

(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
2013年8月1日(01.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/111732 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/62 (2006.01) *C08G 73/22* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/051163
- (22) 国際出願日: 2013年1月22日(22.01.2013)
- (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 2012-012226 2012年1月24日(24.01.2012) JP
- (71) 出願人: 公益財団法人名古屋産業科学研究所
(NAGOYA INDUSTRIAL SCIENCE RESEARCH INSTITUTE) [JP/JP]; 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目10番19号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 山田 保治 (YAMADA, Yasuharu); 〒6068585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内 Kyoto (JP). 竹中 美夏子 (TAKENAKA, Mikako); 〒6068585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内 Kyoto (JP). 鈴木 智幸 (SUZUKI, Tomoyuki); 〒6068585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内 Kyoto (JP). 三木 真湖 (MIKI, Masako); 〒6068585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外 (SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GAS-SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 気体分離膜

(57) Abstract: Provided is a novel gas-separation membrane that has excellent gas permeability and gas-separation characteristics—in particular, excellent permeability with respect to carbon dioxide (CO₂) and gas-separation characteristics with respect to methane (CH₄) in carbon dioxide. Also, a novel gas-separation membrane that preferably excels in properties such as heat resistance, chemical resistance, and strength is provided. This gas-separation membrane, which contains a branched-polybenzoxazole-containing resin, has excellent gas permeability and gas-separation characteristics—in particular, excellent permeability with respect to carbon dioxide (CO₂) and gas-separation characteristics with respect to methane (CH₄) in carbon dioxide. The branched-polybenzoxazole-containing resin preferably has a cross-linked structure and is preferably hybridized with silica.

(57) 要約: 優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素 (CO₂) の透過性と、二酸化炭素のメタン (CH₄) に対する優れた分離特性とを有する新規な気体分離膜を提供する。更に、好ましくは耐熱性、耐薬品性及び強度等に優れた新規な気体分離膜を提供する。分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂を含有する気体分離膜は、優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素 (CO₂) の優れた透過性と、二酸化炭素のメタン (CH₄) に対する優れた分離特性とを有する。分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、架橋構造を有することが好ましい。また、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、シリカとのハイブリッドであることが好ましい。



WO 2013/111732 A1

明 細 書

発明の名称 : 気体分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂でできている気体分離膜に関する。更に、本発明は、分岐ポリベンゾオキサゾール／シリカハイブリッドを含む樹脂でできている気体分離膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、高分子膜を気体分離膜として使用して、気体の混合物から特定の気体を分離することや、種々の気体を精製すること等が活発に検討されている。例えば、酸素の透過性の高い気体分離膜を用いて、酸素富化空気を製造し、これを医療や燃料システム等の分野で活用することが検討されている。従って、気体分離膜に対して、特定の気体に関する気体透過性が高いこと及び他の気体に対するその気体の選択性が高いことが要求されている。更に、このような気体分離膜には、その使用環境に応じて、耐熱性、耐薬品性及び強度等に優れることも要求される。気体分子膜用の高分子として、ポリイミドが検討されることが多い（特許文献1～3等参照）。

[0003] その一方、高分子膜について、ある特定の気体の気体透過係数を高めると、他の気体に対するその気体の選択性（気体の分離係数）が低下する、即ち、両者の間には、トレードオフの関係があり、上限限界領域（気体分離上限の限界線）が存在すると、報告されている（非特許文献1及び2参照）。

この非特許文献1及び2に示された気体分離上限の少なくとも一方の限界線を、超える性能を有する高分子膜を得ることは、一つの目標となっており、そのような性能を有する高分子膜を得るために、精力的に研究が行われている。ポリイミド以外の、更に種々の高分子膜について検討することが必要であり、それは、学術的にも工業的にも興味深い。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：JP2001-81193A
特許文献2：JP2006-224097A
特許文献3：JP3462652B

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：Lloyd M. Robeson, Journal of Membrane Science, 62 (1991)
165-185, Elsevier B.V., Amsterdam
非特許文献2：Lloyd M. Robeson, Journal of Membrane Science, 320 (2008)
) 390-400, Elsevier B.V., Amsterdam

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、かかる事情を背景にして行われたものであって、本発明の目的は、優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素 (CO_2) の透過性と、二酸化炭素のメタン (CH_4) に対する優れた分離特性とを有する新規な気体分離膜を提供することにある。更に、好ましくは耐熱性、耐薬品性及び強度等に優れた新規な気体分離膜を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者等は、分岐構造を有する樹脂は、より分子間力が弱く、分子内により多くの空隙（自由体積）を有し、気体の透過速度が速くなることが期待されることから、鋭意検討した結果、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂を用いて気体分離膜を製造して、その性質を調べたところ、驚くべきことに、上述した課題を有利に解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

- [0008] すなわち、本発明は、一の要旨において、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂を含有する気体分離膜を提供する。

本発明は、一の態様において、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、架橋構造を有する気体分離膜を提供する。

本発明は、他の態様において、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は

、シリカとのハイブリッドである気体分離膜を提供する。

[0009] 本発明は、好ましい態様において、シリカは、シランカップリング剤を用いて形成され、更に、アルコキシシランを使用して形成され得る気体分離膜を提供する。

本発明の好ましい要旨において、3価以上のカルボン酸化合物を含む多価カルボン酸化合物と（ジ）ヒドロキシ（ジ）アミンとの反応によって得られる分岐ポリアミドから誘導される分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂を含有する気体分離膜を提供する。

尚、本明細書では、「カルボン酸化合物」には、カルボキシル基を含む化合物の他に、その誘導体、例えば、カルボン酸ハライド化合物、活性エステル化合物等も含まれる）

発明の効果

[0010] 本発明に係る気体分離膜は、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂を含有するので、優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素（ CO_2 ）の優れた透過性と、二酸化炭素のメタン（ CH_4 ）に対する優れた分離特性とを有する。

[0011] 本発明に係る気体分離膜は、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂が、架橋構造を有する場合、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂の製膜性、成形加工性等がより改善される。

[0012] 本発明に係る気体分離膜は、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂が、シリカとのハイブリッドである場合、二酸化炭素（ CO_2 ）の透過性及び／又は二酸化炭素のメタン（ CH_4 ）に対する分離特性が、より向上する。

[0013] 本発明に係る気体分離膜は、シリカが、シランカップリング剤を用いて形成され、更に、アルコキシシランを使用して形成され得る場合、二酸化炭素（ CO_2 ）の透過性及び／又は二酸化炭素のメタン（ CH_4 ）に対する分離特性が、より向上する。

[0014] 本発明に係る気体分離膜は、3価以上のカルボン酸化合物を含む多価カルボン酸化合物と（ジ）ヒドロキシ（ジ）アミンとの反応によって得られる分

岐ポリアミドから誘導される分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂を含有するので、優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素（ CO_2 ）の優れた透過性と、二酸化炭素のメタン（ CH_4 ）に対する優れた分離特性とを有する。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]分岐ポリベンゾオキサゾールの構造を例示する模式図である。
- [図2]直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾールの構造を例示する模式図である。
- [図3]分岐ポリベンゾオキサゾール／シリカーハイブリッドの構造を例示する模式図である。
- [図4]直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール／シリカーハイブリッドの構造を例示する模式図である。
- [図5]分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂でできている気体分離膜の CO_2 ／ CH_4 選択性

発明を実施するための形態

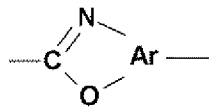
- [0016] 本発明に係る気体分離膜は、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂を含有する（又はでできている）。ところで、ポリベンゾオキサゾール（PBO）は、耐熱性、電気絶縁性、機械特性等に優れることから、電子デバイスにおける絶縁膜、表面保護膜、被覆膜等に用いられる材料として盛んに研究が行われている（WO2011/142363A1及びJP2006-299021A等参照）。しかし、気体分離膜としての検討は未だ報告されていない。
- [0017] 本明細書において「分岐ポリベンゾオキサゾール」とは、「ベンゾオキサゾール」の化学構造を含む繰り返し単位を有し、一分子中に少なくとも三つの分子末端を持つ高分子をいう。本発明が目的とする気体分離膜を得ることができる限り、「分岐ポリベンゾオキサゾール」は、直鎖状構造を有してよいが、多数の分岐構造を有することが好ましく、枝分かれした樹木状構造を有することがより好ましい。従って、本発明に係る「分岐ポリベンゾオキサ

ゾール」は、直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾールを含む。

「分岐」は、出発原料に3価以上のカルボン酸化合物を用いることで形成されることが好ましい。本発明に係る「分岐ポリベンゾオキサゾール」は、3価以上のカルボン酸化合物を含む多価カルボン酸化合物と（ジ）ヒドロキシ（ジ）アミンとの反応によって得られる分岐ポリアミドから誘導されることがより好ましい。「分岐ポリベンゾオキサゾール」は、直鎖構造を有し得るので、上述の多価カルボン酸化合物は、（ジ）カルボン酸化合物を含んでよい。

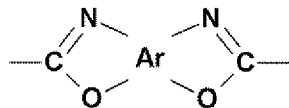
[0018] 繰り返し単位に含まれる「ベンゾオキサゾール」は、通常「ベンゾオキサゾール」として、理解される化学構造であって、本発明が目的とする気体分離膜を得ることができる限り、特に制限されるものではない。「ポリベンゾオキサゾール」は、より具体的には、下記化学式（1）～（3）で示されるいずれかの化学構造を含む繰り返し単位を有することが好ましい。

[0019] [化1]



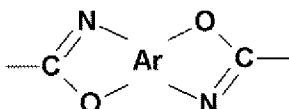
(1)

[0020] [化2]



(2)

[0021] [化3]



(3)

