(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월30일
(11) 등록번호 10-2307437
(24) 등록일자 2021년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 212/36 (2006.01) *C08F 212/08* (2006.01)
C08F 222/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 212/36 (2013.01)
C08F 212/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7019125
(22) 출원일자(국제) 2014년12월16일
심사청구일자 2019년12월12일
(85) 번역문제출일자 2016년07월15일
(65) 공개번호 10-2016-0101976
(43) 공개일자 2016년08월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/070478
(87) 국제공개번호 WO 2015/095115
국제공개일자 2015년06월25일
(30) 우선권주장
61/918,079 2013년12월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20100210744 A1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
웬드랜드 마이클 에스
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
고베 마이클 더블유
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
제일특허법인(유)

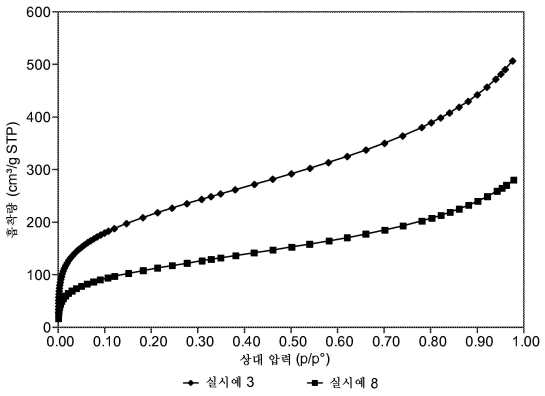
심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 **다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료**

(57) 요 약

다공성이고, BET 비표면적이 적어도 300 m^2/g인 다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료가 제공된다. 본 중합체 재료는 전형적으로 미세기공(micropore), 메소기공(mesopore), 또는 이들의 조합을 갖는다. 다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료는 카르복실산 기를 갖는 중합체 재료로 가수분해될 수 있는 전구체 중합체이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 222/06 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP2005520881 A*
JP2004261793 A*
JP02194039 A
MACIEJEWSKA,M. et al., J. Appl. Polym. Sci., 2012, v125, p300-307*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

중합성 조성물의 중합된 생성물의 반응 생성물을 포함하는 중합체 재료로서,

상기 중합성 조성물이,

i) 하기 1), 2) 및 3)을 포함하는 단량체 혼합물:

1) 상기 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 8 내지 40 중량%의 말레산 무수물;

2) 상기 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 48 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠; 및

3) 상기 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의, 스티렌, 알킬 치환된 스티렌, 또는 이들의 조합인 스티렌-유형 단량체; 및

ii) 케톤, 에스테르, 아세토니트릴, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 유기 용매

를 포함하고, 중합 전에 단일 상(single phase)이며,

상기 중합체 재료는 BET 비표면적이 적어도 300 m^2/g인, 중합체 재료.

청구항 2

중합체 재료의 제조 방법으로서,

a) i) 하기 1), 2) 및 3)을 포함하는 단량체 혼합물:

1) 상기 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 8 내지 40 중량%의 말레산 무수물;

2) 상기 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 48 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠; 및

3) 상기 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의, 스티렌, 알킬 치환된 스티렌, 또는 이들의 조합인 스티렌-유형 단량체; 및

ii) 케톤, 에스테르, 아세토니트릴, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 유기 용매

를 포함하고 중합 전에 단일 상인 중합성 조성물을 제조하는 단계; 및

b) 상기 중합성 조성물을 반응시킴으로써 중합체 재료를 형성하는 단계

를 포함하며,

상기 중합체 재료는 BET 비표면적이 적어도 300 m^2/g인, 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원과의 상호참조

[0002] 본 출원은 2013년 12월 19일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/918079호의 이익을 주장하며, 이 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료 및 다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료의 제조 방법이 기재된다.

배 경 기 술

[0004] 다이비닐벤젠 및 말레산 무수물로부터 제조된 중합체 재료는 다년간 알려져 왔다. 일찍이 1970년대 이래로, 이러한 중합체 재료는 이온 교환 수지로서 사용되어 왔다. 이들 중합체 재료 중 다수는 거대망상화(macroreticulation)라 불리는 공정에 의해 제조되는데, 이 공정은 현탁 중합을 사용하여 중합체 비드를 제조하는 공정을 지칭한다. 이러한 공정은 수성 상(aqueous phase) 중에 현탁된 유기 상(organic phase)의 소적(droplet)을 형성하는 단계를 포함한다. 현탁된 유기 상은 단량체들 및 선택적 포로겐(porogen)을 포함한다. 그러나, 최종 공중합체 중의 말레산 무수물 함량은 낮은데, 이 단량체는 가수분해를 겪고 유기 상을 떠나는 경향이 있기 때문이다. 가수분해 반응을 감소시키려는 시도는 수성 상을 글리세롤 또는 다른 극성 용매로 대체하는 것을 포함해 왔다. 거대다공성 공중합체가 제조되어 왔다.

발명의 내용

[0005] 다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료 및 이러한 중합체 재료의 제조 방법이 제공된다. 이러한 중합체는 미세기공(micropore) 및/또는 메소기공(mesopore)의 존재로부터 기인되는 높은 BET 비표면적을 갖는다. 이러한 중합체는 가수분해되어 카르복실산 기를 갖는 중합체 재료를 제공할 수 있다. 가수분해된 중합체 재료는, 예를 들어 저분자량(예를 들어, 150 g/mol 이하)의 염기성 질소-함유 화합물을 흡착하기 위해 사용될 수 있다.

[0006] 제1 태양에서, 중합체 재료가 제공되며, 본 중합체 재료는 a) 단량체 혼합물 및 b) 케톤, 에스테르, 아세토니트릴, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 유기 용매를 함유하는 중합성 조성물의 중합된 생성물을 포함한다. 단량체 혼합물은 1) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 8 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 2) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 48 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 3) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하며, 스티렌-유형 단량체는 스티렌, 알킬 치환된 스티렌, 또는 이들의 조합이다. 중합성 조성물은 중합 전에 단일 상(single phase)이다. 중합체

재료는 BET 비표면적이 적어도 300 m^2/g이다.

[0007] 제2 태양에서, 중합체 재료의 제조 방법이 제공된다. 본 방법은 중합성 조성물을 제조하는 단계 및 중합성 조성물을 중합함으로써 중합체 재료를 형성하는 단계를 포함한다. 중합성 조성물은 a) 단량체 혼합물 및 b) 케톤, 에스테르, 아세토니트릴, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 유기 용매를 함유한다. 단량체 혼합물은 1) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 8 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 2) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 48 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 3) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하며, 스티렌-유형 단량체는 스티렌, 알킬 치환된 스티렌, 또는 이들의 조합이다. 중합성 조성물은 중합 전에 단일 상이다. 중합체 재료는 BET 비표면적이 적어도 300 m^2/g이다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 실시예 3의 다공성 전구체 중합체 및 실시예 8의 상응하는 가수분해된 중합체 재료에 대한 77 ° K에서의 아르곤 흡착 등온선의 도표이다.

도 2는 실시예 3의 다공성 전구체 중합체 및 실시예 8의 상응하는 가수분해된 중합체 재료에 대한 기공 폭 대비 누적 표면적의 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 다공성이고, BET 비표면적이 적어도 300 m^2/g인 다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료가 제공된다. 본 중합체 재료는 전형적으로 미세기공, 메소기공, 또는 이들의 조합을 갖는다. 다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료는 카르복실산 기를 갖는 중합체 재료로 가수분해될 수 있는 다공성 전구체 중합체이다. 가수분해된 중합체 재료는 저분자량(예를 들어, 150 g/mol 이하)의 염기성 질소-함유 화합물에 대한 흡착제로서 사용하기에 특히 적합하다.

[0010] 단수형 용어는 기재되어 있는 요소들 중 하나 이상을 의미하도록 "적어도 하나"와 상호교환가능하게 사용된다.

[0011] 용어 "및/또는"은 어느 것이든 하나 또는 둘 모두를 의미한다. 예를 들어, "A 및/또는 B"는 A만, B만, 또는 A 및 B 둘 모두를 의미한다.

[0012] 용어 "중합체" 및 "중합체 재료"는 상호교환가능하게 사용되고 하나 이상의 단량체를 반응시킴으로써 형성되는 재료를 지칭한다. 이 용어는 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등을 포함한다. 마찬가지로, 용어 "중합하다" 및 "중합하는"은 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등일 수 있는 중합체 재료의 제조 공정을 지칭한다.

