.3g、トリエチルアミン(TEA)(関東化学(株)製)2.8g、Benzotriazol-1-yl-oxyltris(dimethylamino)phosphonium hexafluorophosphate(BOP)(東京化成工業(株)製)12.3gを量り取り、APTES修飾P-NPのNMP分散液340gを添加した。これを室温下で5分間攪拌した後、オイルバスを用いて、80°C、1時間の条件で反応した。この反応液を遠心分離(15

00G、5時間)にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、NMPを加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を3回繰り返すことにより、DABA修飾P-NPのNMP分散液110gを得た。得られたNMP分散液の固形分濃度は10.3質量%、水分量は0.6質量%であった。得られたDABA修飾P-NPのNMP分散液43.4gを110℃で15時間乾燥し、DABA修飾P-NPの乾燥粉5gを得た。作製したDABA修飾P-NPのDABA修飾率を確認するために、TGA装置(DTG-60H、(株)島津製作所製)を用いて、熱重量分析を行った。この結果、DABA修飾P-NPは、DABA5.5質量%、APTES3.4質量%、シリカナノ粒子91.1質量%であった。10mLバイアルビンに、作製したDABA修飾P-NP乾燥粉0.0167gとテトラヒドロフラン(THF、関東化学製)3.2mLを量り取り、超音波洗浄器にて10分間処理することにより、分散処理を行った。これに構造式1に示すポリイミド(6FDA-3MPA、数平均分子量 2.5×10^5 、重量平均分子量/数平均分子量=1.7)0.15gを添加し、マグネチックスターラーを用いて、室温下で12時間攪拌した。得られたDABA修飾P-NP含有ポリイミド溶液をガラスシャーレ(直径6.1cm)上に流し入れ、40℃に設定したオーブン内にこのガラスシャーレを入れて、4時間かけて真空にして複合膜を作成した。作成した複合膜は、超純水を用いてシャーレから剥がした後、150℃、15時間の熱処理を行った。

[0108] [化18]



(構造式1)

[0109] 上記で得られた複合膜の気体透過測定を行った。測定には気体透過測定装置（K-315N-01C、理科精機工業（株）製）を用い、測定温度35℃、測定圧力76cmHg、供給気体を二酸化炭素、窒素、酸素として測定を行った。結果を表1に示す。

[0110] [実施例2] (3, 5-ジアミノ安息香酸(DABA)修飾した細長い形状のシリカナノ粒子(C-NP)の作製、10質量%添加ポリイミド複合膜)

3Lセパラブルフラスコに細長い形状のシリカナノ粒子のIPA分散液（IPA-ST-UP、日産化学工業（株）製、シリカ濃度：15.6質量%、動的光散乱法による測定粒子径D1：49nm、窒素吸着法による測定粒子径D2：11nm、D1/D2=4.5、透過型電子顕微鏡観察による太さが10~15nmで一様である。）641gを量り取り、ここにIPA982.8gと超純水3.6g、APTES（東京化成工業（株）製）29.7gを添加し、ガラス攪拌羽根を用いて、室温下で48時間攪拌した。この反応液を遠心分離（1500G、5分）にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、超純水を加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を12回繰り返すことにより、APTES修飾C-NPの水分散液1900gを得た。3Lナス型フラスコに得られたAPTES修飾C-NPの水分散液1894gをエバポレーターを用いて、4.0kPaで水を除去しながらチャージすることにより濃縮し、その後4.0kPaでNMP1.5Lを添加しながら水を留去することにより、APTES修飾C-NPのNMP分散液1435gを得た。得られたNMP分散液の固形分濃度は5.2質量%、水分量は0.7質量%であった。作製したAPTES修飾C-NPのAPTES修飾率を確認するために、得られたAPTES修飾C-NPの水分散液を110℃で15時間乾燥後、TGA装置（DTG-60H、（株）島津製作所製）を用いて、熱重量分析を行った。この結果、APTES修飾C-NPの重量内訳は、3.6質量%がAPTES、96.4質量%がシリカナノ粒子であることが確認された。次いで、3LセパラブルフラスコにNMP38.2gとDABA3.5g、TEA2.4g、BOP1

