


|  |  |   |
|--|--|---|
|   | <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b><br><b>(12) 공개특허공보(A)</b> | <b>(11) 공개번호</b> 10-2012-0091167<br><b>(43) 공개일자</b> 2012년08월17일    |
| <b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b><br><i>B01D 69/14</i> (2006.01) <i>B01D 71/00</i> (2006.01)<br><i>B01D 61/36</i> (2006.01) <i>C08L 83/02</i> (2006.01) |  | <b>(71) 출원인</b><br><b>바스프 에스이</b><br>독일 데-67056 루트빅샤펜               |
| <b>(21) 출원번호</b> 10-2012-7011172   |  | <b>(72) 발명자</b><br><b>렌지, 아르노</b><br>독일 67098 바트 뒤르크하임 오베레스 가이스탈 3베 |
| <b>(22) 출원일자(국제)</b> 2010년09월27일<br>심사청구일자 <b>없음</b>   |  | <b>헨레, 한스-요아힘</b><br>독일 67435 노이스타트 빌레케르스트라쎄 27<br>(뒷면에 계속)         |
| <b>(85) 번역문제출일자</b> 2012년04월30일  |  |   |
| <b>(86) 국제출원번호</b> PCT/EP2010/064254   |  |   |
| <b>(87) 국제공개번호</b> WO 2011/039139<br>국제공개일자 2011년04월07일  |  |   |
| <b>(30) 우선권주장</b><br>09171969.0 2009년10월01일<br>유럽특허청(EPO)(EP)  |  | <b>(74) 대리인</b><br><b>위혜숙, 양영준</b>                                  |

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **다상 중합체 필름에 의한 물질 혼합물의 분리 방법**

### (57) 요약

본 발명은 (a) 하나 이상의 무기 또는 유기금속 상 및 (b) 하나 이상의 유기 중합체 상을 포함하며, 하나 이상의 금속 또는 반금속 M을 포함하는 하나 이상의 제1 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 공유 화학 결합을 통해 중합성 단량체 세그먼트 A1에 연결된 하나 이상의 제2 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2를 갖는 하나 이상의 단량체를, 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2 둘 다가 A1 및 A2 사이의 공유 화학 결합이 파괴되면서 중합되는 중합 조건 하에, 중합시킴으로써 수득될 수 있는 비다공성 중합체 필름에 의한 물질 혼합물의 분리 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 투과, 기체 분리 또는 투과증발을 위한 상기 중합체 필름의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**스판지, 스테판**

독일 07768 옐라빈데 하우스베르크 29

**스타우츠, 클라우디아**

독일 40219 뒤셀도르프 뷔르게르스트라쎄 4

**비스쿠프스키, 미하엘**

독일 47809 크레펠트 한스-뵘클러-스트라쎄 23

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 하나 이상의 무기 또는 유기금속 상 및

(b) 하나 이상의 유기 중합체 상

을 가지며,

하나 이상의 금속 또는 반금속 M을 포함하는 하나 이상의 제1 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 공유 화학 결합을 통해 중합성 단량체 세그먼트 A1에 연결된 하나 이상의 제2 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2를 갖는 하나 이상의 단량체를, 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2 둘 다가 A1 및 A2 사이의 공유 화학 결합이 파괴되면서 중합되는 중합 조건 하에, 중합시킴으로써 수득가능한 비다공성 중합체 필름에 의한 물질 혼합물의 분리 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 기체 분리를 위한 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 투과증발을 위한 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합될 단량체가 제1 단량체 M1, 및 단량체 M1과는 적어도 단량체 세그먼트 A1 및 A2 중 하나에서 상이한 하나 이상의 제2 단량체 M2를 포함하거나, 또는 중합될 단량체가 중합될 하나 이상의 단량체 뿐만 아니라, 단량체 세그먼트 A1을 갖지 않고 단량체 세그먼트 A2와 공중합가능한 하나 이상의 추가의 상이한 단량체를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 세그먼트 A1의 금속 또는 반금속 M이 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb, Bi 및 그의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 세그먼트 A1의 금속 또는 반금속 M이 M의 총량을 기준으로 하여 규소를 90 mol% 이상으로 포함하는 것인 방법.

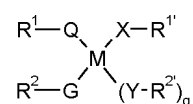
### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 단량체 세그먼트 A1 및 하나 이상의 단량체 세그먼트 A2를 갖는 중합될 단량체가 제1 단량체 M1, 및 단량체 M1과는 적어도 단량체 세그먼트 A1에서 상이한 하나 이상의 제2 단량체 M2를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 단량체 세그먼트 A1 및 하나 이상의 단량체 세그먼트 A2를 갖는 단량체가 하기 화학식 I에 의해 기재되는 것인 방법.

<화학식 I>



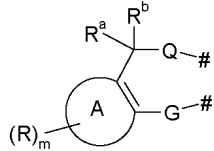
상기 식에서,

M은 금속 또는 반금속이고;

$R^1$ ,  $R^2$ 는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각각  $Ar-C(R^a, R^b)-$  라디칼 (여기서, Ar은 할로젠, CN,  $C_1-C_6$ -알킬,  $C_1-C_6$ -알콕시 및 페닐로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기를 임의로 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고,  $R^a$ ,  $R^b$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이거나 또는 함께 산소 원자임)이거나,

또는  $R^1Q$  및  $R^2G$  라디칼은 각각 화학식 A의 라디칼이고;

<화학식 A>



(상기 식에서, A는 이중 결합에 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, m은 0, 1 또는 2이고, R은 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 할로젠, CN,  $C_1-C_6$ -알킬,  $C_1-C_6$ -알콕시 및 페닐로부터 선택되고,  $R^a$ ,  $R^b$ 는 각각 상기 정의된 바와 같음)

G는 O, S 또는 NH이고;

Q는 O, S 또는 NH이고;

q는 M의 원자수에 따라 0, 1 또는 2이고,

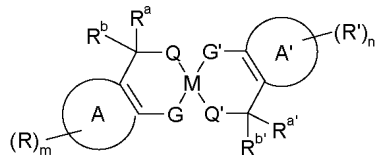
X, Y는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각각 O, S, NH 또는 화학 결합이고;

$R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ 는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각각  $C_1-C_6$ -알킬,  $C_3-C_6$ -시클로알킬, 아릴 또는  $Ar'-C(R^{a'}, R^{b'})-$  라디칼 (여기서,  $Ar'$ 는 Ar에 대해 정의된 바와 같고,  $R^{a'}$ ,  $R^{b'}$ 는 각각  $R^a$  및  $R^b$ 에 대해 정의된 바와 같음)이거나, 또는  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ 는 X 및 Y와 함께 상기 정의된 바와 같은 화학식 A의 라디칼이다.

## 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 단량체 세그먼트 A1 및 하나 이상의 단량체 세그먼트 A2를 갖는 중합될 단량체가 하기 화학식 II의 하나 이상의 단량체를 포함하는 것인 방법.

<화학식 II>



상기 식에서,

M은 금속 또는 반금속이고;

A 및 A'는 각각 이중 결합에 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고;

m 및 n은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

G 및 G'는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 독립적으로 O, S 또는 NH이고;

Q 및 Q'는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 독립적으로 O, S 또는 NH이고;

R 및 R'는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, CN,  $C_1-C_6$ -알킬,  $C_1-C_6$ -알콕시 및 페닐로부터 선택되고;

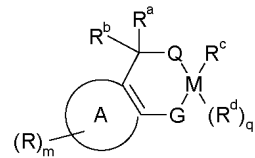
$R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^{a'}$ ,  $R^{b'}$ 는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는  $R^a$  및  $R^b$  및/또는  $R^{a'}$  및  $R^{b'}$ 는 각 경

우에 함께 산소 원자이다.

### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 단량체 세그먼트 A1 및 하나 이상의 단량체 세그먼트 A2를 갖는 중합될 단량체가 제1 단량체 M1, 및 단량체 M1과는 적어도 단량체 세그먼트 A1 중 하나에서 상이한 하나 이상의 제2 단량체 M2를 포함하며, 단량체 M1이 화학식 II의 단량체로부터 선택되고, 하나 이상의 추가의 단량체 M2가 하기 화학식 III의 단량체로부터 선택되는 것인 방법.

<화학식 III>



상기 식에서,

M은 금속 또는 반금속이고;

A는 이중 결합에 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고;

m은 0, 1 또는 2이고;

G는 0, S 또는 NH이고;

Q는 0, S 또는 NH이고;

R은 독립적으로 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택되고;

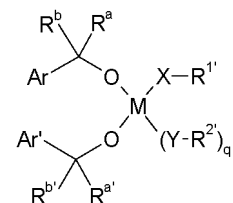
R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 함께 산소 원자이고,

R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>는 동일하거나 또는 상이하고, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알킬 및 아릴로부터 선택된다.

### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 하나 이상의 단량체 세그먼트 A1 및 하나 이상의 단량체 세그먼트 A2를 갖는 중합될 단량체가 제1 단량체 M1, 및 단량체 M1과는 단량체 세그먼트 A2 및 임의로 A1에서 상이한 하나 이상의 제2 단량체 M2를 포함하며, 단량체 M1이 화학식 II의 단량체로부터 선택되고, 하나 이상의 추가의 단량체 M2가 하기 화학식 IV의 단량체로부터 선택되는 것인 방법.

<화학식 IV>



상기 식에서,

M은 금속 또는 반금속이고;

Ar, Ar'는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기를 임의로 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고;

R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 및/또는 R<sup>a'</sup> 및 R<sup>b'</sup>는 각 경우에 함께 산소 원자이고;

q는 M의 원자가에 따라 0, 1 또는 2이고;

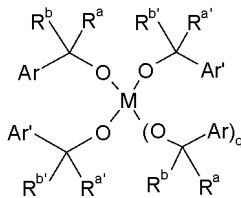
X, Y는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각각 O, S, NH 또는 화학 결합이고;

$R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ 는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각각  $C_1$ - $C_6$ -알킬,  $C_3$ - $C_6$ -시클로알킬, 아릴 또는  $Ar''-C(R^{a''}, R^{b''})-$  라디칼 (여기서,  $Ar''$ 는  $Ar$ 에 대해 정의된 바와 같고,  $R^{a''}$ ,  $R^{b''}$ 는 각각  $R^a$  및  $R^b$ 에 대해 정의된 바와 같음)이거나, 또는  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ 는 X 및 Y와 함께 상기 정의된 바와 같은 화학식 A의 라디칼이다.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 단량체 세그먼트 A1 및 하나 이상의 단량체 세그먼트 A2를 갖는 중합될 단량체가 하기 화학식 V의 하나 이상의 단량체를 포함하는 것인 방법.