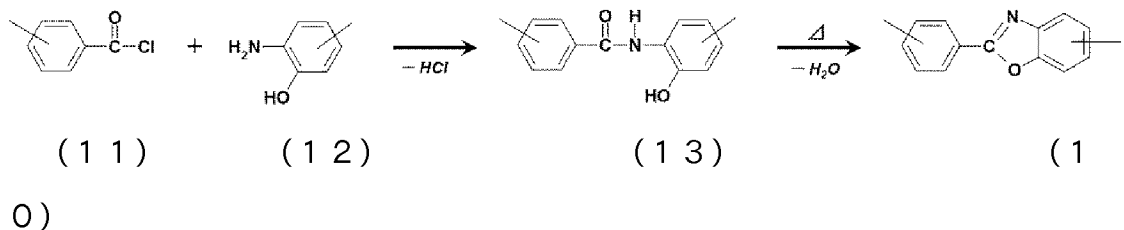
(上記化学式（1）～（3）中、Arは芳香族基を表す。)

[0022] 一般的な「分岐ポリベンゾオキサゾール」（10）の構造を、模式的に図

1に示す。それは、多くの分岐を有し、樹木状の形状を有する。増加したポリマー末端に多くの官能基を有することができる。図1中、ポリマー分子末端の官能基は、Xで示されている。Xは、後述する製造方法から、一般に、アミノ基、水酸基、カルボン酸基、その酸ハライド及び活性エステルである。また、ポリマー分子の分岐部分は、Yで示されている。Yは、一般に、分岐を形成可能な3価以上のカルボン酸化合物の部分であり、その部分とは、例えば、置換基を有してよい芳香族基であり、例えば、置換基を有してよいベンゼン環、ビフェニル、ナフタレン環、ジアザベンゼン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環、ジアザナフタレン環、テトラアザナフタレン環、プテリジン環、アクリジン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環等である。XとYについては、後述する図2～4についても同様である。

[0023] 「分岐ポリベンゾオキサゾール」の製造は、目的とする「分岐ポリベンゾオキサゾール」を得られる限り特に制限されるものではなく、例えば、WO 2011/142363A1等に記載された製造方法を参照して、製造することができる。その詳細の一例を、実施例に記載した。その製造方法の一例の化学反応式を、下記に示す。

[0024] [化4]



[0025] 分岐ポリベンゾオキサゾール (PBO) (10) は、3価以上のカルボン酸化合物を含む多価カルボン酸化合物 (11) と (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミン (12) とを反応させて、得られる分岐ポリアミド (13) (分岐ポリベンゾオキサゾール (10) の前駆体) から誘導して製造することができる。得られた分岐ポリアミド (13) を、必要であれば加熱して、脱水、閉環させて目的とする分岐ポリベンゾオキサゾール (10) が得られる。

尚、多価カルボン酸化合物 (11) と (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミン (1

2) との反応の際に生ずる塩を、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基性化合物、または、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エピクロルヒドリン、ブチレンオキサイド等のオキシラン化合物と反応させて反応系から除去することで、反応をより効果的に進行させることができる。本明細書では、プロピレンオキサイドを用いる製造方法を、特に「PO法」という。

[0026] また、あらかじめN-トリメチルシリルイミダゾール (TMSI)、N, O-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (BSTFA)、N, O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド (BSA)、N-メチル-N-(トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (MSTFA)、及びN, N-ジメチルトリメチルシリルアミン (TMSDMA) 等のシリル化剤と (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミン (12) を反応させることで、多価カルボン酸化合物 (11) との反応が効率よく進行し、高分子量の目的物を得ることができる。本明細書では、シリル化剤を用いる製造方法を、特に「シリル化法」という。

出発原料に含まれる3価以上のカルボン酸化合物と (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミン (12) を適切に選択することで、種々の目的とする「分岐ポリベンゾオキサゾール」 (10) を製造することができる。

[0027] 3価以上のカルボン酸 (3価以上のカルボキシル基を含む化合物) として、例えば、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 5-トリカルボン酸、2, 4, 6-トリブロモベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、2, 4, 6-トリス (ドデシルオキシ) ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、4, 4', 4''-ベンゼン-1, 3, 5-トリイル-トリス安息香酸、3, 3', 3''-ベンゼン-1, 3, 5-トリイル-トリス安息香酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-(1, 1'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビフェニル) テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4, 5, 6-ベンゼンヘキサカルボン酸等の3価以上の芳香族カルボン酸を例示することができる。これらの中でも、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸

がより好適に使用される。3価以上のカルボン酸誘導体として、それらの3価以上のカルボン酸の酸ハライド、活性エステル等を例示することができる。3価以上のカルボン酸誘導体は、3価以上のカルボン酸の酸ハライドがより好適に使用される。これらは単独で若しくは2種以上併せて用いられる。ただし、上述の3価以上の芳香族カルボン酸は一例であり、本発明の趣旨に反しない限り、公知のものを用いることができる。更に、多価カルボン酸化合物は、多価芳香族カルボン酸化合物であることが好ましい。

[0028] また、(ジ)ヒドロキシ(ジ)アミンとして、例えば、2,4-ジアミノ-1,5-ベンゼンジオール、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-アミノフェニル)スルホン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ジフルオロメタン、2,4-ジアミノレゾルシノール、2,4-ジアミノ-3-メチルレゾルシノール、4,6-ジアミノレゾルシノール、4,6-ジアミノ-2-メチルレゾルシノール、9,9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェノキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェノキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(2-メチル-5-シク

ロヘキシル-4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシフェニル)フルオレン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルビフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルビフェニルエーテル、1,1'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス((3-シクロヘキシル-2-メチル)-4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-シクロヘキシル-4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル)プロパン、1,1-ビス(3-シクロヘキシル-4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシフェニル)シクロヘキサン等の芳香族(ジ)ヒドロキシ(ジ)アミンを例示することができる。これらの中でも、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、及び9,9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが、より好適に使用される。これらは単独で若しくは2種以上併せて用いられる。ただし、上述の芳香族(ジ)ヒドロキシ(ジ)アミンは一例であり、本発明の趣旨に反しない限り、公知のものを用いることができる。

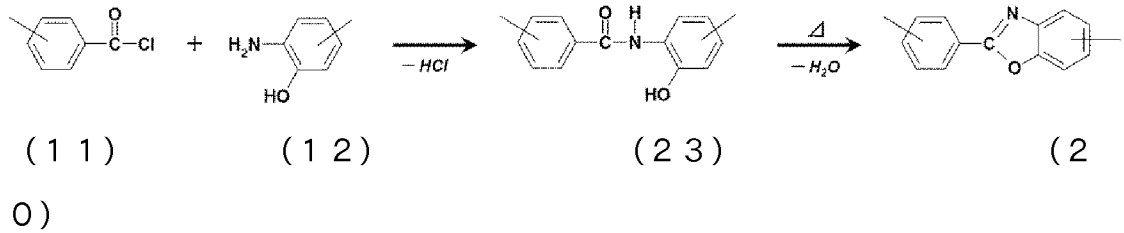
[0029] 本発明において、「分岐ポリベンゾオキサゾール」は、更に、「直鎖」状構造を有することができる。本発明が目的とする気体分離膜を得ることができる限り、分岐構造と直鎖状構造の分布、割合等は、特に制限されるものではない。

[0030] 直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾールの構造を、模式的に図2に示す。樹木状に増加した多くの分岐(Y)を有し、かつ、点線で示された直鎖状構造も有する。そして増加したポリマー末端に多くの官能基(X)を有する。尚、X及びYは、図1と同様である。

[0031] 直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾールの製造は、目的とする直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾールを得られる限り特に制限されるものではなく、上述した分岐ポリベンゾオキサゾールの製造方法と同様の方法を用いて、製造することができる(WO2011/142363A1及びJ

P 2 0 0 6 - 2 9 9 0 2 1 A 参照)。同様に、その詳細の一例を、実施例に記載した。その一例の化学反応式を、下記に示す。

[0032] [化5]



[0033] 直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール (20) は、(ジ) カルボン酸化合物を更に含む上述の多価カルボン酸化合物 (11) と (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミン (12) とを反応させて、得られる直鎖構造を有する分岐ポリアミド (23) (直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール (20) の前駆体) から誘導し、製造することができる。分岐ポリアミド (13) の代わりに直鎖構造を有する分岐ポリアミド (23) を用いて、上述した「分岐ポリベンゾオキサゾール」の製造方法と同様の方法を用いて、直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール (20) を製造することができる。出発原料に含まれる3価以上のカルボン酸化合物と (ジ) カルボン酸化合物と (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミン (12) を適切に選択することで、目的とする種々の直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール (20) を製造することができる。

[0034] 3価以上のカルボン酸と (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミンとして、上述した化合物を同様に例示できる。

(ジ) カルボン酸 (2価のカルボキシル基を含む化合物) として、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、3-フルオロフタル酸、2-フルオロフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2, 4, 5, 6-テトラフルオロイソフタル酸、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタル酸、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェニル-1, 1-ジカルボン酸、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジフェニレンジカルボン酸、4, 4'-オキシジフェニ

キシ]] ビス安息香酸、3, 3' - [スルホニルビス [(4, 1-フェニレン) オキシ]] ビス安息香酸、3, 4' - [スルホニルビス [(4, 1-フェニレン) オキシ]] ビス安息香酸、4, 4' - [スルホニルビス [(4, 1-フェニレン) オキシ]] ビス安息香酸、4, 4' - (ジフルオロメチレン) ビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ安息香酸等の芳香族 (ジ) カルボン酸を例示することができる。(ジ) カルボン酸誘導体として、それらの (ジ) カルボン酸の酸ハライド、活性エステル等を例示することができる。これらは単独で若しくは2種以上併せて用いられる。ただし、上記に列挙した芳香族 (ジ) カルボン酸は一例であり、本発明の趣旨に反しない限り、公知のものを用いることができる。

[0035] 本発明に係る分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、上述のようにして製造された分岐ポリベンゾオキサゾールを好ましく含むことができるが、本発明が目的とする気体分離膜を得ることができる限り、他の樹脂を含むことができる。そのような他の樹脂として、例えば、直鎖ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサジン、ポリイミド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド等を例示することができる。これにより、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂の製膜性、成形加工性等を改善することができる。