0.3 gを量り取り、DABA修飾C-NPのNMP分散液766.3 gを添加した。これを室温下で5分間攪拌した後、オイルバスを用いて、80℃、1時間の条件で反応した。この反応液を遠心分離（1500 G、5時間）にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、NMPを加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を3回繰り返すことにより、DABA修飾C-NPのNMP分散液299.0 gを得た。得られたDABA修飾C-NPのNMP分散液の固形分濃度は7.5質量%、水分量は0.6質量%であった。得られたDABA修飾C-NPのNMP分散液53 gを110℃で15時間乾燥し、DABA修飾C-NPの乾燥粉4 gを得た。作製したDABA修飾C-NPのDABA修飾率を確認するために、得られたDABA修飾C-NPのNMP乾燥粉をTGA装置を用いて、熱重量分析を行った。この結果、DABA修飾C-NPは、DABA 7.3質量%、APTES 3.3質量%、シリカナノ粒子89.4質量%であった。10 mLバイアルビンに作製したDABA修飾C-NPの乾燥粉0.0167 gとTHF 3.2 mLを量り取り、超音波洗浄器にて10分間処理することにより、分散処理を行った。これに6FDA-3MPA 0.15 gを添加し、マグネチックスターラーを用いて、室温下で12時間攪拌した。得られたDABA修飾C-NP含有ポリイミド溶液を実施例1と同様の手順で複合膜を作成し、気体透過測定を行った。結果を表1に示す。

[0111] [実施例3] (3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 2段階修飾数珠状シリカナノ粒子 (P-NP-G2) の作製、10質量%添加ポリイミド複合膜)

3 LセパラブルフラスコにNMP 377.6 gとDABA 35.0 g、TEA 23.3 g、BOP 101.7 gを量り取り、これに実施例1で作製したAPTES修飾P-NPのNMP分散液1700.7 gを添加した。これを室温下で5分間攪拌した後、オイルバスを用いて、80℃、1時間の条件で反応した。この反応液を遠心分離（1500 G、5時間）にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、NMPを加え、超音波洗浄器を用

いて沈殿物を再分散させた。この操作を3回繰り返すことにより、DABA修飾P-NPのNMP分散液1917gを得た。次いで、3LセパラブルフラスコにNMP755.2gとDABA70.0g、TEA46.5g、BOP203.4gを量り取り、DABA修飾P-NPのNMP分散液1917gを添加した。これを室温下で5分間攪拌した後、オイルバスを用いて、80℃、1時間の条件で反応した。この反応液を遠心分離（1500G、5時間）にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、NMPを加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を3回繰り返すことにより、DABA2段階修飾P-NP-G2のNMP分散液956gを得た。得られたDABA2段階修飾P-NP-G2のNMP分散液の固形分濃度は7.0質量%、水分量は0.6質量%であった。得られたDABA修飾P-NP-G2のNMP分散液53gを110℃で15時間乾燥し、DABA修飾P-NP-G2の乾燥粉4gを得た。作製したDABA修飾P-NP-G2のDABA修飾率を確認するために、得られたDABA2段階修飾P-NP-G2の乾燥粉をTGA装置を用いて、熱重量分析を行った。この結果、DABA修飾P-NP-G2は、DABA16.0質量%、APTES2.8質量%、シリカナノ粒子81.2質量%であった。10mLバイアルビンに作製したDABA修飾P-NP-G2の乾燥粉0.0167gとTHF3.2mLを量り取り、超音波洗浄器にて10分間処理することにより、分散処理を行った。これに6FDA-3MPA0.15gを添加し、マグネチックスターラーを用いて、室温下で12時間攪拌した。得られたDABA修飾P-NP-G2含有ポリイミド溶液を実施例1と同様の手順で複合膜を作成し、気体透過測定を行った。結果を表1に示す。