<화학식 V>



상기 식에서,

M은 금속 또는 반금속이고;

Ar,  $Ar'$ 는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 할로젠, CN,  $C_1$ - $C_6$ -알킬,  $C_1$ - $C_6$ -알콕시 및 페닐로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기를 임의로 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고;

$R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^{a'}$ ,  $R^{b'}$ 는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는  $R^a$  및  $R^b$  및/또는  $R^{a'}$  및  $R^{b'}$ 는 각 경우에 함께 산소 원자이고;

q는 M의 원자가에 따라 0, 1 또는 2이다.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 단량체 세그먼트 A1 및 하나 이상의 단량체 세그먼트 A2를 갖는 중합될 단량체가 제1 단량체 M1, 및 단량체 M1과는 적어도 단량체 세그먼트 A1에서 상이한 하나 이상의 제2 단량체 M2를 포함하며, 단량체 M1이 화학식 V의 단량체로부터 선택되고, 하나 이상의 추가의 단량체 M2가 단량체 M1과는 (반)금속 M에서 상이한 화학식 V의 단량체로부터 선택되는 것인 방법.

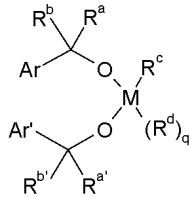
#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 단량체 세그먼트 A1 및 하나 이상의 단량체 세그먼트 A2를 갖는 중합될 단량체가 제1 단량체 M1, 및 단량체 M1과는 단량체 세그먼트 A1 및 A2에서 상이한 하나 이상의 제2 단량체 M2를 포함하며, 단량체 M1이 화학식 V의 단량체로부터 선택되고, 하나 이상의 추가의 단량체 M2가 제12항에 정의된 바와 같은 화학식 III의 단량체로부터 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 단량체 세그먼트 A1 및 하나 이상의 단량체 세그먼트 A2를 갖는 중합될 단량체가 제1 단량체 M1, 및 단량체 M1과는 적어도 단량체 세그먼트 A1에서 상이한 하나 이상의 제2 단량체 M2를 포함하며, 단량체 M1이 화학식 V의 단량체로부터 선택되고, 하나 이상의 추가의 단량체 M2가 하기 화학식 VI의 단량체로부터 선택되는 것인 방법.

<화학식 VI>



상기 식에서,

M은 금속 또는 반금속이고;

Ar, Ar'는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기를 임의로 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고;

R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 및/또는 R<sup>a'</sup> 및 R<sup>b'</sup>는 각 경우에 함께 산소 원자이고;

q는 M의 원자가에 따라 0, 1 또는 2이고;

R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알킬 및 아릴로부터 선택된다.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 중합이 루이스 산 및 브뢴스테드 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 개시제 I에 의해 개시되는 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

(b) 개시제 I 및 임의로 용매 (L)의 존재 하에 단량체 M1 및 임의로 M2를 반응시켜 예비중합체를 제공하는 단계;

(d) 단계 (b)로부터의 혼합물을 표면에 적용시키는 단계; 및

(e) 예비중합체를 중합체 필름으로 전환시키는 단계

를 포함하는 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

(a) 각각 상기 정의된 바와 같은 단량체 M1 및 임의로 M2, 개시제 I 및 임의로 용매 (L)를 제공하는 단계;

(b) 개시제 I 및 임의로 용매 (L)의 존재 하에 단량체 M1 및 임의로 M2를 반응시켜 예비중합체를 제공하는 단계;

(c) 생성된 예비중합체를 용매 (L\*)와 혼합하는 단계;

(d) 단계 (d)로부터의 혼합물을 표면에 적용시키는 단계;

(e) 예비중합체를 중합체 필름으로 전환시키는 단계

를 포함하는 방법.

**청구항 19**

투과, 기체 분리 또는 투과증발을 위한 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같이 수득가능한 비다공성 중합체 필름의 용도.

## 명세서

### 기술분야

- [0001] 본 발명은
- [0002] (a) 하나 이상의 무기 또는 유기금속 상 및
- [0003] (b) 하나 이상의 유기 중합체 상
- [0004] 을 가지며, 하나 이상의 금속 또는 반금속 M을 포함하는 하나 이상의 제1 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 공유 화학 결합을 통해 중합성 단량체 세그먼트 A1에 연결된 하나 이상의 제2 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2를 갖는 하나 이상의 단량체를, 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2 둘 다가 A1 및 A2 사이의 공유 화학 결합이 파괴되면서 중합되는 중합 조건 하에, 중합시킴으로써 수득가능한 비다공성 중합체 필름에 의한 물질 혼합물의 분리 방법에 관한 것이다.
- [0005] 본 발명은 또한 투과, 기체 분리 또는 투과증발을 위한 상기 언급된 중합체 필름의 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

- [0006] 복합 재료로 구성된 필름은 그 자체로 공지되어 있다. 예를 들어, 미공개된 출원 EP 09164339.5에는 트윈(twin) 중합체로부터 생성되는 다공성 필름 재료의 제조가 개시되어 있다. 생성된 다공성 복합 재료는 전기 화학 전지에서 세퍼레이터로서 사용되는 것으로 발견된다.
- [0007] 기체 혼합물을 분리하거나 또는 투과증발을 위한 막으로서의 하이브리드 중합체 필름은 예를 들어, WO 03/072232에 공지되어 있다. 이러한 막의 단점은 유기 중합체 지지체가 먼저 제조된 다음, 무기 충전제가 제공된다는 것이다. 이러한 방법은 복잡하며, 바람직하지 않은 불균질성의 위험을 갖고 있다. 하나 이상의 상, 일반적으로 무기 상이 연속적이지 않으며, 도메인 구조가 통상적으로 50 nm를 훨씬 초과한다는 것이 상기 방법의 고유한 특징이다.

### 발명의 내용

- [0008] 따라서, 본 발명의 목적은 투과에 의한 물질 분리의 경우에, 우수한 분리 특성, 특히 높은 선택성 및 우수한 분리 성능을 제공하는, 물질 혼합물의 분리 방법을 제공하는 것이다. 본 방법은 기체 분리 및 투과증발에 사용할 수 있어야 한다. 공지된 중합체 필름 또는 막에 비해, 본 방법은 개선된 분리 특성, 우수한 기계적 특성, 예컨대 높은 강도 및/또는 탄성, 우수한 장기간 특성, 여러 분리 공정의 다양한 유용성 및 특히 기체 분리 및/또는 투과증발에서의 개선된 선택성을 가져야 한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 상기 및 추가의 목적은 본 발명에 따른 방법에 의해 달성된다.
- [0010] 따라서, 본 발명은
- [0011] (a) 하나 이상의 무기 또는 유기금속 상 및
- [0012] (b) 하나 이상의 유기 중합체 상
- [0013] 을 가지며, 하나 이상의 금속 또는 반금속 M을 포함하는 하나 이상의 제1 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 공유 화학 결합을 통해 중합성 단량체 세그먼트 A1에 연결된 하나 이상의 제2 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2를 갖는 하나 이상의 단량체를, 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2 둘 다가 A1 및 A2 사이의 공유 화학 결합이 파괴되면서 중합되는 중합 조건 하에, 중합시킴으로써 수득가능한 비다공성 중합체 필름에 의한 물질 혼합물의 분리 방법에 관한 것이다.
- [0014] 바람직한 실시양태는 하기 및 특허청구범위에 기재되어 있다. 바람직한 실시양태의 조합은 본 발명의 범주를 벗어나지 않는다.
- [0015] 비다공성 중합체 필름은 0.10 미만, 특히 0.05 미만, 보다 바람직하게는 0.02 미만, 가장 바람직하게는 0.005 미만의 기공률 (총 부피에서 기공의 부피 비율)을 갖는 중합체 필름을 의미하는 것으로 이해된다. 기공률은 본 발명과 관련하여 DIN 66133에 따른 수은 관입 측정에 의해 측정된다.