[0013] 용어 "단량체 혼합물"은 단량체들을 포함하는 중합성 조성물의 그 부분을 지칭한다. 더 구체적으로, 단량체 혼합물은 적어도 다이비닐벤젠 및 말레산 무수물을 포함한다. 용어 "중합성 조성물"은 중합체 재료를 형성하기 위해 사용되는 반응 혼합물 내에 포함된 모든 재료를 포함한다. 중합성 조성물은, 예를 들어 단량체 혼합물, 유기 용매, 개시제, 및 다른 선택적 성분들을 포함한다. 반응 혼합물 내의 성분들 중 일부, 예컨대 유기 용매는 화학 반응을 거치지 않을 수 있지만 화학 반응 및 결과로서 생성되는 중합체 재료에 영향을 줄 수 있다.

[0014] 용어 "다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료"는 다이비닐벤젠, 말레산 무수물, 및 선택적으로 스티렌-유형 단량체로부터 제조된 중합체 재료를 지칭한다. 스티렌-유형 단량체는 종종 불순물로서 다이비닐벤젠 내에 존재한다.

[0015] 용어 "스티렌-유형 단량체"는 스티렌, 알킬 치환된 스티렌(예를 들어, 에틸 스티렌), 또는 이들의 혼합물을 지칭한다. 이들 단량체는 종종 불순물로서 다이비닐벤젠 내에 존재한다.

[0016] 용어 "표면적"은 접근가능한 기공들의 내부 표면을 포함한 재료의 표면의 총 면적을 지칭한다. 표면적은 전형적으로 상대 압력 범위에 걸쳐 극저온 조건(즉, 77 ° K) 하에서 재료의 표면 상에 흡착되는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스의 양을 측정함으로써 얻어진 흡착 등온선으로부터 계산된다. 용어 "BET 비표면적"은, 전형적으로 BET 방법(브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법)을 사용하여 0.05 내지 0.3의 상대 압력 범위에 걸쳐 불활성 가스의 흡착 등온선 데이터로부터 계산되는 재료의 g당 표면적이다.

[0017] 용어 "실온"은 20℃ 내지 30℃ 범위 또는 20℃ 내지 25℃ 범위의 온도를 지칭한다.

[0018] 다공성 재료는 그의 기공의 크기에 기초하여 특성화될 수 있다. 용어 "미세기공"은 2 나노미터 미만의 직경을

갖는 기공을 지칭한다. 용어 "메소기공"은 2 내지 50 나노미터 범위의 직경을 갖는 기공을 지칭한다. 용어 "거대기공(macropore)"은 50 나노미터보다 큰 직경을 갖는 기공을 지칭한다. 재료의 다공도는 극저온 조건 하에서의 다공성 재료에 의한 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스의 흡착 등온선으로부터 특성화될 수 있다. 흡착 등온선은 전형적으로 약 10^{-6} 내지 약 0.98 범위의 다수의 상대 압력에서 다공성 재료에 의한 불활성 가스의 흡착을 측정함으로써 얻어진다. 이어서, 비표면적을 계산하기 위해 BET와 같은 그리고 다공도 및 기공 크기 분포를 특성화하기 위해 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)과 같은 다양한 방법을 사용하여 등온선을 분석한다.

[0019] 다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료는 가수분해된 중합체 재료의 형성을 위한 전구체 중합체로서 사용될 수 있다. 전구체 중합체를 합성하는 데 사용되는 조건은 구체적으로, 높은 BET 비표면적(예를 들어, 적어도 100 m^2/g 또는 적어도 150 m^2/g) 및 저분자량(예를 들어, 150 g/mol 이하)의 염기성 질소-함유 화합물을 효과적으로 흡착하기에 충분한 수의 카르복실산 기 둘 모두를 갖는 가수분해된 중합체 재료를 생성하도록 선택된다. 더 구체적으로, 다이비닐벤젠 가교결합제의 양, 말레산 무수물의 양, 선택적 스티렌-유형 단량체의 양, 및 비-가수분해된 전구체 중합체를 제조하는 데 사용되는 유기 용매의 선택은 가수분해된 중합체 재료에서의 특성들의 원하는 조합이 얻어지도록 신중하게 선택되고 균형이 맞추어진다.

[0020] 비-가수분해된 전구체 중합체 재료(즉, 다이비닐벤젠/말레산 무수물 중합체 재료)는 말레산 무수물, 다이비닐벤젠, 및 선택적 스티렌-유형 단량체의 단량체 혼합물로부터 합성된다. 더 구체적으로는, 단량체 혼합물은 1) 8 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 2) 48 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 3) 0 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하며, 여기서 스티렌-유형 단량체는 스티렌, 알킬 치환된 스티렌, 또는 이들의 조합이다. 이들 양은 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 한다.

[0021] 전구체 중합체를 제조하기 위해 단량체 혼합물에 사용되는 말레산 무수물의 양은 가수분해된 중합체 재료 내의 카르복실산 작용기의 수를 결정한다. 비-가수분해된 전구체 중합체 재료 내에 포함된 각각의 말레산 무수물 단위는 가수분해된 중합체 재료 내에 2개의 카르복실산 기(-COOH 기)의 형성을 가져올 수 있다. 말레산 무수물의 양이 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 8 중량% 미만인 경우, 가수분해된 중합체 재료는 저분자량의 염기성 분자를 흡착하기에 충분한 작용기(카르복실산 기)를 갖지 않을 수 있다. 다른 한편으로, 말레산 무수물의 양이 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 40 중량%보다 많은 경우, 가수분해된 중합체 재료는 충분히 높은 BET 비표면적을 갖지 않을 수 있다. BET 비표면적이 너무 낮은 경우, 가수분해된 중합체 재료는 저분자량의 염기성 분자를 흡착하기에 충분한 접근가능한 카르복실산 기를 이루기에 충분한 다공도를 갖지 않을 수 있다.

[0022] 일부 실시 형태에서, 말레산 무수물의 양은 적어도 8 중량%, 적어도 10 중량%, 적어도 12 중량%, 적어도 15 중량%, 또는 적어도 20 중량%이다. 말레산 무수물의 양은 최대 40 중량%, 최대 38 중량%, 최대 35 중량%, 최대 30 중량%, 또는 최대 25 중량%일 수 있다. 예를 들어, 말레산 무수물은 8 내지 40 중량%, 8 내지 38 중량%, 10 내지 40 중량%, 10 내지 35 중량%, 10 내지 30 중량%, 10 내지 25 중량%, 15 내지 40 중량%, 15 내지 35 중량%, 15 내지 30 중량%, 15 내지 25 중량%, 20 내지 40 중량%, 20 내지 35 중량%, 또는 20 내지 30 중량%의 범위로 존재할 수 있다. 이들 양은 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 한다.

[0023] 다이비닐벤젠 가교결합제의 양은 전구체 중합체 재료 및 가수분해된 중합체 재료 둘 모두의 BET 비표면적에 대해 강한 영향을 가질 수 있다. 다이비닐벤젠은 높은 가교결합 밀도에 그리고 미세기공 및/또는 메소기공을 갖는 강성 중합체 재료의 형성에 기여한다. BET 비표면적은 단량체 혼합물 내의 다이비닐벤젠의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향이 있다. 단량체 혼합물 내의 다이비닐벤젠의 양이 48 중량% 미만인 경우, 가수분해된 중합체 재료는 충분히 높은 BET 비표면적을 갖지 않을 수 있다. 다른 한편으로, 다이비닐벤젠의 양이 75 중량%보다 많은 경우, 가수분해된 중합체 재료 내의 카르복실산 작용기는 중합성 조성물 내에 충분한 말레산 무수물이 존재하지 않기 때문에 바람직하지 않게 낮을 수 있다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 다이비닐벤젠의 양은 적어도 48 중량%, 적어도 50 중량%, 적어도 55 중량%, 또는 적어도 60 중량%이다. 다이비닐벤젠의 양은 최대 75 중량%, 최대 70 중량%, 또는 최대 65 중량%일 수 있다. 예를 들어, 다이비닐벤젠은 48 내지 75 중량%, 50 내지 75 중량%, 50 내지 70 중량%, 50 내지 65 중량%, 55 내지 75 중량%, 55 내지 70 중량%, 55 내지 65 중량%, 60 내지 75 중량%, 또는 60 내지 70 중량%의 범위일 수 있다. 이들 양은 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 한다. 일부 구체적인 실시 형태에서, 다이비닐벤젠의 양은 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 50 내지 65 중량%의 범위이다.