[0112] 〔比較例1〕（粒子未添加ポリイミド単独膜）

DABA修飾P-NPを添加しないこと以外は、実施例1と同様の手順でポリイミド単独膜を作成し、その気体透過測定を行った。

[0113] 〔比較例2〕（3,5-ジアミノ安息香酸（DABA）修飾球状シリカナノ粒子（S-NP）の作製、10質量%添加ポリイミド複合膜）

200 mLナス型フラスコにシリカのイソプロパノール (IPA) 分散液 (IPA-ST、日産化学工業 (株) 製、シリカ濃度 : 30 質量%、窒素吸着法による測定粒子径 $D_{2:12}$: 12 nm) 33 mL を量り取り、IPA 166 mL で希釈した。ここに超純水 0.36 g と APTES (東京化成工業 (株) 製) 3.14 mL を添加し、マグネチックスターラーを用いて、室温下で 48 時間攪拌した。この反応液を遠心分離 (1500 G、5 分) にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、超純水を加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を 12 回繰り返すことにより、APTES 修飾シリカナノ粒子の水分散液 400 mL を得た。作製した APTES 修飾シリカナノ粒子の APTES 修飾状況を確認するために、得られた APTES 修飾シリカナノ粒子の水分散液を 110 °C で 15 時間真空乾燥後、TGA 装置 (DTG-60H、(株) 島津製作所製) を用いて、熱重量分析を行った。この結果、APTES 修飾シリカナノ粒子は、APTES 4.3 質量%、シリカナノ粒子 95.7 質量%であった。200 mL 反応容器に得られた APTES 修飾ナノシリカ粒子の水分散液 200 mL を量り取り、1-メチル-2-ピロリドン (NMP) 50 mL を添加し、エバポレーターを用いて水を留去することにより、NMP に分散した APTES 修飾シリカナノ粒子 40 mL を得た。次いで 80 mL 反応容器に NMP 6 mL と DABA 1.71 g、TEA 15.7 mL、BOP 4.97 g を量り取り、これに NMP に分散した APTES 修飾シリカナノ粒子 40 mL を添加した。これを室温下で 5 分間攪拌した後、マイクロウェーブ反応器 (Discover SP、Chem, Japan (株) 製) を用いて、80 °C、1 時間の条件で反応した。この反応液を遠心分離 (1500 G、5 時間) にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、NMP を加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を 3 回繰り返すことにより、DABA 修飾 S-NP 分散液 100 mL を得た。110 °C で 15 時間真空乾燥後、DABA 修飾 S-NP を 0.65 g 得た。作製した DABA 修飾 S-NP の DABA 修飾状況を確認するために、TGA 装置 (DTG-60H、(株) 島

津製作所製)を用いて、熱重量分析を行った。この結果、DABA修飾S-NPは、DABA 12.8質量%、APTES 3.75質量%、シリカナノ粒子 83.4質量%であった。10 mLバイアルビンに作製したDABA修飾S-NPの乾燥粉0.0167 gとTHF 3.2 mLを量り取り、超音波洗浄器にて10分間処理することにより、分散処理を行った。これに6FDA-3MPAO.15 gを添加し、マグネチックスターラーを用いて、室温下で12時間攪拌した。得られたDABA修飾S-NP含有ポリイミド溶液を実施例1と同様の手順で複合膜を作成し、気体透過測定を行った。結果を表1に示す。

[0114] [実施例4] (3,5-ジメチル安息香酸(DMBA)修飾数珠状シリカナノ粒子(P-NP)の作製、10質量%添加ポリイミド複合膜)