- [0016] 따라서, 비다공성 중합체 필름은 본질적으로 기공-비함유 중합체 필름이며, 기껏해야, 작고 무시할 만한 기공률을 초래하는 결합을 가질 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 중합체 필름은 어떠한 방식으로든 개방-셀 기공물 (서로 연결된 기공)로서 알려진 것을 갖지 않는다.
- [0017] 예를 들어, 이러한 비다공성 중합체 필름은 미공개된 출원 EP 09164339.5로부터의, 공지된 바와 같은 다공성 중합체 필름과 엄격하게 구별되어야 한다. 후자의 출원에서, 비다공성 중합체 필름은 유기 중합체 상 A2를 적어도 부분적으로 제거하고 이를 기공으로 전환시킴으로써, 특정 처리에 의해 다공성 중합체 필름으로 전환된다.
- [0018] 중합체 필름은 1000 마이크로미터 이하, 특히 500 마이크로미터 이하, 바람직하게는 300 마이크로미터 이하의 두께를 갖는 중합체 물질로 이루어진 자기 지지형 이차원 구조이다. 자기 지지형 중합체 필름의 두께는 10 마이크로미터 이상, 특히 50 마이크로미터 이상이다. 중합체 물질은 무기, 특히 산화물, 유기 또는 혼합된 무기/유기 물질 (복합 재료)을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0019] 물질 혼합물은 2종 이상의 기체상 물질의 혼합물 및 2종 이상의 액체 물질의 혼합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0020] 본 발명의 중합체 필름은 막으로서 또는 막에서 유리하게 사용된다. 중합체 필름은 그 자체로 막일 수 있거나 (막으로서 사용) 또는 다층 막의 일부일 수 있다 (막에서 사용). 상응하는 다층 막 구조는 당업자에게 공지되어 있다. 더욱 특히, 당업자는 수행될 분리의 유형에 따라 적합한 막 구조를 선택한다. 본 발명의 중합체 필름은 선택적 투과성 막 층 (또는 막)으로서, 즉, 투과에 의한 물질 분리에 사용되고, 중합체 필름은 분리될 물질에 대해 상이한 투과성을 갖는다.
- [0021] 트윈 중합은 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2 둘 다가 A1 및 A2 사이의 공유 화학 결합이 파괴되면서 중합되는 중합 조건 하에서의, 하나 이상의 제1 중합성 단량체 세그먼트 A1 및 공유 화학 결합을 통해 중합성 단량체 세그먼트 A1에 연결된 하나 이상의 제2 중합성 유기 단량체 세그먼트 A2를 갖는 하나 이상의 단량체의 중합이다.
- [0022] 용어 "단량체 세그먼트"는 단량체의 하나 이상의 영역을 나타낸다. 단량체 세그먼트는 특히 단량체의 1개 이상의 관능기를 포함하며, 즉, 용어 "세그먼트" 또는 "영역"은 기능적인 용어로 이해해야 하고, 반드시 단량체 내에 공간적으로 한정된 구역을 나타내지는 않는다.
- [0023] 물질 혼합물의 분리를 위해 본 발명에 따른 방법에 사용되는 중합체 필름은 트윈 중합에 의해 수득가능하다. 상기 중합은 본 발명에 따른 방법과 관련하여 중합체 필름 형태의 복합 재료를 생성시키며, 여기서 복합 재료는 하나 이상의 무기 또는 유기금속 상 A1\* 및 하나 이상의 유기 중합체 상 A2\*를 갖는다.
- [0024] 용어 "무기 상"은 무기, 특히 산화물 상에 관한 것이고, 용어 "유기금속 상"은 금속 또는 반금속에 연결된 유기 기의 존재를 나타낸다.
- [0025] 트윈 중합의 중합 조건은 단량체, 금속 또는 반금속 M을 포함하는 산화물 중합체 물질을 형성하는 제1 단량체 세그먼트 A1, 및 제2 단량체 세그먼트로부터 형성되는 유기 중합체 (중합체 상 A2\*)를 동시에 형성하는 제2 단량체 세그먼트의 중합 동안 단량체 세그먼트 A1 및 A2가 동기식으로 중합되도록 선택된다. 용어 "동기식으로"는 제1 및 제2 단량체 세그먼트의 중합이 반드시 동일한 속도로 진행되는 것을 의미하지는 않는다. 대신에, "동기식으로"는 제1 및 제2 단량체 세그먼트의 중합이 동역학적으로 연결되고, 동일한 중합 조건, 일반적으로 양이온성 중합 조건에 의해 촉발되는, 즉, 동시에 진행되는 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0026] 중합 조건 하에, 제1 무기 또는 유기금속 상 (즉, (반)금속 산화물 상 A1\*) 및 제2 단량체 세그먼트로부터 형성된 유기 중합체 (제2 중합체 물질, 중합체 상 A2\*)에 의해 형성된 제2 상으로의 부분적 또는 완전한 상 분리가 존재한다. 이러한 방식으로, (반)금속 산화물 상 A1\* 및 중합체 상 A2\*로 구성된 복합 재료가 수득된다.
- [0027] 동기식 중합으로 인해, 무기 또는 유기금속 상 A1\* 및 중합체 상 A2\*로 구성된 매우 작은 상 구역이 형성되며, 이의 치수는 일반적으로 수 나노미터의 범위이고, 상 A1\* 및 중합체 상 A2\*의 상 도메인은 바람직하게는 공-연속 배열을 갖는다. 인접한 상 경계 사이의 거리 또는 인접한 동일한 상의 도메인 사이의 거리는 매우 작고, 평균적으로 10 nm 이하, 빈번하게는 5 nm 이하, 특히 2 nm 이하, 특히 1 nm 이하이다. 특정한 상의 불연속

도메인으로의 육안으로 가시적인 분리는 존재하지 않는다.

- [0028] 무기 또는 유기금속 상 A1\*에 존재하고 (반)금속 원자 M에 결합되는 탄화수소 기는, 탄소 원자를 통해 트윈 단량체의 (반)금속 원자 M에 결합되는 1개 이상의 탄화수소 기를 보유하는, 상기 설명한 바와 같은 트윈 단량체의 중합의 적어도 부분적인 사용으로 인해 생성된다.
- [0029] 트윈 중합은 원칙적으로 공지되어 있고, 테트라푸르푸릴옥시실란의 폴리푸르푸릴 알콜 및 이산화규소에의 양이온성 중합과 관련하여, 및 디푸르푸릴옥시디메틸실란의 폴리푸르푸릴 알콜 및 폴리디메틸실록산에의 양이온성 중합과 관련하여 문헌 [S. Spange et al., Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 628-632]에 의해 처음으로 기재되었다. 더욱이, WO 2009/083083에는 임의로 치환된 2,2'-스피로[4H-1,3,2-벤조디옥사실린] (이후 SPISI로 언급됨)의 트윈 중합이 기재되어 있다. WO 2009/083083에서 상기 대상에 대한 개시내용을 참고한다.
- [0030] 본 발명에 따른 방법에 바람직한 단량체는, 단량체 세그먼트 A1이 3주족 (IUPAC에 따른 3족)의 금속 및 반금속으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 반금속 M, 특히 B 또는 Al, 주기율표의 제4 주족 (IUPAC에 따른 14족)의 금속 및 반금속, 특히 Si, Ge, Sn 또는 Pb, 주기율표의 제5 주족 (IUPAC에 따른 15족)의 반금속, 특히 As, Sb 및 Bi, 주기율표의 제4 전이족의 금속, 특히 Ti, Zr 및 Hf, 주기율표의 제5 전이족의 금속, 특히 V를 포함하는 것들이다. 단량체 세그먼트 A1의 금속 또는 반금속 M은 바람직하게는 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb, Bi 및 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0031] 단량체 세그먼트 A1이 주기율표의 제4 주족의 금속 및 반금속으로부터 선택된 금속 또는 반금속 M, 특히 Si, Ge, Sn 또는 Pb, 및 주기율표의 제4 전이족의 금속, 특히 Ti, Zr 및 Hf 및 붕소를 포함하는 단량체가 본 발명에 따른 방법에 특히 바람직하다.
- [0032] 본 발명에 따른 방법에 특히 바람직한 단량체는 단량체 세그먼트 A1이 Si, B 및 Ti로부터 선택된 금속 또는 반금속을 포함하는 것들이다.
- [0033] 단량체 세그먼트 A1이 상기 단량체의 적어도 일부 또는 전체에서 본질적으로 독점적으로 규소를 포함하는 단량체가 본 발명에 따른 방법과 관련하여 매우 특히 바람직하다. 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 트윈 단량체에 존재하는 금속 또는 반금속 M의 90 mol% 이상, 특히 전체가 규소이다.
- [0034] 또한 특히 바람직한 실시양태에서, 트윈 단량체에 존재하는 금속 또는 반금속 M의 90 mol% 이상, 특히 전체가 규소와 하나 이상의 추가의 (반)금속 원자, 특히 붕소 또는 티타늄과의 조합으로부터 선택된다. 규소 대 추가의 (반)금속 원자의 몰비는 바람직하게는 10:1 내지 1:10의 범위, 특히 1:5 내지 5:1의 범위이다.
- [0035] 유리하게는, 본 발명에 따라 사용되는 중합체 필름은 제1 단량체 M1 및 하나 이상의 추가의 단량체 M2를 중합 시킴으로써 수득가능하고, 즉, 트윈 중합은 바람직하게는 트윈 공중합이다. 트윈 공중합은 국제 출원 PCT/EP2010/054404에 기재되어 있다.
- [0036] 바람직한 공중합과 관련하여, 중합될 단량체는 제1 단량체 M1, 및 단량체 M1과는 적어도 단량체 세그먼트 A1 및 A2 중 하나에서 상이한 하나 이상의 제2 단량체 M2를 포함하거나 (실시양태 1), 또는 중합될 단량체가 중합될 하나 이상의 단량체 M1 뿐만 아니라, 단량체 세그먼트 A1을 갖지 않고 단량체 세그먼트 A2와 공중합가능한 하나 이상의 추가의 상이한 단량체를 포함한다 (실시양태 2). 적합한 단량체는 하기에 설명된다.
- [0037] 특히 바람직한 실시양태 1에서, 중합될 단량체는 제1 단량체 M1, 및 단량체 M1과는 적어도 단량체 세그먼트 A1 및 A2 중 하나에서 상이한 하나 이상의 제2 단량체 세그먼트 M2를 포함한다.
- [0038] 실시양태 1의 바람직한 구성에서, 단량체 M1 및 M2는 단량체 세그먼트 A1의 유형에서 상이하다.
- [0039] 이러한 차이는 단량체 세그먼트 A1 중의 금속 또는 반금속의 유형일 수 있다: 예를 들어 트윈 단량체에서 하나의 단량체 (단량체 M1)가 반금속으로서 규소를 포함하고, 제2 단량체 M2가 규소 이외에 금속 또는 반금속으로부터 선택된 금속 또는 반금속, 예를 들어 붕소 또는 주기율표의 4 전이족의 금속, 예컨대 Ti, Zr 또는 Hf, 특히 Ti를 포함하며, 서로 공중합될 수 있다.
- [0040] 이러한 차이는 또한 유기 상의 중합에 관여하지 않는, 트윈 단량체의 금속 또는 반금속 M의 리간드(들)의 유형일 수 있다. 예를 들어, 단량체 M2의 단량체 세그먼트 A1 중의 금속 또는 반금속 M, 특히 규소가, 중합 조건 하에 불활성이고, 예를 들어 탄소- 또는 질소-결합된 불활성 탄화수소 라디칼, 예컨대 알킬, 시클로알킬 또는 임의로 치환된 페닐에 의해 중합 조건 하에 제거되지 않는 무기 또는 유기 리간드를 갖는 경우에, 이들 불활성 라디칼은 무기 또는 유기금속 상의 일부가 된다. 이러한 단량체 M2를, 단량체 세그먼트 A1의 (반)금

속 원자 상에 이러한 리간드를 보유하지 않지만, 대신 중합성 단위 A2를 형성하고 바람직하게는 산소를 통해 결합되는 리간드를 독점적으로 갖는 단량체 M1과 공중합하는 경우에, 일반적으로 무기 혼합 상 또는 2개의 무기 또는 유기금속 상의 혼합물이, 단량체 M1로부터 야기된 전형적으로 산화물 (또는 질화물 또는 황화물) 구성성분, 및 단량체 M2로부터 야기된 산화물, 황화물, 질화물 또는 유기금속 구성성분과 함께 수득된다.