更に、本発明に係る分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、本発明が目的とする気体分離膜を得ることができる限り、種々の架橋構造を有することができる。そのような架橋構造は、種々の架橋剤を用いることで形成することができる。そのような架橋剤として、例えば、テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、イソシアネート化合物、カルボン酸化合物及びカルボン酸ハライド化合物 (以下「カルボン酸 (ハライド) 化合物」ともいう)、エポキシ化合物、ヒドロキシ化合物、ポリシロキサン化合物などが挙げられ、テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、イソシアネート化合物、カルボン酸 (ハライド) 化合物、エポキシ化合物、ヒドロキシ化合物、ポリシロキサン化合物等を用いて形成された架橋構造が好ましい。これらの架橋剤を用いること

で、分子間架橋が形成され、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂の製膜性、成形加工性等を改善することができる。

[0036] テトラカルボン酸二無水物として、例えば、無水ピロメリット酸、オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸二無水物、2, 2' -ビス [(ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物等を例示することができる。

[0037] ジアミンとして、例えば、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニール、ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ビス [(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [4-アミノフェノキシフェニル] スルホン、2, 2'-ビス [(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' - [フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパンや9, 9'-ビス (アミノフェニル) フルオレン等を例示することができる。

[0038] イソシアネート化合物として、例えば、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 6-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンビスメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等を例示することができる。

[0039] カルボン酸 (ハライド) 化合物として、例えば、テレフタル酸、テレフタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジブロマイド、フタル酸、フタル酸ジクロライド、フタル酸ジブロマイド、イソフタル酸、イソフタル酸ジクロライド

、イソフタル酸ジブロマイド、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸クロライド、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸ブロマイド、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸ブロマイド、4, 4' - ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4' - ベンゾフェノンジカルボン酸クロライド、4, 4' - ベンゾフェノンジカルボン酸ブロマイド、4, 4' - ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェノキシエタンジカルボン酸クロライド、4, 4' - ジフェノキシエタンジカルボン酸ブロマイド、4, 4' - ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルスルホンジカルボン酸クロライド、4, 4' - ジフェニルスルホンジカルボン酸ブロマイド、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸クロライド、及び2, 6 - ナフタレンジカルボン酸ブロマイドなどの芳香族ジカルボン酸（ハライド）；1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸ブロマイド、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸ブロマイド、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、及び1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸ブロマイドなどの脂環式ジカルボン酸；及びマロン酸、マロン酸ジクロライド、マロン酸ジブロマイド、コハク酸、コハク酸ジクロライド、コハク酸ジブロマイド、グルタル酸、グルタル酸ジクロライド、グルタル酸ジブロマイド、アジピン酸、アジピン酸ジクロライド、アジピン酸ジブロマイド、ピメリン酸、ピメリン酸ジクロライド、ピメリン酸ジブロマイド、スベリン酸、スベリン酸ジクロライド、スベリン酸ジブロマイド、アゼライン酸、アゼライン酸ジクロライド、アゼライン酸ジブロマイド、セバシン酸、セバシン酸ジクロライド、及びセバシン酸ジブロマイドなどの脂肪族ジカルボン酸

等を例示することができる。

[0040] エポキシ化合物としては、例えば、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリシジルエーテル、ジグリシジル-*o*-フタレート、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルテレフタレート、ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエステル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテル、及びダイマー酸ジグリシジルエステル等を例示することができる。

[0041] ヒドロキシ化合物としては、ヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)プロパン、9, 9-ビス(4-ヒ

ドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、1,3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1,4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル-3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、及びビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等を例示することができる。

[0042] ポリシロキサン化合物として、下記一般式(Ⅰ)で表される化合物を例示できる。具体的には、ジアミノポリシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサン、及びジカルボキシポリシロキサン等を例示することができる。



[上記式中、Aはアミノ基、エポキシ基、カルビノール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、及びハロゲンからなる群から選択される。

Raは水素原子、アルキル基、アリール基、及び不飽和アルキル基から選択される。

xは3~0の整数、及びyは1~4の整数(x+y=4)である。

並びに、nは正の整数である。]

[0043] 本発明においては、ポリシロキサン化合物として下記一般式(Ⅱ)で表されるポリシルセスキオキサンを用いることができる。



[上記式中、Rは、アミノ基、エポキシ基、カルビノール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、及び/又はハロゲンである。]

[0044] これらのテトラカルボン酸二無水物、ジアミン、イソシアネート化合物、カルボン酸(ハライド)化合物、エポキシ化合物、ヒドロキシ化合物、及び

ポリシロキサン化合物等の架橋剤は、単独で、若しくは2種以上併せて用いることができる。ただし、上記に列挙したテトラカルボン酸二無水物、ジアミン、イソシアネート化合物、カルボン酸（ハライド）化合物、エポキシ化合物、ヒドロキシ化合物、及びポリシロキサン化合物は一例であり、本発明の趣旨に反しない限り、公知のものを用いることができる。

[0045] 上述の分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、シリカとのハイブリッドであることが好ましい。

本明細書において「シリカとのハイブリッド」とは、分岐ポリベンゾオキサゾールからできているポリベンゾオキサゾール部分（ブロック又は相）とシリカからできているシリカ部分（ブロック又は相）が、共有結合によって結合し、一体化して、複合構造を形成していることをいう。

[0046] 「シリカ部分」とは、 SiO_2 の化学式を示す単位を有し、本発明が目的とする気体分離膜を得ることができる限り、特に制限されるものではなく、他の無機酸化物を有してもよい。

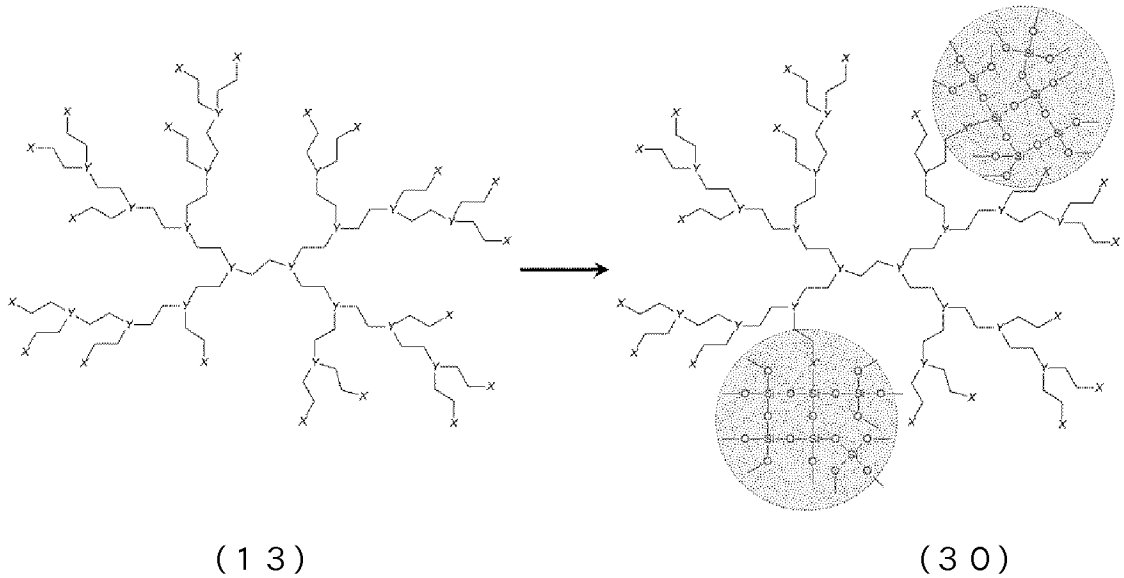
そのようなシリカ部分は、上述の「ポリベンゾオキサゾール部分」と共有結合によって一体化されるが、そのような一体化は、本発明が目的とする気体分離膜を得ることができる限り、特に制限されるものではない。

[0047] このような「ポリベンゾオキサゾール／シリカハイブリッド」の一例（30）及び（40）を、図3～4に模式的に示す。図3では、分岐樹木状で示されるポリベンゾオキサゾール部分と、 SiO_2 単位で示されるシリカ部分が、共有結合によって、結合されて一体化されて、複合構造（30）を示している。図4では、分岐樹木状と直鎖状の両方の形状で示されるポリベンゾオキサゾール部分と、 SiO_2 単位で示されるシリカ部分が、共有結合によって、結合されて一体化されて、複合構造（40）を示している。ポリベンゾオキサゾール部分とシリカを結合する部分はX'で示されており、具体的には、後述する「カルボン酸基、アミノ基、あるいはイソシアネート基とアルコキシシリル基を有するケイ素化合物」から誘導される部分に相当する。尚、X、Y及び点線は、図1～2と同様である。

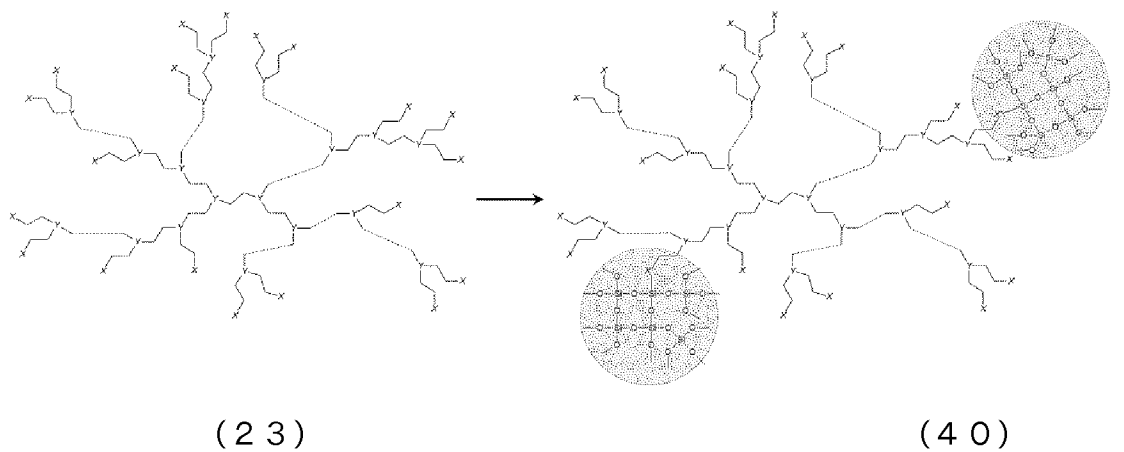
[0048] 「分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂と、シリカとのハイブリッド」及びその製造方法は、本発明が目的とする気体分離膜を得ることができる限り、特に制限されるものではない。例えば、上述した前駆体である「ポリアミド」(13)及び(23)から、比較的容易に製造(又は誘導)することができる(特許文献1参照)。その詳細の一例を、実施例に記載した。