200 mLナス型フラスコに実施例1と同様の工程により作製したP-NPのIPA分散液(シリカ濃度:5.0質量%)100 gを量り取り、超純水0.19 gとAPTES 1.6 mLを添加し、マグネチックスターラーを用いて、室温下で48時間攪拌した。この反応液を遠心分離(1500 G、10分)にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、超純水を加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を12回繰り返すことにより、APTES修飾P-NPの水分散液200 mLを得た。作製したAPTES修飾P-NPのAPTES修飾状況を確認するために、得られたAPTES修飾P-NPの水分散液を110°Cで15時間真空乾燥後、TGA装置(DTG-60H、(株)島津製作所製)を用いて、熱重量分析を行った。この結果、表面APTES修飾P-NPは、2.57質量%がAPTES、97.4質量%がシリカナノ粒子であることが確認された。200 mLナスフラスコに得られたAPTES修飾P-NPの水分散液200 mLに、NMP 35 mLを添加し、エバポレーターを用いて水を留去することにより、APTES修飾P-NPのNMP分散液30 mLを得た。次いで80 mL反応容器にNMP 5 mLと1,3-ジメチル安息香酸(DMBA)(Aldrich製) 1.10 g、TEA 1.02 mL、BOP 3.23 g

を量り取り、これにAPTES修飾P-NPのNMP分散液30 mLを添加した。これを室温下で5分間攪拌した後、マイクロウェーブ反応器を用いて、80℃、1時間の条件で反応した。この反応液を遠心分離（1500G、5時間）にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、NMPを加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を3回繰り返すことにより、DMBA修飾P-NPのNMP分散液100 mLを得た。110℃で15時間真空乾燥後、DMBA修飾P-NPを1.82 g得た。作製したDMBA修飾P-NPのDMBA修飾状況を確認するために、TGA装置（DTG-60H、（株）島津製作所製）を用いて、熱重量分析を行った。この結果、DMBA修飾P-NPは、DMBA 2.76質量%、APTES 2.54質量%、シリカナノ粒子94.7質量%であった。10 mLバイアルビンに作製したDMBA修飾P-NP 0.0167 gとTHF 3.2 mLを量り取り、超音波洗浄器にて10分間処理することにより、分散処理を行った。これに6FDA-3MPA 0.15 gを添加し、マグネチックスターラーを用いて、室温下で12時間攪拌した。得られたDMBA修飾P-NP含有ポリイミド溶液を実施例1と同様の手順で複合膜を作成し、気体透過測定を行った。結果を表1に示す。

[0115] 〔比較例3〕（3,5-ジメチル安息香酸（DMBA）修飾球状シリカナノ粒子（S-NP）の作製、10質量%添加ポリイミド複合膜）

200 mLナス型フラスコに球状シリカのIPA分散液（IPA-ST、日産化学工業（株）製、シリカ濃度：30質量%、窒素吸着法による測定粒子径 $D_{2:12}$ ：12 nm）33 mLを量り取り、IPA 166 mLで希釈した。ここに超純水0.36 gとAPTES 3.14 mLを添加し、マグネチックスターラーを用いて、室温下で48時間攪拌した。この反応液を遠心分離（1500G、5分）にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、超純水を加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を12回繰り返すことにより、APTES修飾S-NPの水分散液400 mLを得た。作製したAPTES修飾S-NPのAPTES修飾状況を確認するた