[0041] 예를 들어, 단량체 M1 중의 (반)금속 원자가 독점적으로 산소-결합된 A2 기를 갖는 규소, 붕소 또는 티타늄이고, 단량체 M2 중의 (반)금속 원자가 바람직하게는 산소를 통해 결합된 A2 기 뿐만 아니라 불활성 탄소-결합된 리간드를 또한 보유하는 규소인 경우에, 중합은 이산화규소 또는 이산화티타늄 뿐만 아니라 폴리실록산 또는 실록산 단위로 개질된 이산화규소 또는 이산화티타늄을 형성한다.

[0042] 실시양태 1의 추가의 특히 바람직한 구성에서, 단량체 M1 및 M2는 단량체 세그먼트 A2의 유형에서 상이하다. 이러한 방식으로, 유기 중합체 상에 대해 개질된 복합 재료가 수득된다. 예를 들어 단량체 M1 및 M2가 각각 서로 공중합될 수 있는 단량체 세그먼트 A21 및 A22를 갖는 경우에, 트윈 중합은 유기 중합체 상 A21\*/A22\*로부터 형성된 공중합체를 형성한다. 단량체 세그먼트 A21 및 A22가 서로 공중합가능하지 않은 경우에, 트윈 공중합은 유기 중합체 상 중에 서로 매우 친밀하게 혼합되어 있는 2종의 상이한 중합체의 블렌드를 형성하는데, 하나의 중합체는 본질적으로 유기 중합체 상 A21\*로부터 형성되고, 다른 중합체는 본질적으로 유기 중합체 상 A22\*로부터 형성된다.

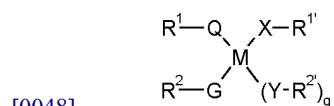
[0043] 실시양태 1에서, 단량체 M1 대 하나 이상의 추가의 단량체 M2의 몰비는 일반적으로 5:95 내지 95:5의 범위, 바람직하게는 10:90 내지 90:10의 범위, 특히 15:85 내지 85:15의 범위, 더욱 특히 20:80 내지 80:20의 범위이다.

[0044] 본 발명의 실시양태 2에서, 중합될 단량체는 하나 이상의 단량체 M1 뿐만 아니라, 단량체 M1 이외의 하나 이상의 추가의 단량체 M' (공단량체 M'), 즉, 단량체 세그먼트 A1을 갖지 않고 단량체 세그먼트 A2와 공중합가능한 통상의 단량체를 포함한다. 이러한 방식으로, 트윈 중합은 반응된 형태로 공단량체 M'을 포함하는 유기 중합체 상 A2\*로부터 형성된 공중합체를 형성한다. 이러한 공단량체는, 예를 들어, 특히 단량체 세그먼트 A2가 임의로 치환된 벤질, 푸르푸릴 또는 티에닐메틸 단위인 경우에, 포름알데히드 또는 포름알데히드 전구체, 예컨대 파라포름알데히드 또는 트리옥산일 수 있다.

[0045] 바람직한 단량체 M1 및 M2는 하기에 상세히 설명된다.

[0046] 바람직한 단량체는 하기 화학식 I에 의해 기재될 수 있다:

[0047] <화학식 I>



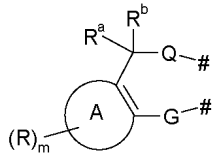
[0049] 상기 식에서,

[0050] M은 금속 또는 반금속, 바람직하게는 주기율표의 3주족 또는 4주족 또는 4전이족 또는 5전이족의 금속 또는 반금속, 특히 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb 또는 Bi, 보다 바람직하게는 Si, Ti, Zr 또는 Sn, 보다 더 바람직하게는 Si 또는 Ti, 특히 Si이고;

[0051] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각각 Ar-C(R<sup>a</sup>,R<sup>b</sup>)- 라디칼 (여기서, Ar은 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기를 임의로 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이거나 또는 함께 산소 원자이고, 특히 둘 다 수소임)이거나,

[0052] 또는 R<sup>1</sup>Q 및 R<sup>2</sup>G 라디칼은 각각 하기 화학식 A의 라디칼이고;

[0053] <화학식 A>



[0054]

[0055] (상기 식에서, A는 이중 결합에 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, m은 0, 1 또는 2이고, R은 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택되고, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>는 각각 상기 정의된 바와 같음)

[0056] G는 O, S 또는 NH, 특히 O이고;

[0057] Q는 O, S 또는 NH, 특히 O이고;

[0058] q는 M의 원자가에 따라 0, 1 또는 2, 특히 1이고;

[0059] X, Y는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각각 O, S, NH 또는 화학 결합, 특히 산소 또는 화학 결합이고;

[0060] R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각각 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알킬, 아릴 또는 Ar'-C(R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>)- 라디칼 (여기서, Ar'는 Ar에 대해 정의된 바와 같고, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 각각 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>에 대해 정의된 바와 같고, 특히 수소임)이거나, 또는 R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>는 X 및 Y와 함께 상기 정의된 바와 같은 화학식 A의 라디칼이고,

[0061] #는 화학식 I의 상응하는 구조 요소에 대한 플레이스홀더이다.

[0062] 화학식 I의 단량체에서, R<sup>1</sup>Q 및 R<sup>2</sup>G 라디칼에 상응하는 분자 모이어티는 중합성 단량체 세그먼트 A2를 구성한다. X 및 Y가 화학 결합이 아니고 R<sup>1</sup>X 및 R<sup>2</sup>가 불활성 라디칼, 예컨대 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알킬 또는 아릴이 아닌 경우에, R<sup>1</sup>X 및 R<sup>2</sup>Y 라디칼은 또한 중합성 단량체 세그먼트 A2를 구성한다. 대조적으로, 금속 원자 M은, 임의로 Q 및 Y 기와 함께, 단량체 세그먼트 A1의 주요 구성성분을 구성한다.

[0063] 본 발명과 관련하여, 방향족 라디칼은 카르보시클릭 방향족 탄화수소 라디칼, 예컨대 페닐 또는 나프틸을 의미하는 것으로 이해된다.

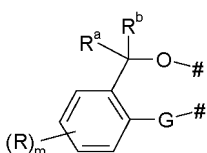
[0064] 본 발명과 관련하여, 헤테로방향족 라디칼은 일반적으로 5 또는 6개의 고리원을 갖는 헤테로시클릭 방향족 라디칼을 의미하는 것으로 이해되며, 여기서 고리원 중 하나는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 헤테로원자이고 1 또는 2개의 추가의 고리원은 임의로 질소 원자일 수 있고, 나머지 고리원은 탄소이다. 헤테로방향족 라디칼의 예는 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 피리딜 또는 티아졸릴이다.

[0065] 본 발명과 관련하여, 융합된 방향족 라디칼 또는 고리는 카르보시클릭 방향족 2가 탄화수소 라디칼, 예컨대 o-페닐렌 (벤조) 또는 1,2-나프틸렌 (나프토)를 의미하는 것으로 이해된다.

[0066] 본 발명과 관련하여, 융합된 헤테로방향족 라디칼 또는 고리는 2개의 인접한 탄소 원자가 화학식 A 또는 화학식 II 및 III에 보여진 이중 결합을 형성하는 상기 정의된 바와 같은 헤테로시클릭 방향족 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다.

[0067] 화학식 I의 단량체의 제1 바람직한 실시양태에서, R<sup>1</sup>Q 및 R<sup>2</sup>G 기는 함께 상기 정의된 바와 같은 화학식 A의 라디칼, 특히 하기 화학식 Aa의 라디칼이다:

[0068] <화학식 Aa>

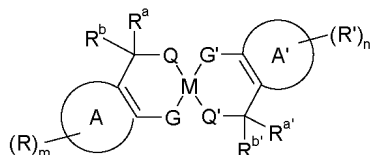


[0069]

[0070] 상기 식에서, #, m, R, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 각각 상기 정의된 바와 같다. 화학식 A 및 Aa에서, 변수 m은 특히 0이다. m이 1 또는 2인 경우에, R은 특히 메틸 또는 메톡시 기이다. 화학식 A 및 Aa에서, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 특히 각각 수소이다. 화학식 A에서, Q는 특히 산소이다. 화학식 A 및 Aa에서, G는 특히 산소 또는 NH, 특히 산소이다.

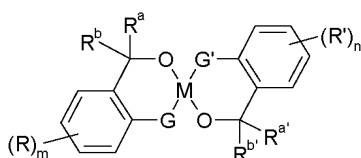
[0071] 제1 실시양태의 단량체 중, 특히 q=1이고, X-R<sup>1'</sup> 및 Y-R<sup>2'</sup> 기가 함께 화학식 A의 라디칼, 특히 화학식 Aa의 라디칼인 화학식 I의 단량체가 특히 바람직하다. 이러한 단량체는 하기 화학식 II 및 IIa로 기재될 수 있다:

[0072] <화학식 II>



[0073]

[0074] <화학식 IIa>



[0075]

[0076] 화학식 II에서, 변수는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0077] M은 금속 또는 반금속, 바람직하게는 주기율표의 3주족 또는 4주족 또는 4전이족 또는 5전이족의 금속 또는 반금속, 특히 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb 또는 Bi, 보다 바람직하게는 Si, Ti, Zr 또는 Sn, 특히 Si이고;

[0078] A, A'는 각각 독립적으로 이중 결합에 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고;

[0079] m, n은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2, 특히 0이고;

[0080] G, G'는 각각 독립적으로 O, S 또는 NH, 특히 O 또는 NH, 특히 O이고;

[0081] Q 및 Q'는 각각 독립적으로 O, S 또는 NH, 특히 O이고;

[0082] R, R'는 각각 독립적으로 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택되고, 특히 메틸 또는 메톡시이고;

[0083] R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 및/또는 R<sup>a'</sup> 및 R<sup>b'</sup>는 각 경우에 함께 산소 원자이고; 특히 R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 각각 수소이다.