その一例の化学反応式を、下記に示す。

[0049] [化6]



[0050] [化7]



[0051] この「ポリアミド」(13)及び(23)は、末端にアミノ基、水酸基、あるいは、カルボン酸基またはその酸ハライドや活性エステルを有する。

このポリアミドと、「カルボン酸基、アミノ基、あるいはイソシアネート

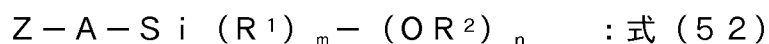
基とアルコキシシリル基を有するケイ素化合物」(以下、「化合物(51)」ともいう。)又はそれらの誘導体を、反応させる。

その結果、ポリアミドの末端に存在するアミノ基、水酸基、あるいは、カルボン酸基またはその酸ハライドや活性エステルと、上記化合物(51)中のカルボン酸基、アミノ基、あるいはイソシアネート基とが反応することにより、ポリアミドの末端にアルコキシシリル基を有するポリアミド(31)及び(41)を得ることができる。

なお、水が存在すると、水によって、アルコキシシリル基の一部が加水分解して、ヒドロキシシリル基となる。

[0052] 本発明において、「カルボン酸基、アミノ基、あるいはイソシアネート基とアルコキシシリル基を有するケイ素化合物」(51)とは、本発明が目的とする気体分離膜を得ることができる限り特に制限されるものではない。ここで「カルボン酸基」には、カルボン酸誘導体も含まれ、より具体的には、カルボン酸基(—COOH)、酸無水物基(—CO—O—CO—)及びそれらの誘導体である酸ハライド(—COHAL。但し、HALはF、Cl、Br、Iの何れかの原子。)や活性エステルも、含まれる。また、「アミノ基」には、1級アミノ基及び2級アミノ基が含まれるが、1級アミノ基であることが好ましい。

[0053] 「化合物」(51)として、例えば、下記式(52)：



R¹及びR²：炭化水素基

m：0、1又は2

n：1、2又は3

m+n：3

Z：カルボン酸基、酸無水物基、それらの誘導体である酸ハライド(ハロゲンはF、Cl、Br、Iの何れかの原子。)や活性エステル、アミノ基(1級アミノ基及び2級アミノ基を含む)、イソシアネート基

A：二価の炭化水素基(但し、2級アミノ基が挿入されていてもよい

)

のケイ素化合物を例示することができる。

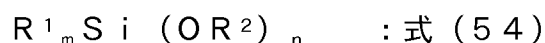
[0054] 具体的には、化合物(51)として、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルジメチルメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、ジメチルメトキシシリル安息香酸及び3-(トリエトキシシリル)プロピル無水コハク酸、1-イソシアネート-4-トリエトキシシリルベンゼン、1-イソシアネート-3-トリエトキシシリルベンゼン、1-イソシアネート-4-トリメトキシシリルベンゼン、1-イソシアネート-3-トリメトキシシリルベンゼン、及びイソシアネートプロピルトリメトキシシラン等を例示することができる。

また、それら化合物(34)の誘導体として、例えば、各種酸ハライド化合物や活性エステル化合物等を例示できる。

[0055] なお、上述の化合物(51)とポリアミド(13)及び(23)との反応は、当業者に既知の同様の反応条件を用いて、行うことができる。

[0056] 上述のようにして、アルコキシシリル基を有するポリアミド(31)及び(41)を得ることができる。

得られたアルコキシシリル基を有するポリアミドに、必要に応じて、下記式(54)：



R^1 及び R^2 ：炭化水素基

m ：0、1、2又は3

n ：1、2、3又は4

$m+n$ ：4

に示す化合物(以下、「化合物(53)」ともいう)と一緒に、水の存在下で、ゾルーゲル反応により、重縮合を行うことによって、シリカ部分を形成

することができる。

[0057] 上述の化合物（53）として、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン及びジフェニルジエトキシシラン等を例示することができる。

このような化合物（53）は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

[0058] 本発明に係る気体分離膜に含まれるシリカの量は、上述の化合物（51）及び（53）の量によって、変化し得る。一般に、かかる気体分離膜のシリカの量は、気体分離膜全体を基準（100重量%）として、0.05～95重量%であることが好ましく、0.1～50重量%であることがより好ましい。

本発明に係る気体分離膜は、含有するシリカの量が多くなると、耐熱性、弾性率及び硬度等は向上するが、材料自体が脆くなり得、クラックの生成や耐衝撃性の低下を生じやすくなる。従って、シリカの量が適切であるように、化合物（53）の量を選択することが好ましい。但し、気体分離膜の用途に、その適切な量は依存するので、気体分離膜を使用することが可能である限り、シリカの量が特に制限されるものではない。

[0059] なお、必要に応じて化合物（53）の存在下で行う、上述のアルコキシシリル基を有するポリアミドの状態でのゾルーゲル反応は、100℃以下の温度、有利には50℃以下の温度で、行うことが好ましい。

[0060] このようにして得られたシリカとハイブリッドされたポリアミド（32）及び（42）を、必要に応じて加熱、脱水、閉環して、シリカとハイブリッドされた分岐ポリベンゾオキサゾール（30）及び（40）を得ることができる。従って、シリカとハイブリッドされた分岐ポリベンゾオキサゾール（

30) 及び(40)は、ポリアミド(13)及び(23)から誘導して製造することができる。

[0061] 本発明に係る気体分離膜は、公知の適切な方法で本発明に係るポリベンゾオキサゾール(シリカとハイブリッドされていてよい)を成形して得ることができる。ポリベンゾオキサゾールの前駆体のポリアミド(シリカとハイブリッドされていてよい)を成形後、加熱、閉環、脱水して膜状のポリベンゾオキサゾール(シリカとハイブリッドされていてよい)を製造してもよい。本発明に係る気体分離膜を得ることができる限り、その製造方法に制限されるものではない。

[0062] 本発明に係る気体分離膜は、気体分離膜として使用できる限り、特にその形態が制限されるものでない。その形態は、例えば、平膜状、中空糸膜状、単層膜、多層膜、多孔質膜、スパイラル膜状、非多孔質膜、均一な膜、緻密層と多孔質層を有する非対称膜等を例示することができる。

[0063] このようにして得られた本発明に係る気体分離膜は、驚くべきことに、優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素(CO_2)の優れた透過性と、二酸化炭素のメタン(CH_4)に対する優れた分離特性とを有する。

更に、本発明に係る分岐ポリベンゾオキサゾールは、シリカとのハイブリッドである場合、二酸化炭素(CO_2)の透過性及び/又は二酸化炭素のメタン(CH_4)に対する分離特性が、より向上する。

[0064] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。但し、本発明はその要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0065] (実施例1) (分岐PBO)

攪拌機、窒素導入管、および塩化カルシウム管を備えた100mlの三口フラスコ内を窒素で置換した後、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP); 1.10g(3mmol)を量り取り、N-メチル-2-ピロリドン(NMP); 17mLを加えて完全に溶解した。その後、プロピレンオキシド(PO); 0.9mLを

加え、室温で1時間攪拌した。得られた混合溶液を -20°C に冷却し、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸トリクロライド (BTC) ; 0.425 g (1.6 mmol) を加えて2時間攪拌した後、室温にて更に20時間攪拌し、分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液を得た。

[0066] 次に、分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液をイオン交換水に投入し、分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体を固体状に析出させた。その後、ポリマー固体をろ過回収し、イオン交換水で十分に洗浄した後、 85°C で12時間、真空乾燥した。

[0067] 得られたポリマー固体 ; 1 g を試薬瓶に量り取り、NMP ; 3 mL を加えて再度溶解した。この溶液に4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸二無水物 ; 0.131 g を加えて1分間攪拌した。得られた反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、 85°C で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて 200°C で1時間、 420°C で3時間、加熱処理し、分岐ポリベンゾオキサゾール (分岐PBO (6FAP-BTC)) を得た。

[0068] 分岐PBO (6FAP-BTC) の熱的特性を評価するために、セイコーインスツル株式会社 EXSTAR TG/DTA6300 (製品名) を用い、熱重量-示差熱測定 (TG-DTA測定) を行った。測定は窒素雰囲気下、温度範囲 $25\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で行った。得られたTG-DTA曲線より、熱分解温度 (5%重量減少温度 (T_d^5)) は 518°C であることがわかった (表1)。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、 800°C における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。

[0069] また、分岐PBO (6FAP-BTC) の気体透過測定を、1気圧、 25°C で定容法 (JIS規格試験法 : JIS Z 1707) により行った。得られた気体透過係数 (P) および気体分離係数 (α) を表2に示す。

[0070] (実施例2) (直鎖構造を有する分岐PBO)

攪拌機、窒素導入管、および塩化カルシウム管を備えた200 mLの三つ

口フラスコ内を窒素で置換した後、6FAP；2.93g(8mmol)を量り取り、NMP；100mLを加えて完全に溶解した。その後、PO；3.0mLを加え、室温で1時間攪拌した後、-20℃に冷却した。この混合溶液中に、BTC；0.265g(1mmol)および4,4'-オキシビス(安息香酸クロリド)(OBC)；1.77g(6mmol)を30mLのNMPに予め溶解した混合溶液を徐々に加え、2時間攪拌した後、室温にて更に20時間攪拌し、直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液を得た。

[0071] 次に、直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液をイオン交換水に投入し、直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体を固体状に析出させた。その後、ポリマー固体をろ過回収し、イオン交換水で十分に洗浄した後、85℃で12時間、真空乾燥した。

[0072] 得られたポリマー固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、420℃で3時間、加熱処理し、直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール(分岐/直鎖PBO(6FAP-BTC/OBC))を得た。