めに、得られた APTES 修飾 S-NP の水分散液を 110°C で 15 時間真空乾燥後、TGA 装置 (DTG-60H、(株) 島津製作所製) を用いて、熱重量分析を行った。この結果、APTES 修飾 S-NP の重量内訳を概算したところ、4.4 質量% が APTES、95.6 質量% がシリカナノ粒子であることが確認された。200 mL 反応容器に得られた APTES 修飾 S-NP の水分散液 200 mL を量り取り、NMP 50 mL を添加し、エバポレーターを用いて水を留去することにより、APTES 修飾 S-NP の NMP 分散液 40 mL を得た。次いで 80 mL 反応容器に NMP 6 mL と DMBA 1.76 g、TEA 16.2 mL、BOP 5.13 g を量り取り、これに APTES 修飾 S-NP の NMP 分散液 40 mL を添加した。これを室温下で 5 分間攪拌した後、マイクロウェーブ反応器を用いて、80°C、1 時間の条件で反応した。この反応液を遠心分離 (1500 G、5 時間) にかけることにより粒子を沈殿させ、上澄みを捨てた後、NMP を加え、超音波洗浄器を用いて沈殿物を再分散させた。この操作を 3 回繰り返すことにより、DMBA 修飾 S-NP の NMP 分散液 100 mL を得た。110°C で 15 時間真空乾燥後、DMBA 修飾 S-NP を 0.83 g 得た。作製した DMBA 修飾 S-NP の DMBA 修飾状況を確認するために、TGA 装置 (DTG-60H、(株) 島津製作所製) を用いて、熱重量分析を行った。この結果、DMBA 修飾 S-NP の重量内訳は、DMBA 5.8 質量%、APTES 4.1 質量%、シリカナノ粒子 90.1 質量% であった。0.15 g の 6FDA-3MPA を 3.21 mL の THF に溶解した後、このポリマー溶液に DMBA 修飾 S-NP を 0.0167 g 添加し、実施例 1 と同様に行って複合膜を作成し、気体透過測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0116] [実施例 5] (3,5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 修飾珠状シリカナノ粒子 (P-NP)、30 質量% 添加ポリイミド複合膜)

実施例 1 で作製した DABA 修飾 P-NP 乾燥粉の配合を膜組成の全固形分に対して 30 質量% とした以外は、実施例 1 と同様に行って複合膜を作成し、その気体透過測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0117] [実施例6] (3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 修飾した細長い形状のシリカナノ粒子 (C-NP)、30質量%添加ポリイミド複合膜)

実施例2で作製したDABA修飾C-NP乾燥粉の配合を膜組成の全固形分に対して30質量%とした以外は、実施例2と同様に行って複合膜を作成し、その気体透過測定を行った。

[0118] [実施例7] (3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 2段階修飾数珠状シリカナノ粒子 (P-NP-G2)、30質量%添加ポリイミド複合膜)

DABA修飾P-NP-G2乾燥粉の配合を膜組成の全固形分に対して30質量%とした以外は、実施例3と同様に行って複合膜を作成し、その気体透過測定を行った。結果を表1に示す。

[0119] [実施例8] (3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 修飾数珠状シリカナノ粒子 (P-NP)、3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 修飾球状シリカナノ粒子 (S-NP) 混合 (15+15質量%) 添加ポリイミド複合膜)

0.15gの6FDA-3MPA乾燥粉を3.21mLのTHFに溶解した後、このポリマー溶液に実施例1で作製したDABA修飾P-NP乾燥粉を0.0322g、比較例2で作製したDABA修飾S-NP乾燥粉を0.0322g添加し、実施例1と同様の手順で複合膜を作成し、気体透過測定を行った。結果を表1に示す。

[0120] [実施例9] (3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 2段階修飾数珠状シリカナノ粒子 (P-NP-G2)、3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 修飾球状シリカナノ粒子 (S-NP) 混合 (24+6質量%) 添加ポリイミド複合膜)

0.15gの6FDA-3MPAを3.21mLのTHFに溶解した後、このポリマー溶液に実施例6で作製したDABA修飾P-NP-G2乾燥粉を0.0514g、比較例2で作製したDABA修飾S-NP乾燥粉を0.0129g添加し、実施例1と同様の手順で複合膜を作成し、気体透過測定を行った。結果を表1に示す。

[0121] [比較例4] (3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABA) 修飾球状シリカナノ