[0084] 화학식 IIa에서, 변수는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0085] M은 금속 또는 반금속, 바람직하게는 주기율표의 3주족 또는 4주족 또는 4전이족 또는 5전이족의 금속 또는 반금속, 특히 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb 또는 Bi, 보다 바람직하게는 Si, Ti, Zr 또는 Sn, 특히 Si이고;

[0086] m, n은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2, 특히 0이고;

[0087] G, G'는 각각 독립적으로 O, S 또는 NH, 특히 O 또는 NH, 특히 O이고;

[0088] R, R'는 각각 독립적으로 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택되고, 특히 메틸 또는 메톡시이고;

[0089] R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 및/또는 R<sup>a'</sup> 및 R<sup>b'</sup>는 각 경우에 함께 산소 원자이고; 특히 R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 각각 수소이다.

[0090] 매우 특히 바람직한 실시양태는, 화학식 II 또는 IIa의 단량체로서, 2,2'-스피로비스[4H-1,3,2-벤조디옥사실



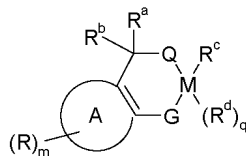
린] ( $M = \text{Si}$ ,  $m = n = 0$ ,  $G = \text{O}$ ,  $R^a = R^b = R^{a'} = R^{b'} = \text{수소인 화학식 IIa의 화합물}$ )이다. 이러한 단량체는 WO 2009/083083으로부터 공지되어 있거나 또는 그에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0091] 단량체 II 및 IIa에서,  $\text{MQQ'}$  또는  $\text{MOO}$  단위는 중합성 A1 단위를 구성하고, 한편 단량체 II 또는 IIa의 나머지 부분, 즉, 화학식 A 또는 Aa의 기에서 Q 또는 Q' 원자를 뺀 부분 (또는 Aa에서 산소 원자를 뺀 부분)은 중합성 A2 단위를 구성한다.

[0092] 바람직한 실시양태 1a에서, 2종 이상의 단량체 M1 및 M2의 혼합물이 공중합되며, 단량체 M1은 화학식 II 또는 IIa의 단량체이고, 추가의 단량체 M2는 마찬가지로 화학식 II 및 IIa의 단량체로부터 선택되고, 단량체 M1은 단량체 M2와 중합성 A1 단위의 유형, 즉, (반)금속 원자 M에서 상이하다. 더욱 특히, 단량체 M1 중의 (반)금속 원자 M은 규소이고, 단량체 M2 중의 것은 규소 이외의 (반)금속 원자, 특히 Ti, Zr, Hf 또는 Sn, 특히 Ti이다.

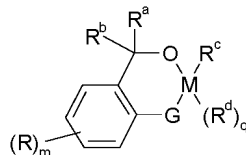
[0093] 추가의 바람직한 실시양태 1b에서, 2종 이상의 단량체 M1 및 M2의 혼합물이 공중합되며, 단량체 M1은 화학식 II 또는 IIa의 단량체이고, 추가의 단량체 M2는 하기 정의된 화학식 III 및 IIIa의 단량체로부터 선택된다. 또한, 단량체 M1은 단량체 M2와 중합성 A1 단위의 유형에서 상이하며, 구체적으로 단량체 M2는 중합 조건 하에 금속 상에 유지될 수 있는 리간드를 갖는다. 더욱 특히, 단량체 M1 중의 (반)금속 원자 M은 규소 또는 티타늄이고, 단량체 M2 중의 것은 규소이다.

[0094] <화학식 III>



[0095]

[0096] <화학식 IIIa>



[0097]

[0098] 화학식 III에서, 변수는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0099] M은 금속 또는 반금속, 바람직하게는 주기율표의 3주족 또는 4주족 또는 4전이족 또는 5전이족의 금속 또는 반금속, 특히 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb 또는 Bi, 보다 바람직하게는 Si, Ti, Zr 또는 Sn, 특히 Si이고;

[0100] A는 이중 결합에 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고;

[0101] m은 0, 1 또는 2, 특히 0이고;

[0102] G는 O, S 또는 NH, 특히 O 또는 NH, 특히 0이고;

[0103] Q는 O, S 또는 NH, 특히 0이고;

[0104] R은 독립적으로 할로젠, CN,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-알킬}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-알콕시}$  및 페닐로부터 선택되고, 특히 메틸 또는 메톡시이고;

[0105]  $R^a$ ,  $R^b$ 는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는  $R^a$  및  $R^b$ 는 함께 산소 원자이고, 특히 둘 다 수소이고;

[0106]  $R^c$ ,  $R^d$ 는 동일하거나 또는 상이하고,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-알킬}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-시클로알킬}$  및 아릴로부터 선택되고, 특히 각각 메틸이다.

[0107] 화학식 IIIa에서, 변수는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0108] M은 금속 또는 반금속, 바람직하게는 주기율표의 3주족 또는 4주족 또는 4전이족 또는 5전이족의 금속 또는 반금속, 특히 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb 또는 Bi, 보다 바람직하게는 Si, Ti, Zr 또는

Sn, 특히 Si이고;

[0109] m은 0, 1 또는 2, 특히 0이고;

[0110] G는 O, S 또는 NH, 특히 O 또는 NH, 특히 0이고;

[0111] R은 독립적으로 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택되고, 특히 메틸 또는 메톡시이고;

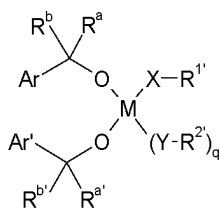
[0112] R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 함께 산소 원자이고, 특히 둘 다 수소이고;

[0113] R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>는 동일하거나 또는 상이하고, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알킬 및 아릴로부터 선택되고, 특히 각각 메틸이다.

[0114] 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 화학식 III 또는 IIIa의 단량체는 2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린 (M = Si, q = 1, m = 0, G = O, R<sup>a</sup> = R<sup>b</sup> = 수소, R<sup>c</sup> = R<sup>d</sup> = 메틸인 화학식 IIIa의 화합물), 2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조옥사자실린 (M = Si, q = 1, m = 0, G = NH, R<sup>a</sup> = R<sup>b</sup> = 수소, R<sup>c</sup> = R<sup>d</sup> = 메틸인 화학식 IIIa의 화합물), 2,2-디메틸-4-옥소-1,3,2-벤조디옥사실린 (M = Si, q = 1, m = 0, G = O, R<sup>a</sup> + R<sup>b</sup> = O, R<sup>c</sup> = R<sup>d</sup> = 메틸인 화학식 IIIa의 화합물) 또는 2,2-디메틸-4-옥소-1,3,2-벤조옥사자실린 (M = Si, q = 1, m = 0, G = NH, R<sup>a</sup> + R<sup>b</sup> = O, R<sup>c</sup> = R<sup>d</sup> = 메틸인 화학식 IIIa의 화합물)이다. 이러한 단량체는, 예를 들어, 문헌 [Wieber et al., Journal of Organometallic Chemistry; 1, (1963), 93, 94]으로부터 공지되어 있다.

[0115] 추가의 바람직한 실시양태 1c에서, 2종 이상의 단량체 M1 및 M2의 혼합물이 공중합되며, 단량체 M1은 화학식 II 또는 IIa의 단량체이고, 추가의 단량체 M2는 하기 정의된 하기 화학식 IV, V, Va, VI 또는 VIa의 단량체로부터 선택된다. 여기서, 특히 단량체 M2가 단량체 M1의 (반)금속 원자 M 이외의 (반)금속 원자 M을 갖는 경우에, 단량체 M1은 단량체 M2와 중합성 A2 단위의 유형 및 임의로 중합성 A1 단위의 유형에서 상이하다.

[0116] <화학식 IV>



[0117]

[0118] 화학식 IV에서, 변수는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0119] M은 금속 또는 반금속, 바람직하게는 주기율표의 3주족 또는 4주족 또는 4전이족 또는 5전이족의 금속 또는 반금속, 특히 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb 또는 Bi, 보다 바람직하게는 Si, Ti, Zr 또는 Sn, 특히 Si이고;

[0120] Ar, Ar'는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 방향족 또는 헤테로방향족 고리, 특히, 2-푸릴 또는 페닐이고, 여기서 방향족 또는 헤테로방향족 고리는 임의로 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기를 갖고;

[0121] R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 및/또는 R<sup>a'</sup> 및 R<sup>b'</sup>는 각 경우에 함께 산소 원자이고; R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 특히 각각 수소이고;

[0122] q는 M의 원자가에 따라 0, 1 또는 2, 특히 1이고;

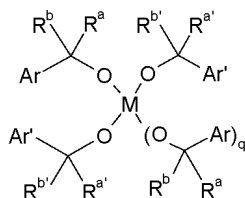
[0123] X, Y는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 O, S, NH 또는 화학 결합이고;

[0124] R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알킬, 아릴 또는 Ar''-C(R<sup>a''</sup>, R<sup>b''</sup>)- 라디칼 (여기서, Ar''은 Ar 및 R'에 대해 정의된 바와 같고, R<sup>a''</sup>, R<sup>b''</sup>는 각각 R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> 또는 R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>에 대해 정의된 바와

같음)이거나, 또는  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ 는 X 및 Y와 함께 상기한 정의된 바와 같은 화학식 A의 라디칼, 특히 화학식 Aa의 라디칼이다.