[0025] 다이비닐벤젠은 순수한 형태로 얻기가 어려울 수 있다. 예를 들어, 다이비닐벤젠은 종종 55 중량%라는 낮은 순도로 구매가능하다. 순도가 약 80 중량%보다 높은 다이비닐벤젠을 얻는 것은 어렵고/어렵거나 비용이 많이 들 수 있다. 다이비닐벤젠에 동반되는 불순물은 전형적으로 스티렌, 알킬 치환된 스티렌(예를 들어, 에틸 스티렌), 또는 이들의 혼합물과 같은 스티렌-유형 단량체이다. 따라서, 스티렌-유형 단량체가 종종 다이비닐벤젠 및 말레산 무수물과 함께 단량체 혼합물 내에 존재한다. 단량체 혼합물은 전형적으로 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 함유한다. 스티렌-유형 단량체의 함량이 20 중량%보다 높은 경우, 가교결합 밀도가 너무 낮을 수 있고/있거나 가교결합들 사이의 거리가 너무 커서 원하는 높은 BET 비표면적(예를 들어, 적어도 300 m^2/g)을 갖는 전구체 중합체 재료를 제공하지 못할 수 있고/있거나 가교결합들 사이의 거리가 너무 작아서 원하는 높은 BET 비표면적(예를 들어, 적어도 100 m^2/g 또는 적어도 150 m^2/g)을 갖는 가수분해된 중합체 재료를 제공하지 못할 수 있다. 가교결합 밀도가 감소함에 따라, 생성된 중합체 재료는 덜 강성이고 덜 다공성인 경향이 있다.

[0026] 전형적으로, 순도가 55 중량%인 다이비닐벤젠은 단량체 혼합물에 사용하기에 적합하지 않은데, 스티렌-유형 단량체 불순물의 함량이 너무 높기 때문이다. 즉, 48 중량%의 최소량의 다이비닐벤젠을 갖는 단량체 혼합물을 제공하기 위하여, 다이비닐벤젠은 종종 적어도 약 80 중량% 순도이다. 약 80 중량%보다 더 낮은 순도를 갖는 다이비닐벤젠의 사용은 바람직하지 않게 낮은 BET 비표면적을 갖는 전구체 중합체 재료 및/또는 가수분해된 중합체 재료의 형성을 초래할 수 있다.

[0027] 일부 실시 형태에서, 스티렌-유형 단량체의 양은 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량%, 또는 적어도 5 중량%이다. 스티렌-유형 단량체의 양은 최대 20 중량%, 최대 15 중량%, 최대 12 중량%, 또는 최대 10 중량%일 수 있다. 예를 들어, 단량체 혼합물 내의 스티렌-유형 단량체의 양은 0 내지 20 중량%, 1 내지 20 중량%, 2 내지 20 중량%, 5 내지 20 중량%, 5 내지 15 중량%, 또는 10 내지 15 중량%의 범위일 수 있다. 이들 양은 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 한다.

[0028] 전체적으로, 단량체 혼합물은 1) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 8 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 2) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 48 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 3) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 10 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 50 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 함유한다. 다른 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 15 내지 35 중량%의 말레산 무수물, 55 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 함유한다. 또 다른 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 20 내지 30 중량%의 말레산 무수물, 55 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 함유한다. 추가 실시 형태에서, 단량체 혼합물은 20 내지 35 중량%의 말레산 무수물, 55 내지 70 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 함유한다.

[0029] 단량체 혼합물은 전형적으로 말레산 무수물, 다이비닐벤젠, 및 스티렌-유형 단량체로부터 선택되는 단량체들을 적어도 95 중량% 함유한다. 예를 들어, 단량체 혼합물 내의 단량체들의 적어도 97 중량%, 적어도 98 중량%, 적어도 99 중량%, 적어도 99.5 중량%, 또는 적어도 99.9 중량%는 말레산 무수물, 다이비닐벤젠, 및 스티렌-유형 단량체로부터 선택된다. 많은 실시 형태에서, 단량체 혼합물에 의도적으로 첨가된 단량체들은 단지 말레산 무수물 및 다이비닐벤젠뿐이며, 임의의 다른 단량체는 (스티렌-유형 단량체를 포함하여) 말레산 무수물 및 다이비닐벤젠 내의 불순물로서 존재한다.

[0030] 단량체 혼합물에 더하여, 비-가수분해된 전구체 중합체 재료를 형성하기 위해 사용되는 중합성 조성물은 유기 용매를 포함한다. 중합성 조성물은 중합 전에 단일 상이다. 달리 말하면, 중합 전에, 중합성 조성물은 현탁액이 아니다. 유기 용매는 단량체 혼합물 내에 포함된 단량체들을 용해시키도록 그리고 전구체 중합체 재료가 형성되기 시작함에 따라 그것을 가용화하도록 선택된다. 유기 용매는 케톤, 에스테르, 아세토니트릴, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0031] 유기 용매는 전구체 중합체 재료가 형성됨에 따라 포로겐으로서 기능할 수 있다. 유기 용매의 선택은 비-가수분해된 전구체 중합체 재료 내에 형성된 기공들의 크기 및 BET 비표면적에 강하게 영향을 줄 수 있다. BET 비표면적 및 미세기공 및/또는 메소기공에 기인하는 BET 비표면적의 분율은 중합성 조성물에서의 제2 상의 형성 전의 %전환율과 상관이 있는 경향이 있다. 제2 상의 지연된 형성은 높은 BET 비표면적을 갖는 전구체 중합체 재료의 제조에 유리한 경향이 있다. 제2 상의 형성 시기는 유기 용매 선택에 고도로 좌우된다. 제2 상은 성장하는 비-가수분해된 전구체 재료를 포함한다(제2 상은 성장하는 비-가수분해된 전구체의 분자량이 제1 상 중에

더 이상 가용되지 않는 지점까지 증가할 때 형성된다).

[0032] 특히 적합한 유기 용매는 케톤, 에스테르, 아세토니트릴, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 유기 용매가 이들 유기 용매 중 하나 이상과 함께 첨가될 수 있는데, 단 생성되는 전구체 중합체 재료의 BET 비표면적은 적어도 300 m^2/g이다. 적합한 케톤의 예에는 알킬 케톤, 예컨대 메틸 에틸 케톤 및 메틸 아이소부틸 케톤이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 에스테르의 예에는 아세테이트 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 및 *tert*-부틸 아세테이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0033] 유기 용매는 임의의 원하는 양으로 사용될 수 있다. 중합성 조성물은 종종 %고형분이 1 내지 75 중량%의 범위이다. %고형분이 너무 낮은 경우, 중합 시간은 바람직하지 않게 길어질 수 있다. %고형분은 종종 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량%, 적어도 5 중량%, 적어도 10 중량%, 또는 적어도 15 중량%이다. 그러나, %고형분이 너무 높은 경우, 효과적인 혼합을 하기에 점도가 너무 높을 수 있다. 더욱이, %고형분의 증가는 더 낮은 BET 비표면적을 갖는 중합체 재료의 형성을 초래하는 경향이 있다. %고형분은 최대 75 중량%, 최대 70 중량%, 최대 60 중량%, 최대 50 중량%, 최대 40 중량%, 최대 30 중량%, 또는 최대 25 중량%일 수 있다. 예를 들어, %고형분은 5 내지 75 중량%, 5 내지 50 중량%, 5 내지 40 중량%, 5 내지 30 중량%, 또는 5 내지 25 중량%의 범위일 수 있다.

[0034] 단량체 혼합물 및 유기 용매에 더하여, 중합성 조성물은 전형적으로 자유 라디칼 중합 반응을 위한 개시제를 포함한다. 임의의 적합한 자유 라디칼 개시제가 사용될 수 있다. 적합한 자유 라디칼 개시제는 전형적으로 중합성 조성물 내에 포함된 단량체들과 혼화성이 되도록 선택된다. 일부 실시 형태에서, 자유 라디칼 개시제는 실온보다 높은 온도에서 활성화될 수 있는 열 개시제이다. 다른 실시 형태에서, 자유 라디칼 개시제는 산화환원(redox) 개시제이다. 중합 반응은 자유 라디칼 반응이기 때문에, 중합성 조성물 내의 산소의 양을 최소화하는 것이 바람직하다.