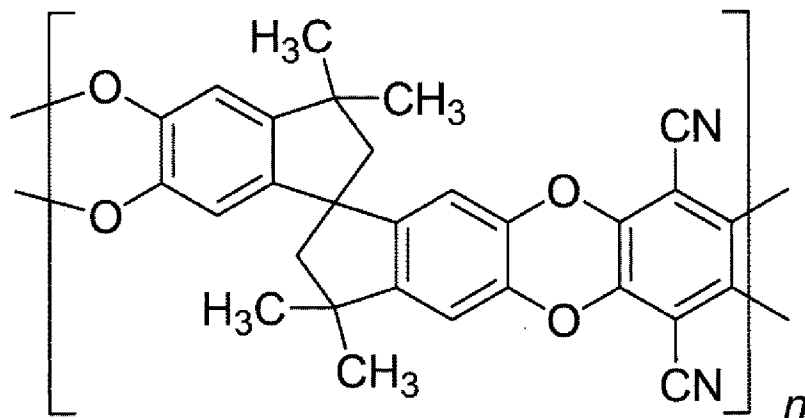
粒子（S-NP）、30質量%添加ポリイミド複合膜）

比較例2で作製したDABA修飾S-NP乾燥粉の配合を膜組成の全固形分に対して30質量%とした以外は、比較例2と同様に行って複合膜を作成し、その気体透過測定を行った。結果を表1に示す。

[0122] [実施例10] (3,5-ジアミノ安息香酸(DABA)修飾数珠状シリカナノ粒子(P-NP)の作製、10質量%添加PIM-1複合膜)

10mLバイアルビンに実施例1で作製したDABA修飾P-NP乾燥粉0.0167gとTHF6.7mLを量り取り、超音波洗浄器にて10分間処理することにより、分散処理を行った。これに構造式2に示すPIM-1(重量平均分子量 3.1×10^5 、重量平均分子量/数平均分子量=5.4)0.15gを添加し、マグネチックスターラーを用いて、室温下で12時間攪拌した。得られたDABA修飾シリカナノ粒子含有PIM-1溶液をガラスシャーレ(直径6.1cm)上に流し入れ、30°Cに設定したオーブン内にこのガラスシャーレを入れ、6時間かけて真空にして複合膜を作成した。作成した複合膜は超純水を用いてシャーレから剥がした後、70°C、18時間の熱処理を行った。

[0123] [化19]



(構造式2)

[0124] 上記で得られた複合膜の気体透過測定を行った。測定には気体透過測定装置(K-315N-01C、理科精機工業(株)製)を用い、実施例1と同

様に、気体透過測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0125] 〔比較例 5〕（粒子無添加 P I M - 1 単独膜）

シリカナノ粒子を添加せず、P I M - 1 単独膜とした以外は、実施例 1 0 と同様に行って複合膜を作成し、その気体透過測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0126] 〔比較例 6〕（3, 5 - ジアミノ安息香酸 (D A B A) 修飾球状シリカナノ粒子 (S - N P)、1 0 質量%添加 P I M - 1 複合膜)

比較例 2 で作製した D A B A 修飾 S - N P 乾燥粉を使用し、実施例 1 0 と同様に複合膜を作成し、その気体透過測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0127] 〔比較例 7〕（3, 5 - ジメチル安息香酸 (D M B A) 修飾球状シリカナノ粒子 (S - N P) の作製、1 0 質量%添加 P I M - 1 複合膜)

比較例 3 で作製した D M B A 修飾 S - N P 乾燥粉を使用し、実施例 1 0 と同様に複合膜を作成し、その気体透過測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0128]

[表1]