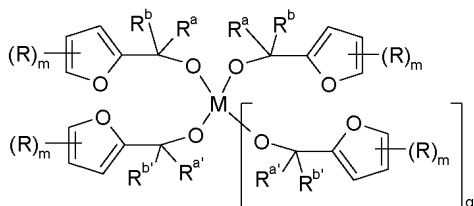
[0125] 화학식 IV의 단량체 중,  $q = 0, 1$  또는  $2$ , 특히  $1$ 이고,  $X-R^{1'}$  및  $Y-R^{2'}$  기가 동일하거나 또는 상이하고 각각  $Ar''-C(R^{a''}, R^{b''})O$  기이고, 바람직하게는 각각  $Ar''-CH_2O$  기 ( $R^a = R^b = \text{수소}$ )이고, 여기서  $Ar''$ 은 상기 정의된 바와 같고 특히 푸릴, 티에닐, 피롤릴 및 페닐로부터 선택되고, 여기서 언급된 4개의 고리는 비치환되거나 또는 할로겐, CN,  $C_1-C_6$ -알킬,  $C_1-C_6$ -알콕시 및 페닐로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기를 갖는 단량체가 특히 바람직하다. 이러한 단량체는 하기 화학식 V 및 Va에 의해 기재될 수 있다:

[0126] <화학식 V>



[0127]

[0128] <화학식 Va>



[0129]

[0130] 화학식 V 및 Va에서, 변수는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0131] M은 금속 또는 반금속, 바람직하게는 주기율표의 3주족 또는 4주족 또는 4전이족 또는 5전이족의 금속 또는 반금속, 특히 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb 또는 Bi, 보다 바람직하게는 Si, Ti, Zr 또는 Sn, 특히 Si이고;

[0132] Ar, Ar'는 화학식 V에서 동일하거나 또는 상이하고, 각각 방향족 또는 헤테로방향족 고리, 특히 2-푸릴 또는 페닐이고, 여기서 방향족 또는 헤테로방향족 고리는 임의로 할로겐, CN,  $C_1-C_6$ -알킬,  $C_1-C_6$ -알콕시 및 페닐로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기를 갖고;

[0133]  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^{a'}$ ,  $R^{b'}$ 는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는  $R^a$  및  $R^b$  및/또는  $R^{a'}$  및  $R^{b'}$ 는 각 경우에 함께 산소 원자이고;  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^{a'}$ ,  $R^{b'}$ 는 특히 각각 수소이고;

[0134] q는 M의 원자가에 따라 0, 1 또는 2, 특히 1이다.

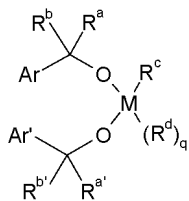
[0135] 화학식 Va에서, m은 0, 1 또는 2, 특히 0이고, R은 할로겐, CN,  $C_1-C_6$ -알킬,  $C_1-C_6$ -알콕시 및 페닐, 특히 메틸 및 메톡시로부터 선택된다.

[0136] 화학식 V 또는 Va의 단량체의 바람직한 예는 테트라푸르푸릴옥시실란 ( $M = Si$ ,  $q = 1$ ,  $m = 0$ ,  $R^a = R^b = \text{수소}$ 인 화학식 Va의 화합물)이다.

[0137] 화학식 IV의 단량체 중,  $X-R^{1'}$  및  $Y-R^{2'}$  기가 동일하거나 또는 상이하고, 각각  $C_1-C_6$ -알킬,  $C_3-C_6$ -시클로알킬 및 아릴, 예를 들어 페닐 (즉, X 및 Y가 각각 화학 결합임)로부터 선택되는 단량체가 바람직하다. 이러한 단량체는 하기 화학식 VI 및 VIa에 의해 기재될 수 있다:

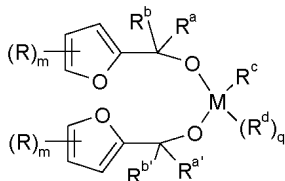


[0138] <화학식 VI>



[0139]

[0140] <화학식 VIa>



[0141]

[0142] 화학식 VI 및 VIa에서, 변수는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0143] M은 금속 또는 반금속, 바람직하게는 주기율표의 3주족 또는 4주족 또는 4전이족 또는 5전이족의 금속 또는 반금속, 특히 B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, As, Sb 또는 Bi, 보다 바람직하게는 Si, Ti, Zr 또는 Sn, 특히 Si이고;

[0144] Ar, Ar'는 화학식 VI에서 동일하거나 또는 상이하고, 각각 방향족 또는 헤테로방향족 고리, 특히, 2-푸릴 또는 페닐이고, 여기서 방향족 또는 헤테로방향족 고리는 임의로 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐로부터 선택된 1 또는 2개의 치환기를 갖고;

[0145] R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되거나, 또는 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup> 및/또는 R<sup>a'</sup> 및 R<sup>b'</sup>는 각 경우에 함께 산소 원자이고; R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup>, R<sup>b'</sup>는 특히 각각 수소이고;

[0146] q는 M의 원자가에 따라 0, 1 또는 2, 특히 1이고;

[0147] R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>는 동일하거나 또는 상이하고, 각각 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-시클로알킬 및 아릴로부터 선택되고, 특히 각각 메틸이다.

[0148] 화학식 VIa에서, m은 0, 1 또는 2, 특히 0이고, R은 할로젠, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시 및 페닐, 특히 메틸 및 메톡시로부터 선택된다.

[0149] 화학식 VI 또는 VIa의 단량체의 바람직한 예는 비스(푸르푸릴옥시)디메틸실란 (M = Si, q = 1, m = 0, R<sup>a</sup> = R<sup>b</sup> = 수소, R<sup>c</sup> = R<sup>d</sup> = 메틸인 화학식 VIa의 화합물)이다.

[0150] 화학식 IV, V, Va, VI 및 VIa의 이러한 단량체는 선행 기술, 예를 들어 본 명세서의 개시부에 인용된 스펀지 (Spange) 등의 논문으로부터 공지되어 있거나, 또는 유사한 방식으로 제조될 수 있다.

[0151] 추가의 바람직한 실시양태 1d에서, 중합될 단량체 M은, 상기 정의된 바와 같은 1종 이상의 화학식 IV의 단량체, 특히, 1종 이상의 화학식 V의 단량체, 특히 1종 이상의 화학식 Va의 단량체를 포함한다.

[0152] 바람직한 실시양태 1e에서, 2종 이상의 단량체 M1 및 M2의 혼합물은 공중합되며, 단량체 M1은 화학식 V 또는 Va의 단량체이고, 추가의 단량체 M2는 마찬가지로 화학식 V 및 Va의 단량체로부터 선택되고, 단량체 M1은 단량체 M2와 중합성 A1 단위, 즉, (반)금속 원자 M의 유형에서 상이하다. 더욱 특히, 단량체 M1 중의 (반)금속 원자 M은 규소이고, 단량체 M2 중의 것은 규소 이외의 (반)금속 원자, 특히 Ti, Zr, Hf 또는 Sn, 특히 Ti이다.

[0153] 추가의 바람직한 실시양태 1f에서, 2종 이상의 단량체 M1 및 M2의 혼합물은 공중합되며, 단량체 M1은 화학식 V 또는 Va의 단량체이고, 단량체 M2는 상기 정의된 화학식 VI 및 VIa의 단량체로부터 선택된다. 또한, 단량체 M1은 단량체 M2와 중합성 A1 단위의 유형에서 상이하며, 구체적으로 단량체 M2는 중합 조건 하에 금속 상에 유지될 수 있는 리간드를 갖는다. 더욱 특히, 단량체 M1 중의 (반)금속 원자 M은 규소 또는 티타늄이고,

단량체 M2 중의 것은 규소이다.

- [0154] 실시양태 1에 따른 트윈 공중합과 관련하여, 금속 또는 반금속 M이 탄소 원자에 대해 화학 결합을 갖지 않는 단량체 M1을, 금속 또는 반금속 M이 탄소 원자에 대해 화학 결합을 갖는 단량체 M2와 조합하여 사용하는 것이 유리한 것으로 일반적으로 발견되었다. 이러한 이유로 인해, 특히 실시양태 1b가 바람직하다.
- [0155] 금속 또는 반금속 M이 탄소 원자에 대해 화학 결합을 갖지 않는 단량체 M1이, 금속 또는 반금속 M이 탄소 원자에 대해 화학 결합을 갖는 단량체 M2와 조합되는 경우, 단량체 M1 및 M2는 바람직하게는 80:20 내지 20:80, 특히 70:30 내지 30:70, 보다 바람직하게는 60:40 내지 40:60의 M1 대 M2의 몰비로 사용된다.
- [0156] 본 발명의 실시양태 2의 바람직한 구성에서, 중합될 단량체는 화학식 I의 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체 M, 및 화학식 I의 단량체와 상이하며 화학식 I에서 단량체 세그먼트 A2와 공중합가능한 하나 이상의 추가의 단량체 M' (공단량체 M')을 포함한다. 이러한 공단량체는, 예를 들어 포름알데히드 또는 포름알데히드 전구체, 예컨대 파라포름알데히드 또는 트리옥산일 수 있다.
- [0157] 본 발명의 실시양태 2의 특히 바람직한 구성에서, 중합될 단량체는 화학식 II의 단량체, 특히 화학식 IIa의 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체 M, 및 화학식 II 또는 IIa의 단량체와는 상이하며 화학식 II 또는 IIa에서 단량체 세그먼트 A2와 공중합가능한 하나 이상의 추가의 전형적인 단량체 M' (공단량체 M')을 포함한다. 이러한 공단량체는, 예를 들어 포름알데히드 또는 포름알데히드 전구체, 예컨대 파라포름알데히드 또는 트리옥산일 수 있다.
- [0158] 본 발명의 실시양태 2의 추가의 특히 바람직한 구성에서, 중합될 단량체는 화학식 V의 단량체, 특히 화학식 Va의 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체 M, 및 화학식 V 또는 Va의 단량체와는 상이하며 화학식 II 또는 IIa에서 단량체 세그먼트 A2와 공중합가능한 하나 이상의 추가의 전형적인 단량체 M' (공단량체 M')을 포함한다. 이러한 공단량체는, 예를 들어 포름알데히드 또는 포름알데히드 전구체, 예컨대 파라포름알데히드 또는 트리옥산일 수 있다.
- [0159] 본 발명과 관련하여 사용된 단량체, 특히 상기 정의된 화학식 I, II, IIa, III, IIIa, IV, V, Va, VI 및 VIa의 단량체의 중합 또는 공중합은 선행 기술에 기재된 방법과 유사하게 수행될 수 있다.
- [0160] 트윈 (공)중합의 바람직한 개시는 개시제 I에 의해 수행된다. 유용한 개시제 I는 특히 양이온성 중합을 개시하는 화합물이다. 브뢴스테드 산 및 루이스 산이 바람직하다. 따라서, 표현 "개시제 I의 존재 하의 중합"은 바람직하게는 상기 언급된 화합물에 의한 중합의 개시 및/또는 촉매작용에 관한 것이다.
- [0161] 바람직한 브뢴스테드 산은 유기 카르복실산, 특히 트리플루오로아세트산 또는 락트산 및 유기 술폰산, 예컨대 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산 또는 톨루엔술폰산이다. 바람직한 무기 브뢴스테드 산은 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 HClO<sub>4</sub>이다. 바람직한 루이스 산은 BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub> 및 AlCl<sub>3</sub>이다. 복합체-결합 형태 또는 이온성 액체 중에 용해된 루이스 산을 사용하는 것이 또한 가능하다. 개시제 I는 전형적으로 모든 단량체의 합계를 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.
- [0162] 본 발명과 관련하여, 중합체 필름은 원칙적으로 여러 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0163] 본 발명에 따라 사용되는 중합체 필름의 제조는 유리하게는 적어도 하기 단계, (a), (d) 및 (e)를 포함한다:
- [0164] (a) 각각 상기 정의된 바와 같은 단량체 M1 및 임의로 M2, 개시제 I 및 임의로 용매 (L)를 제공하는 단계;
- [0165] (d) 단계 (a)에 제공된 물질의 혼합물을 미전환된 또는 이미 전환된 또는 부분적으로 전환된 형태로 표면에 적용시키는 단계; 및
- [0166] (e) 단계 (d)에 따른 혼합물을 막으로 전환시키는 단계.
- [0167] 적합한 단량체 M1 및 M2 및 개시제 I는 상기에 상세히 제시되어 있다. 혼합물은 단량체가 단량체 상태, 즉, 먼저 미반응 상태로 적용되는 방식으로 단계 (d)에 적용될 수 있다. 별법으로, 단량체는 예비중합 또는 부분적으로 중합된 상태 (소위 예비중합체로서)로 적용될 수 있다. 하나의 그러한 실시양태는 하기에 추가로 설명된다.
- [0168] 중합은 벌크로 또는 바람직하게는 불활성 희석제 중에서 수행될 수 있다. 불활성 희석제가 사용되는 경우, 당업자에게 공지된 다수의 용매가 가능하다. 불활성 희석제는 본 발명과 관련하여 용매 (L)로서 지칭된다. 이는 생성된 혼합물이 함유액임을 의미하지는 않는다.