[0035] 개시제의 유형 및 양 둘 모두가 중합 속도에 영향을 줄 수 있다. 일반적으로, 개시제의 양의 증가는 BET 비표면적을 낮추는 경향이 있지만; 개시제의 양이 너무 낮은 경우, 단량체들의 중합체 재료로의 높은 전환율을 얻는 것이 어려울 수 있다. 자유 라디칼 개시제는 전형적으로 0.05 내지 10 중량%, 0.05 내지 8 중량%, 0.05 내지 5 중량%, 0.1 내지 10 중량%, 0.1 내지 8 중량%, 0.1 내지 5 중량%, 0.5 내지 10 중량%, 0.5 내지 8 중량%, 0.5 내지 5 중량%, 1 내지 10 중량%, 1 내지 8 중량%, 또는 1 내지 5 중량% 범위의 양으로 존재한다. 중량%는 중합성 조성물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 한다.

[0036] 적합한 열 개시제에는 유기 과산화물 및 아조 화합물이 포함된다. 아조 화합물의 예에는 이.아이. 듀폰 디 네모아 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours Co.)(미국 델라워어주 윌밍턴 소재)로부터 상표명 바조(VAZO)로 구매가능한 것들, 예컨대 바조 64 (2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴), 이는 종종 AIBN으로 지칭됨), 및 바조 52 (2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄니트릴))가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다른 아조 화합물은, V-601 (다이메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로프리오네이트)), V-65 (2,2'-아조비스(2,4-다이메틸 발레로니트릴)), 및 V-59 (2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴))와 같이 와코 케미칼즈 유에스에이, 인크.(Wako Chemicals USA, Inc.)(미국 버지니아주 리치몬드 소재)로부터 구매가능하다. 유기 과산화물에는 비스(1-옥소아릴)퍼옥사이드, 예컨대 벤조일 퍼옥사이드(BPO), 비스(1-옥소알킬)퍼옥사이드, 예컨대 라우로일 퍼옥사이드, 및 다이알킬 퍼옥사이드, 예컨대 다이쿠밀 퍼옥사이드 또는 다이-tert-부틸 퍼옥사이드 및 이들의 혼합물을 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 열 개시제를 활성화하는 데 필요한 온도는 종종 25℃ 내지 160℃의 범위, 30℃ 내지 150℃의 범위, 40℃ 내지 150℃의 범위, 50℃ 내지 150℃의 범위, 50℃ 내지 120℃의 범위, 또는 50℃ 내지 110℃의 범위이다.

[0037] 적합한 산화환원 개시제에는 산화 상태의 금속, 과산화물 또는 과황산염과 조합한 아릴설피네이트 염, 트라이아릴설포늄 염, 또는 *N,N*-다이알킬아닐린(예를 들어, *N,N*-다이메틸아닐린)이 포함된다. 구체적인 아릴설피네이트 염에는 테트라알킬암모늄 아릴설피네이트, 예컨대 테트라부틸암모늄 4-에톡시카르보닐벤젠설피네이트, 테트라부틸암모늄 4-트라이플루오로메틸벤젠설피네이트, 및 테트라부틸암모늄 3-트라이플루오로메틸벤젠설피네이트가 포함된다. 구체적인 트라이아릴설포늄 염에는 트라이페닐설포늄 양이온과 PF_6^-, AsF_6^-, 및 SbF_6^-로부터 선택되는 음이온을 갖는 것들이 포함된다. 적합한 금속 이온에는, 예를 들어 III족 금속, 전이 금속, 및 란탄족 금속의 이온이 포함된다. 구체적인 금속 이온에는 Fe(III), Co(III), Ag(I), Ag(II), Cu(II), Ce(III), Al (III), Mo(VI), 및 Zn(II)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 과산화물에는 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드 등이 포함된다. 적합한 과황산염에는, 예를 들어 과황산암모늄, 테트라알킬암모늄 퍼설페이트(예를

들어, 테트라부틸암모늄 퍼설페이트) 등이 포함된다.

[0038] 중합성 조성물에는 전형적으로 계면활성제가 없거나 사실상 없다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 계면활성제와 관련하여 용어 "사실상 없는"은 계면활성제가 중합성 조성물에 의도적으로 첨가되지 않고 존재할 수 있는 어떠한 계면활성제도 중합성 조성물의 성분들 중 하나 중에 존재하는 불순물(예를 들어, 유기 용매 중에 또는 단량체들 중 하나 중에 존재하는 불순물)의 결과임을 의미한다. 중합성 조성물은 전형적으로 중합성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 미만, 0.3 중량% 미만, 0.2 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 0.05 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만의 계면활성제를 함유한다. 계면활성제의 부재가 유리한데, 이들 재료는 다공성 재료 내의 미세기공 및 메소기공에 대한 접근을 제한하고, 일부 경우에는 이를 충전하는 경향이 있기 때문이다. 계면활성제의 존재는 저분자량의 염기성 분자를 흡착하는 가수분해된 중합체 재료의 능력을 감소시킬 수 있다.

[0039] 중합성 조성물이 자유 라디칼 개시제의 존재 하에서 가열될 때, 단량체 혼합물 내의 단량체들의 중합이 일어난다. 단량체 혼합물 내의 각각의 단량체의 양의 균형을 맞춤으로써 그리고 모든 단량체들 및 성장하는 중합체 재료의 초기 형성 단계 동안 그를 가용화할 수 있는 유기 용매를 선택함으로써, BET 비표면적이 적어도 300 m^2/g인 비-가수분해된 전구체 중합체가 제조될 수 있다. 비-가수분해된 전구체 중합체의 BET 비표면적은 적어도 350 m^2/g, 적어도 400 m^2/g, 적어도 450 m^2/g, 또는 적어도 500 m^2/g일 수 있다. BET 비표면적은, 예를 들어 최대 1000 m^2/g 또는 그 이상, 최대 900 m^2/g, 최대 800 m^2/g, 최대 750 m^2/g, 또는 최대 700 m^2/g일 수 있다.

[0040] 높은 BET 비표면적은 비-가수분해된 전구체 중합체 재료 내의 미세기공 및/또는 메소기공의 존재에 적어도 부분적으로 기인한다. 전구체 중합체 재료의 아르곤 흡착 등온선은 0.1 미만의 상대 압력에서 상당한 흡착이 있음을 나타내는데, 이는 미세기공이 존재함을 시사한다. 최대 약 0.95의 더 높은 상대 압력에서는 흡착의 증가가 크지 않다. 이러한 증가는 메소기공의 폭넓은 분포를 나타낸다. 일부 실시 형태에서, BET 비표면적의 적어도 20%는 미세기공 및/또는 메소기공의 존재에 기인한다. 미세기공 및/또는 메소기공의 존재에 기인하는 BET 비표면적의 백분율은 적어도 25%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 또는 적어도 60%일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 미세기공 및/또는 메소기공의 존재에 기인하는 BET 비표면적의 백분율은 최대 90% 또는 그 이상, 최대 80% 또는 그 이상, 또는 최대 75% 또는 그 이상일 수 있다.

[0041] 비-가수분해된 전구체 중합체는 과립형 재료이며, 이는 가수분해제로 처리되어 가수분해된 중합체 재료를 제공할 수 있다. 가수분해제는 말레산 무수물 단위와 반응하여, 그 결과 2개의 카르복실산 기(-COOH 기)가 형성된다. 말레산 무수물 단위의 무수물 기(-(CO)-O-(CO)-)와 반응할 수 있는 임의의 적합한 가수분해제가 사용될 수 있다. 많은 실시 형태에서, 가수분해제는 물 중에 용해된 염기성 물질과 같은 염기이다. 하나의 예시적인 염기성 물질은 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨(예를 들어, 수산화나트륨의 수용액)이다. 대안적으로, 가수분해제는 승온(예를 들어, 실온보다 높은 온도 내지 비등점)에서의 물 단독일 수 있거나, 또는 약간 승온(예를 들어, 실온보다 높은 온도 내지 약 80℃)에서의 묽은 산일 수 있다. 많은 실시 형태에서, 바람직한 가수분해제는 염기, 예컨대 알칼리 금속 수산화물이다. 비-가수분해된 전구체 중합체 재료는 메탄올과 같은 알코올 중에 용해된 알칼리 금속 수산화물의 용액과 혼합된다. 혼합물은 수 시간(예를 들어, 4 내지 12시간) 동안 80℃ 부근의 온도에서 가열된다. 이어서, 가수분해된 중합체 재료는 염산으로 처리되어 임의의 카르복실레이트 염을 카르복실산 기로 전환시킬 수 있다.