実施例	シリカの形状	シリカ (質量%)	マトリックス 樹脂	P _{CO2}	P _{N2}	P _{O2}
実施例 1	数珠状	10	6FDA-3MPA	664	34.1	119
実施例 2	細長い形状	10	6FDA-3MPA	736	38.2	133
実施例 3	数珠状	10	6FDA-3MPA	759	40.6	138
比較例 2	球状	10	6FDA-3MPA	646	35.9	123
比較例 1	—	0	6FDA-3MPA	598	29.4	105
実施例 4	数珠状	10	6FDA-3MPA	785	40.8	137
比較例 3	球状	10	6FDA-3MPA	751	40.2	132
実施例 5	数珠状	30	6FDA-3MPA	933	57.8	181
実施例 6	細長い形状	30	6FDA-3MPA	1080	70.1	211
実施例 7	数珠状	30	6FDA-3MPA	1720	107	335
実施例 8	数珠状/球状	30	6FDA-3MPA	1060	65.8	320
実施例 9	数珠状/球状	30	6FDA-3MPA	1170	58.5	176
比較例 4	球状	30	6FDA-3MPA	852	47.6	163
実施例 10	数珠状	10	PIM-1	4620	255	846
比較例 6	球状	10	PIM-1	2960	141	544
比較例 7	球状	10	PIM-1	2590	124	499
比較例 5	—	0	PIM-1	2340	114	424

P : 気体透過係数

B a r r e r = 1 × 1 0 ⁻¹⁰ (c m ³ (S T P) c m / c m ² · s e c · c m H g)

[0129] 表1に示された通り、シリカ含有量を同じにした場合、シリカナノ粒子が球状である比較例に対して、異形シリカナノ粒子を含有する気体分離膜は、すべての実施例において二酸化炭素の気体透過係数が高い値となり、二酸化炭素の気体透過性について特に効果があることが判明した。

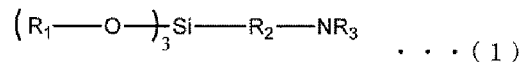
請求の範囲

- [請求項1] 異形シリカナノ粒子の表面にハイパーブランチ高分子又は dendritic 高分子が付加されてなるハイパーブランチ高分子又は dendritic 高分子付加異形シリカナノ粒子とマトリクス樹脂とを含有することを特徴とする気体分離膜。
- [請求項2] 前記異形シリカナノ粒子は、
動的散乱法による測定粒子径 D_1 と窒素ガス吸着法による測定粒子径 D_2 の比 D_1 / D_2 が 4 以上であって、 D_1 は 40 ~ 500 nm であり、そして透過型電子顕微鏡観察による 5 ~ 40 nm の範囲内の一様な太さを有する細長い形状のシリカナノ粒子、
窒素ガス吸着法による測定粒子径 D_2 が 10 ~ 80 nm の球状コロイダルシリカ粒子とこの球状コロイダルシリカ粒子を接合するシリカからなり、動的散乱法による測定粒子径 D_1 と球状コロイダルシリカ粒子の窒素ガス吸着法による測定粒子径 D_2 の比 D_1 / D_2 が 3 以上であって、 D_1 は 40 ~ 500 nm であり、前記球状コロイダルシリカ粒子が連結した数珠状のシリカナノ粒子、及び
窒素ガス吸着法により測定される比表面積を S_2 、画像解析法により測定される平均粒子径 D_3 から換算した比表面積を S_3 として、表面粗度 S_2 / S_3 の値が 1.2 ~ 10 の範囲にあり、 D_3 が 10 ~ 60 nm の範囲である、コロイダルシリカ粒子の表面に複数の疣状突起を有する金平糖状のシリカナノ粒子
からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の気体分離膜。
- [請求項3] 前記ハイパーブランチ高分子又は dendritic 高分子付加異形シリカナノ粒子は、ハイパーブランチ高分子又は dendritic 高分子と異形シリカナノ粒子とが反応性官能基含有化合物を介して結合していることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の気体分離膜。
- [請求項4] 前記反応性官能基含有化合物は、官能基含有シランカップリング剤

であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の気体分離膜。

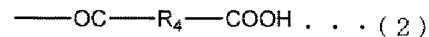
[請求項5] 前記反応性官能基含有化合物は、下記的一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[化1]



(式中、 R_1 はメチル基又はエチル基を表し、 R_2 は炭素原子数 1～5 のアルキレン基、アミド基、アミノアルキレン基を表し、 R_3 は、水素又は下記的一般式 (2) で表される基を示す。)