- [0169] 원칙적으로, 적합한 용매는 바람직하게는 적어도 하기 특성을 갖는다:
- [0170] 용매 (L)은 단량체에 대해 반응성이 아님;
- [0171] 용매 (L)은 단량체 및/또는 예비중합체를 용해시킴;
- [0172] 용매 (L)은 충분히 휘발성이어서, 필름으로부터 제거될 수 있음;
- [0173] 용매 (L)은 혼합물을 적용시킬 수 있는 점도를 가짐.
- [0174] 적합한 용매 (L)은 그 자체로 당업자에게 공지되어 있다. 적합한 용매는 예를 들어 할로겐화 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 디클로로에텐, 또는 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 크실렌 또는 헥산, 및 그의 혼합물이다. 바람직한 용매는 특히 시클릭 에테르, 특히 테트라히드로푸란 (THF) 및 케톤, 예를 들어 아세톤, 디에틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 n-부틸 케톤, 에틸 이소프로필 케톤, 2-아세틸푸란, 2-메톡시-4-메틸펜탄-2-온, 시클로헥산 및 아세토페논이고, 특히 아세톤 및 THF가 바람직하다.
- [0175] 단량체 M1 및 임의로 M2의 반응은 원칙적으로 넓은 범위 내에서 다양할 수 있고, 바람직하게는 0℃ 내지 150℃, 보다 바람직하게는 20℃ 내지 120℃, 특히 40℃ 내지 100℃, 가장 바람직하게는 70℃ 내지 90℃의 온도에서 수행된다.
- [0176] 화학식 I의 단량체의 중합을 물의 실질적인 부재 하에 (즉, 중합 초기에서 물의 농도가 0.1 중량% 미만임) 수행하는 것이 바람직하다. 따라서, 화학식 I의 바람직한 단량체는 중합 조건 하에 물을 제거하지 않는 단량체이다. 이러한 단량체는 특히 화학식 II, IIa, III 및 IIIa의 단량체를 포함한다.
- [0177] 하기 기재된 바와 같이, 예비중합체를 먼저 제조하는 경우 (단계 (b)), 이는 바람직하게는 상기 언급된 온도의 범위 내에서 마찬가지로 제조된다.
- [0178] 단량체 M1 및 임의로 M2 및 개시제 (I)의 혼합은 상기 언급된 화합물의 혼합, 또는 그로부터 생성된 예비중합체와 용매 (L)의 혼합과 같이, 당업자에게 공지된 방법, 특히 교반에 의해 수행될 수 있다.
- [0179] 단계 (d)에 따른 표면에서의 혼합물의 적용은 당업자에게 공지된 적용 방법, 예를 들어, 푸어링, 나이프 코팅 또는 스핀 코팅에 의해 마찬가지로 수행된다.
- [0180] 단량체의 추가의 반응 또는 표면 상에 생성된 예비중합체의 반응은 중합체 필름을 형성한다. 중합체 필름의 두께 및 크기는 당업자에 의해 조절될 수 있다. 두께는 전형적으로 1 내지 1000 마이크로미터, 특히 10 내지 500 마이크로미터, 바람직하게는 50 내지 300 마이크로미터이다.
- [0181] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따라 사용되는 막의 제조 방법은 a-b-c-d-e의 순서로 하기 단계를 포함한다:
- [0182] (a) 각각 상기 정의된 바와 같은 단량체 M1 및 임의로 M2, 개시제 I 및 임의로 용매 (L)를 제공하는 단계;
- [0183] (b) 개시제 I 및 임의로 용매 (L)의 존재 하에 단량체 M1 및 임의로 M2를 반응시켜 예비중합체를 제공하는 단계;
- [0184] (c) 생성된 예비중합체를 용매 (L<sup>\*</sup>)와 혼합하는 단계;
- [0185] (d) 단계 (d)로부터의 혼합물을 표면에 적용시키는 단계; 및
- [0186] (e) 예비중합체를 중합체 필름으로 전환시키는 단계.
- [0187] 단계 (b) 및 (c)의 성능은 표면에서의 적용시에 점도의 조절을 가능하게 하며, 결과로서, 생성된 중합체 필름의 특성을 유리하게 한다. 예비중합체가 직접적으로 사용되는 경우, 본 발명에 따른 방법은 상기 언급된 단계 c-d-e를 포함한다.
- [0188] 단계 (b)가 용매 (L)의 존재 하에 수행되는 경우, 용매 L<sup>\*</sup>는 바람직하게는 용매 L과 혼화성인 용매, 바람직하게는 동일한 용매이다.
- [0189] 단계 (c)와 관련하여 용매 (L<sup>\*</sup>)의 양은 다양할 수 있다. 그러나, 표면에서의 적용시에 (단계 (d)) 생성된 용액의 점도가 너무 높지 않도록 해야 한다. 당업자는 적합한 예비 시험에 의해 적합한 조합을 결정한다.
- [0190] 단계 (c)와 관련하여, 용매 (L<sup>\*</sup>)는 바람직하게는 1:1 내지 50:1, 바람직하게는 2:1 내지 30:1, 특히 3:1 내지

15:1, 보다 바람직하게는 4:1 내지 10:1, 가장 바람직하게는 5:1 내지 8:1의 트윈 단량체 M1 및 M2의 중량에 대해, 용매 L 및 L'의 중량부의 합 중량비로 첨가된다.

[0191] 단량체의 반응 및/또는 중합체 필름의 형성 후에, 정제 단계 및 임의로 건조 단계가 이어질 수 있다.

[0192] 에이징 단계를 추가로 수행할 수 있다. 에이징 단계는 바람직하게는 60 내지 300℃, 특히 100 내지 250℃의 온도에서 수행된다. 에이징은 전형적으로 1 내지 1000분, 특히 5 내지 60분 동안 지속된다. 특히 에이징은 중합체 필름에 대해 불활성인 분위기 (불활성 기체 분위기)의 존재 하에, 특히 질소 또는 영족 기체 하에 수행될 수 있다. 중합체 필름의 에이징은 선택성, 특히 한편으로는 지방족 화합물 및 다른 한편으로는 방향족 화합물에 대해 유리한 영향을 미칠 수 있다.

[0193] 중합체 필름을 수득한 후, 그들을 반응성 유기 화합물 (이후 개질제로서 언급됨)로 처리하는 것이 추가로 특히 바람직하다. 개질제는 페놀 기에 대해 반응성인 화합물이다. 임의의 제한을 부과하고자 함 없이, 개질제로의 처리는 막의 표면에서 페놀성 히드록실 기를 전환시켜 막을 안정화시킨다.

[0194] 유용한 개질제는 당업자에게 공지된 개질제, 예를 들어 유기 산의 반응성 유도체, 예컨대 아세트산 무수물 또는 벤조일 클로라이드 또는 특히 유기실란을 포함한다. 사용된 개질제는 바람직하게는 할로젠 또는 알콕실 기를 갖는 유기실란일 수 있다. 할로젠 기를 갖는 바람직한 유기실란은 특히 트리알킬클로로실란, 보다 바람직하게는 트리메틸클로로실란이다. 알콕실 기를 갖는 바람직한 유기실란은 트리옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 헥사데실트리에톡시실란, 디메틸폴리실록산, 글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 노나플루오로헥실트리메톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리메톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란이다. 바람직하게는 헥사메틸디실라잔이 또한 사용가능하다.

[0195] 따라서, 제조된 중합체 필름은 본 발명에 따른 방법에서 유리하게 사용될 수 있다.

[0196] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 나노복합 재료는 중합체 필름의 형태로, 단량체 세그먼트 A1의 중합으로부터 형성된 하나 이상의 무기 또는 유기금속 중합체 상, 및 단량체 세그먼트 A2의 중합으로부터 형성된 하나 이상의 유기 중합체 상을 갖는다. 이와 같이 수득된 복합 재료의 상 도메인의 치수는 수 나노미터의 영역이다. 또한, 무기 또는 유기금속 상의 상 도메인, 및 유기 상의 상 도메인은 공-연속 배열을 가지며, 즉, 유기 상 및 무기 또는 유기금속 상 둘 다는 서로를 관통하여 본질적으로 어떠한 불연속 영역도 형성하지 않는다. 인접한 상 경계 사이의 거리 또는 인접한 동일한 상의 도메인 사이의 거리는 특히 작으며, 평균적으로 10 nm 이하, 바람직하게는 5 nm 이하, 특히 2 nm 이하이다. 특정한 상의 불연속 도메인으로의 육안으로의 가시적 분리는 발생하지 않는다.