[0042] 가수분해된 중합체 재료는 비-가수분해된 전구체 중합체 재료의 BET 비표면적보다 더 작은 BET 비표면적을 갖는다. 무수물 기의 개방(opening)은 골격에서의 입체형태 자유도(conformational freedom)를 충분히 증가시킬 수 있으며, 그 결과 다공도를 감소시키게 된다. 게다가, 가수분해된 재료 내의 카르복실산들 사이의 수소 결합이 아마도 기공에 대한 접근을 제한 또는 차단할 수 있을 것이다. 가수분해된 중합체 재료의 BET 비표면적은 종종 비-가수분해된 전구체 중합체 재료의 BET 비표면적의 약 30 내지 80%, 30 내지 60%, 40 내지 80%, 또는 40 내지 60%이다. 이러한 감소로 인해, 최고로 가능한 BET 비표면적을 가지면서도 충분한 말레산 무수물 단위를 가져서 가수분해 시에 충분한 카르복실산 기를 제공하는 전구체 중합체 재료를 제조하는 것이 종종 바람직하다.

[0043] 가수분해된 중합체 재료는 저분자량(예를 들어, 150 g/mol 이하)의 염기성 질소-함유 화합물을 흡착할 수 있는 카르복실산 기를 갖는다. 염기성 질소-함유 화합물은 루이스 염기, 브뢴스테드-로우리 염기, 또는 둘 모두로 분류될 수 있다. 용어 "흡착하다" 또는 "흡착"은 화학적 흡착, 물리적 흡착, 또는 둘 모두를 지칭할 수 있다. 적합한 염기성 질소-함유 화합물에는 암모니아, 하이드라진 화합물, 아민 화합물(예를 들어, 알킬 아민, 다이알킬아민, 트라이알킬아민, 알칸올아민, 알킬렌 다이아민, 아릴아민), 및 질소-함유 헤테로사이클릭 (포화 및 불포화) 화합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 구체적인 염기성 질소-함유 화합물에는, 예를 들어 암모니

아, 하이드라진, 메틸하이드라진, 메틸아민, 다이메틸아민, 트라이메틸아민, 에틸아민, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 프로필아민, 다이프로필아민, 트라이프로필아민, 아이소프로필아민, 다이아이소프로필아민, 트라이아이소프로필아민, 에탄올아민, 사이클로헥실아민, 모르폴린, 피리딘, 벤질아민, 페닐하이드라진, 에틸렌 다이아민, 및 1,3-프로판 다이아민이 포함된다.

[0044] 다양한 중합체 재료 및 중합체 재료의 제조 방법이 제공된다.

[0045] 실시 형태 1은 중합체 재료로서, a) 단량체 혼합물 및 b) 케톤, 에스테르, 아세토니트릴, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 유기 용매를 함유하는 중합성 조성물의 중합된 생성물을 포함하는, 중합체 재료이다. 단량체 혼합물은 1) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 8 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 2) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 48 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 3) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하며, 스티렌-유형 단량체는 스티렌, 알킬 치환된 스티렌, 또는 이들의 조합이다. 중합성 조성물은 중합 전에 단일 상이다. 중합체 재료는 BET 비표면적이 적어도 300 m^2/g이다.

[0046] 실시 형태 2는 BET 비표면적이 적어도 500 m^2/g인, 실시 형태 1의 중합체 재료이다.

[0047] 실시 형태 3은 단량체 혼합물이 10 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 50 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 중합체 재료이다.

[0048] 실시 형태 4는 단량체 혼합물이 15 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 50 내지 65 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 중합체 재료이다.

[0049] 실시 형태 5는 단량체 혼합물이 20 내지 30 중량%의 말레산 무수물, 55 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2의 중합체 재료이다.

[0050] 실시 형태 6은 BET 비표면적의 적어도 25%, 또는 적어도 50%, 또는 적어도 75%가 미세기공, 메소기공, 또는 이들의 조합에 기인하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태의 중합체 재료이다.

[0051] 실시 형태 7은 유기 용매가 케톤을 포함하며, 케톤은 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 중 어느 하나의 실시 형태의 중합체 재료이다.

[0052] 실시 형태 8은 유기 용매가 에스테르를 포함하며, 에스테르는 아세테이트 에스테르를 포함하며, 아세테이트 에스테르는 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, *tert*-부틸 아세테이트, 또는 이들의 조합을 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 중 어느 하나의 실시 형태의 중합체 재료이다.

[0053] 실시 형태 9는 유기 용매가 아세토니트릴을 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 중 어느 하나의 실시 형태의 중합체 재료이다.

[0054] 실시 형태 10은 중합성 조성물의 %고형분이 적어도 5 중량%인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 9 중 어느 하나의 실시 형태의 중합체 재료이다.

[0055] 실시 형태 11은 단량체 혼합물 내의 단량체들의 적어도 99 중량%가 다이비닐벤젠, 말레산 무수물, 또는 스티렌-유형 단량체인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 10 중 어느 하나의 실시 형태의 중합체 재료이다.

[0056] 실시 형태 12는 BET 비표면적의 적어도 50%가 미세기공, 메소기공, 또는 이들의 조합에 기인하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 11 중 어느 하나의 실시 형태의 중합체 재료이다.

[0057] 실시 형태 13은 BET 비표면적의 적어도 75%가 미세기공, 메소기공, 또는 이들의 조합에 기인하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 12 중 어느 하나의 실시 형태의 중합체 재료이다.

[0058] 실시 형태 14는 중합체 재료의 제조 방법이다. 본 방법은 a) 중합성 조성물을 제조하는 단계 및 b) 중합성 조성물을 반응시킴으로써 중합체 재료를 형성하는 단계를 포함하며, 중합체 재료는 BET 비표면적이 적어도 300 m^2/g이다. 중합성 조성물은 i) 단량체 혼합물 및 ii) 케톤, 에스테르, 아세토니트릴, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 유기 용매를 함유하며, 중합성 조성물은 중합 전에 단일 상이다. 단량체 혼합물은 1) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 8 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 2) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 48 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 3) 단량체 혼합물 내의 단량체들의 총 중량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하며, 스티렌-유형 단량체는 스티렌, 알킬 치환된 스티렌, 또는 이

들의 조합이다.

[0059] 실시 형태 15는 BET 비표면적이 적어도 500 m^2/g인, 실시 형태 14의 방법이다.

[0060] 실시 형태 16은 단량체 혼합물이 10 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 50 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하는, 실시 형태 14 또는 실시 형태 15의 방법이다.

[0061] 실시 형태 17은 단량체 혼합물이 15 내지 40 중량%의 말레산 무수물, 50 내지 65 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하는, 실시 형태 14 또는 실시 형태 15의 방법이다.

[0062] 실시 형태 18은 단량체 혼합물이 20 내지 30 중량%의 말레산 무수물, 55 내지 75 중량%의 다이비닐벤젠, 및 1 내지 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 포함하는, 실시 형태 14 또는 실시 형태 15의 방법이다.

[0063] 실시 형태 19는 BET 비표면적의 적어도 25%가 미세기공, 메소기공, 또는 이들의 조합에 기인하는, 실시 형태 14 내지 실시 형태 18 중 어느 하나의 실시 형태의 방법이다.

[0064] 실시 형태 20은 BET 비표면적의 적어도 50%가 미세기공, 메소기공, 또는 이들의 조합에 기인하는, 실시 형태 14 내지 실시 형태 19 중 어느 하나의 실시 형태의 방법이다.

[0065] 실시 형태 21은 BET 비표면적의 적어도 75%가 미세기공, 메소기공, 또는 이들의 조합에 기인하는, 실시 형태 14 내지 실시 형태 20 중 어느 하나의 실시 형태의 방법이다.

[0066] 실시 형태 22는 유기 용매가 케톤을 포함하며, 케톤은 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 실시 형태 14 내지 실시 형태 21 중 어느 하나의 실시 형태의 방법이다.

[0067] 실시 형태 23은 유기 용매가 에스테르를 포함하며, 에스테르는 아세테이트 에스테르를 포함하며, 아세테이트 에스테르는 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, *tert*-부틸 아세테이트, 또는 이들의 조합을 포함하는, 실시 형태 14 내지 실시 형태 21 중 어느 하나의 실시 형태의 방법이다.