[化2]



(R_4 は炭素原子数 1～20 のアルキレン基又は炭素原子数 6～18 の芳香族基を表す。)

[請求項6] 前記ハイパーブランチ高分子又は dendrimer 高分子は、下記的一般式 (3) で表される構造のモノマーの縮合体であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[化3]



(式中 R_5 は、炭素原子数 1～20 のアルキレン基又は炭素原子数 6～18 の芳香族基を表し、 X 、 Y はカルボキシル基、アミノ基、メチル基又はハロゲン原子を表す。 m 、 n は 1～4 の整数を表し、 $3 \leq m + n \leq 6$ である。)

[請求項7] 前記マトリクス樹脂は、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリジメチルシロキサン、ポリ置換アセチレン、ポリ-4-メチル

ペンテン及び天然ゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の気体分離膜。

[請求項8] 前記ハイパーブランチ高分子又はデンドリマー高分子付加異形シリカナノ粒子の含有量が1～70質量%であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の気体分離膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/029713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D71/70(2006.01)i, B01D71/24(2006.01)i, B01D71/26(2006.01)i, B01D71/44(2006.01)i, B01D71/52(2006.01)i, B01D71/64(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i, C01B33/146(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)
 B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, C01B33/00-33/193

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 1996-2017
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-222228 A (Tokyo Metropolitan University), 07 October 2010 (07.10.2010), claims 1 to 14; paragraphs [0085] to [0105]; chemical formulae 1 to 20 (Family: none)	1-8
Y	JP 2012-101953 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), paragraph [0007] (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 September 2017 (29.09.17)	Date of mailing of the international search report 10 October 2017 (10.10.17)
---	--

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/JP2017/029713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-014489 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 24 January 2013 (24.01.2013), paragraph [0015] & US 2013/0012657 A1 paragraph [0017] & CN 102862991 A & KR 10-2013-0009584 A	1-8
Y	JP 2015-115132 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 22 June 2015 (22.06.2015), paragraph [0016] (Family: none)	1-8
Y	JP 2015-136669 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 30 July 2015 (30.07.2015), claims 1, 6 to 7, 11 to 12 (Family: none)	1-8
A	JP 2012-224777 A (Tokyo Metropolitan University), 15 November 2012 (15.11.2012), & US 2012/0270976 A1 & EP 2514513 A1 & CN 102850802 A	1-8
A	JP 2007-099607 A (Nagoya Institute of Technology), 19 April 2007 (19.04.2007), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D71/70(2006.01)i, B01D71/24(2006.01)i, B01D71/26(2006.01)i, B01D71/44(2006.01)i, B01D71/52(2006.01)i, B01D71/64(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i, C01B33/146(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. B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, C01B33/00-33/193

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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
Y	JP 2010-222228 A (公立大学法人首都大学東京) 2010.10.07, 請求項 1-14, [0085]-[0105], [化1]-[化20] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2012-101953 A (信越化学工業株式会社) 2012.05.31, [0007] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2013-014489 A (富士ゼロックス株式会社) 2013.01.24, [0015] & US 2013/0012657 A1, [0017] & CN 102862991 A & KR 10-2013-0009584 A	1-8

☑ 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

29.09.2017

国際調査報告の発送日

10.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 松井 一泰

4D

5805

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
Y	JP 2015-115132 A (三菱製紙株式会社) 2015. 06. 22, [0016] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2015-136669 A (日揮触媒化成株式会社) 2015. 07. 30, 請求項 1, 6-7, 11-12 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-224777 A (公立大学法人首都大学東京) 2012. 11. 15, & US 2012/0270976 A1 & EP 2514513 A1 & CN 102850802 A	1-8
A	JP 2007-099607 A (国立大学法人 名古屋工業大学) 2007. 04. 19, (ファミリーなし)	1-8