[0073] 分岐/直鎖PBO(6FAP-BTC/OBC)について、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、 T_d^5 は534℃であった(表1)。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。

[0074] また、分岐/直鎖PBO(6FAP-BTC/OBC)の気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよび α を表2に示す。

[0075] (実施例3) (分岐PBO+シランカップリング剤)

実施例1で得られた分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液に3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物(TEOSPSA)；0.0907

gを加えて3時間攪拌した後、1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。

[0076] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、420℃で3時間、加熱処理し、分岐ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド（分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBD）を得た。

[0077] 分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、T_d⁵は513℃であった（表1）。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。

[0078] 次に、分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよびαを表2に示す。

[0079] （実施例4）（直鎖構造を有する分岐PBO+シランカップリング剤）

実施例2で得られた直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液にTEOSPSA；0.0689gを加えて3時間攪拌した後、1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。

[0080] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、420℃で3時間、加熱処理し、直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド（分岐/直鎖PBO（6FAP-BTC/OBC）-SiO₂HBD）を得た。

[0081] 分岐/直鎖PBO（6FAP-BTC/OBC）-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、T_d⁵は518℃であった（表1）。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。

[0082] 次に、分岐/直鎖PBO（6FAP-BTC/OBC）-SiO₂HBDの気

体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよび α を表2に示す。

[0083] (実施例5-9) (分岐PBO+シランカップリング剤+アルコキシシラン)

実施例1で得られた分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液にTEOS PSA；0.0907gを加えて3時間攪拌した後、所定量のテトラメトキシシラン(TMOS)またはメチルトリメトキシシラン(MTMS)とイオン交換水、および1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。各実施例にて使用したアルコキシシランの種類を表1に示す。

[0084] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、420℃で3時間、加熱処理し、分岐ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド(分岐PBO(6FAP-BTC)-SiO₂HBD)を得た。

[0085] 分岐PBO(6FAP-BTC)-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行い、 T_d^5 を求めた。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。各実施例において得られた T_d^5 およびシリカ含有量を表1に示す。

[0086] 次に、分岐PBO(6FAP-BTC)-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよび α を表2に示す。

[0087] (実施例10) (分岐PBO+シランカップリング剤)

実施例1で得られた分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液に3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物(TEOS PSA)；0.0907gを加えて3時間攪拌した後、1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。

[0088] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥

して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、400℃で3時間、加熱処理し、分岐ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド（分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBD）を得た。

[0089] 分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、T_d⁵は513℃であった（表1）。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。

[0090] 次に、分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよびαを表2に示す。

[0091] （実施例11-15）（分岐PBO+シランカップリング剤+アルコキシシラン）

実施例1で得られた分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液にTEOS PSA；0.0907gを加えて3時間攪拌した後、所定量のTMOSまたはMTMSとイオン交換水、および1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。各実施例にて使用したアルコキシシランの種類を表1に示す。

[0092] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、400℃で3時間、加熱処理し、分岐ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド（分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBD）を得た。

[0093] 分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行い、T_d⁵を求めた。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。各実施例において得られたT_d⁵およびシリカ含有量を表1に示す。

[0094] 次に、分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよびαを表2に示す。

[0095] (実施例16) (分岐PBO+シランカップリング剤)

攪拌機、窒素導入管、および塩化カルシウム管を備えた100mlの三口フラスコ内を窒素で置換した後、6FAP; 2.20g (6mmol)を量り取り、NMP; 30mlを加えて完全に溶解した。その後、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド(BSA); 4.88g (24mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。得られた混合溶液を-20°Cに冷却し、NMP; 30mlに予め溶解したBTC; 0.85g (3.2mmol)を加えた後、1時間攪拌した。その後、反応系を室温に戻し、更に5時間攪拌し、分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液を得た。

[0096] 次に、分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液をイオン交換水に投入し、分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体を固体状に析出させた。その後、ポリマー固体をろ過回収し、イオン交換水で十分に洗浄した後、85°Cで12時間、真空乾燥した。

[0097] 得られた分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体固体; 1gを試薬瓶に量り取り、NMP; 3mlを加えて再度溶解した。この溶液にTEOSPSA; 0.0907gを加えて3時間攪拌した後、1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。

[0098] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85°Cで3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200°Cで1時間、420°Cで3時間、加熱処理し、分岐ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド(分岐PBO(6FAP-BTC)-SiO₂HBD)を得た。

[0099] 分岐PBO(6FAP-BTC)-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、T_d⁵は483°Cであった(表1)。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800°Cにおける焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。

[0100] 次に、分岐PBO(6FAP-BTC)-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよびαを表2に示す。

[0101] (実施例 17-20) (分岐PBO+シランカップリング剤+アルコキシシラン)

実施例 16 で得られた分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体固体 ; 1 g を試薬瓶に量り取り、NMP ; 3 mL を加えて再度溶解した。この溶液にTEOSPSA ; 0.0907 g を加えて3時間攪拌した後、所定量のTMOSまたはMTMSとイオン交換水、および1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。各実施例にて使用したアルコキシシランの種類を表1に示す。

[0102] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85°Cで3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200°Cで1時間、420°Cで3時間、加熱処理し、分岐ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド(分岐PBO(6FAP-BTC)-SiO₂HBD)を得た。

[0103] 分岐PBO(6FAP-BTC)-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行い、T_d⁵を求めた。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800°Cにおける焼成残渣からシリカ含有量を求めた。各実施例において得られたT_d⁵およびシリカ含有量を表1に示す。

[0104] 次に、分岐PBO(6FAP-BTC)-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよびαを表2に示す。

[0105] (実施例 21) (分岐PBO+シランカップリング剤 カルボン酸末端)

窒素導入管、および塩化カルシウム管を備えた100mLの三口フラスコ内を窒素で置換した後、6FAP ; 2.20 g (6 mmol) を量り取り、NMP ; 45 mL を加えて完全に溶解した。その後、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド(BSA) ; 4.88 g (24 mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。これとは別に攪拌機、窒素導入管、および塩化カルシウム管を備えた200mLの三口フラスコ内を窒素で置換した後、NMP ; 30 mL を量り取り-20°Cに冷却した後BTC ; 1.59 g (6 mmol) を加えて溶解した。この溶液の中に先に調製しておいた6FAPのNMP溶液を加えた後、1時間攪拌した。その後、反応系を室温に戻し、

更に5時間攪拌し、分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液を得た。

- [0106] 次に、分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液をイオン交換水に投入し、分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体を固体状に析出させた。その後、ポリマー固体をろ過回収し、イオン交換水で十分に洗浄した後、85℃で12時間、真空乾燥した。
- [0107] 得られた分岐ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mlを加えて再度溶解した。この溶液にイソシアネートプロピルトリメトキシシラン（IRTrMOS）；0.162gを加えて3時間攪拌した後、1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。
- [0108] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、450℃で3時間、加熱処理し、分岐ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド（分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBD）を得た。
- [0109] 分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、T_d⁵は490℃であった（表1）。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。
- [0110] 次に、分岐PBO（6FAP-BTC）-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよびαを表2に示す。
- [0111] （比較例1）（直鎖PBO+シランカップリング剤）
攪拌機、窒素導入管、および塩化カルシウム管を備えた100mlの三口フラスコ内を窒素で置換した後、6FAP；2.20g（6mmol）を量り取り、NMP；21mlを加えて完全に溶解した。その後、プロピレンオキシド（PO）；1.8mlを加え、室温で1時間攪拌した。得られた反応溶液を-20℃に冷却し、OBC；1.74g（5.9mmol）を加えて2時間攪拌した後、室温にて更に20時間攪拌し、直鎖ポリベンゾオキサ

ゾール前駆体のNMP溶液を得た。

- [0112] 次に、直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液をイオン交換水に投入し、直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体を固体状に析出させた。その後、ポリマー固体をろ過回収し、イオン交換水で十分に洗浄した後、85℃で12時間、真空乾燥した。
- [0113] 得られた直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液にTEOSPSA；0.0174gを加えて3時間攪拌した後、1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。
- [0114] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、400℃で3時間、加熱処理し、直鎖ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド（直鎖PBO（6FAP-OBC）-SiO₂HBD）を得た。
- [0115] 直鎖PBO（6FAP-OBC）-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、T_d⁵は525℃であった（表1）。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。
- [0116] 次に、直鎖PBO（6FAP-OBC）-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよびαを表2に示す。
- [0117] （比較例2）（直鎖PBO+シランカップリング剤）
攪拌機、窒素導入管、および塩化カルシウム管を備えた100mLの三口フラスコ内を窒素で置換した後、6FAP；1.83g（5mmol）を量り取り、NMP；14mLを加えて完全に溶解した。その後、BSA；4.07g（20mmol）を加え、室温で1時間攪拌した。得られた反応溶液を-20℃に冷却し、OBC；1.43g（4.85mmol）を加え、1時間攪拌した。その後、反応系を室温に戻し、更に5時間攪拌し、直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液を得た。

- [0118] 次に、直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液をイオン交換水に投入し、直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体を固体状に析出させた。その後、ポリマー固体をろ過回収し、イオン交換水で十分に洗浄した後、85℃で12時間、真空乾燥した。
- [0119] 得られた直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液にTEOSPSA；0.0174gを加えて3時間攪拌した後、1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。
- [0120] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、420℃で3時間、加熱処理し、直鎖ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド（直鎖PBO（6FAP-OBC）-SiO₂HBD）を得た。
- [0121] 直鎖PBO（6FAP-OBC）-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、T_d⁵は524℃であった（表1）。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。
- [0122] 次に、直鎖PBO（6FAP-OBC）-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよびαを表2に示す。
- [0123] （比較例3）（直鎖PBO+シランカップリング剤）
攪拌機、窒素導入管、および塩化カルシウム管を備えた100mlの三口フラスコ内を窒素で置換した後、6FAP；1.83g（5mmol）を量り取り、NMP；14mlを加えて完全に溶解した。その後、BSA；4.07g（20mmol）を加え、室温で1時間攪拌した。得られた反応溶液を-20℃に冷却し、イソフタル酸クロリド（IPC）；0.984g（4.85mmol）を加え、1時間攪拌した。その後、反応系を室温に戻し、更に5時間攪拌し、直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液を得た。