[0068] 실시 형태 24는 유기 용매가 아세토니트릴을 포함하는, 실시 형태 14 내지 실시 형태 21 중 어느 하나의 실시 형태의 방법이다.

[0069] 실시 형태 25는 중합성 조성물의 %고형분이 적어도 5 중량%인, 실시 형태 14 내지 실시 형태 24 중 어느 하나의 실시 형태의 방법이다.

[0070] 실시 형태 26은 단량체 혼합물 내의 단량체들의 적어도 99 중량%가 다이비닐벤젠, 말레산 무수물, 또는 스티렌-유형 단량체인, 실시 형태 14 내지 실시 형태 25 중 어느 하나의 실시 형태의 방법이다.

[0071] **실시예**

[0072] [표 1]

재료 목록

화학명	화학물질 공급처
메탄올	영국 풀 도셋 소재의 비디에이치 머크 리미티드(BDH Merck Ltd.)
진한 염화수소(HCl)	미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 케미칼즈(EMD Millipore Chemicals)
에틸 아세테이트(EtOAc)	미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 케미칼즈
벤조일 퍼옥사이드(BPO)	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)
메틸 에틸 케톤(MEK)	미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이.티. 베이커(J.T. Baker)
다이비닐벤젠(DVB)(80% 공업용 등급), 이는 80 중량%의 DVB 및 20 중량%의 스티렌-유형 단량체를 함유함. 중합체 재료를 제조하는 데 사용되는 DVB 의 몰수의 계산은 순도를 고려한다.	미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치
수산화나트륨(NaOH)	미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 케미칼즈
말레산 무수물(MA)	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)
아세토니트릴(ACN)	미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 케미칼즈

[0073]

[0074] **가스 수착 분석:**

[0075] 초고순도의 흡착질(adsorbate)을 사용하여 마이크로메리틱스 인스트루먼트 코포레이션(Micromeritics Instrument Corporation)(미국 조지아주 노크로스 소재) 가속 표면적 및 기공률 측정 시스템(accelerated surface area and porosimetry system)(ASAP 2020)을 사용하여 다공도 및 가스 수착 실험을 수행하였다. 다음은 예시된 재료 내의 다공도의 특성화를 위해 사용된 전형적인 방법이다. 마이크로메리틱스 1/2 인치 직경 샘플 튜브에서, 50 내지 300 mg의 재료를 통상 초고진공(3 내지 7 μmHg) 하에서 150℃에서 2시간 동안 ASAP 2020의 분석 포트 상에서 가열하여 잔류 용매 및 다른 흡착질을 제거하였다. (실시예 8 및 비교예 2를 초고진공(3 내지 7 μmHg) 하에서 80℃에서 2시간 동안 ASAP 2020의 분석 포트 상에서 가열하여 잔류 용매 및 다른 흡착질을 제거하였다.) 0.1 내지 0.98 범위의 상대 압력(p/p°)으로부터의 선형으로 이격된 압력 포인트들의 압력 표 및 0.1 미만의 상대 압력(p/p°)에서의 저압 투입(5 ㎤/g)을 사용하여 77 °K에서의 아르곤 흡착 등온선을 얻었다. 이 방법은 다음의 평형 간격을 사용하였다: 10^{-5} 미만의 상대 압력(p/p°)에서 90초, 10^{-5} 내지 0.1 범위의 상대 압력(p/p°)에서 40초, 그리고 0.1보다 큰 상대 압력(p/p°)에서 20초. 주위 온도(예를 들어, 실온) 및 77 °K 둘 모두에서의 아르곤 흡착 분석 후에, 자유 공간 결정을 위하여 헬륨을 사용하였다. 멀티포인트 브루나우어-에메트-텔러(BET) 분석에 의해 아르곤 흡착 데이터로부터 BET 비표면적(SA_{BET})을 계산하였다. 비선형 밀도 함수 이론(non-linear density functional theory)(NLDFT) 모델에 의해 탄소 슬릿 기공(slit pore)들 상에서 77 °K에서 아르곤을 사용하여 밀도 함수 이론(DFT) 분석에 의해 아르곤 흡착 데이터로부터 겉보기 미세기공 분포를 계산하였다. 대략 0.98의 상대 압력(p/p°)에서 흡착된 아르곤의 총량으로부터 총 기공 부피를 계산하였다. 마이크로메리틱스 마이크로액티브(MicroActive) 버전 1.01 소프트웨어를 사용하여 BET, DFT 및 총 기공 부피 분석을 수행하였다.

[0076] **실시예 1:**

[0077] 40 mL 바이알에서, 0.8523 g(5.24 mmol)의 다이비닐벤젠(DVB)(80 중량 퍼센트(중량%) 순도, 공업용 등급), 94.6 mg(965 마이크로몰)의 말레산 무수물(MA), 및 47.8 mg(197 마이크로몰)의 벤조일 퍼옥사이드(BPO)를 20.0

mL의 에틸 아세테이트(EtOAc) 중에 용해시켰다. 중합성 조성물은 EtOAc 중 5.0 중량% 고형분을 가졌으며, 단량체 혼합물(72.0 중량%의 DVB, 10.0 중량%의 MA, 및 18.0 중량%의 스티렌-유형 단량체) 및 5 중량%의 BPO(단량체들의 총 중량을 기준으로 함)를 함유하였다. 중합성 조성물을 10분 동안 질소로 버블링하였다. 이어서, 바이알에 뚜껑을 덮고 95℃의 모래조(sand bath)에 넣었다. 중합성 조성물을 이러한 승온에서 17시간 동안 가열하였다. 형성된 백색 침전물을 진공 여과에 의해 단리하고, 이어서 EtOAc로 세척하였다. 고체를 40 mL 바이알에 넣고 30 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 바이알을 리스트 진탕기(wrist shaker) 상에서 실온에서 2시간 동안 진탕하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고체를 40 mL 바이알에 넣고 30 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 고체를 하룻밤 EtOAc 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 110℃에서 하룻밤 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 흡착에 의해 결정했을 때 BET 비표면적(SA_{BET})이 782.9 m^2/g이고 총 기공 부피가 0.711 ㎤/g (p/p° = 0.976)이었다.

[0078] **실시예 2:**

[0079] 40 mL 바이알에서, 0.7567 g(4.65 mmol)의 DVB(80 중량% 순도, 공업용 등급), 0.1895 g(1.93 mmol)의 MA, 및 47.3 mg(195 마이크로몰)의 BPO를 20.0 mL의 EtOAc 중에 용해시켰다. 중합성 조성물은 EtOAc 중 5.0 중량% 고형분을 가졌으며, 단량체 혼합물(64.0 중량%의 DVB, 20.0 중량%의 MA, 및 16.0 중량%의 스티렌-유형 단량체) 및 5 중량%의 BPO(단량체들의 총 중량을 기준으로 함)를 함유하였다. 중합성 조성물을 10분 동안 질소로 버블링하였다. 이어서, 바이알에 뚜껑을 덮고 95℃의 모래조에 넣었다. 중합성 조성물을 이러한 승온에서 17시간 동안 가열하였다. 형성된 백색 침전물을 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고체를 40 mL 바이알에 넣고 30 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 바이알을 리스트 진탕기 상에서 실온에서 2시간 동안 진탕하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고체를 40 mL 바이알에 넣고 30 mL의 EtOAc를 바이알에 첨가하였다. 고체를 하룻밤 EtOAc 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 110℃에서 하룻밤 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 수착에 의해 결정했을 때 SA_{BET}가 695.4 m^2/g이고 총 기공 부피가 0.629 ㎤/g (p/p° = 0.978)이었다.

[0080] **실시예 3:**

[0081] 4 온스 자르(jar)에서, 2.68 g(16.5 mmol)의 DVB(80 중량% 순도, 공업용 등급), 1.01 g(10.3 mmol)의 MA, 및 75.1 mg(310 마이크로몰)의 BPO를 71.25 g의 EtOAc 중에 용해시켰다. 중합성 조성물은 EtOAc 중 4.9 중량% 고형분을 가졌으며, 단량체 혼합물(58.1 중량%의 DVB, 27.4 중량%의 MA, 및 14.5 중량%의 스티렌-유형 단량체) 및 2 중량%의 BPO(단량체들의 총 중량을 기준으로 함)를 함유하였다. 중합성 조성물을 10분 동안 질소로 버블링하였다. 이어서, 자르에 뚜껑을 덮고 95℃의 모래조에 넣었다. 중합성 조성물을 이러한 승온에서 17시간 동안 가열하였다. 형성된 백색 침전물을 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 EtOAc를 자르에 첨가하였다. 고체를 실온에서 1시간 동안 EtOAc 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 EtOAc를 첨가하였다. 고체를 하룻밤 EtOAc 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 110℃에서 하룻밤 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 흡착에 의해 결정했을 때 SA_{BET}가 696.6 m^2/g이고 총 기공 부피가 0.649 ㎤/g (p/p° = 0.975)이었다.