[0197] 인접한 동일한 상 사이의 거리는, 예를 들어 유기 중합체 상의 도메인에 의해 서로 분리되어 있는 2개의 무기 또는 유기금속 상의 도메인 사이의 거리, 또는 무기 또는 유기금속 상의 도메인에 의해 분리되어 있는 2개의 유기 중합체 상의 도메인 사이의 거리를 의미하는 것으로 이해된다. 인접한 동일한 상의 도메인 사이의 평균 거리는 산란 벡터 q를 통한 조합된 소각 X-선 산란 (SAXS) (20℃에서의 투과 측정, 단색화 CuK $\alpha$  방사선, 2D 검출기 (이미지 플레이트), 슬릿 시준)에 의해 측정될 수 있다.

[0198] 용어 "연속 상 도메인", "불연속 상 도메인" 및 "공-연속 상 도메인"과 관련하여 문헌 [W.J. Work et al.: Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites and Multiphase Polymeric Materials, (IUPAC Recommendations 2004), Pure Appl. Chem., 76 (2004), p. 1985-2007, 특히 p. 2003]을 또한 참조한다. 이에 따르면, 2-성분 혼합물의 공-연속 배열은 2개의 상의 상 분리된 배열로서, 여기서 특정한 상의 하나의 도메인 내에, 각각의 상 도메인을 통한 연속 경로가 임의의 상 도메인 경계를 가로지르지 않으면서 모든 상 도메인 경계로 연결될 수 있다는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

[0199] 본 발명의 나노복합 재료에서, 유기 상 및 무기 또는 유기금속 상이 본질적으로 공-연속 상 도메인을 형성하는 영역은 나노복합 재료의 80 부피% 이상, 특히 90 부피% 이상을 차지하며, 이는 TEM 및 SAXS를 조합하여 측정될 수 있다.

[0200] 중합체 필름의 두께는 목적하는 적용에 의해 안내된다. 필름 재료의 두께는 일반적으로 500  $\mu$ m, 특히 300  $\mu$ m, 특히 100  $\mu$ m (평균)를 초과하지 않을 것이다. 일반적으로, 필름 재료는 5  $\mu$ m 이상, 특히 10  $\mu$ m 이상의 두께를 가질 것이다.

- [0201] 상기에 상술된 바와 같이 수득가능한 비다공성 중합체 필름은 투과, 기체 분리 또는 투과증발을 위해 본 발명에 따라 사용될 수 있다.
- [0202] 투과는, 막에 의한 물질 분리를 지칭하며, 구동력은 농도 또는 압력 구배이고, 막은 분리될 물질에 대해 적어도 부분적으로 선택적인 투과성을 갖는다. 기체의 분리 (기체 분리) 및 액체의 분리 (투과증발)이 바람직하다.
- [0203] 본 발명에 따라 사용되는 중합체 필름은 기체, 특히 한편으로는 질소 및 다른 한편으로는 산소에 대한 선택적 투과성을 갖는다. 본 발명에 따라 사용되는 중합체 필름은 또한 한편으로는 지방족 탄화수소 및 다른 한편으로는 방향족 탄화수소에 대한 선택적 투과성을 갖는다.
- [0204] 실시예
- [0205] A. 단량체의 제조
- [0206] 실시예 1: 2,2'-스피로비스[4H-1,3,2-벤조디옥사실린] (BIS)
- [0207] 살리실 알콜 (1.0937 mol) 135.77 g을 85°C에서 무수 톨루엔 중에 용해시켰다. 후속적으로, 테트라메톡시실란 (TMOS) 83.24 g (0.5469 mol)을 천천히 적가하고, TMOS의 삼분의 일을 첨가한 후에, 테트라-n-부틸암모늄 플루오라이드 (THF 중 1M) 0.3 ml를 한꺼번에 주입하였다. 혼합물을 85°C에서 1시간 동안 교반한 다음, 메탄올/톨루엔 공비혼합물을 증류 제거하였다 (63.7°C). 잔류하는 톨루엔을 회전 증발기 상에서 제거하였다. 따라서, 생성물을 이와 같이 수득된 반응 혼합물로부터 n-헥산으로 약 70°C에서 용해시켜 내었다. 20°C로 냉각시킨 후, 청정한 용액을 따라 내었다. n-헥산을 제거한 후, 표제 화합물이 백색 고체로 남았다. 생성물을 톨루엔 중에 용해시키고 n-헥산으로 재침전시켜 불순물을 제거함으로써 추가로 정제할 수 있었다.
- <sup>1</sup>H NMR 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C, TMS) δ [ppm] = 5.21 (m, 4H,CH<sub>2</sub>), 6.97-7.05 (m, 6H), 7.21-7.27 (M, 2H).
- <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C, TMS): δ [ppm] = 66.3 (CH<sub>2</sub>), 119.3, 122.3, 125.2, 125.7, 129.1, 152.4.
- <sup>29</sup>Si CP-MAS (79.5 MHz): δ [ppm] = - 78.4
- [0208]
- [0209] 실시예 2: 2,2-디메틸-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린]을 문헌 [Wieber et al., Journal of Organometallic Chemistry; 1, (1963), 93, 94]에 따라 제조하였다.
- [0210] B. 중합체 필름의 제조
- [0211] 모든 용매를 무수 상태로 사용하였다. 6 cm를 다소 초과하는 직경의 금속 플레이트가, 온장고의 내부에서 및 아르곤 (5.0) 하 온도 제어된 테스케이터 내에 탑재된 장치에서 하이브리드 물질의 자기 지지형 필름을 제조하였다. 금속 플레이트는 5 mm의 깊이 및 6 cm의 직경을 가졌으며, 이를 연마하였다.
- [0212] 실시예 3 (M1/M2 = 50/50; 아세톤)
- [0213] 2,2'-스피로비-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린] 2.2 mmol 및 2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린 2.2 mmol을 불활성 기체 하에 플라스크에 도입하였다. 혼합물을 전부 용융될 때까지 가열하였다. 이어서, 락트산 5 mg을 첨가하고, 혼합물을 85°C의 온도에서 30분 동안 유지시켰다. 후속적으로, 20°C의 온도에서 아세톤의 8 ml를 균질 용액이 존재할 때까지 격렬히 교반하면서 예비중합체에 첨가하였다. 이어서, 플라스크 내용물을 상기 기재된 장치에 첨가하고, 85°C에서 4시간 동안 중합하여 완료시켰다.
- [0214] 청정하고 투명한 탄성 막을 수득하였으며, 이는 금속 플레이트로부터 잔류물 없이 제거가능하였다.
- [0215] 실시예 4 (M1/M2 = 60/40; 아세톤)
- [0216] 실시예 3과 유사하게, 2,2'-스피로비-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린] 1.83 mmol 및 2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린 2.77 mmol로부터 막을 제조하였다.
- [0217] 실시예 5 (M1/M2 = 50/50; THF)
- [0218] 아세톤 용매를 THF로 대체하였다는 점을 제외하고는 실시예 3과 유사하게, 2,2'-스피로비-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린] 2.2 mmol 및 2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린 2.2 mmol로부터 막을 제조하였다.
- [0219] 실시예 6 (M1/M2 = 60/40; THF)
- [0220] 아세톤 용매를 THF로 대체하였다는 점을 제외하고는 실시예 3과 유사하게, 2,2'-스피로비-[4H-1,3,2-벤조디옥



사실린] 1.83 mmol 및 2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린 2.77 mmol로부터 막을 제조하였다.

[0221] 실시예 7 (M1/M2 = 50/50; 용매 없음)

[0222] 2,2'-스피로비-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린] 2.2 mmol 및 2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린 2.2 mmol을 불활성 기체 하에 플라스크에 도입하였다. 혼합물을 전부 용융될 때까지 가열하였다. 이어서, 락트산 5 mg로 균질화시키고, 플라스크 내용물을 상기 기재된 장치에 도입하고, 85℃에서 4시간 동안 중합시켰다.

[0223] 실시예 8 (M1/M2 = 60/40; 용매 없음)

[0224] 실시예 7과 유사하게, 2,2'-스피로비-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린] 1.83 mmol 및 2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린 2.77 mmol로부터 막을 제조하였다.

[0225] 30일의 기간 후, 투명한 탄성 비다공성 중합체 필름은, 광 하에 중합체 필름의 갈색 변색으로 감지될 수 있는 유의한 에이징 현상을 나타냈다.

[0226] 막의 특성: 투과증발

[0227] 용매를 이용한 흡착 연구를 실시예 4, 6 및 8에 따라 수득된 중합체 필름에 대해 수행하였다. 에이징되지 않은 샘플 (4-u, 6-u 및 8-u) 및 200℃에서 20분 동안 에이징된 막 샘플 (4-a, 6-a 및 8-a)을 둘 다 연구하였다. 흡착 연구를 위해, 막 샘플을 미리 무게를 잰 다음, 실온에서 적절한 용매와 함께 개폐가능한 유리 용기에 두었다. 대략 1-2시간의 간격으로, 샘플을 용매에서 꺼내고 그의 특성을 연구하였다. 샘플을 부드럽게 가볍게 두드려 건조시킨 다음, 무게를 재어 중량% 단위로 중량 변화를 측정하였다.

[0228] 양성자성 및 방향족 용매, 예를 들어 H<sub>2</sub>O, 에탄올 및 톨루엔은 하이브리드 물질에 대해 고친화도를 나타냈다. 이들 용매에 대한 하이브리드 물질 막의 용해 거동이 에이징에 의해 제거될 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들어 톨루엔의 경우에, 에이징된 중합체 필름은 단지 대략 10 중량%의 중량 증가를 나타내었고, 한편 에이징되지 않은 중합체 필름의 경우에 19.5 중량%가 침출되었다.

[0229] 에이징된 및 에이징되지 않은 중합체 필름은 지방족 용매, 예를 들어 시클로헥산 및 n-도데칸에 대해 필적할 만한 팽창 내성을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 하여, 본 발명에 따른 중합체 필름은 지방족/방향족 혼합물의 분리를 위한 유기성 막으로서 유리하게 사용될 수 있다.