- [0124] 次に、直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体のNMP溶液をイオン交換水に投入し、直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体を固体状に析出させた。その後、ポリマー固体をろ過回収し、イオン交換水で十分に洗浄した後、85℃で12時間、真空乾燥した。
- [0125] 得られた直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液にTEOSPSA；0.0174gを加えて3時間攪拌した後、1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。
- [0126] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、400℃で3時間、加熱処理し、直鎖ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド（直鎖PBO（6FAP-IPC）-SiO₂HBD）を得た。
- [0127] 直鎖PBO（6FAP-IPC）-SiO₂HBDについて、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、T_d⁵は510℃であった（表1）。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800℃における焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。
- [0128] 次に、直鎖PBO（6FAP-IPC）-SiO₂HBDの気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよびαを表2に示す。
- [0129] （比較例4）（直鎖PBO+シランカップリング剤）
比較例3で得られた直鎖ポリベンゾオキサゾール前駆体固体；1gを試薬瓶に量り取り、NMP；3mLを加えて再度溶解した。この溶液にTEOSPSA；0.0174gを加えて3時間攪拌した後、1規定塩酸を一滴加え、更に12時間攪拌した。
- [0130] この反応溶液をポリエステルシート上にキャストし、85℃で3時間乾燥して製膜した後、ポリエステルシートから剥がし取り、金属枠に固定し、窒素雰囲気下にて200℃で1時間、420℃で3時間、加熱処理し、直鎖ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド（直鎖PBO（6FAP-IPC）

C) $-SiO_2HBD$) を得た。

[0131] 直鎖PBO (6FAP-IPC) $-SiO_2HBD$ について、実施例1に示した条件でTG-DTA測定を行った結果、 T_d^5 は511°Cであった(表1)。また、空気雰囲気下にてTG-DTA測定を行い、800°Cにおける焼成残渣からシリカ含有量を求めた。結果は、表1に示した。

[0132] 次に、直鎖PBO (6FAP-IPC) $-SiO_2HBD$ の気体透過測定を、実施例1に示した条件にて行った。得られたPおよび α を表2に示す。

[0133] [表1]

実施例 No.	合成方法	加熱処理温度(°C)	T_d^5 (°C)	末端修飾剤	アルコキシシラン	シリカ含有量 (重量%)
1	PO法	420	518	—	—	0
2	PO法	420	534	—	—	0
3	PO法	420	513	TEOSPSA	—	1.8
4	PO法	420	518	TEOSPSA	—	1.3
5	PO法	420	517	TEOSPSA	TMOS	10.3
6	PO法	420	517	TEOSPSA	MTMS	8.0
7	PO法	420	520	TEOSPSA	MTMS	22.5
8	PO法	420	526	TEOSPSA	MTMS	34.7
9	PO法	420	524	TEOSPSA	TMOS	22.0
10	PO法	400	513	TEOSPSA	—	1.5
11	PO法	400	517	TEOSPSA	TMOS	10.3
12	PO法	400	522	TEOSPSA	TMOS	18.3
13	PO法	400	517	TEOSPSA	MTMS	7.9
14	PO法	400	520	TEOSPSA	MTMS	22.5
15	PO法	400	526	TEOSPSA	MTMS	32.5
16	シリル化法	420	483	TEOSPSA	—	1.7
17	シリル化法	420	490	TEOSPSA	TMOS	10.5
18	シリル化法	420	494	TEOSPSA	TMOS	22.9
19	シリル化法	420	487	TEOSPSA	MTMS	6.6
20	シリル化法	420	489	TEOSPSA	MTMS	21.1
21	シリル化法	450	490	IPTrMOS	—	1.3
比較例						
1	PO法	400	525	TEOSPSA	—	1.4
2	シリル化法	420	524	TEOSPSA	—	1.7
3	シリル化法	400	510	TEOSPSA	—	1.4
4	シリル化法	420	511	TEOSPSA	—	1.8

[0134] [表2]

No. 実施例	気体透過係数; P ($\times 10^{10}$ [cm ³ (STP)cm/ cm ² s cmHg])				気体分離係数; α	
	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
1	2400	430	130	120	3.2	21
2	150	26	5.6	3.9	4.7	38
3	1370	240	68	56	3.5	24
4	73	13	2.6	1.8	5.0	40
5	2210	370	88	60	4.3	37
6	2980	510	190	180	2.6	17
7	2060	370	170	160	2.1	13
8	2560	460	220	250	2.1	10
9	2571	377	200	91	1.9	28
10	524	96	26	18	3.7	29
11	769	134	35	26	3.8	30
12	1023	173	46	32	3.7	32
13	1168	211	65	64	3.3	18
14	1483	263	87	97	3.0	15
15	1927	351	123	147	2.9	13
16	513	91	23	17	4.0	31
17	815	134	35	26	3.8	31
18	1017	167	44	36	3.8	28
19	651	114	31	29	3.7	22
20	1023	183	55	65	3.3	16
21	2100	364	91	76	4.0	28
比較例						
1	32	6.3	2.0	0.84	3.2	38
2	40	7.5	1.4	1.0	5.4	38
3	20	4.6	0.78	0.40	5.9	51
4	24	5.4	0.91	0.45	5.9	52

[0135] 実施例1～21の分岐PBO膜、および比較例1～4の直鎖PBO膜について得られたCO₂/CH₄分離係数; α (CO₂/CH₄) を、CO₂透過係数; P (CO₂) (cm³ (STP) cm/cm² s · cmHg) に対してプロットして、図5に示した。図5中、1～21は、実施例1～21の結果を示し、1'～4'は、比較例1～4の結果を示す。なお、図5において、点線は、1991年および2008年にRobesonにより提唱された高分子膜のCO₂/CH₄分離性の上限限界線 (upper bound) を示す。(非特許文献1及び2参照)

[0136] 実施例1～21の分岐PBO膜は、比較例1の直鎖PBO膜よりもCO₂透

過係数が大きく、特にシリカとのハイブリッド化により、その傾向が顕著となった。

更に、実施例 1-21 の分岐 PBO 膜は、総じて高分子膜の上限限界線 (1991) を越える優れた CO_2/CH_4 分離性を有していた。

[0137] 以上の結果より、本発明に係る分岐 PBO 膜は、高い耐熱性を示すとともに、その分岐構造に起因して、優れた CO_2/CH_4 分離性を有することが認められた。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明は、分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂でできている気体分離膜を提供する。本発明の気体分離膜は、優れた気体透過性と気体分離特性、特に、二酸化炭素 (CO_2) の優れた透過性と、二酸化炭素のメタン (CH_4) に対する優れた分離特性を有する。

[関連出願]

本出願は、2012年1月24日に日本国でされた特願2012-012226号を基礎出願とするパリ条約第4条又は日本国特許法第41条に基づく優先権を主張する。この基礎出願の内容は、参照することによって、本明細書に組み込まれる。

符号の説明

- [0139] 10 分岐ポリベンゾオキサゾール
20 直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール
30 分岐ポリベンゾオキサゾール／シリカーハイブリッド
40 直鎖構造を有する分岐ポリベンゾオキサゾール／シリカーハイブリッド

請求の範囲

- [請求項1] 分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂を含有する気体分離膜。
- [請求項2] 分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、架橋構造を有する請求項1に記載の気体分離膜。
- [請求項3] 分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、シリカとのハイブリッドである請求項1又は2に記載の気体分離膜。
- [請求項4] 3価以上のカルボン酸化合物を含む多価カルボン酸化合物と（ジ）ヒドロキシ（ジ）アミンとの反応によって得られる分岐ポリアミドから誘導される分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂を含有する気体分離膜。
- [請求項5] 3価以上のカルボン酸化合物は、3価以上の芳香族カルボン酸、それらの酸ハライド、及びそれらの活性エステルからなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項4に記載の気体分離膜。
- [請求項6] 3価以上の芳香族カルボン酸、それらの酸ハライド、及びそれらの活性エステルは、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 5-トリカルボン酸、2, 4, 6-トリブロモベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、2, 4, 6-トリス（ドデシルオキシ）ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、4, 4', 4''-ベンゼン-1, 3, 5-トリイル-トリス安息香酸、3, 3', 3''-ベンゼン-1, 3, 5-トリイル-トリス安息香酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-(1, 1'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビフェニル)テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4, 5, 6-ベンゼンヘキサカルボン酸、それらの酸ハライド、及びそれらの活性エステルからなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項5に記載の気体分離膜。
- [請求項7] 3価以上の芳香族カルボン酸、それらの酸ハライド、及びそれらの活性エステルは、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、その酸ハ

ライド、及びその活性エステルからなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項6に記載の気体分離膜。

[請求項8] (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミンは、芳香族 (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミンから選択される少なくとも1種を含む請求項4～7のいずれかに記載の気体分離膜。

[請求項9] 芳香族 (ジ) ヒドロキシ (ジ) アミンは、2, 4-ジアミノ-1, 5-ベンゼンジオール、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ケトン、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-アミノフェニル) スルホン、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル) メタン、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ジフルオロメタン、2, 4-ジアミノレゾルシノール、2, 4-ジアミノ-3-メチルレゾルシノール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、4, 6-ジアミノ-2-メチルレゾルシノール、9, 9-ビス (4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ) フェノキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ) フェノキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-(3-アミノ-4-ヒドロキシ) フェノキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-(3-アミノ-4-ヒドロキシ) フェノキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (2-メチル-5-シクロヘキシ

ル-4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシフェニル)フルオレン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルビフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルビフェニルエーテル、1,1'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス((3-シクロヘキシル-2-メチル)-4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-シクロヘキシル-4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシフェニル)プロパン、及び1,1-ビス(3-シクロヘキシル-4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシフェニル)シクロヘキサンから成る群から選択される少なくとも1種を含む請求項8に記載の気体分離膜。

[請求項10]

芳香族(ジ)ヒドロキシ(ジ)アミンは、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、及び9,9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンから成る群から選択される少なくとも1種を含む請求項9に記載の気体分離膜。

[請求項11]