[0082] **실시예 4:**

[0083] 4 온스 자르에서, 2.40 g(14.7 mmol)의 DVB(80 중량% 순도, 공업용 등급), 1.36 g(13.9 mmol)의 MA, 및 75.3 mg(311 마이크로몰)의 BPO를 71.26 g의 EtOAc 중에 용해시켰다. 중합성 조성물은 EtOAc 중 5.0 중량% 고형분을 가졌으며, 단량체 혼합물(51.0 중량%의 DVB, 36.2 중량%의 MA, 및 12.8 중량%의 스티렌-유형 단량체) 및 2 중량%의 BPO(단량체들의 총 중량을 기준으로 함)를 함유하였다. 중합성 조성물을 10분 동안 질소로 버블링하였다. 이어서, 자르에 뚜껑을 덮고 95℃의 모래조에 넣었다. 중합성 조성물을 이러한 승온에서 17시간 동안 가열하였다. 형성된 백색 침전물을 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 EtOAc를 자르에 첨가하였다. 고체를 실온에서 1시간 동안 EtOAc 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 EtOAc를 자르에 첨가하였다. 고체를 하룻밤 EtOAc 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 110℃에서 하룻밤 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 흡착에 의해 결정했을 때 SA_{BET}가 612.9

m^2/g이고 총 기공 부피가 0.581 ㎤/g (p/p° = 0.973)이었다.

[0084] **실시예 5:**

[0085] 4 온스 자르에서, 2.68 g(16.5 mmol)의 DVB(80 중량%, 공업용 등급), 1.01 g(10.3 mmol)의 MA, 및 74.8 mg(309 마이크로몰)의 BPO를 71.3 g의 메틸 에틸 케톤(MEK) 중에 용해시켰다. 중합성 조성물은 MEK 중 4.9 중량% 고형분을 가졌으며, 단량체 혼합물(58.1 중량%의 DVB, 27.4 중량%의 MA, 및 14.5 중량%의 스티렌-유형 단량체) 및 2 중량%의 BPO(단량체들의 총 중량을 기준으로 함)를 함유하였다. 중합성 조성물을 10분 동안 질소로 버블링하였다. 이어서, 자르에 뚜껑을 덮고 95℃의 모래조에 넣었다. 중합성 조성물을 이러한 승온에서 17시간 동안 가열하였다. 형성된 백색 침전물을 진공 여과에 의해 단리하고 MEK로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 MEK를 자르에 첨가하였다. 고체를 실온에서 1시간 동안 MEK 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 MEK로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 MEK를 자르에 첨가하였다. 고체를 하룻밤 MEK 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 MEK로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 95℃에서 8시간 동안 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 흡착에 의해 결정했을 때 SA_{BET}가 632.5 m^2/g이고 총 기공 부피가 0.576 ㎤/g (p/p° = 0.977)이었다.

[0086] **실시예 6:**

[0087] 20 mL 바이알에서, 0.64 g(3.9 mmol)의 DVB(80 중량%, 공업용 등급), 0.36 g(3.7 mmol)의 MA, 및 20.8 mg(85.9 마이크로몰)의 BPO를 9.00 g의 아세토니트릴(ACN) 중에 용해시켰다. 중합성 조성물은 ACN 중 10.0 중량% 고형분을 가졌으며, 단량체 혼합물(51.2 중량%의 DVB, 36.0 중량%의 MA, 및 12.8 중량%의 스티렌-유형 단량체) 및 2 중량%의 BPO(단량체들의 총 중량을 기준으로 함)를 함유하였다. 중합성 조성물을 10분 동안 질소로 버블링하였다. 이어서, 자르에 뚜껑을 덮고 95℃의 모래조에 넣었다. 중합성 조성물을 이러한 승온에서 17시간 동안 가열하였다. 형성된 백색 침전물을 진공 여과에 의해 단리하고 ACN으로 세척하였다. 고체를 20 mL 바이알에 넣고 15 mL의 ACN을 바이알에 첨가하였다. 고체를 실온에서 1시간 동안 ACN 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 ACN으로 세척하였다. 고체를 20 mL 바이알에 넣고 15 mL의 ACN을 바이알에 첨가하였다. 고체를 하룻밤 ACN 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 ACN으로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 95℃에서 8시간 동안 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 흡착에 의해 결정했을 때 SA_{BET}가 397.5 m^2/g이고 총 기공 부피가 0.232 ㎤/g (p/p° = 0.980)이었다.

[0088] **실시예 7:**

[0089] 4 온스 자르에서, 4.39 g(27.0 mmol)의 다이비닐벤젠(DVB)(80 중량%, 공업용 등급), 1.65 g(16.8 mmol)의 말레산 무수물(MA) 및 121.4 mg(501 마이크로몰)의 벤조일 퍼옥사이드(BPO)를 8.1 g의 MEK 중에 용해시켰다. 중합성 조성물은 MEK 중 75.0 중량% 고형분을 가졌으며, 단량체 혼합물(58.1 중량%의 DVB, 27.4 중량%의 MA, 및 14.5 중량%의 스티렌-유형 단량체) 및 2 중량%의 BPO(단량체들의 총 중량을 기준으로 함)를 함유하였다. 중합 혼합물을 10분 동안 질소로 버블링하였다. 이어서, 자르에 뚜껑을 덮고 95℃의 모래조에 넣었다. 이러한 승온에서 17시간 동안 중합 혼합물을 가열하였다. 백색 침전물이 형성되었으며, 이를 진공 여과에 의해 단리하고, 이어서 MEK로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 MEK를 자르에 첨가하였다. 고체를 실온에서 1시간 동안 MEK 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 MEK로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 MEK를 자르에 첨가하였다. 고체를 하룻밤 MEK 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 MEK로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 95℃에서 8시간 동안 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 흡착에 의해 결정했을 때 SA_{BET}가 475.3 m^2/g이고 총 기공 부피가 0.413 ㎤/g (p/p° = 0.976)이었다.

[0090] **실시예 8:**

[0091] 실시예 3의 중합체 재료를 가수분해제(NaOH)로 처리하였다. 더 구체적으로는, 3.5 g(87.5 mmol)의 수산화나트륨(NaOH)을 4 온스 자르에서 60 mL의 메탄올(MeOH) 중에 용해시켰다. 이 용액에 실시예 3의 0.50 g의 전구체 중합체 재료를 첨가하였는데, 이때 이 전구체 중합체 재료는 58.1 중량%의 DVB, 27.4 중량%의 MA, 및 14.5 중량%의 스티렌-유형 단량체를 함유하는 단량체 혼합물로부터 제조되었다. 이어서, 자르에 뚜껑을 덮고 80℃의 모래조에 넣었다. 이러한 승온에서 18시간 동안 이 현탁액을 가열하였다. 고체를 진공 여과에 의해 단리하고 탈이온수로 세척하였다. 고체를 20 mL 바이알에 넣고, 바이알의 절반을 0.1 M 수성 염화수소(HCl)로 충전하였다.

고체를 30분 동안 수성 HCl 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 탈이온수로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 80℃에서 하룻밤 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 흡착에 의해 결정했을 때 SA_{BET}가 359.6 m^2/g이고 총 기공 부피가 0.359 ㎤/g (p/p° = 0.978)이었다.

[0092] 도 1은 실시예 3 및 실시예 8에 대한 아르곤 흡착 등온선을 나타낸다. 양쪽 등온선의 형상은 유사한데, 둘 모두는 0.1 미만의 상대 압력에서 상당한 흡착을 보여주고 있다. 이러한 거동은 상당한 미세기공 집단을 갖는 재료임을 나타낸다. 약 0.2 내지 약 0.8의 상대 압력 범위에서 두 재료 모두에 대해 흡착된 가스의 양에 있어서의 연속된 점진적인 증가는 메소기공 집단을 나타낸다.