分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、イソシアネート化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸ハライド化合物、エポキシ化合物、ヒドロキシ化合物、及びポリシロキサン化合物からなる群から選択される少なくとも1種を用いて形成された架橋構造を有する請求項4~10のいずれかに記載の気体分離膜。

[請求項12]

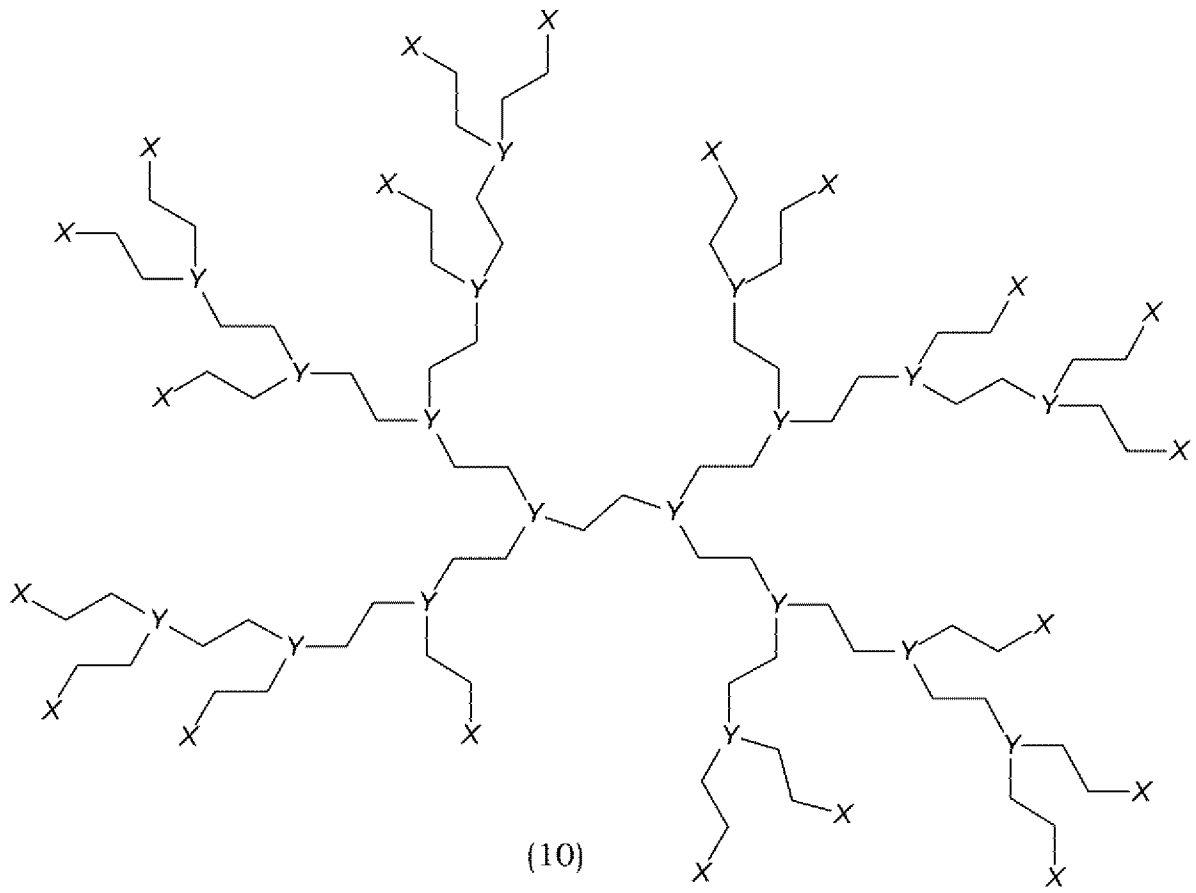
分岐ポリベンゾオキサゾールを含む樹脂は、ポリベンゾオキサゾール部分と、SiO₂単位で示されるシリカ部分が、共有結合によって、結合されて一体化された、複合構造を有する、シリカとのハイブリッドである請求項4~11のいずれかに記載の気体分離膜。

[請求項13]

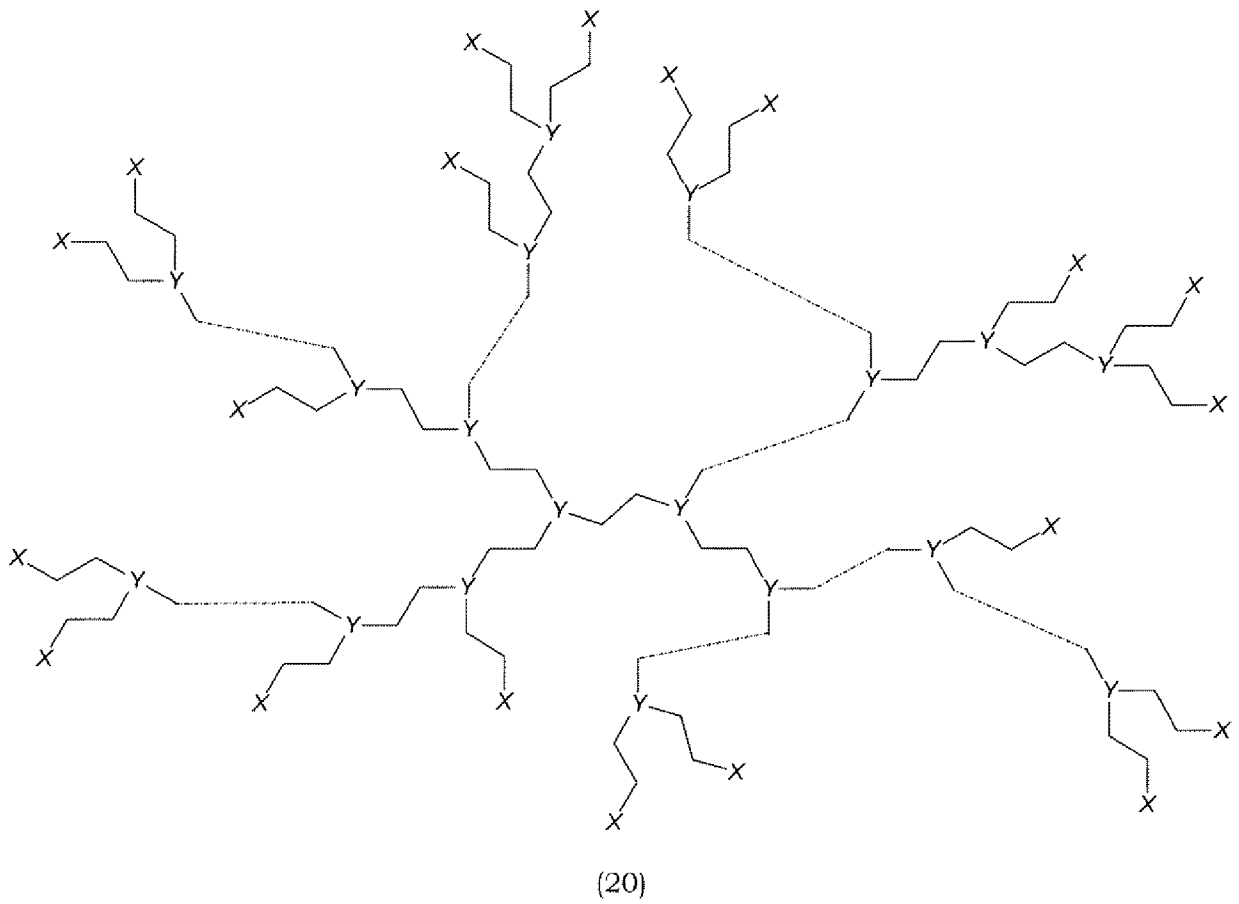
シリカ部分は、ゾルーゲル反応により形成される請求項12に記載

の気体分離膜。

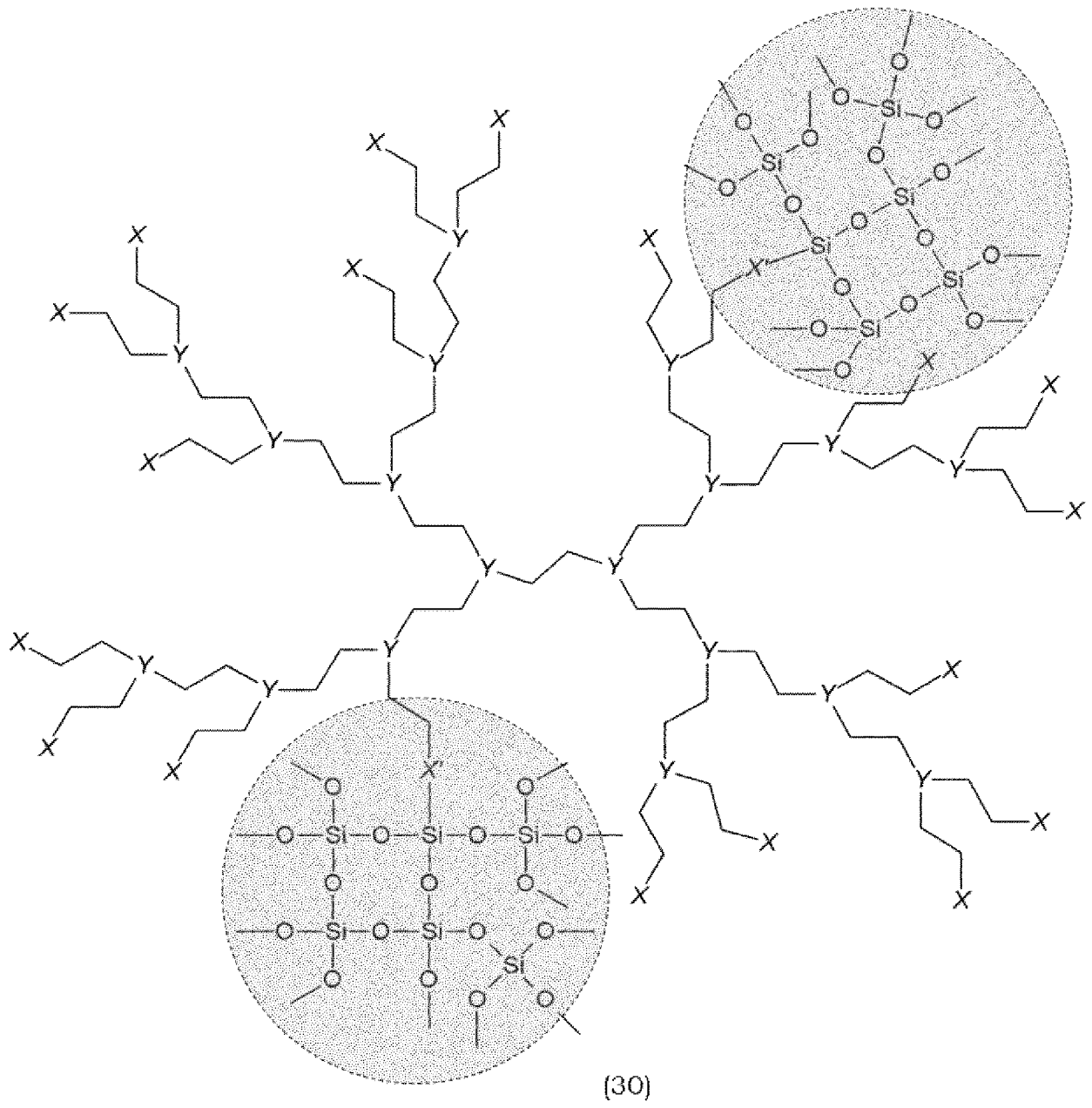
[図1]