[0093] 도 2는 기공 크기 분포의 이러한 해석을 추가로 뒷받침한다. 이 도면은 실시예 3 및 실시예 8에 대한 기공 폭(옹스트롬) 대 누적 표면적의 도표이다. 이 데이터는 직경이 최대 6 nm(나노미터)인 기공들에 대한 가장 신뢰성이 높은 경향이 있는 비선형 밀도 함수 이론(NLDFT) 모델에 의해 탄소 슬릿 기공들 상에서 77 ° K에서 아르곤을 사용하여 행한 밀도 함수 이론(DFT) 분석에 의한 흡착 등온선의 분석에 기초한다. DFT 모델은 다음 서적에 기재되어 있다: 문헌[P.A. Webb and C. Orr, Surface Area and Pore Structure by Gas Adsorption: Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, pages 53-153 (1997)]. 이 분석으로부터, 상당량의 BET 비표면적이 미세기공으로부터 기인된다. 또한, 이들 2개의 재료에 대한 BET 비표면적의 거의 50%는 6 나노미터 미만의 직경을 갖는 기공에 기인된다.

[0094] **비교예 1:**

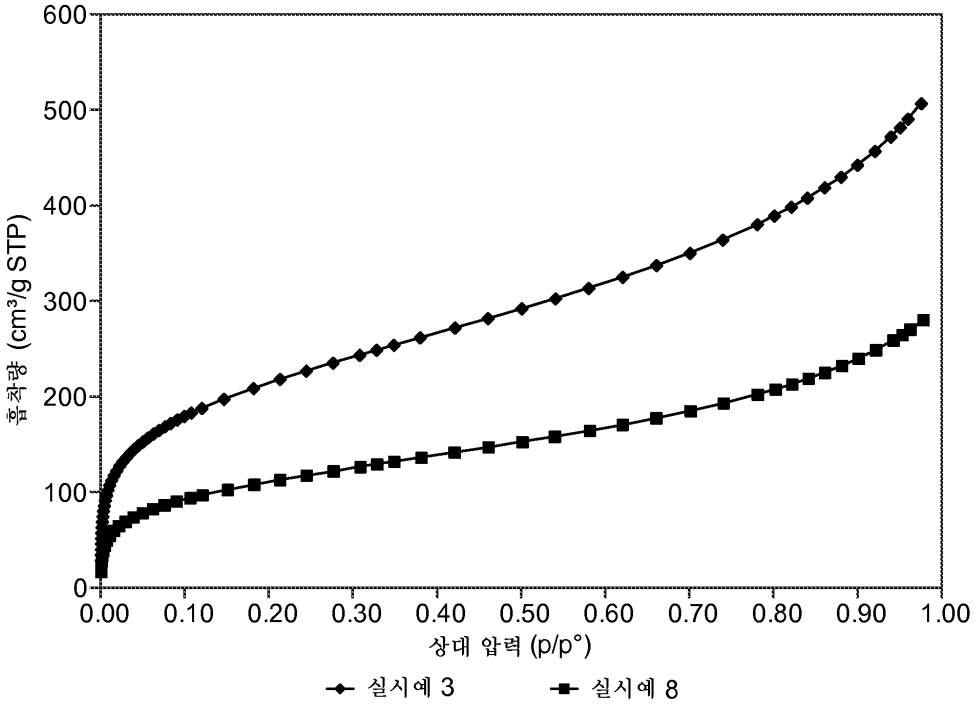
[0095] 4 온스 자르에서, 2.14 g(13.1 mmol)의 DVB(80 중량%, 공업용 등급), 1.61 g(16.4 mmol)의 MA, 및 75.3 mg(311 마이크로몰)의 BPO를 71.25 g의 EtOAc 중에 용해시켰다. 중합성 조성물은 EtOAc 중 5.0 중량% 고형분을 가졌으며, 단량체 혼합물(45.7 중량%의 DVB, 42.9 중량%의 MA, 및 11.4 중량%의 스티렌-유형 단량체) 및 2 중량%의 BPO(단량체들의 총 중량을 기준으로 함)를 함유하였다. 중합성 조성물을 10분 동안 질소로 버블링하였다. 이어서, 자르에 뚜껑을 덮고 95℃의 모래조에 넣었다. 중합성 조성물을 이러한 승온에서 17시간 동안 가열하였다. 형성된 백색 침전물을 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 EtOAc를 자르에 첨가하였다. 고체를 실온에서 1시간 동안 EtOAc 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 고체를 4 온스 자르에 넣고 100 mL의 EtOAc를 첨가하였다. 고체를 하룻밤 EtOAc 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 EtOAc로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 110℃에서 하룻밤 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 흡착에 의해 결정했을 때 SA_{BET}가 518.6 m^2/g이고 총 기공 부피가 0.495 ㎤/g (p/p° = 0.977)이었다.

[0096] **비교예 2:**

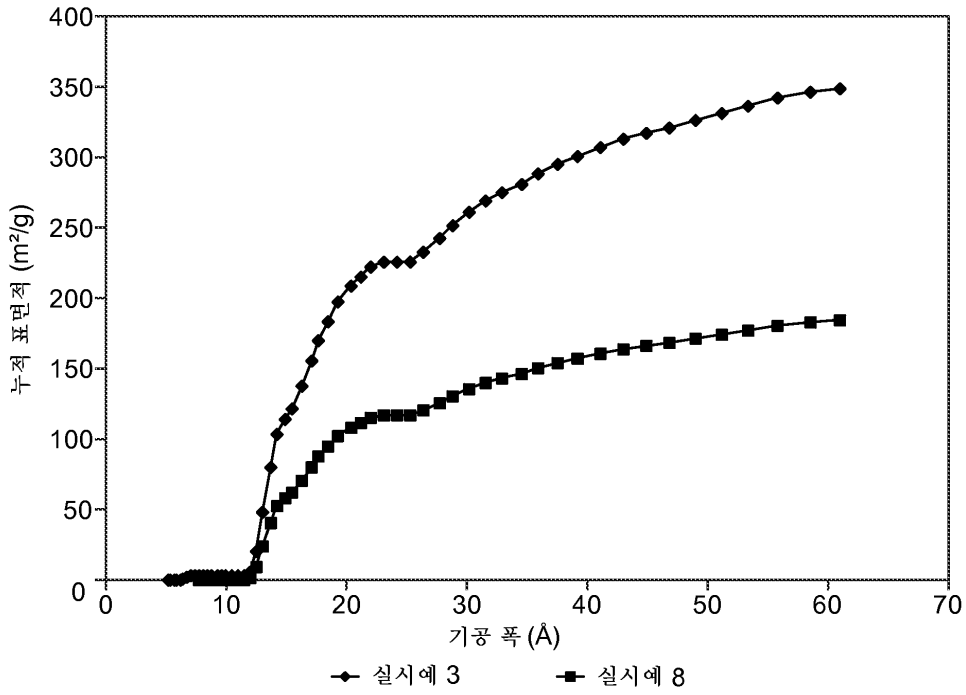
[0097] 4 온스 자르에서, 3.5 g(87.5 mmol)의 NaOH를 60 mL의 MeOH 중에 용해시켰다. 이 용액에 비교예 1의 0.50 g의 중합체 재료를 첨가하였다. 이어서, 자르에 뚜껑을 덮고 80℃의 모래조에 넣었다. 이러한 승온에서 18시간 동안 이 현탁액을 가열하였다. 고체를 진공 여과에 의해 단리하고 탈이온수로 세척하였다. 고체를 20 mL 바이알에 넣고, 바이알의 절반을 0.1 M 수성 HCl로 충전하였다. 고체를 30분 동안 수성 HCl 중에 정치하였다. 고체를 다시 진공 여과에 의해 단리하고 탈이온수로 세척하였다. 이어서, 고체를 고진공 하에서 80℃에서 하룻밤 건조시켰다. 이 재료는 아르곤 흡착에 의해 결정했을 때 측정가능한 BET 비표면적 또는 다공도를 갖지 않았다.

도면

도면1


600
500
400
300
200
100
0
흡착량 (cm³/g STP)
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90
1.00
상대 압력 (p/p°)
실시예 3
실시예 8

도면2


400
350
300
250
200
150
100
50
0
누적 표면적 (m²/g)
0
10
20
30
40
50
60
70
기공 폭 (Å)
실시예 3
실시예 8