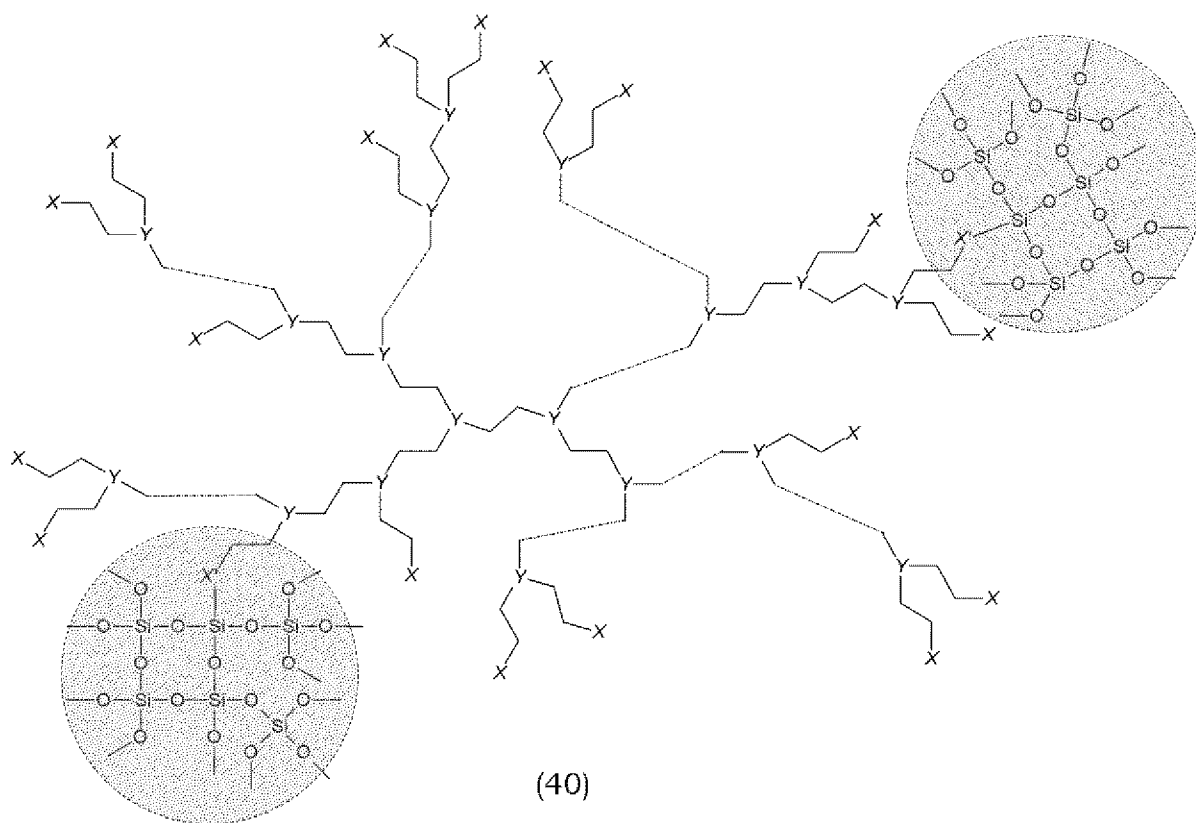
[図2]



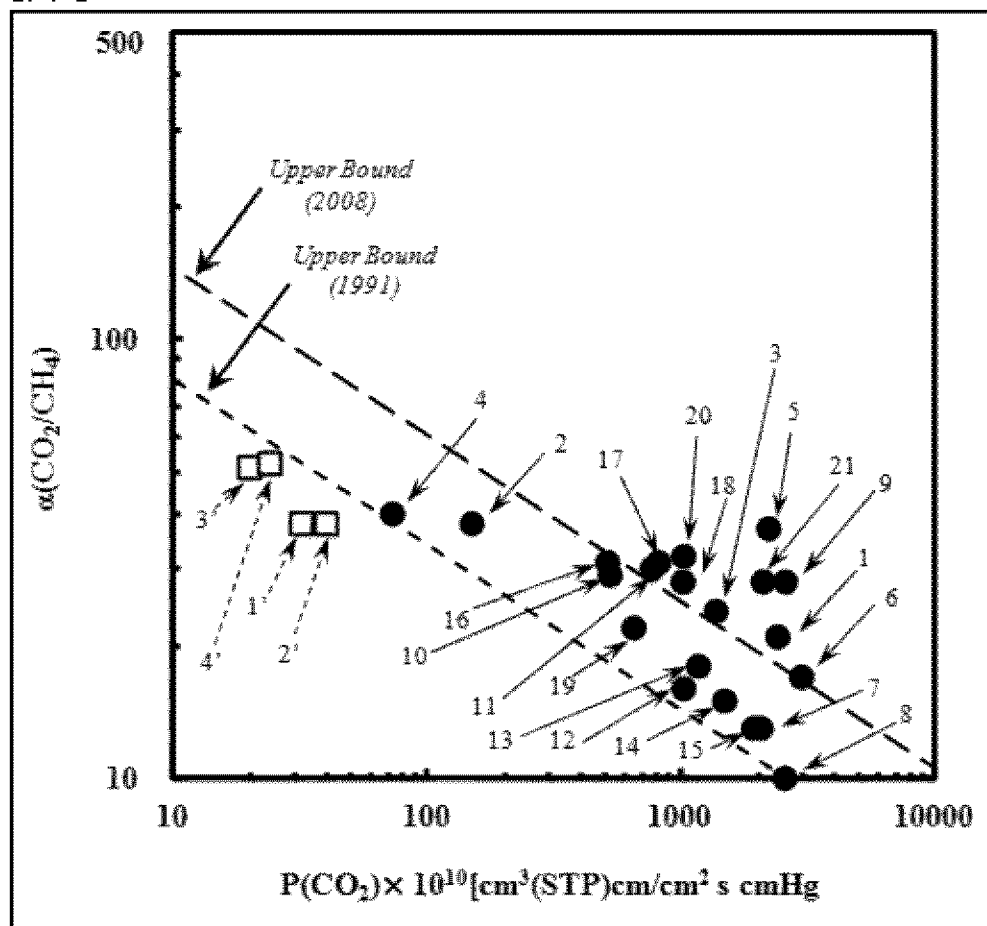
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/62(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D71/62, B01D71/02, C08G73/22

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/110975 A2 (UOP LLC), 30 September 2010 (30.09.2010), claims 1, 8 to 10; paragraphs [0014], [0023]; example 1 & JP 2012-521871 A	1, 2, 4, 5, 8-11 3, 6, 7, 12, 13
Y	WO 2011/142363 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 17 November 2011 (17.11.2011), claims 1 to 5; paragraph [0027] (Family: none)	3, 12, 13
Y	JP 2005-538237 A (Pemeas GmbH), 15 December 2005 (15.12.2005), claims 1, 4, 8, 9, 27 & WO 2004/030135 A2	6, 7

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 April, 2013 (17.04.13)Date of mailing of the international search report
07 May, 2013 (07.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051163

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-514848 A (Evonik Degussa GmbH), 06 May 2010 (06.05.2010), claims & WO 2008/077837 A1	1-13
A	JP 1-159024 A (Central Glass Co., Ltd.), 22 June 1989 (22.06.1989), claims & GB 2211193 A	1-13
A	JP 2007-246772 A (Nagoya Industrial Science Research Institute), 27 September 2007 (27.09.2007), claims (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D71/62(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D71/62, B01D71/02, C08G73/22		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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) WPIDS (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2010/110975 A2 (UOP LLC) 2010.09.30, 請求項 1, 8-10, [0014], [0023], 実施例 1 & JP 2012-521871 A	1, 2, 4, 5, 8-11 3, 6, 7, 12, 13
Y	WO 2011/142363 A1 (イビデン株式会社) 2011.11.17, 請求項 1-5, [0027] (ファミリーなし)	3, 12, 13
Y	JP 2005-538237 A (ペメアズ、ゲーエムベーハー) 2005.12.15, 請求項 1, 4, 8, 9, 27 & WO 2004/030135 A2	6, 7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 17.04.2013	国際調査報告の発送日 07.05.2013	
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) 大島 彰公 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 4869

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
A	JP 2010-514848 A (エボニック デグサ ゲーエムベーパー) 2010.05.06, 特許請求の範囲 & WO 2008/077837 A1	1-13
A	JP 1-159024 A (セントラル硝子株式会社) 1989.06.22, 特許請求の範囲 & GB 2211193 A	1-13
A	JP 2007-246772 A (財団法人名古屋産業科学研究所) 2007.09.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13